

KFK-82

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Oktober 1961

KFK 82

Institut für Heiße Chemie

Zur elektrochemischen Abscheidung von Uran und Uranverbindungen
aus wäßrigen Lösungen und aus der Schmelze

KERNREAKTOR

Bau- und Betriebsgesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

Roland W. Ohse

Ernst Raub (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd)



ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ABSCHIEDUNG VON URAN UND URANVERBINDUNGEN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN UND AUS DER SCHMELZE

ROLAND W. OHSE UND ERNST RAUB

Kernforschungszentrum, Karlsruhe, und Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd (Deutschland)

(Received June 14th, 1961)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die elektrochemische Abscheidung von Uranverbindungen aus wässrigen Lösungen untersucht und ein kurzer Überblick über die bisherigen Verfahren der metallischen Uranabscheidung aus Salzschnmelzen gegeben. Die thermodynamischen Voraussetzungen* zur Uranabscheidung wurden besprochen.

Röntgenographische Strukturuntersuchungen, Elektronenbeugungsaufnahmen und Mikroschliffe zeigen die gleichmässige Einlagerung von Uranverbindungen, insbesondere Uranoxyde und Urantetrafluorid, in metallisches Zink durch elektrolytische Abscheidung aus Uranyl-Zink-Acetat- und Fluorboratbädern. Aktivitätsmessungen im Methan-Durchflusszähler ergaben bis 180 mg $^{238}\text{U}/\text{cm}^2$. Nach kolorimetrischen Messungen enthalten diese elektrolytisch abgeschiedenen Schichten bis zu 46 Gewichtsprozent Uran.

SUMMARY

The electrochemical deposition of uranium compounds from aqueous solutions has been investigated and a short review of the previous processes of metallic uranium deposition from salt melts has been given. The thermodynamic assumptions* for uranium deposition were discussed.

X-ray structural investigations, electron diffraction patterns, and photomicrographs show uniform inclusion of uranium compounds, especially uranium oxide and uranium tetrafluoride, in metallic zinc by electrolytic deposition from uranyl-zinc acetate and fluoroborate baths. Activity measurements in a methane flow counter showed up to 180 mg $^{238}\text{U}/\text{cm}^2$. Colorimetric measurements indicate that these electrolytic deposited layers contain up to 46% uranium by weight.

I. EINLEITUNG

Bisher konnten nur sehr dünne Uranoxydschichten abgeschieden werden, die zur Bestimmung der Isotopenanreicherung von ^{235}U durch Messung der unterschiedlichen spezifischen α -Aktivitätsrate^{2,3} der drei Uranisotope ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U verwendet wurden.

Es erhob sich nun die Frage nach einer Abscheidung grösserer Uranmengen, welche z.B. als Verbindungen in fein verteilter Form in andere Metalle oder in Legierungen, die als Matrix dienen, eingebettet werden und so u.a. bei der Herstellung von Brennelementen als Matrix-Element oder zur Reinigung von Uranverbindungen von Bedeutung werden könnte.

* Vergleiche auch die thermodynamischen Daten und Aussagen in "Galvanostatische und potentiostatische Untersuchungen an aktivem und passivem Uran in wässrigen Elektrolyten und Strukturanalyse oxydischer Deckschichten"¹.

In diesem Zusammenhang erschien es von besonderem Interesse festzustellen, ob eine Entladung von Uran in Verbindung mit einem geeigneten, entladungsfähigen anderen Metallion als Legierung, wie bei Wolfram und Molybdän^{4,5,6}, oder als Einlagerung einer Uranverbindung niedriger Oxydationsstufe in ein anderes elektrolitisch kristallisierendes Metall möglich ist.

2. THERMODYNAMISCHE AUSSAGEN ZUR ELEKTROLYSE VON URAN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN UND ZUR LEGIERUNGSABSCHEIDUNG

Wie die Abstufung der Gleichgewichts-Bezugsspannungen in Tabelle I zeigt, ist bei der wässrigen Elektrolyse von Uransalzen thermodynamisch mit der kathodischen

TABELLE I

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	$\rightarrow U^{+3} + 3e$	$U_H = (-1.798 + 0.0197 \log a_{U^{+3}})V$
2. U + 3 H ₂ O	$\rightarrow U(OH)_3 + 3 H^+ + 3 e$	$U_H = (-1.346 - 0.0591 \text{ pH})V$
3. U + 2 H ₂ O	$\rightarrow UO_2 + 4 H^+ + 4 e$	$U_H = (-1.444 - 0.0591 \text{ pH})V$
4. U + 4 H ₂ O	$\rightarrow U(OH)_4 + 4 H^+ + 4 e$	$U_H = (-1.353 - 0.0591 \text{ pH})V$
5. U(OH) ₃	$\rightarrow UO_2 + H_2O + H^+ + e$	$U_H = (-1.738 - 0.0591 \text{ pH})V$
6. U(OH) ₃ + H ₂ O	$\rightarrow U(OH)_4 + H^+ + e$	$U_H = (-1.375 - 0.0591 \text{ pH})V$
7. UO ₂	$\rightarrow UO_2^{+2} + 2 e$	$U_H = (0.221 + 0.0295 \log a_{UO_2^{+2}})V$
8. 3 UO ₂ + 2 H ₂ O	$\rightarrow U_3O_8 + 4 H^+ + 4 e$	$U_H = (0.533 - 0.0591 \text{ pH})V$
9. UO ₂ + H ₂ O	$\rightarrow UO_3 + 2 H^+ + 4 e$	$U_H = (0.657 - 0.0591 \text{ pH})V$
10. UO ₂ + 3 H ₂ O	$\rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (0.386 - 0.0591 \text{ pH})V$
11. 3 U(OH) ₄	$\rightarrow U_3O_8 + 4 H_2O + 4 H^+ + 4 e$	$U_H = (0.260 - 0.0591 \text{ pH})V$
12. U(OH) ₄	$\rightarrow UO_3 + H_2O + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (0.475 - 0.0591 \text{ pH})V$
13. U(OH) ₄ + H ₂ O	$\rightarrow UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (0.205 - 0.0591 \text{ pH})V$
14. U ₃ O ₈ + 4 H ⁺	$\rightarrow 3 UO_2^{+2} + 2 H_2O + 2 e$	$U_H = (-0.403 + 0.1182 \text{ pH} + 0.0886 \log a_{UO_2^{+2}})V$
15. U ₃ O ₈ + H ₂ O	$\rightarrow 3 UO_3 + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (0.904 - 0.0591 \text{ pH})V$
16. U ₃ O ₈ + 7 H ₂ O	$\rightarrow 3 UO_3 \cdot 2 H_2O + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (0.093 - 0.0591 \text{ pH})V$
17. e + H ⁺	$\rightarrow 1/2 H_2$	$U_H = (0.0 - 0.0591 \text{ pH})V; p_{H_2} = 1 \text{ atm}$
18. H ₂ O	$\rightarrow 1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e$	$U_H = (1.228 - 0.0591 \text{ pH})V; p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

Entladung des UO₂²⁺-Ions, d.h. mit dem Ablauf der Elektrodenreaktionen 7 und 14 und damit der *Bildung der Oxyde* UO₂ und U₃O₈ zu rechnen. Eine kathodische Abscheidung von *metallischem Uran* aus wässrigen Lösungen wäre wegen der stark negativen Abscheidungsspannung nur bei einer hinreichend hohen Wasserstoffüberspannung oder extrem hohen Stromdichten denkbar. Da jedoch die Wasserstoffüberspannung an Uran und seinen Oxyden, wie auch galvanostatische und potentiostatische Untersuchungen¹ zeigen, für die zur Abscheidung erforderliche kathodische Polarisation nicht ausreicht, wurden zur Klärung dieser Fragen versuchsweise Abscheidungen an Quecksilber, welches selbst über eine hohe Wasserstoffüberspannung verfügt, durchgeführt. Jedoch konnten auch hier, in Übereinstimmung mit der Literatur⁷, keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. U.a. ergaben Strukturunter-

suchungen des auf der Oberfläche gebildeten schwarzen Pulvers die kubisch flächenzentrierte Struktur von UO_2 ¹.

Da eine Abscheidung von Uran als reines Metall und als Amalgam nicht möglich ist, erhebt sich die Frage nach einer *Legierungsabscheidung* von Uran, ähnlich der von Wolfram und Molybdän^{4,5,6}, welche ebenfalls aus wässrigen Lösungen nicht als reine Metalle, jedoch als Legierungen abgeschieden werden können. Die Auswahl des zur Legierungsabscheidung mit Uran geeigneten Metalls ist einerseits durch die thermodynamischen Forderungen, dass es sich um ein Metall mit möglichst negativer Abscheidungsspannung und ausserdem hoher Wasserstoffüberspannung handeln muss und andererseits durch die Anforderungen, welche sich aus der späteren Verwendung der Legierung ergeben, sehr eingeschränkt. Eine Annäherung der Abscheidungsspannungen liesse sich gegebenenfalls durch spezifisch wirkende Zusätze zum Elektrolyten oder durch Komplexbildung, d.h. Übergang von der Lösungsbindung zur Reaktionsbindung, mit einer entsprechenden Herabsetzung der freien Metallionenkonzentration erreichen. Jedoch zeigt auch hier ein Überblick über die Abscheidungsspannungen der zur Verfügung stehenden Metalle und deren Wasserstoffüberspannung, dass die gleichzeitige elektrolytische Kristallisation beider Komponenten, z.B. Zn und U, zweiphasig nebeneinander, thermodynamisch nicht möglich ist. Notwendigerweise müsste sie bei dem Abscheidungspotential der reinen negativeren Komponente erfolgen. Die hierzu erforderliche negative Polarisierung ist jedoch am Zink nicht erreichbar.

Schliesslich wäre die gelegentlich schon bei sehr niedrigen Stromdichten beobachtete gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle als *intermetallische Verbindung* oder unter *Mischkristallbildung* noch dann denkbar, wenn die dadurch veränderte Reaktionsaffinität zu einer hinreichend positiveren Abscheidungsspannung, d.h. Verschiebung der Bezugsspannung in Richtung der edleren Komponente führt. In dem hier angeführten Beispiel einer elektrolytischen Legierungsabscheidung von Uran-Zink kann jedoch erfahrungsgemäss eine Mischkristall- oder Verbindungsbildung nicht erwartet werden, da die Abscheidungsspannungen der reinen Komponenten weit auseinanderliegen. Elektrolytisch abgeschiedene Legierungen liegen gewöhnlich nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand vor. Daher ist oft bei elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen keine oder nur eine belanglose Mischkristallbildung festzustellen, auch wenn nach dem Zustandsdiagramm weitreichende Mischkristallbildung auftritt. Umgekehrt können allerdings zwei Metalle unter weitergehender Mischkristallbildung elektrolytisch kristallisieren, auch wenn das Zustandsdiagramm keine Mischkristallbildung kennt^{4,8,9}. Im folgenden Abschnitt 3 sollen diese Fragen experimentell geprüft und insbesondere die Struktur der eingangs erörterten und thermodynamisch zu erwartenden Oxydbildung und die bei der Mitabscheidung von Zn auftretende Art der *Einlagerung* analytisch, mikroskopisch und durch Strukturanalyse festgestellt werden.

3. DIE KATHODISCHE REDUKTION VON URAN(VI)-VERBINDUNGEN IN ZINKHALTIGEN ELEKTROLYTEN; STRUKTURANALYSE DURCH RÖNTGEN- UND ELEKTRONENBEUGUNG, PHOTOMETRISCHE UND RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER ABGESCHIEDENEN SCHICHTEN

(a) *Elektrodenpräparation und Messtechnik*

Für die vorliegenden Versuche wurden Scheibenelektroden aus Kupfer mit ver-

schraubter Elektrodenhalterung verwendet. Der zur Isolation der Elektrodenrückseite und Halterung verwendete Abdecklack (Decotol coating) wurde eingebrannt und die abgedrehte Stirnfläche der Scheibenelektrode geschliffen, poliert, elektrolytisch entfettet und anschliessend unter konstanten Versuchsbedingungen chemisch geätzt.

Die Elektrodenreaktionen wurden oszillographisch nach einer mehrfach beschriebenen galvanostatischen Messmethode^{10,11,12} durch Vergleich der gemessenen Ruhe-Bezugsspannungen ermittelt¹.

Uranverbindungen wurden versuchsweise mit Zn aus Sulfat-, Acetat- und Fluorboratbädern, teilweise aus galvanischen Zn-Bädern mit erprobten technischen Zusammensetzungen¹³, abgeschieden. Die Elektrolyseprodukte wurden anschliessend in destilliertem Wasser, Aceton und Alkohol gespült und dann getrocknet.

Der Urangehalt dieser elektrolytisch abgeschiedenen Schicht wurde nach DAVENPORT UND THOMASON¹⁴ kolorimetrisch mit Ammoniumthioglykolat in einer 1 cm Messküvette bestimmt und hierzu für die Extinktion eine Eichkurve im Bereich von 0.2–3.2 mg Uran pro 50 ml Messlösung mit einem Kolorimeter Elko II von Zeiss bei 372 m μ aufgenommen. In diesem Bereich ist die gemessene Extinktion proportional der U(VI)-Konzentration und entspricht dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Zink wurde komplexometrisch mit einem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure als Titriermittel und Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt.

Ferner wurde die Aktivitätsrate dieser Schichten nach Abnahme der Elektrodenhalterung im Methan-Durchflusszähler im $\alpha + \beta$ -Plateau mit einem Al-Filter von 39.2 mg Al/cm² zur Absorption der weichen β -Strahlung und der α -Strahlung bestimmt. Die gemessene Aktivitätsrate wurde überschlagsmässig unter Annahme eines Wirkungsgrades der Messanordnung von 35% und einer spezifischen α -Aktivität von $3.36 \cdot 10^{-7}$ C/g ²³⁸U ($T_{1/2}$ (²³⁸U) = $4.51 \cdot 10^9$ a)¹⁵ und unter Vernachlässigung der 2.3 MeV β -Absorption durch Wägung der Elektrode vor und nach der Elektrolyse in Gewichtsprozent ²³⁸U umgerechnet und diese mit den Ergebnissen aus kolorimetrischen Messungen verglichen.

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden von den elektrolytisch abgeschiedenen Schichten Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen, ausgewertet und mit den aus der Literatur entnommenen Netzebenenabständen¹ der in Frage kommenden Metalle und Verbindungen verglichen. Zur Kontrolle wurden ebenfalls Aufnahmen am reinen Trägermaterial durchgeführt.

Neben der röntgenographischen Strukturanalyse wurden Elektronenbeugungsdiagramme im Elektronendiffraktograph und im Elektronenmikroskop aufgenommen. Ferner wurden zur Vermeidung der durch die Pulverherstellung gegebenen Oxydationsmöglichkeit ebenfalls Aufnahmen bei streifender Beugung an polierten Elektrodenoberflächen gemacht. Die Reinigung und Ätzung der Oberfläche erfolgte durch Ionenbeschuss unter Argon mit einer Ionenätzapparatur im Elektronendiffraktograph. Zur Kühlung wurde flüssiger Stickstoff verwendet.

Zur Herstellung von Oberflächen- und Querschliffen für mikroskopische Untersuchungen wurden die Scheibenelektroden in ein kalthärtendes Polyestergrössharz Leguval eingebettet und in einer glove box geschliffen und poliert. Alle metallographischen Arbeitsgänge der Schliffherstellung und Pulverisierung wurden in einer glove box unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Anschliessend wurden die Schliffe mikroskopisch untersucht und aufgenommen und dabei insbesondere die Einschlüsse im polarisierten Licht auf Doppelbrechung geprüft.

(b) Uran-Zink-Abscheidung aus Acetatbädern; Diskussion der Messergebnisse, Beugungsaufnahmen und mikroskopischen Untersuchungen

Die Uran-Zink-Abscheidung auf Cu-Scheibenelektroden aus Acetatbädern führte zu metallischen Zn-Schichten mit einer gleichmässigen Einlagerung von Uranoxyden mit den in Tabelle II zusammengestellten Analysendaten. Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben, wie aus den Debye-Scherrer-Diagrammen in Abb. 1

TABELLE II

AKTIVITÄTSRATEN UND ANALYSENDATEN DER URAN-ZINK-ABSCHIEDUNG AUS ACETATBÄDERN

Probe	UO ₂ -Ac g/l	Zn-Ac g/l	U g/l	Zn g/l	kath. Strom- dichte mA/cm ²	Ladung Coul/cm ²	A _R (β, UX ₂) Imp/M ² · cm ²	²³⁸ U mg/cm ²	Gew. % Uran kolori- metrisch	Gew. % Zink komplexo- metrisch	Rest in Gew.-%
1	71.2	67.2	40	20	2.5	1116	4150	16	14.9	82.5	2.6
2	71.2	67.2	40	20	2	810	4886	18.9	21.8	75.1	3.1

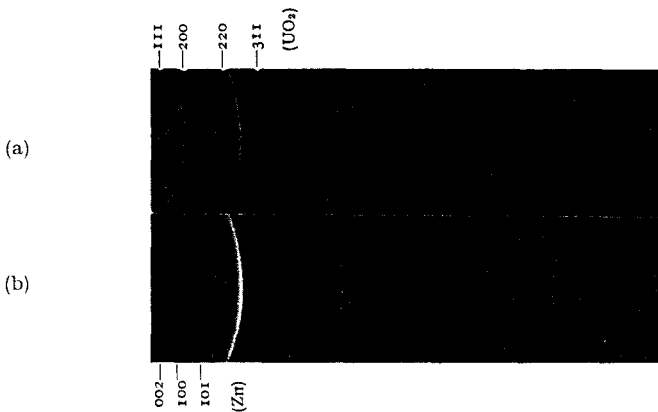


Abb. 1. (a) Röntgenaufnahme einer Uran-Zink-Abscheidung aus einer wässrigen Lösung von Uranyl-Zink-Acetat; Einlagerung von kubisch flächenzentriertem UO₂ in metallischem Zink. (b) Röntgenaufnahme der hexagonalen Struktur von Zink (Cu-K_α-Strahlung mit Ni-Filter).

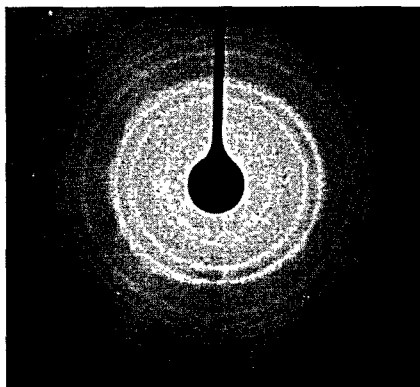


Abb. 2. Elektronenbeugungsaufnahme einer UO₂-Einlagerung in metallischem Zink; Aufnahme enthält die kubisch flächenzentrierte Struktur von UO₂.

ersichtlich, neben dem hexagonalen Gitter des Zinks eindeutig einen kubisch flächenzentrierten Anteil von UO_2 . Diese Ergebnisse konnten durch die Elektronenbeugungsaufnahme in Abb. 2 bestätigt werden. Wie aus der bei streifender Beugung nach Ionenätzung im Diffraktographen aufgenommenen Elektronenbeugungsaufnahme in Abb. 3 ersichtlich, sind neben UO_2 auch Andeutungen für U_3O_8 vorhanden. Der Mikroschliff in Abb. 4 zeigt, dass die Uranoxyde sehr gleichmässig in das Grundmetall eingelagert sind. Unter der Annahme, dass es sich bei den in Tabelle II verzeichneten restlichen Gewichtsprozenten nur um den im Oxyd gebundenen Sauerstoff handelt, würde sich bei beiden Proben für UO_2 ein zu grosser und für U_3O_8 ein zu kleiner

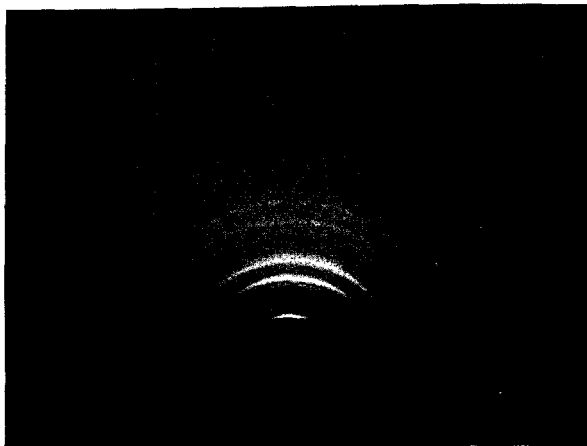


Abb. 3. Elektronenbeugungsaufnahme nach Ionenätzung im Diffraktographen mit streifender Beugung.

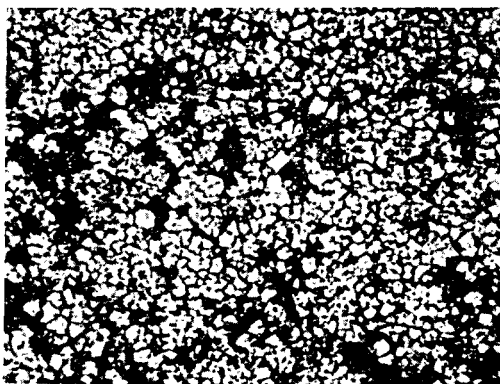
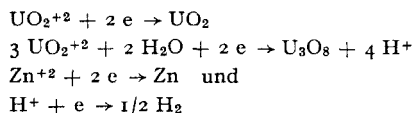


Abb. 4. Mikroschliff einer Zinkschicht mit Einlagerung von UO_2 . ($\times 300$)

Urangehalt ergeben. Bei einer Abschätzung der Oxydanteile an UO_2 , U_3O_8 und u. U. auch $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ ist jedoch die durch Adsorption zu erwartende Einlagerung von Fremdstoffen zu berücksichtigen. Die Streuung der Gewichtsanteile Uran pro Abscheidung unter konstanten Bedingungen betrug $\pm 4\%$. Eine genauere Reproduzier-

barkeit der abgeschiedenen Uranmengen kann an einer Mehrfachelektrode mit mindestens 4 verschiedenen kathodischen Teilströmen der Elektrodenreaktionen



nicht erwartet werden.

Die kolorimetrische Analyse und die Messung der Aktivitätsrate im Methan-Durchflusszähler ergaben mit zunehmender Stromdichte übereinstimmend eine Abnahme des Urangehalts der abgeschiedenen Schichten.

(c) *Uran-Zink-Abscheidung aus Fluoboratbädern; Diskussion der Messergebnisse, Beugungsaufnahmen und mikroskopischen Untersuchungen*

Die Uran-Zink-Abscheidungen aus Fluoboratbädern ergaben im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen Abscheidungen aus Acetatbädern Zink-Schichten mit einer gleichmässigen Einlagerung von Urantetrafluorid UF_4 mit einem erheblich höheren Urangehalt bis 46 Gewichtsprozent Uran und 10-fachen Aktivitätsraten.

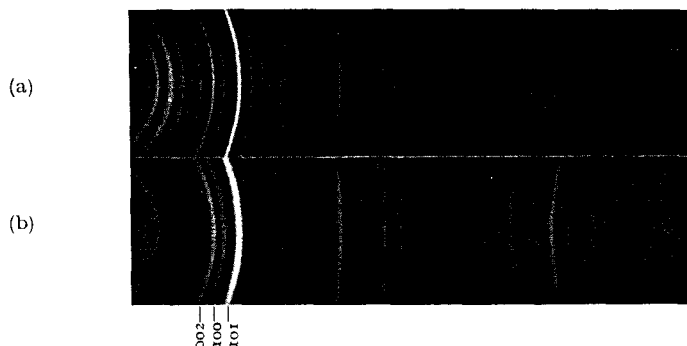


Abb. 5. (a) Röntgenaufnahme einer Uran-Zink-Abscheidung aus einem Fluoboratbad mit Einlagerung von Urantetrafluorid UF_4 in metallischem Zink; (b) Zum Vergleich Röntgenaufnahme einer Zink-Abscheidung aus dem gleichen Fluoboratbad, jedoch ohne Uransalze (Cu-K_α -Strahlung mit Ni-Filter).

Die Debye-Scherrer-Diagramme in Abb. 5 enthalten neben dem hexagonalen Zn-Gitter die aus der ASTM-Kartei entnommene monokline Struktur von UF_4 . Die Aufnahme eines Mikroschliffs in Abb. 6 zeigt die gleichmässige Einlagerung von UF_4 im Grundmetall. Die mikroskopischen Untersuchungen im polarisierten Licht ergaben eine starke Doppelbrechung.

Die bei Probe 1, Tabelle III aus der gemessenen Aktivitätsrate, $A_R = 46\ 666$ Imp/Min. cm^2 , abgeschätzte Gewichtsmenge von 0.18 g Uran/ cm^2 zeigt, dass pro Abscheidung (geometrische Elektrodenoberfläche 6.3 cm^2) mehr als 1 g Uran in Form von UF_4 nach Abb. 6 gleichmässig in Zn eingelagert wurde. Die Annahme, dass entsprechend der röntgenographischen Strukturanalyse alles in Tabelle III angegebene kolorimetrisch bestimmte Uran als UF_4 vorliegt, stimmt bis auf einen kleinen, der

Fremdstoffeinlagerung zuzuschreibenden Rest, gut mit der komplexometrischen Bestimmung von Zn und damit dem in Tabelle III in Gewichtsprozenten angegebenen Restbetrag überein. Ähnlich den Abscheidungen aus Acetatbädern nimmt auch hier mit abnehmender Stromdichte die in Zink eingelagerte Gewichtsmenge UF_4 zu.

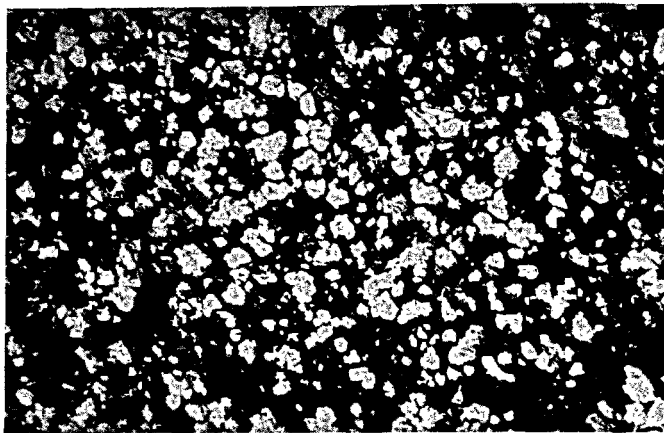


Abb. 6. Mikroschliff einer Zinkschicht mit einer Einlagerung von UF_4 . ($\times 200$)

TABELLE III

AKTIVITÄTSRATEN UND ANALYSEDATEN DER URAN-ZINK-ABSCHIEDUNG AUS FLUOBORATBÄDERN

Probe	$UO_2 \cdot Ac$ g/l	Zn- $(BF_4)_2$ g/l	U g/l	Zn g/l	kath. Strom- dichte mA/cm ²	Ladung Coul/cm ²	$A_{r(\beta, UX_2)}$ Imp/Min. cm ²	²³⁸ U mg/cm ²	Gew. % Uran kolori- metrisch	Gew. % Zink komplexo- metrisch	Rest in Gew.-%
1	89	183	50	50	2.5	1100	46 666	180	46	38.1	15.9
2	89	183	50	50	5	1100	28 415	110	35.4	52.7	11.9

4. BISHERIGE VERFAHREN DER URAN-SCHMELZFLUSSELEKTROLYSE UND IHRE ANWENDBARKEIT

Nach einer thermodynamischen Erörterung und experimentellen Klärung der Abscheidung von Uranverbindungen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Acetat- und Fluoboratbädern, werden in diesem Abschnitt die bisherigen Verfahren der elektrolytischen Abscheidung von metallischem Uran aus Salzschnmelzen kurz zusammengestellt* und ihre Anwendbarkeit z.B. auf die Reindarstellung von Uran^{18,19,20}, Aufbereitung von Brennelementen^{21,22,23} und Uranrückständen²², insbesondere Uranoxyden^{22,24-27} besprochen.

Ähnlich den pyrometallurgischen und pyrochemischen Prozessen^{28,29,30} führt auch die Schmelzflusselektrolyse unmittelbar zum metallischen Zustand. Wie weit zur Schmelzflusselektrolyse als Ausgangsprodukt ein Uran-Halogenid, Oxyd, Carbid oder

* Eine Zusammenstellung der älteren Literatur ist in der Arbeit von MARDEN, LILIENDAHL, MEISTER, NAGY, WROUGHTOM UND BEESE¹⁷ enthalten.

metallisches Uran geeignet ist, hängt ebenso wie das bei der Elektrolyse entstehende Kathodenprodukt z.B. ein Dendritenwachstum oder eine metallische Schmelze, im wesentlichen von dem dabei verwendeten Raffinationsverfahren ab.

Die bisherigen Verfahren lassen sich nach den folgenden Gesichtspunkten zusammenstellen:

(a) Schmelzflusselektrolyse *an Luft*^{31,32} in ausschliesslich wasserunlöslichen Salzen, wobei die Schmelze eine Oxydation des Metallniederschlags verhindern soll

(b) Schmelzflusselektrolyse u.a. auch in wasserlöslichen oder sogar hygroskopischen Salzen unter Inertgas in *geschlossenen* Gefässen

(c) Verwendung einer *unlöslichen* Anode, z.B. Graphitanode, mit anodischer Gasentwicklung (z.B. Cl₂) bei kathodischer Uranabscheidung. Die Uranzufuhr erfolgt dabei durch Auflösen einer geeigneten Uranverbindung, meist ein Halogenid z.B. UCl₃^{16,18,19,20}, UCl₄^{16,33}, UF₄^{16,31,33}, K₂UF₆^{17,31,34,35}, KUF₅^{17,31,32,33}, UI₃³⁶ und UBr₃³⁷ oder auch Oxyd^{22,24,25,26,27} oder UC₂^{38,39} etc. in einem Alkali- oder Erdalkalihalogenidbad z.B. NaCl und CaCl₂^{20,32,33,40}, LiCl und KCl^{19,41}, BaF₂ und MgF₂²⁴ und LiF und NaF⁴², letztere mit ausreichend negativen Abscheidungsspannungen.

(d) Verwendung einer *löslichen*, metallischen Urananode, welche entsprechend der kathodischen Uranabscheidung anodisch in Lösung geht⁴³

(e) Schmelzflusselektrolyse *oberhalb* des Schmelzpunktes von Uran (1133°C)¹⁶ mit einem geschmolzenen Endprodukt^{24,26,27,44}

(f) Schmelzflusselektrolyse *unterhalb* des Uran-Schmelzpunktes mit kathodischer Dendritenbildung^{18,19,33,34,41,44}

(g) Kontinuierliches Verfahren^{22,24,26,27,45} oder Einzelabscheidung^{18,34,44}

(h) Verwendung niederschmelzender Uran-Legierungen^{21,38} um ein geschmolzenes Endprodukt bereits unterhalb des Uran-Schmelzpunktes zu erhalten.

Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens richtet sich nach den jeweils vorliegenden Erfordernissen. So wird der Betrieb einer Raffinationszelle *oberhalb* des Uranschmelzpunktes mit einem geschmolzenen Endprodukt einen *kontinuierlichen* Betrieb der Zelle begünstigen, wogegen die *laufende Kontrolle* einer Elektrolyse durch die erst *unterhalb* des Uran-Schmelzpunktes möglichen festen kathodischen Einzelabscheidungen einer Anodencharge erleichtert wird. Gleichzeitig entfällt durch Auswahl eines geeigneten niederschmelzenden Eutektikums das ungleich schwierigere Materialproblem bei hohen Temperaturen. Andererseits ist die Entnahme hoch radioaktiver Produkte im geschmolzenen Zustand u.U. leichter durchzuführen, als dies bei Dendriten mit dem in Anschluss an die Elektrolyse erforderlichen Auslaugen der Badeinschlüsse und Einschmelzen der Kathodenprodukte^{17,18,19,41,46} der Fall ist.

Die elektrolytische Reinstdarstellung von Uran kann, wie die Arbeiten von BLUMENTHAL UND NOLAND¹⁸ und MARZANO^{19,45} zeigen, zu nahezu spektralreinem Uran mit maximal 70 p.p.m. Gesamtverunreinigung führen. Wie der Bericht von BLUMENTHAL UND BRODSKY⁴⁷ auf der internationalen Konferenz über die Metallurgie des Plutoniums in Grenoble zeigte, konnte dieser Reinheitsgrad inzwischen auch bei Plutonium erzielt werden.

Nach NIEDRACH⁴⁴ ist die Schmelzflusselektrolyse zur Aufbereitung kurz gekühlter metallischer Brennelemente und schnellen Rückführung in den Reaktor geeignet, da die verwendeten Bäder und Materialien sehr beständig gegen Strahlenschäden sind. Gegenüber den pyrochemischen Prozessen findet nicht nur eine Dekontamination der chemisch aktiveren metallischen Spaltprodukte, sondern gleichzeitig auch der edleren

Spaltprodukte statt. Die edleren Spaltprodukte werden dabei anodisch nicht aufgelöst, sondern verbleiben im Anodenschlamm, während die unedleren Spaltprodukte, d.h. die stabileren Verbindungen mit einer grösseren Bildungsaffinität A (negativeren freien Bildungsenthalpie $-\Delta G = A$) anodisch in Lösung gehen und kathodisch mit abgeschieden werden, sofern ihre Bildungsaffinität nicht so gross ist, dass die zur Abscheidung erforderliche Bezugsspannung der entsprechenden Elektrodenreaktion unterhalb der an der Kathode eingestellten Bezugsspannung liegt. Solche aktiven Metalle (Alkali, Erdalkali, Seltene Erden) werden nicht abgeschieden, sondern verbleiben im Bad und ergeben damit wieder eine gute Trennung. Der bessere Dekontaminationsfaktor gegenüber pyrochemischen Prozessen ist jedoch hier mit komplizierteren Ausrüstung- und Arbeitsbedingungen verbunden.

NIEDRACH UND DEARING^{22,24,26}, SCHÄFER²⁷ und COFFMANN²⁵ zeigten ferner, dass auch Uranoxyde, besonders UO_3 , aber auch UO_2 und U_3O_8 durch die Schmelzflusselektrolyse, insbesondere durch ein kontinuierliches Verfahren oberhalb des Uranschmelzpunktes, bei etwa $1200^\circ C$, unmittelbar zum Metall reduziert werden können und damit der Umweg über die Herstellung von UF_4 und Reduktion mit Ca oder Mg in geschlossenen Druckbomben entfällt. NIEDRACH, DEARING UND SCHÄFER²⁷ gaben wirtschaftliche Überlegungen für eine Raffinationsanlage, welcher sie eine Tagesproduktion von 10 Tonnen Uran zugrundelegten, an.

LITERATUR

- 1 R. W. OHSE UND E. RAUB, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, im Druck.
- 2 J. R. DUNNING, E. T. BOOTH UND A. V. GROSSE, *Report A-62*, Juli 1940.
- 3 D. E. HULL, *Report MDDC 387, (A-1235)*.
- 4 E. RAUB, *Metalloberfläche*, 5 (1953) A-17, 7 (1954) A-17.
- 5 W. H. SAFRANEK UND L. E. VAALER, *Plating*, 46 (1959) 133.
- 6 D. W. ERNST UND M. L. HOLT, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 686.
- 7 C. C. CASTO, Electrolytic separation methods, in *Analytical Chemistry of the Manhattan Project* von C. J. RODDEN, National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
- 8 E. RAUB, *Schweiz. Techn. Rundschau*, 45 (1957) 9.
- 9 E. RAUB, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 146.
- 10 R. W. OHSE, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 21 (1959) 406.
- 11 R. W. OHSE, *Werkstoffe und Korrosion*, 11 (1960) 220.
- 12 R. W. OHSE, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1171.
- 13 W. ROGGENDORF, *Praktische Galvanotechnik*, E.G. Leuze Verlag, Saulgau/Wttbg., 1958.
- 14 W. H. DAVENPORT UND P. F. THOMASON, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1093.
- 15 National Bureau of Standards, *Nuclear data, Circular 499*, (1950) 266.
- 16 J. J. KATZ UND E. RABINOWITZ, *The Chemistry of Uranium*, National Nuclear Energy Series, Manhattan Project Technical Section Div. VIII, Vol. 5.
- 17 J. W. MARDEN, W. C. LILLIENDAHL, G. MEISTER UND R. NAGY, D. M. WROUGHTON UND N. C. BEESE, *Report AECD-3687*, (1946).
- 18 B. BLUMENTHAL UND R. A. NOLAND, *Progress in Nuclear Energy*, Series V, Metallurgy and Fuels, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1959, S. 62.
- 19 R. NOLAND UND CH. MARZANO, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, ANL-FGF-3, (1955) 6237.
- 20 M. KOLODNEY, H. L. SLATIN UND A. S. COVERT, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, LA-147, (1956) 2385.
- 21 L. W. NIEDRACH, A. C. GLAMM, *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1956) 977.
- 22 L. W. NIEDRACH UND B. E. DEARING, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, KAPL-1518, (1957) 7968.
- 23 L. W. NIEDRACH UND G. R. FOUNTAIN, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, KAPL-1693, (1957) 9254.
- 24 L. W. NIEDRACH UND B. E. DEARING, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 353.
- 25 R. E. COFFMANN UND L. W. NIEDRACH, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, KAPL-1762, (1958) 146.

- 26 L. W. NIEDRACH UND B. E. DEARING, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, KAPL-1761, (1958) 175.
- 27 L. W. NIEDRACH, B. E. DEARING UND A. C. SCHÄFER, *Nucleonics*, 16 (1958) 64.
- 28 E. E. MOTTA, *Progress in Nuclear Energy*, Series III, Process Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956, S. 309.
- 29 F. S. MARTIN UND G. L. MILES, *Progress in Nuclear Energy*, Series III, Process Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956, S. 291.
- 30 G. WIRTHS, *Z. Metallk.*, 47 (1956) 281.
- 31 S. K. KANTAN, N. SHREENIVASAN UND G. S. TENDOLKAR, *Chem. Eng. Progr.*, Symposium Ser., 12, 50 (1954) 63.
- 32 F. H. DRIGGS UND W. C. LILLIENDAHL, *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930) 516.
- 33 W. C. LILLIENDAHL, D. M. WROUGHTON, R. NAGY UND J. W. MARDEN, *U.S. Patent* 2, 690,421, (1954).
- 34 J. H. BUDDERY UND H. J. HEDGER, *Progress in Nuclear Energy*, Series V, Metallurgy and Fuels, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1959, S. 33.
- 35 R. NAGY UND J. W. MARDEN, *U.S. Patent* 2,717,234, (1955).
- 36 R. A. WEBSTER, *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, CC-21-05, (1956) 5209.
- 37 E. D. EASTMAN, Patent application *Serial No. 791,465*.
- 38 L. W. NIEDRACH UND A. C. GLAMM, *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 521.
- 39 H. A. WILHELM UND D. H. AHMANN, *U.S. Patent* 2,781,304, (1957).
- 40 R. ROSEN, *U.S. Patent* 2,519,792, (1950).
- 41 R. A. NOLAND UND CH. MARZANO, *U.S. Patent* 2,739,111, (1956).
- 42 C. J. BARTON, H. A. FRIEDMAN, W. R. GRIMES, H. INSLEY, R. E. MOORE UND R. E. THOMA, *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1958) 63.
- 43 J. E. ANTILL, D. S. BUTLER UND E. BARNES, *Progress in Nuclear Energy*, Series V, Metallurgy and Fuels, Vol. 2, Pergamon Press, London, 1959, S. 3.
- 44 L. W. NIEDRACH, *Progress in Nuclear Energy*, Series III, Process Chemistry, Vol. 2, Pergamon Press, London, 1958, S. 396.
- 45 C. MARZANO, *Plating*, 45 (1958) 941.
- 46 B. BLUMENTHAL, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 203 (1955) 1199.
- 47 B. BLUMENTHAL UND M. B. BRODSKY, vorgetragen auf der Internationalen Konferenz über die Metallurgie des Plutoniums vom 19. bis 22. April 1960 in Grenoble, erscheint in *Plutonium 1960*, Proceedings of a Conference at Grenoble, organised by the French Society for Metallurgy and by the French Atomic Energy Commission, Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1961.