

Anodische Abscheidungen der Radioelemente

Von

M. Haïssinsky*

Laboratoire Curie, 11 rue P. et M. Curie, Paris V

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Mai 1970)

Die anodischen Prozesse sind das Stiefkind der allgemeinen Elektrochemie: sie wurden viel weniger studiert — und man versteht sie sehr viel weniger — als die kathodischen. Noch weniger weiß man über die Eigenschaften und den Bildungsmechanismus bei den anodischen Abscheidungen der Radioelemente, trotz des unleugbaren Interesses, das sie sowohl für die Radiochemie als auch für die Elektrochemie bieten. Wir wollen hier in Kürze einige der Hauptprobleme beleuchten, die das diesen beiden Forschungsgebieten gemeinsame Kapitel aufweist, und die fundamentalen Ergebnisse, welche die Forschung auf diesem Gebiete geliefert hat. Wir beschränken dabei bewußt unsere Darstellung auf die Abscheidung der Radioelemente in der Größenordnung der Indikatoren und werden nur ausnahmsweise einige im Makromaßstab erzielten Ergebnisse einschließen, wenn es sich um Phänomene handelt, die von der Konzentration der Lösung unabhängig sind. Ganz übergehen werden wir auch das Studium von anodischen Prozessen, bei denen keine Abscheidung erfolgt, bei denen also das Radioelement nur als Indikator dient.

Unter den Radioelementen, deren anodische Abscheidung studiert wurde, sei das Polonium erwähnt¹⁻⁴, das Protactinium^{5, 6}, das Astatin⁷,

* Meinem Freunde Prof. Dr. *E. Broda* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *G. v. Hevesy* und *F. Paneth*, Sber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, **122**, 1037, 1049 (1913); **123**, 1619 (1914).

² *Selma Schneidt*, Sber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, **138**, 755 (1929).

³ *F. Joliot*, J. Chim. Physique **27**, 119 (1930).

⁴ *M. Haïssinsky*, J. Chim. Physique **30**, 27 (1933).

⁵ *M. Haïssinsky*, Nature **156**, 423 (1945).

⁶ *C. Ferradini* und *M. Haïssinsky*, J. Chim. Physique **53**, 722 (1956).

⁷ *G. Johnson*, *R. Leininger* und *E. Segrè*, J. Chem. Physique **1**, 17 (1949).

das Americium und Curium⁸, Isotope des Wismuts^{9, 10}, des Bleis^{9, 11}, des Rutheniums¹², Cers^{11, 13, 14} und anderer Seltener Erden¹³, des Mangans¹¹, Thalliums^{11, 13} usw.

Die Zusammensetzung der Abscheidung entspricht meist einem höheren Oxid — gewöhnlich, aber nicht unbedingt in der höchsten Oxidationsstufe: PoO_3 , PbO_2 , $\text{BiO}_2(?)$ — oder auch einem Peroxid mit einer Sauerstoffbrücke wie im Falle des Proactiniums.

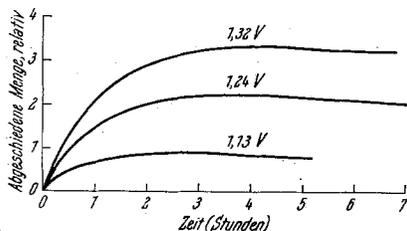


Abb. 1. Kinetik der anodischen Abscheidung von Polonium bei verschiedenen Potentialen

Anders als bei den kathodischen Abscheidungen — bei denen sozusagen die Gesamtmenge eines Radioelements elektrolytisch bei einem ausreichend negativ eingestellten Potential wiedergewonnen werden kann — stellt sich bei anodischen Abscheidungen ein praktisch stationärer Zustand ein, bei dem die Geschwindigkeit der Abscheidung der Auflösungsgeschwindigkeit gleich ist, manchmal mit einer leichten Zunahme des letzteren Phänomens mit fortschreitender Zeit (siehe z. B. Abb. 1, die sich auf Polonium bezieht). Um die Grundlagen dieser Kinetik aufzuklären, müssen wir die verschiedenen Faktoren untersuchen, von denen die Bildung und die Wiederauflösung der anodischen Abscheidungen, zumindest im Indikatormaßstab, abhängt.

1. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Anodenpotentials, das sich spontan einstellt oder gegen eine Bezugs elektrode eingestellt wird. Wenn die Klemmenspannung erhöht wird, um dieses Potential zu steigern, wird das Lösungsmittel zersetzt, und es bilden sich an der Anode instabile Zwischenprodukte, freie Radikale (z. B. OH), welche die höheren Oxide zersetzen können. Wenn der Kathodenraum

⁸ M. Haïssinsky, J. C. Dran, R. Klein und E. Pluchet, J. Chim. Physique **71**, 2119 (1968).

⁹ G. v. Hevesy und F. Paneth, Physikal. Z. **15**, 801 (1914); Mh. Chem. **36**, 75 (1915).

¹⁰ M. Haïssinsky und A. Sanielevici, J. Chim. Physique **36**, 54 (1939).

¹¹ I. Madi, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 335 (1966).

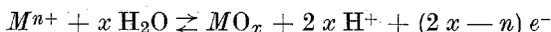
¹² M. A. El Guebely und M. Haïssinsky, J. Chim. Physique **51**, 290 (1954).

¹³ I. Madi, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1501 (1962).

¹⁴ I. Madi, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 2149 (1964).

nicht vom Anodenraum getrennt ist, können gewisse kathodische Produkte einen analogen Effekt haben.

2. Wie immer der wirkliche Mechanismus der Abscheidung sein mag, muß er doch in saurer Lösung der stöchiometrischen Globalgleichung gehorchen:



Die Verringerung der H-Ionenkonzentration senkt daher das kritische Anoden-Abscheidungspotential auf einen niedrigeren Wert ab, wie dies erstmals *Schneidt* am Wiener Radiuminstitut beim Polonium² festgestellt und überdies später an anderen anodischen Abscheidungen bestätigt hat. Die Geschwindigkeit der Abscheidung steigt ebenfalls bei Verminderung der Acidität. In stark saurer Lösung hat die anodische Abscheidung des Poloniums praktisch den Wert Null, vielleicht auch, weil sich dann starke Komplexe mit den Anionen der Säure bilden.

Fortsetzung der Elektrolyse bei sehr stark positivem Potential, die in der Umgebung der Anode zur Ansäuerung der Lösung führen kann, kann daher eine langsame Auflösung der Abscheidung zur Folge haben; andererseits ist eine drastische Herabsetzung der H-Ionenkonzentration ebensowenig für die Abscheidung förderlich infolge der Hydrolyse der aktiven Ionen in der Lösung und der Radiokolloidbildung.

3. Komplizierte analytische Ausdrücke bzw. kinetische Kurven der Abscheidung der Radioelemente wurden von *Joliot*³ und von *Madi*^{13, 15} vorgeschlagen; sie entsprechen in beiden Fällen einem Abscheidungsprozeß, der durch den umgekehrten Vorgang, die Auflösung, gebremst ist. *Madi* hat ferner den Einfluß der Temperatur auf die Abscheidungsgeschwindigkeit studiert und daraus die Aktivierungsenergie bestimmt, die bei CeO_2 5,12 kcal/Mol, bei Tl_2O_3 kcal/Mol und bei PbO_2 3,12 kcal/Mol beträgt.

4. Das Polonium scheidet sich an der Anode auch aus alkalischer Lösung ab¹⁶. Der Wert des kritischen Potentials ist also unabhängig vom pH und — anders als im sauren Medium — von der Natur der Elektrode und vom Zustand ihrer Oberfläche, z. B. Polarisierungen, denen die Elektrode vorher unterworfen wurde. Dieser Unterschied im Verhalten wurde dadurch erklärt, daß man annahm, daß in saurer Lösung die verschiedenen einfachen oder komplexen Ionen des Po(IV) : Po^{4+} , $\text{Po}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ usw. zu Po(VI) oxidiert werden vermittelt elektrolytischer Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels, insbesondere atomarem Sauerstoff, während es in saurer Lösung direkte Entladung gibt:



¹⁵ I. Madi, *Elektrochimia* [russ.] **2**, 1144 (1966).

¹⁶ M. Hašsinsky, *J. Chim. Physique* **29**, 453 (1932).

5. Wenn es sich um ein nicht allzu langlebiges Radioelement handelt, das also eine beträchtliche spezifische Aktivität aufweist, führt die Radiolyse des Solvens zur Bildung und Anreicherung von H_2O_2 , das die anodische Abscheidung reduziert, bis schließlich die Geschwindigkeit der Auflösung gleich der Bildungsgeschwindigkeit wird. Dies ist die Ursache, weshalb die Abscheidung von ^{210}Po , $^{242,244}\text{Cm}$ usw. immer begrenzt ist; die des ^{210}Po überschreitet günstigstenfalls nicht 20%. Hinwieder hat es den Vorteil, sehr rein zu sein, wenn die experimentellen Bedingungen so gewählt sind, daß die Trägerelektrode unter der vereinten Wirkung von Radiolyse und Elektrolyse nicht angegriffen wird.

Reduktionsmittel, wie Ferro-ion, Jodide, Hydrazin usw., haben — wie auch der kathodische Strom — gleichermaßen eine reduzierende und auflösende Wirkung.

Die begünstigende Rolle einer vorangegangenen anodischen Polarisation geht zweifellos auf mehrere Effekte zurück: 1. reduzierende Mikroverunreinigungen, die auf der Elektrode okkludiert oder adsorbiert waren, werden neutralisiert und oxidiert; 2. Bildung einer hauchdünnen oxidierten Schicht auf der Anode¹³; 3. Modifikation der Verteilung und der Zahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche, welche die abscheidbaren Atome aufnehmen. Die engen Beziehungen, welche zwischen elektrolytischen Abscheidungen im Indikatormaßstab und den Erscheinungen der Adsorptions- und Oberflächenphänomene bestehen, wurden tatsächlich seit 1933⁴ aufgedeckt und 1946 präzisiert¹⁷. Im Falle des Cers befolgt die anodische Abscheidung die *Langmuir*-Isotherme¹⁴, während man für die verschiedenen kathodischen Abscheidungen *Freundlich*-Isothermen gefunden hat.

Verweilen wir nun bei zwei besonders interessanten Fällen, der anodischen Abscheidung des Protactiniums⁶ und des Curiums⁸. Das Protactinium scheidet sich aus schwefelsaurer Lösung, die hinsichtlich seines Ions sehr verdünnt ist (10^{-6} bis $10^{-12}M$) auf einer PbO_2 -Anode und sogar spontan an einem Bleiblech, das vorher anodisch polarisiert wurde, ab, aber nicht an einer Platinanode, gleichgültig, ob sie vorpolarisiert wurde oder nicht, und auch nicht an platinierterm Platin, das nicht präpolarisiert wurde. An präpolarisiertem Platin erreicht die Spontanabscheidung aus $10^{-11}M$ -Lösung 100%, nimmt mit steigender Konzentration ab und geht praktisch auf Null zurück aus $10^{-7}M$ -Lösung.

In diesem Fall entspricht die beim Gleichgewicht abgeschiedene Menge a_d der *Temkin*-Isotherme:

$$a_d = k \log b \cdot a_s,$$

¹⁷ M. Haïssinsky, J. Chim. Physique **43**, 21 (1946); s. auch *Experientia* **8**, 125 (1952).

wobei a_s die in der Lösung verbliebene Menge vorstellt; k und b sind Konstante. Ebenso ist die spontane anodische Abscheidung auf präpolarisiertem PbO_2 begrenzt. Es scheint durchaus, daß alle diese Tatsachen sich erklären lassen durch Einwirkung dieser oder jener Form von aktivem Sauerstoff auf das Proactiniumoxid.

Was die anodische Abscheidung von Curium anlangt⁶, so beobachtet man seine mehr oder minder schnelle Auflösung nicht nur unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln, sondern auch von bestimmten starken Oxidationsmitteln: Ce^{4+} , MnO_4^- , deren Wirkung der des H_2O_2 analog sein könnte: gegenseitige Reduktion. Andere Oxidationsmittel, wie NaJO_4 , XeO_3 , begünstigen oder wenigstens stabilisieren die Abscheidung, eine Erscheinung, die man vielleicht der Bildung eines Komplexes zuschreiben könnte, dessen Herkunft aber noch nicht recht klar ist. Daß Hinzufügen von KF oder Arseniat zur Lösung die Abscheidung begünstigt, erklärt sich zweifellos durch eine pH-Erhöhung, die sie verursachen. Die positive Wirkung gewisser anderer Reagentien, besonders NaOH, Ammoniak, Nitrate, und die des Rührens auf die maximal abscheidbare Menge lassen indessen an eine Überlagerung des Phänomens der elektrolytischen Oxidation mit der Anaphorese denken, die zu einem großen Teil die mechanische Stabilität der Abscheidung bestimmen dürfte. Es ist also möglich, daß die Abscheidung des Dioxids CmO_2 eine kleine Menge Cm(III)-oxid oder -hydroxid einschließt. Dies würde die extreme Langsamkeit der Auflösung der letzten 10—20% der Abscheidung erklären, die man oft beobachtet.

Man darf aus diesen Gründen nicht etwa glauben, daß im Falle des Curiums die maximal abscheidbaren Mengen einem echten thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, wie man es bei anderen radioaktiven Mikroabscheidungen beobachtet. Wir betrachten sie vielmehr als stationäre Zustände, die unter den kinetischen und mechanischen Versuchsbedingungen leicht veränderlich sind. Noch weniger darf man den gemessenen kritischen Potentialen eine thermodynamische Bedeutung zumessen und etwa darauf das *Nernstsche* elektrochemische Gesetz anwenden, um daraus ein Normalpotential der Elektrode $\text{Cm}^{3+}/\text{CmO}_2$ abzuleiten.

Schließlich stellt das vertiefte Studium der Eigenschaften der anodischen Abscheidungen der Radioelemente ein reiches Forschungsgebiet vor und vermittelt der physikalischen Chemie wertvolle Erkenntnisse.