

KFK-93

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

JANUAR 1962

KFK 93

INSTITUT FÜR HEISSE CHEMIE

GALVANOSTATISCHE UND POTENTIOSTATISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
AKTIVEM UND PASSIVEM URAN IN WÄSSRIGEN ELEKTROLYTEN UND STRUKTUR-
ANALYSE OXYDISCHER DECKSCHICHTEN

ROLAND W. OHSE

ERNST RAUB (FORSCHUNGSINSTITUT FÜR EDELMETALLE UND METALLCHEMIE,
SCHWÄBISCH GMÜND)

Bau- und Betriebs-Gesellschaft
Verwaltung der Zentraibücherei

4. März 1962



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Galvanostatische und potentiostatische Untersuchungen an aktivem und passivem Uran in wäßrigen Elektrolyten und Strukturanalyse oxydischer Deckschichten *

Von

ROLAND W. OHSE und ERNST RAUB

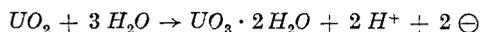
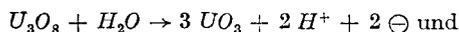
Kernforschungszentrum Karlsruhe und Forschungsinstitut für Edelmetalle
und Metallchemie Schwäbisch Gmünd

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. Juni 1961)

Zusammenfassung

Das elektrochemische Verhalten von *aktivem* und *passivem* Uran, insbesondere der Aufbau und Umbau oxydischer Deckschichten **, wurde in wäßrigen Lösungen nach der *galvanostatischen* und *potentiostatischen* Meßmethode untersucht. Durch *Strukturanalysen* der oxydischen Deckschichten mit Röntgen- und Elektronenbeugung und durch Vergleich der im Spannungs-Zeitverlauf oszillographisch gemessenen Ruhe-Bezugsspannungen mit den aus *thermodynamischen* Daten errechneten Gleichgewichts-Bezugsspannungen wurden neben der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung die Bildung von UO_2 , U_3O_8 , UO_3 und $UO_3 \cdot 2H_2O$ nach den *Elektrodenreaktionen*



ermittelt. Dabei konnten gleichzeitig gesamtstromlose, irreversible Umsetzungen von UO_3 in $UO_3 \cdot 2H_2O$ und von U_3O_8 in UO_2 und $UO_3 \cdot 2H_2O$ beobachtet werden. Eine längere anodische Belastung bei konstantem Strom führte durch das Wachstum der schlecht leitenden UO_3 -Schicht zu einem Rückgang der O_2 -Entwicklung und dann zu einem steilen Anstieg der Bezugsspannung bis zum Schichtdurchschlag.

* Auszugsweise vorgetragen von R. W. OHSE anlässlich der 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. am 13. Mai 1961 in Karlsruhe.

** Siehe auch die Angaben über die elektrochemische Abscheidung von Uran und Uranverbindungen aus wäßrigen Lösungen und aus der Schmelze, R. W. OHSE und E. RAUB, *J. Less-Common Metals* 3 (1961) 349.

Firma Tektronix (Type 535, Vorverstärker-Einschub 53/54 D) und die photographische Registrierung der Spannungs-Zeitkurven mit einer Robot-Recorder-Kamera auf Agfa-Röntgen-Fluorapidfilm.

Stets wurde zu Beginn der Aufnahme zur Kontrolle der Vertikal-einstellung die Nullpunktmarke des Vertikal-Gleichspannungs-verstärkers aufgenommen. Dieser entspricht bei der hier verwendeten Kalomelektrode unter Vernachlässigung der Diffusionspotentiale ein U_H -Wert von 250 mV.

c) Meßanordnung bei potentiostatischer Belastung

Zur potentiostatischen Aufnahme von quasistationären Strom-Spannungskurven wurde ein Potentiostat von Wenking, Elektronische Werkstätten, Göttingen, Steilheit 100 mA/mV, Ausgangssteuerbereich ± 25 V und ± 300 mA, verwendet. Mit Hilfe des Potentiostaten wurde der Zellstrom so gesteuert, daß die als Sollspannung vorgegebene Spannungs-Zeitfunktion dem zeitlichen Verlauf der Bezugsspannung entsprach.

Zur kontinuierlichen Veränderung dieser Sollspannung in dem hier interessierenden Bereich der Bezugsspannung wurde als Spannungsgeber wegen seines störungsfreien, zeitlich linearen Anstiegs teils der bis zu 180 Sekunden stufenlos einstellbare Sägezahn des Zeitbasisgerätes (Tektronix, Type 535) über einen Spannungsteiler und teils, ähnlich wie bei KÄPPEL und GERISCHER²⁹, ein Polarograph (Kuntze, Düsseldorf, Type PO L3) verwendet.

Die gewünschte Vorspannung wurde durch ein transistorgeregeltes Niederspannungsgerät (Firma Gossen, Erlangen) vorgegeben.

Als Registriergerät für die quasistationären Strom-Spannungskurven diente ein Tintenschreiber (graphic recorder G-10) der Varian Associates.

d) Röntgen- und Elektronenbeugung, Herstellung der Präparate

Zur Strukturanalyse der galvanostatisch oder potentiostatisch gewonnenen oxydischen Deckschichten auf Uran wurden Pulver-Diagramme durch Röntgen- und Elektronenbeugung aufgenommen.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit $Cu-K\alpha$ -Strahlung und Ni -Filter durchgeführt. Die Oxydproben wurden meist

²⁹ M. KÄPPEL und H. GERISCHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 235.

Tabelle 2. Zusammenstellung der wichtigsten Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Uran/wässrige Lösung bei 25°C und die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Bezugsspannung U_H gegen die Normal-Wasserstoffelektrode

	Elektrodenreaktion	pH-Abhängigkeit
1.	$U \rightarrow U^{+3} + 3 \ominus$	$U_H = (-1,798 + 0,0197 \log a_{U^{+3}}) V$
2.	$U + 3 H_2O \rightarrow U(OH)_3 + 3 H^+ + 3 \ominus$	$U_H = (-1,346 - 0,0591 pH) V$
3.	$U + 2 H_2O \rightarrow UO_2 + 4 H^+ + 4 \ominus$	$U_H = (-1,444 - 0,0591 pH) V$
4.	$U + 4 H_2O \rightarrow U(OH)_4 + 4 H^+ + 4 \ominus$	$U_H = (-1,353 - 0,0591 pH) V$
5.	$U(OH)_3 \rightarrow UO_2 + H_2O + H^+ + \ominus$	$U_H = (-1,738 - 0,0591 pH) V$
6.	$U(OH)_3 + H_2O \rightarrow U(OH)_4 + H^+ + \ominus$	$U_H = (-1,375 - 0,0591 pH) V$
7.	$UO_2 \rightarrow UO_2^{+2} + 2 \ominus$	$U_H = (0,221 + 0,0295 \log a_{UO_2^{+2}}) V$
8.	$3 UO_2 + 2 H_2O \rightarrow U_3O_8 + 4 H^+ + 4 \ominus$	$U_H = (0,533 - 0,0591 pH) V$
9.	$UO_2 + H_2O \rightarrow UO_3 + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,657 - 0,0591 pH) V$
10.	$UO_2 + 3 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,386 - 0,0591 pH) V$
11.	$3 U(OH)_4 \rightarrow U_3O_8 + 4 H_2O + 4 H^+ + 4 \ominus$	$U_H = (0,260 - 0,0591 pH) V$
12.	$U(OH)_4 \rightarrow UO_3 + H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,475 - 0,0591 pH) V$
13.	$U(OH)_4 + H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,205 - 0,0591 pH) V$
14.	$U_3O_8 + 4 H^+ \rightarrow 3 UO_2^{+2} + 2 H_2O + 2 \ominus$	$U_H = (-0,403 + 0,1182 pH + 0,0886 \log a_{UO_2^{+2}}) V$
15.	$U_3O_8 + H_2O \rightarrow 3 UO_3 + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,904 - 0,0591 pH) V$
16.	$3 U_3O_8 + 7 H_2O \rightarrow 3 UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (0,093 - 0,0591 pH) V$
17.	$\ominus + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	$U_H = (0,0 - 0,0591 pH) V;$ $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$
18.	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O + 2 H^+ + 2 \ominus$	$U_H = (1,228 - 0,0591 pH) V;$ $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

$U(OH)_4$ und $UO_3 \cdot H_2O$ den Abschätzungen von LATIMER entnommen, während die Bildungsaffinität für $UO_3 \cdot 2H_2O$ von POURBAIX⁸ aus den Messungen von CHARLOT⁹ über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $UO_2^{+2} + 3 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2H_2O + 2 H^+$ berechnet wurde.

Auf die grundsätzliche Bedeutung der Meßmethode zur Bestimmung der Grund-Bezugsspannung und der kritischen Auswertung der thermodynamischen Daten wurde bereits früher^{10,11} hingewiesen. In Tab. 2 wurden die wichtigsten Elektrodenreaktionen und die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Bezugsspannung gegen die Normal-Wasserstoffelektrode zusammengestellt.

Tabelle 3. Affinitäten *A* der Hydratbildung und Disproportionierung

Reaktion	Reaktionsaffinität in kcal
$UO_2 + 2 H_2O \rightarrow U(OH)_4$	- 8,38
$U_3O_8 + 4 H_2O \rightarrow UO_2 + 2 UO_3 \cdot 2 H_2O$	13,52
$UO_3 + 2 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O$	12,64

Die Reaktionsaffinitäten in Tab.3 zeigen, daß bei 25 °C UO_2 thermodynamisch stabiler als $U(OH)_4$ ist und sich letzteres in UO_2 und Wasser umwandeln sollte, während U_3O_8 in Gegenwart von Wasser mit einer positiven Reaktionsaffinität zu UO_2 und $UO_3 \cdot 2H_2O$ disproportionieren sollte. Ferner ist aus der positiven Reaktionsaffinität für die Hydratbildung von UO_3 ersichtlich, daß in wäßrigen Lösungen $UO_3 \cdot 2H_2O$ stabiler ist als UO_3 .

Die thermogravimetrischen Messungen von DAWSON, WAIT, ALCOCK und CHILTON¹⁵ zeigen mit steigender Temperatur eine Dehydratation von $UO_3 \cdot 2H_2O$ über $UO_3 \cdot H_2O$ und $UO_3 \cdot 0,8H_2O$ zu UO_3 . Nach KATZ und RABINOWITCH² ist $UO_3 \cdot 2H_2O$ bis 75 °C, nach neueren Messungen¹⁶ bis 60 °C beständig, wogegen mit steigender Temperatur von 85 bis 300 °C eine rhombische Form und von 300 bis 310 °C eine triklinische Form von $UO_3 \cdot H_2O$ und bei Temperaturen > 400 °C UO_3 auftritt.

3. Kristallographische Daten von Uranverbindungen zur Strukturanalyse der oxydischen Deckschichten durch Röntgen- und Elektronenbeugung*

Zur Auswertung der nachfolgend beschriebenen Strukturuntersuchungen durch Röntgen- und Elektronenbeugung wurden in Tab.4 die kristallographischen Daten des Urans, der Uranoxyde und des Uranhydrids zusammengestellt. Die Daten wurden den Angaben von

* Siehe auch STEEB¹⁷, HART¹⁸ und KHODURA, LANDSPERSKII, MAKHACHEK und MALY¹⁹.

¹⁵ J. K. DAWSON, E. WAIT, K. ALCOCK and D. R. CHILTON, J. chem. Soc. [London] III (1956) 3531.

¹⁶ D. T. VIER, Report A-1277, Mai 1944.

¹⁷ S. STEEB, Naturwissenschaften 47 (1960) 465 und J. Nucl. Mat. 3 (1961) 235.

¹⁸ R. K. HART, Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 299.

¹⁹ B. KHODURA, G. LANDSPERSKII, V. MAKHACHEK and YA. MALY, Atomnaya Energ. 5 (1958) 181.

Tabelle 1. *Bildungsaffinitäten des Wassers, der Uranoxyde, Hydroxyde und des Uranhydrids aus den Grundstoffen bei 25°C bezogen auf 1 mol des gebildeten Stoffes; Vergleich von Literaturangaben*

Bildungsaffinität A nach Literaturangaben in kcal

Stoff	LATIMER ⁶	BREWER ⁷	KATZ und RABINOWITCH ²	DELTOMBE, DE ZOUBOV und POURBAIX ⁸
H_2O	56,69 ¹²			56,69 ¹²
$U(OH)_3$	263,2 ⁶			263,2 ⁶
UO_2	257 ¹²	246,6 ⁷	244 ⁷	246,6 ⁷
$U(OH)_4$	351,6 ⁶			
U_3O_8		804,0 ⁷	791,7 ¹³ 805 ⁷	804,0 ⁷
UO_3	283 ¹²	273 ⁷	269,1 ¹³	273 ⁷
$UO_3 \cdot H_2O$	343 ⁶			343 ⁶
$UO_3 \cdot 2 H_2O$				398,84 ^{8,9}
UH_3			17,7 ¹³	

Grundstoffen bezogen auf 1 mol des gebildeten Stoffes. Die Bildungsaffinitäten $A = -\Delta G$ wurden nach den Angaben von LATIMER⁶, BREWER⁷, KATZ und RABINOWITCH² und POURBAIX⁸ zusammengestellt. Zur Berechnung der Gleichgewichts-Bezugsspannungen in Tab. 2 wurden aus Tab. 1 die Daten von POURBAIX⁸ verwendet.

Dabei wurden die Bildungsaffinitäten für UO_2 , U_3O_8 und UO_3 einer Arbeit von BREWER⁷, und die noch zu prüfenden Werte von $U(OH)_3$,

⁶ W. M. LATIMER, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York 1959.

⁷ L. BREWER, Chem. Reviews 52 (1953) 1-75.

⁸ E. DELTOMBE, N. DE ZOUBOV und M. POURBAIX, Centre Belge d'étude de la corrosion, Cebelcor, Rapport Technique No. 31, 1956.

⁹ G. CHARLOT, Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative, 3. Aufl., S. 179, Ed. Masson, Paris 1949.

¹⁰ K. NAGEL, R. OHSE und E. LANGE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 795.

¹¹ J. GINER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 386.

¹² National Bureau of Standards, Selected values of chemical thermodynamic properties, Tab. 27, Washington 1948.

¹³ G. E. MACWOOD and D. ALTMAN, Report RL-4.7.600, Okt. 1944.

¹⁴ W. F. LIBBY, Report A-1228x, Aug. 1944; H. C. UREY, Report A-330, Okt. 1942.

KOPPIERT
 Bes. und Verw. d. Zentr. Bücherei m. b. H.
 Verwendung der Zentr. Bücherei

Tabelle 4. Kristallographische Daten des Urans und einiger Uranverbindungen, insbesondere Uranoxyde

Stoff	Kristallsystem	Gitterkonstanten in Å			Literatur
		a_0	b_0	c_0	
U	orthorhombisch basizentriert	2,8541	5,8692	4,9563	WILKINSON und MURPHY ²⁴ KATZ und RABINOWITZ ²
		2,8482	5,8565	4,9476	
UH ₃	α kubisch β kubisch	6,6310 4,160			KATZ und RABINOWITZ FINNISTON und HOWE ²⁰
UO	kubisch flächenzentriert NaCl	4,91 — 4,93			WILKINSON und MURPHY; KATZ und RABINOWITZ
U ₄ O ₇ (UO _{1,75})	kubisch flächenzentriert				KATZ und RABINOWITZ; ZACHARIA- SEN ²⁶
UO ₂ UO ₂ · 2H ₂ O	kubisch flächenzentriert CaF ₂ —	5,4586 —	— —	— —	KATZ und RABINOWITZ KATZ und RABINOWITZ
U _{0,88} O _{2,12}	tetragonal	5,37	—	5,54	KATZ und RABINOWITZ
U ₂ O ₅	orthorhombisch	8,27	31,65	6,72	KATZ und RABINOWITZ
U ₃ O ₈	orthorhombisch	6,70 4,135	3,98 3,956	4,14 6,72	KATZ und RABINOWITZ RUNDLE, BAENZIGER, WILSON und McDONALD ²¹

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Stoff	Kristallsystem	Gitterkonstanten in Å			Literatur
		a_0	b_0	c_0	
UO_3	amorph	3,963		4,160	KATZ und RABINOWITZ
	hexagonal	4,146			KATZ und RABINOWITZ
	kubisch				DAWSON, WAIT, ALCOCK und CHILTON ¹⁵
	orthorhombisch	13,01	10,72	7,51	PEARSON ²²
	monoklin				KATZ und RABINOWITZ
	orthorhombisch	10,23	6,89	4,28	DAWSON, WAIT, ALCOCK und CHILTON
	amorph	—			KATZ und RABINOWITZ
	α orthorhombisch				KATZ und RABINOWITZ
	β orthorhombisch		4,27	10,19	KATZ und RABINOWITZ
	γ hexagonal				KATZ und RABINOWITZ
δ triklin				KATZ und RABINOWITZ	
$UO_3 \cdot 2 H_2O$	orthorhombisch	5,638	6,273	9,925	DAWSON, WAIT, ALCOCK und CHILTON
	α tetragonal, flächenzentriert				KATZ und RABINOWITZ
	β orthorhombisch				KATZ und RABINOWITZ
	monoklin				DAWSON, WAIT, ALCOCK und CHILTON
$UO_4 \cdot 2 H_2O$ $UO_4 \cdot 4 H_2O$	orthorhombisch flächenzentriert	8,74	6,50	4,21	KATZ und RABINOWITZ
					KATZ und RABINOWITZ

4. Elektroden und Meßtechnik

a) Elektrodenherstellung und Meßzelle

Zur Herstellung der Versuchselektroden wurde nuklearreines Uran verwendet, welches uns freundlicherweise NUKEM, Wolfgang*, zur Verfügung stellte. Die Uran-Elektroden wurden in einer glove box unter Stickstoff-Atmosphäre in zylindrischer und plattenförmiger Gestalt mechanisch vorbereitet und für die Elektrodenzuleitung mit einem *Cu*-Kontakt versehen. Diese Kontaktstelle und die gleichzeitig als Elektrodenhalterung dienende Zuleitung wurde in einem Glasröhrchen in ein kalthärtendes Polyester gießharz (Leguval K 25 R der Farbwerke Bayer, Leverkusen) eingebettet.

Als Meßzelle wurde ein Vierhalsrundkolben verwendet, welcher zur Temperaturkonstanthaltung von Thermostatenwasser eines Colora-Ultra-Thermostaten umspült wurde. Der Kolben war mit der Uran-Versuchselektrode, einer 10 cm² *Pt*-Gegenelektrode, einer Haber-Luggin-Kapillare, einer Gaszu- und -ableitung und einem unter Luftabschluß arbeitenden Flügelrührer versehen. Alle Versuche wurden bei $25 \pm 0,1$ °C unter nachgereinigtem Stickstoff (O_2 -Gehalt $< 0,001\%$) von 1 at und bei einer konstanten Rührgeschwindigkeit von etwa 900 Umdrehungen pro Minute durchgeführt. Als Bezugslektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode über Heber, Fritte, Zwischen-elektrolyt und Haber-Luggin-Kapillare mit der Meßzelle verbunden.

Alle Bezugsspannungen U_H wurden auf die Normal-Wasserstoff-elektrode, die Stromdichten i auf 1 cm² der geometrischen Oberfläche bezogen. Der OHMSche Spannungsabfall im Elektrolyten wurde durch Änderung des Abstandes Versuchselektrode—Ende Haber-Luggin-Kapillare überprüft.

b) Meßanordnung bei galvanostatischer Belastung

Die Belastung der Uran-Elektrode erfolgte, wie bereits an früherer Stelle^{10,28} beschrieben, mit einer elektronischen Endstufe. Dabei wurden periodische Schaltungen des Stromes durch einen *RC*-Generator gesteuert. Die Messungen des zeitlichen Verlaufs der Bezugsspannung erfolgte mit einem Kathodenstrahl-Oszillographen der

* Der NUKEM Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH in Wolfgang bei Hanau sei für die freundliche Überlassung der Substanzen gedankt.

²⁸ R. W. OHSE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 1063.

durch potentiostatische Einstellung der Bezugsspannung unter Stickstoff in 1 n KOH auf der Uran-Elektrode gewonnen. Die Elektrode wurde unmittelbar nach dem Versuch in Alkohol gewaschen, getrocknet, das Oxyd abgeschabt und schließlich auf Quarzfäden in der DEBYE-SCHERRER-Kammer justiert.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden im Elektronen-Diffraktograph KD 3 der Firma Trüb-Täuber, Zürich, und im Elektronenmikroskop EM 8 von AEG/Zeiss durchgeführt. Das Oxydpulver wurde auf befilmten Objektträgern unter Alkohol aufgefangen.

5. Meßergebnisse und Diskussion der bei galvanostatischer Belastung einer Uran-Elektrode in wäßriger Lösung oszillographisch aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven

a) Spannungs-Zeitverlauf bei anodischer Belastung

Die Abb.1 enthält den oszillographisch gemessenen Spannungs-Zeitverlauf bei anodischer Belastung und Abklingkurven nach verschieden langen anodischen Vorbelastungen. Zur besseren Übersicht wurden links die Gleichgewichts-Bezugsspannungen der wichtigsten Elektrodenreaktionen eingezeichnet.

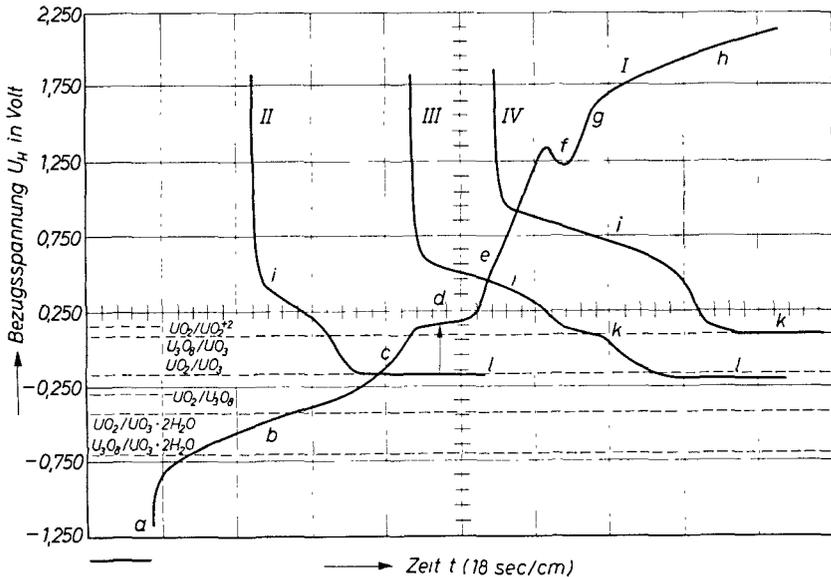


Abb. 1. Spannungs-Zeitverlauf bei anodischer Belastung einer Uran-Elektrode in 1 n KOH mit $i = 3,2 \text{ mA/cm}^2$ und Abklingkurven nach zunehmender anodischer Vorbelastung

Die Bezugsspannung steigt nach vorhergehender kathodischer Belastung bis zur stationären H_2 -Entwicklung nach dem Umschalten auf anodische Belastung zunächst rasch (a), dann langsamer (b) bis zu einem *Spannungsniveau* bei d an.

Der erste Anstieg kann mit der *Umladung der Doppelschicht* und einer anschließenden anodischen Oxydation einer *Wasserstoff-Chemisorptionsschicht* gedeutet werden.

Die Frage, zu welchem der tiefer liegenden Gleichgewichts-Bezugsspannungen das Spannungsniveau bei d gehört, kann durch eine Stromunterbrechung im Verlauf von d aus der nachfolgenden Einstellung der Ruhe-Bezugsspannung beantwortet werden. Der sich

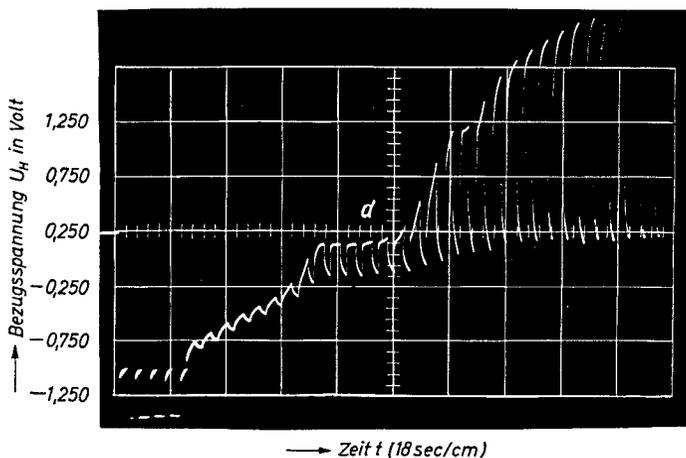


Abb. 2. Intermittierte anodische Belastung einer Uran-Elektrode in 1 n KOH mit $i = 12 \text{ mA/cm}^2$

einstellende Ruhewert bei l, $U_{H,R} \approx -0,16$ Volt, entspricht nach Tab.2 der Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_H = -0,17$ Volt der Elektrodenreaktion 9:



Daß es sich dabei nicht noch um eine zusätzliche Bildung von UO_3 aus U_3O_8 nach der Elektrodenreaktion 15 handelt, zeigt eine oszillographische Aufnahme bei intermittierter Belastung in Abb.2. Bei der Aufnahme der Gesamtkurve wurden die Länge der periodisch eingeschalteten Ruheintervalle so gewählt, daß der Gleichgewichtswert für die Bildung von UO_3 aus U_3O_8 bereits überschritten wurde, jedoch noch

keine Einstellung des Ruheniveaus bei l vorlag, so daß beim Ablauf der Elektrodenreaktion 15 ein Wendepunkt auftreten sollte. Ein für die Bildung von UO_3 aus U_3O_8 charakteristischer Haltepunkt liegt jedoch in den Abklingkurven bei d nicht vor.

Ferner kann eine an sich mögliche Bildung von U_3O_8 aus UO_2 nach der Elektrodenreaktion 8 durch Strukturuntersuchungen geprüft werden. Eine anodische Belastung mit potentiostatischer Einstellung der Bezugsspannung bei $U_H = 0,25$ Volt ergab bei der anschließenden Untersuchung der gebildeten Oxydschicht durch Elektronenstrahlbeugung neben einem amorphen Anteil die kubisch flächenzentrierte Struktur von UO_2 (Abb. 3). Dieser Befund stimmt, da UO_3 ebenfalls

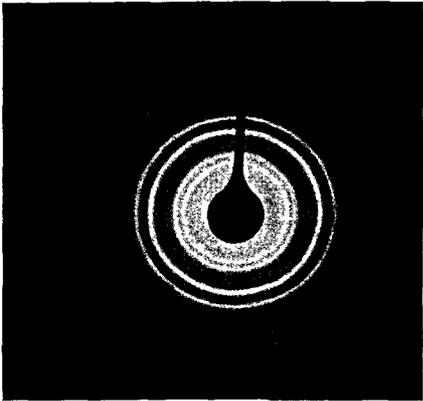


Abb. 3

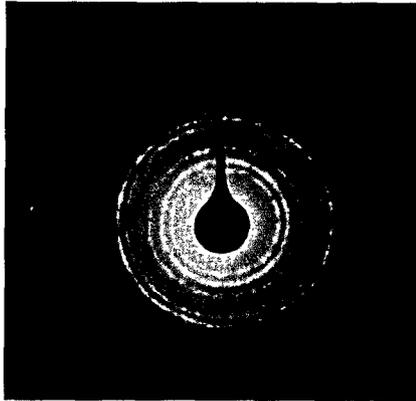


Abb. 4

Abb. 3. Elektronenbeugungsdiagramm nach potentiostatischer Belastung bei $U_H = 0,25$ Volt: kubisch flächenzentrierte Struktur von UO_2 (CaF_2 -Typ)

Abb. 4. Elektronenbeugungsdiagramm nach einer längeren potentiostatischen Belastung bei $U_H = 0,25$ Volt: orthorhombische Struktur von U_3O_8

amorph auftritt, mit dem aus der Ruhe-Bezugsspannung ermittelten Ablauf der Elektrodenreaktion 9 überein. Die orthorhombische Struktur von U_3O_8 wurde innerhalb der hier vorliegenden Niveau-ladung nicht gefunden. Natürlich wird es sich hier nicht um eine reine einfache Elektrode handeln, vielmehr ist mit der Ausbildung der Mischspannung einer mehrfachen Elektrode zu rechnen, wobei die Elektrodenreaktion mit dem größten Austauschstrom die Ruhe-spannung am stärksten beeinflussen wird und damit auch potentialbestimmend ist. So zeigt, wie aus Abb. 4 ersichtlich, eine lange anodische Belastung über 24 Stunden mit einer potentiostatischen Ein-

stellung der Bezugsspannung bei $U_H = 0,25$ Volt bereits Spuren einer orthorhombischen Struktur von U_3O_8 . Ebenso zeigt ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm des wesentlich kleineren kristallinen Anteils neben UO_2 auch Linien von U_3O_8 mit der für elektrolytische Niederschläge vielfach charakteristischen Verbreiterung der Röntgeninterferenzen³⁰, die bei großen Ablenkungswinkeln vollkommen in der Untergrundschwärzung verschwinden. Diese lassen in begrenztem Ausmaß auch den Ablauf der Elektrodenreaktion 8:

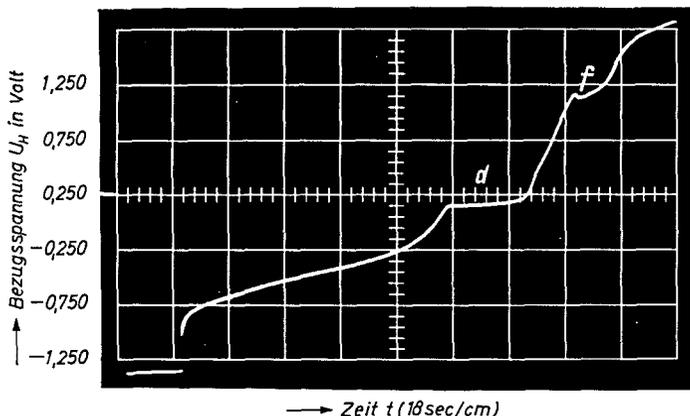
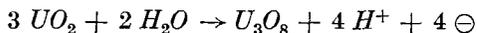


Abb. 5. Gleiche Niveauladungen bei anodischer Belastung einer Uran-Elektrode in 1 n KOH mit einer kleineren Stromdichte ($i = 1,8 \text{ mA/cm}^2$), jedoch gleicher Vorbehandlung wie in Abb. 1

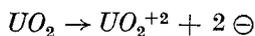
erwarten. Gleichzeitig wurden in diesen Oxydschichten auch Strukturen beobachtet, deren Linien sich nicht immer einwandfrei indizieren ließen. Bei der Zuordnung der Elektronenbeugungsbilder zu den charakteristischen Spannungsniveaus im Spannungs-Zeitverlauf der galvanostatischen Belastung ist zu beachten, daß auch Oxydphasen früherer Elektrodenreaktionen infolge unvollkommener Umwandlung enthalten sein können.

Die Niveauladung des Spannungsniveaus bei d ist stark von der Stromstärke und der Elektrodenvorbehandlung abhängig. Nur bei geringen Änderungen der Stromstärke und genauer Einhaltung der Vorbehandlung ergeben sich, wie aus Abb. 5 bei Verwendung einer kleineren Stromstärke jedoch gleicher Zeitablenkung ersichtlich,

³⁰ E. RAUB, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 146.

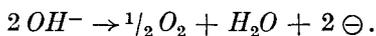
konstante Niveauladungen. Eine solche Abhängigkeit der Niveauladung von der Stromstärke läßt unter anderem auch auf irreversible Umwandlungen schließen. Die thermodynamisch zu erwartende Hydratbildung im Sinne einer nachgelagerten, gesamtstromlosen, irreversiblen chemischen Umsetzung nach $UO_3 + 2 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2H_2O$ wird durch die EndEinstellung der Ruhe-Bezugsspannung bei $U_{H,R} = -0,45$ Volt, entsprechend der Elektrodenreaktion 10 in Tab. 2, bestätigt.

Im Anschluß an *d* steigt die Bezugsspannung mit einem leichten Knick bei *e* steil an und durchläuft bei *f* eine Spannungsspitze mit nachfolgendem Rückgang der Polarisation bei konstant bleibender anodischer Belastung. Dabei wurde auf der *Pt*-Gegenelektrode die Bildung einer schwarzen Deckschicht beobachtet. Die Untersuchung dieser Deckschicht durch Elektronenbeugung zeigte die kubisch flächenzentrierte Struktur von UO_2 . Die Messung der 2,3 MeV β -Aktivität von UX_2 mit einem Methan-Durchflußzähler ergaben eine Aktivitätsrate von 6400 Imp/min \cdot cm². Dieser Aktivitätsrate entspricht bei Annahme eines Wirkungsgrades der Meßanordnung von 35% überschlagsmäßig eine Abscheidung von etwa 30 mg UO_2 /cm² der geometrischen Elektrodenoberfläche. Obgleich UO_2^{+2} in alkalischen Lösungen nicht beständig ist und zumindest am lösungsseitigen Ende der Poren in der UO_3 -Schicht auch bei hoher Stromdichte, d. h. hohem OH^- -Ionenverbrauch, mit der Bildung von Diuranaten, z. B. $K_2U_2O_7$ ^{2,6} nach der Gleichung $2 UO_2^{+2} + 2 K^+ + 3 OH^- \rightarrow K_2U_2O_7 + 3 H^+$ zu rechnen ist, zeigt dieser Befund, daß Uran anodisch in Lösung ging und an der Kathode zu kristallinem UO_2 entladen wurde. Die oszillographisch gemessene Bezugsspannung $U_{H,I} \approx 1,05$ bis 1,2 Volt läßt nach Lage der Gleichgewichts-Bezugsspannungen und auf Grund der kathodischen Abscheidung den Ablauf der Elektrodenreaktion 7:



erwarten. Möglicherweise geht das (VI)wertige Uran im kolloidalen Zustand auf die Kathode über, um dort zu kristallinem UO_2 reduziert zu werden. Angaben über die Bildungsaffinität oder das Löslichkeitsprodukt von Diuranaten liegen nicht vor.

Die weitere anodische Belastung führt zur Sauerstoffentwicklung bei *g* nach



Im weiteren Verlauf kann eine sichtbare O_2 -Entwicklung nicht mehr beobachtet werden. Die Bezugsspannung wächst weiter an bis zu elektrischen Schichtdurchschlägen bei etwa 40 Volt³¹. Da UO_3 keine meßbare elektrische Leitfähigkeit hat², führt das Zuwachsen der Poren zu dieser hohen Polarisation und diese schließlich zur örtlichen Zerstörung der Deckschicht.

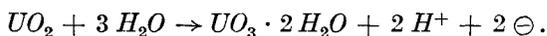
b) Zeitlicher Verlauf der Abklingkurven nach vorhergehender anodischer Belastung

Der Spannungs-Zeitverlauf der Abklingkurve nach anodischer Belastung hängt stark von der Dauer dieser Vorbelastung ab.

Nach einer *kurzen* anodischen Vorbelastung bis zur O_2 -Entwicklung stellt sich die Ruhe-Bezugsspannung, wie aus Abb. 1, Kurve II, ersichtlich, rasch auf das Ruhespannungsniveau l bei $U_{H,R} \approx -0,16$ Volt ein. Diese gesamtstromlose Einstellung der Ruhe-Bezugsspannung stimmt gut mit der theoretisch zu erwartenden Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,theor} = -0,17$ Volt für die Elektrodenreaktion 9:



überein. Diese Ruhe-Bezugsspannung bei l $U_{H,R} \approx -0,16$ Volt ist jedoch nicht stabil, sondern stellt sich nach etwa 15 Minuten auf einen Endwert bei $U_{H,R} \approx -0,45$ Volt ein. Dieser sich gesamtstromlos einstellende stabile Endwert entspricht nach Tab. 2 der Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,theor} = -0,441$ Volt der Elektrodenreaktion 10:



In voller Übereinstimmung damit ist nach Tab. 3 UO_3 in Gegenwart von Wasser thermodynamisch nicht stabil. Vielmehr muß auf Grund der positiven Reaktionsaffinität $A = 12,46$ kcal für die Hydratbildung nach $UO_3 + 2 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O$ mit einer nachgelagerten chemischen Umsetzung in $UO_3 \cdot 2H_2O$ gerechnet werden.

Der in Abb. 1, Kurve II, oberhalb des Spannungsniveaus bei l mit i bezeichnete *langsame Abfall* der Ruhe-Bezugsspannung ist um so ausgeprägter und liegt bei um so positiveren U_H -Werten, je länger zuvor anodisch belastet wurde. Dieser $U_{H,R}$ -Wert ist jedoch nur schlecht reproduzierbar.

³¹ O. FLINT, J. J. POLLING and A. CHARLESBY, Acta Metallurgica 2 (1954) 696.

Eine *lange* anodische Vorbelastung ergibt den in Abb. 1, Kurve III, aufgenommenen Spannungs-Zeitverlauf mit einem neuen *Spannungsniveau* k bei $U_{H,R} \approx 0,09$ Volt nach dem langsamen Abfall bei i . Dieses Ruhespannungsniveau bei k ist reproduzierbar, jedoch nicht stabil. Die Bezugsspannung fällt weiter auf das bereits in Kurve II mit l bezeichnete Ruhespannungsniveau bei $U_{H,R} = -0,19$ Volt ab. Der erste *flache Abfall bei i* könnte mit dem Abbau der Doppelschicht auf der schlecht leitenden UO_3 -Schicht und mit einer Umbildung der anodisch gebildeten Reaktionsprodukte gedeutet werden.

Die Ruhe-Bezugsspannung $U_{H,R} \approx 0,09$ Volt für das instabile Spannungsniveau bei k in Kurve III stimmt gut mit dem Gleichgewichtswert für die Elektrodenreaktion 15, Tab. 2:



$U_{H, theor} = 0,077$ Volt, überein.

Eine noch längere anodische Vorbelastung ergibt erwartungsgemäß, wie Abb. 1, Kurve IV, zeigt, einen positiveren Wert für i und eine stabilere $U_{H,R}$ -Einstellung bei k .

c) Spannungs-Zeitverlauf bei kathodischer Belastung

Der Spannungs-Zeitverlauf bei kathodischer Belastung ist ebenso wie die zuvor diskutierten Abklingkurven stark von der anodischen Vorbehandlung abhängig.

Eine *kürzere* anodische Vorbelastung ergibt nach anschließender gesamtstromloser Einstellung des Spannungsniveaus bei l den in Abb. 6 registrierten charakteristischen Spannungs-Zeitverlauf. Unmittelbar nach Einschalten der kathodischen Belastung ist ein rascher Anstieg der Polarisierung mit einer *Spannungsspitze bei n*, ein nachfolgender *Abfall bei o* und ein zweiter flacher Anstieg mit einem *zweiten Abfall bei p* und schließlich ein dritter steiler Anstieg der Polarisierung bei q bis zur sichtbaren H_2 -Entwicklung nach $2 H_2O + 2 \ominus \rightarrow H_2 + 2 OH^-$ zu beobachten. Eine längere kathodische Belastung unter sichtbarer H_2 -Entwicklung führt endlich zu einem dritten flachen Rückgang der kathodischen Polarisierung bis zu einem stationären $U_{H,I}$ -Endwert, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß sich die Zustandsvariablen zeitlich nicht mehr ändern, d. h., daß neben $dI/dt = 0$ auch $dU_H/dt = 0$.

Die $U_{H,I}$ -Werte der beiden Haltepunkte bei o und p stimmen im wesentlichen mit den Stromdichtemaxima der quasistationären potentiostatischen Kurven in Abschnitt 6 überein.

Es wird angenommen, daß der Rückgang der Polarisation bei o auf eine Verbesserung der Leitfähigkeit der porösen UO_3 -Schicht durch Reduktion nach der Elektrodenreaktion 9, Tab. 2, zurückzuführen ist. Der zweite Haltepunkt kann nach dem weiteren Anstieg der Polarisation bei p mit der nun möglichen Reduktion von $UO_3 \cdot 2H_2O$ vielleicht auch des thermodynamisch zu erwartenden Diuranats $K_2U_2O_7$ in Verbindung gebracht werden. Genauere Aussagen sind

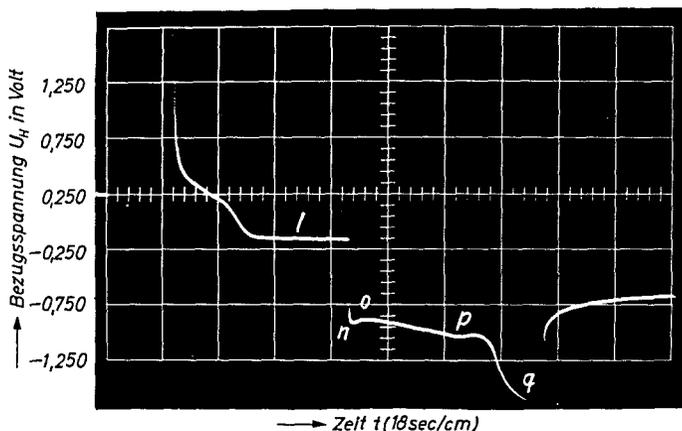


Abb. 6. Gesamtstromlose Einstellung der Ruhe-Bezugsspannung einer Uran-Elektrode nach anodischer Vorbelastung und Spannungs-Zeitverlauf bei anschließender kathodischer Belastung mit $i = 1,4 \text{ mA/cm}^2$ und Nachpolarisation

gegenwärtig nicht möglich. Die erforderlichen thermodynamischen Daten fehlen. Ebenso liegen auch keine kristallchemischen Untersuchungen an Diuranaten vor.

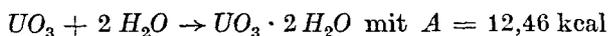
Schließlich ist der Rückgang der kathodischen Polarisation nach längerer Wasserstoff-Entwicklung auf eine weitere Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit der verbleibenden oxydischen Deckschichten zurückzuführen.

Eine *lange* anodische Vorbelastung führt beim Einschalten der kathodischen Belastung im Anschluß an einen gesamtstromlosen Abklingvorgang zu einem sehr raschen Anstieg der kathodischen Polarisation mit hoher Flankensteilheit. Dieser kathodische Spannungssprung ist auf die anodische Bildung einer schlecht leitenden UO_3 -Deckschicht mit hohem OHMSchen Spannungsabfall zurückzuführen.

d) Zeitlicher Verlauf der Abklingkurven
nach vorhergehender kathodischer Belastung

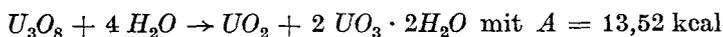
Die nach kathodischer Belastung im Spannungs-Zeitverlauf der Abklingkurve sich einstellende Ruhe-Bezugsspannung $U_{H,R}$ hängt sehr von der Vorgeschichte der Elektrode ab. Auch hier ist, wie bereits unter a) ausgeführt, mit der Einstellung einer Mischspannung an einer mehrfachen Elektrode zu rechnen. Dabei ist das Vorliegen oxydischer Mischphasen nicht auszuschließen³². Mit zunehmender anodischer Belastungsdauer liegt eine positivere Einstellung des Ruhewertes $U_{H,R}$ vor. In allen Fällen wurde jedoch, zum Teil erst nach Stunden, der unter a) angegebene Endwert bei $U_{H,R} \approx -0,45$ Volt erreicht. Diesem Meßwert entspricht die Gleichgewichts-Bezugsspannung der Elektrodenreaktion 10, $UO_2/UO_3 \cdot 2H_2O$, in Tab.2, $U_{H,theor} = -0,441$ Volt.

Auf Grund der bereits in Abschnitt 2 angeführten Reaktionsaffinitäten unter Verwendung der von POURBAIX⁸ angegebenen Bildungsaffinitäten sollte sich thermodynamisch nach unvollständiger Reduktion von UO_3 auf der Uranelektrode nach der Gleichung



$UO_3 \cdot 2 H_2O^2$ bilden.

Ferner ist bei unvollständiger elektrochemischer Reduktion von U_3O_8 mit einer Disproportionierung, ebenfalls im Sinne einer nachgelagerten gesamtstromlosen chemischen Umwandlung nach

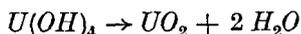


oder unter Bildung von $K_2U_2O_7$ nach



zu rechnen.

Eine elektrochemische Bildung von $U(OH)_4$ bei kathodischer Belastung nach den Elektrodenreaktionen 11 oder 13 in Tab.2 würde gemäß der positiven Reaktionsaffinität $A = 8,38$ kcal für



eine Dehydratation des Hydroxyds erwarten lassen.

³² K. J. VETTER und K. ARNOLD, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 244.

Diese thermodynamisch möglichen Umwandlungen lassen die experimentell beobachtete gesamtstromlose Endeinstellung der Bezugsspannung auf $U_{H,R} \approx -0,45$ Volt verständlich erscheinen.

6. Meßergebnisse und Diskussion der quasistationären potentiostatischen Strom-Spannungskurven

Die Elektrodenreaktionen an einer Uran-Elektrode in alkalischer Lösung wurden neben den nach der *galvanostatischen Meßmethode* durch oszillographisch aufgenommene Spannungs-Zeitkurven erzielten Ergebnisse außerdem durch die *potentiostatische* Aufnahme von

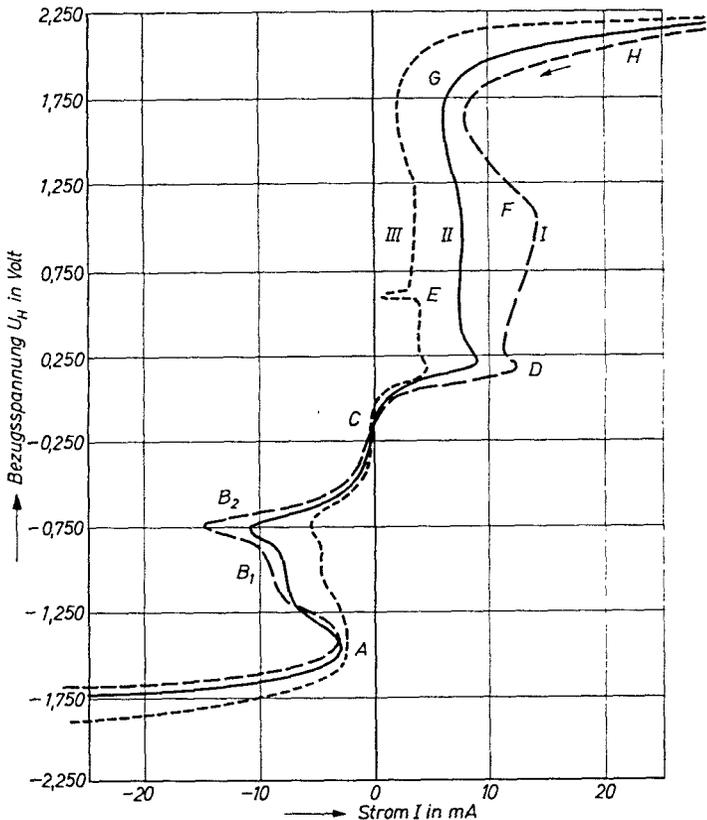


Abb. 7. Quasistationäre, potentiostatische Strom-Spannungskurven an einer geätzten Uran-Elektrode in 1 n KOH bei 25°C unter nachgereinigtem Stickstoff aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung der Bezugsspannung U_H mit $dU_H/dt = -22,2$ mV/sec

quasistationären Strom-Spannungskurven weiter untersucht. Zur Aufnahme der quasistationären Strom-Spannungskurven wurde die Bezugsspannung U_H in dem hier interessierenden Spannungsbereich von -2 bis $+2$ Volt durch die kontinuierliche Veränderung der Sollspannung mit einer konstanten Geschwindigkeit dU_H/dt nach dem in Abschnitt 4 beschriebenen Meßverfahren potentiostatisch vorgegeben. Die so erzielten Ergebnisse wurden in Abb.7 zusammengefaßt.

Bei den in Abb.7 wiedergegebenen Versuchen wurde die Uran-elektrode zuvor in einer Glanzbeize geätzt. Anschließend wurden die quasistationären Strom-Spannungskurven in zeitlicher Folge I, II, III unmittelbar nacheinander mit automatischer Umschaltung aufgenommen.

Die Kurven zeigen neben den der Wasserstoff-Entwicklung bei Q und der Sauerstoffentwicklung bei H zuzuordnenden Kurvenäste als weitere Hauptmerkmale zwei Strommaxima bei D und B_2 . Das Strommaximum bei D entspricht hinsichtlich seines $U_{H,I}$ -Wertes in den galvanostatischen Spannungs-Zeitkurven dem Spannungsniveau bei d , dessen Ruhe-Bezugsspannung bei $U_{H,R} \approx -0,16$ Volt der Gleichgewichts-Bezugsspannung der Elektrodenreaktion 9 in Tab.2, Abschnitt 2



mit $U_{H, theor} = -0,170$ Volt entspricht. Es wird angenommen, daß auch dem Strommaximum bei D auf Grund dieser Übereinstimmung im wesentlichen, d. h. im Sinne des größeren Austauschstromes, die Elektrodenreaktion 9 entspricht.

Untersuchungen mit verschiedenen Aufnahmegeschwindigkeiten zeigen, daß dieses Strommaximum bei D ganz entsprechend dem negativer liegenden Gleichgewichtswert der Elektrodenreaktion 9 bei um so negativeren $U_{H,I}$ -Werten liegt, je langsamer die Aufnahmegeschwindigkeit ist.

Eine potentiostatische Dauerbelastung bei $U_H = 0,25$ Volt über 24 Stunden führte zu einer gelben Deckschicht, die nach Untersuchung mit Elektronenbeugung zum weitaus größten Teil amorph ist. Entsprechend Abb.3 tritt daneben stellenweise auch eine kubisch flächenzentrierte Struktur auf. Bei diesem kubisch flächenzentrierten Anteil handelt es sich um UO_2 . Der vorherrschende amorphe Anteil kann nur aus UO_3 bestehen, das, wie in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen wurde, sowohl amorph als auch in wenigstens drei kristallinen

Modifikationen auftritt. Ferner wurde vereinzelt, wahrscheinlich überlagert, die in Abb.4 enthaltene orthorhombischen Struktur von U_3O_8 gefunden.

Das in Abb.7 bei B_1 und B_2 auftretende Strommaximum entspricht den beiden Haltepunkten bei o und p in der galvanostatischen Spannungs-Zeitkurve. Dabei dürfte B_2 entsprechend dem Haltepunkt bei o der Reduktion von UO_3 gemäß der Elektrodenreaktion 9 und B_1 entsprechend dem Haltepunkt bei p der Reduktion von $UO_3 \cdot 2H_2O$ nach der Elektrodenreaktion 10 in Tab.2 zuzuordnen sein.

Nicht so ausgeprägt wie in der galvanostatischen Spannungs-Zeitkurve bei f liegt auch, wenigstens unmittelbar nachdem die Uran-Elektrode frisch geätzt wurde, ein verwaschenes Maximum bei F , etwas unterhalb $U_H = 1,25$ Volt vor. Ferner tritt in Kurve III, Abb.7, ein hinsichtlich seiner Bezugsspannung dem Knickpunkt bei e in der galvanostatischen Kurve entsprechendes Stromminimum bei E auf. Dem Stromminimum bei A in Abb.7 entspricht der steile kathodische Anstieg der Bezugsspannung $U_{H,I}$ bei q in der galvanostatischen Spannungs-Zeitkurve in Abb.6.

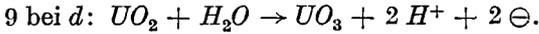
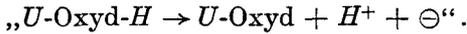
Somit zeigt der Vergleich der galvanostatisch aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven in den Abb.1 und 6 eine überraschend gute Übereinstimmung mit der potentiostatisch aufgenommenen quasistationären Stromspannungskurve in Abb.7.

Auch hier ist, ähnlich wie die Niveauladung der galvanostatischen Spannungs-Zeitkurven, die Stromstärke der potentiostatischen Stromspannungskurven sehr von der Vorbehandlung abhängig. Das kontinuierliche Durchlaufen des interessierenden Spannungsbereiches in Abb.7 zeigt beim II. und III. Durchlauf eine starke Verminderung der Stromstärke.

7. Zusammenfassende Erörterung der bei galvanostatischer und potentiostatischer Belastung ablaufenden Reaktionen

In den vorstehenden Abschnitten 5 und 6 wurden die bei galvanostatischer und potentiostatischer Belastung einer Uran-Elektrode in alkalischer Lösung oszillographisch aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven und quasistationären Strom-Spannungskurven besprochen. Im *anodischen Kurvenverlauf* konnten die folgenden in Tab.2, Abschnitt 2, zusammengestellten Elektronenreaktionen ermittelt werden:

Bei *a*: Umladung der Doppelschicht und anodische Oxydation einer Wasserstoff-Chemisorptionsschicht

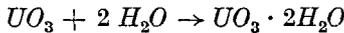


7 bei *f*: $UO_2 \rightarrow UO_2^{+2} + 2 \ominus$ in den Poren einer UO_3 -Schicht, wobei mit einer nachfolgenden gesamtstromlosen Bildung von $K_2U_2O_7$, etwa nach $2 UO_2^{+2} + 2 K^+ + 3 OH^- \rightarrow K_2U_2O_7 + 3 H^+$ gerechnet werden kann;

g: $2 OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 \ominus$ bis zum Verschwinden der Elektronenleitfähigkeit durch weiteres Anwachsen der oxydischen Deckschicht.

In der *gesamtstromlosen Abklingkurve* konnten nach *kurzer* anodischer Belastung die beiden Elektrodenreaktionen:

9 bei *l*: $UO_2 + H_2O \rightarrow UO_3 + 2 H^+ + 2 \ominus$ und 10 bei $-0,45$ Volt: $UO_2 + 3 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$ und als gesamtstromlose chemische Umsetzung eine Hydratbildung nach



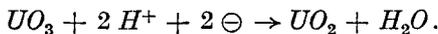
ermittelt werden.

Eine *lange* anodische Vorbelastung führte zu einem weiteren Spannungsniveau bei *k* mit der Elektrodenreaktion:

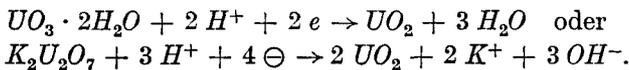
15 bei *k*: $U_3O_8 + H_2O \rightarrow 3 UO_3 + 2 H^+ + 2 \ominus$ und schließlich zu den bereits bei *l* und $-0,45$ Volt aufgeführten Elektrodenreaktionen 9 und 10.

Die nachfolgende *kathodische Belastung* ergab zwei Haltepunkte bei *o* und *p*, welche mit der Reduktion von UO_3 und $UO_3 \cdot 2H_2O$ oder $K_2U_2O_7$ in Verbindung gebracht wurden:

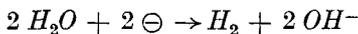
9 bei *o*:



10 bei *p*:



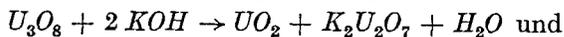
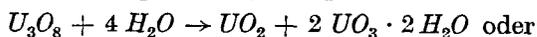
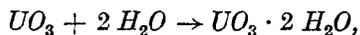
Schließlich tritt als stationärer Endzustand eine H_2 -Entwicklung bei *q* nach



auf.

Die Abklingkurve nach vorhergehender kathodischer Belastung führte zu der bereits oben besprochenen Einstellung der Elektrodenreaktion:

10 bei $-0,45$ Volt: $UO_2 + 3 H_2O \rightarrow UO_3 \cdot 2H_2O + 2 H^+ + 2 \ominus$.
Die gesamtstromlose, chemische Umsetzung von UO_3 , U_3O_8 und $U(OH)_4$ nach



wurde, soweit thermodynamische Daten vorliegen, näher erörtert.