

Untersuchung der Jodadsorption an Palladiumoberflächen

G. Tóth

To cite this article: G. Tóth (1968) Untersuchung der Jodadsorption an Palladiumoberflächen, *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 4:2, 60-63, DOI: [10.1080/10256016808551932](https://doi.org/10.1080/10256016808551932)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/10256016808551932>



Published online: 13 Aug 2008.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 6



View related articles [↗](#)



Citing articles: 3 View citing articles [↗](#)

Untersuchung der Jodadsorption an Palladiumoberflächen

G. Tóth

(Mitteilung aus dem Institut für Isotope der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest¹⁾)

Es wird die Adsorption von Mikromengen Jodidionen an Palladiumoberflächen in Abhängigkeit von der Wasserstoff- und Jodidionenkonzentration untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge – im Gegensatz zu Platin als Adsorbens – auch im alkalischen pH-Bereich genügend groß ist, um die Adsorption zur Abtrennung von trägerfreiem ¹³¹J anzuwenden zu können. Bei anodisch vorpolarisiertem Adsorbens und in Abwesenheit von reversiblen Redoxsystemen ist die Potentialabhängigkeit – ähnlich wie bei Platin als Adsorbens – unabhängig von der Vorgeschichte des Adsorbens, bei katodisch vorpolarisiertem Adsorbens ist ein Einfluß der Vorgeschichte zu beobachten.

Keywords:

adsorption	iodine compounds	palladium	separation processes
hydrogen	iodine isotopes	radioautography	surfaces
iodides	¹³¹ I	scintillation counters	tracer techniques
iodine			

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist mit Hilfe der radioaktiven Indikator- methode sowie mit verschiedenen elektrochemischen Verfahren von vielen Autoren festgestellt worden, daß Jodidionen unter gewissen Umständen an Platinoberflächen in beträchtlichem Maße adsorbiert werden [1–12]. Da die je Flächeneinheit adsorbierte Menge – im Gegensatz zur Kationenadsorption – mit steigender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt [9, 15], ist es möglich, solche Versuchsbedingungen zu finden, bei denen praktisch nur die Abscheidung von Jodionen erfolgt.

Diese pH-Abhängigkeit und die Tatsache, das bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad der Oberfläche die gesamte ursprünglich in der Lösung vorhandene Jodmenge adsorbiert wird, ermöglichen die Trennung der radioaktiven Jodisotope von dem im Kernreaktor bestrahlten Targetmaterial.

Es sind Verfahren bekannt, die die Adsorption zur Trennung von ¹³¹J von der als Targetmaterial dienenden Tellurverbindung verwenden [1, 3, 4]. Ähnlich kann die Herstellung von trägerfreiem ¹³¹JO₃⁻ durch Adsorption und darauffolgende, durch anodische Polarisation des Adsorbens hervorgerufene Desorption durchgeführt werden [2, 13].

Bei der Herstellung von trägerfreiem ¹³¹JO₃⁻ und ¹³¹J nach der Adsorptionsmethode besteht aber eine praktische Schwierigkeit darin, daß die Flüchtigkeit des Jods im sauren pH-Bereich, wo Adsorption zur Trennung am günstigsten anwendbar ist, zu bedeutenden Verlusten führen kann. Es wurde daher angestrebt, ein Adsorbens zu finden, das auch in neutralem oder alkalischem Medium zur Trennung angewandt werden kann. Da sich zu diesem Zwecke Palladium als am geeignetsten erwies, wurde die Jodadsorption an Palladiumoberflächen untersucht.

2. Versuchsanordnung

Zur Untersuchung der Adsorption wurde die radioaktive Indikator- methode angewandt. Die Jodidionen wurden mit trägerfreiem ¹³¹J markiert, dessen spezifische Aktivität etwa 24000 Ci/g betrug. Unter Berücksichtigung der spezifischen Aktivität, der bei den einzelnen Versuchen verwendeten Aktivität (0,1 µCi) und des Lösungsvolumens (10 ml) kann die untere Grenze der Jodidionenkonzentration auf 10⁻¹¹ mol/l geschätzt werden.

Als Adsorbens dienten Palladiumscheiben (Durchmesser 20 mm, Dicke 0,1 mm), die mit Hilfe eines Palladiumdrahtes in die Lösung der gewünschten Zusammensetzung getaucht wurden. Die Versuchslösung wurde mit Hilfe eines Elektromotors (4000 U/min) gerührt. In bestimmten Zeitabständen wurden die Palladiumbleche aus der Lösung genommen und mit destilliertem Wasser gespült, um die anhaftende Aktivität zu entfernen. Unmittelbar danach erfolgte die Bestimmung der adsorbierten Jodmenge durch Messung der γ -Aktivität des ¹³¹J in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall. Zur Erzielung einer einheitlichen Geometrie wurden die Aktivität der Adsorbentien sowie, am Ende jeder Versuchsserie, die Aktivität der Versuchslösung mit demselben Kristall bestimmt. So konnten wir die Sättigungswerte der Adsorption sowohl von der Seite des Adsorbens als auch von der der Lösung bestimmen.

Die Adsorbentien wurden vor der Adsorption katodisch bzw. anodisch in 0,1 n Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² vorpolarisiert. Die katodische Vorpolarisation wurde bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung, die anodische so lange fortgesetzt, bis das Elektrodenpotential des Adsorbens in der Lösung des Ce(III)–Ce(IV)-Redoxsystems den gleichen Wert wie das Potential einer Platinelektrode angenommen hatte. Die Übereinstimmung des Potentials des Palladiumadsorbens und einer Platinelektrode ist als ein Beweis dafür anzusehen, daß der Wasserstoffgehalt des Palladiums durch die anodische Vorpolarisation entfernt wurde.

Bei den Versuchen, mit denen wir die Bestimmung der pH- und Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption vornahmen, enthielt die Versuchslösung nur Jodid-, Wasserstoff- und Hydroxylionen, aber keine potentialbestimmenden Ionen. Demgegenüber wurde die Potentialabhängigkeit der Adsorption so bestimmt, daß der Lösung eine Menge der oxydierten und reduzierten Komponente der Redoxsysteme Ce(III)–Ce(IV) bzw. Fe(II)–Fe(III) zugefügt wurde, die einer Gesamtkonzentration von 0,02 mol/l entspricht. Durch die Veränderung des Verhältnisses der Bestandteile dieser Redoxsysteme konnten wir das Potentialintervall von +0,6 bis +1,5 V überstreichen.

Es ist zu bemerken, daß das Elektrodenpotential des anodisch vorpolarisierten Adsorbens in der Lösung der erwähnten Redoxsysteme innerhalb von 5 mV den gleichen Wert wie eine Platin- elektrode annahm.

¹⁾ Anschrift: Postfach 77, Budapest 114/VR Ungarn.

Das Elektrodenpotential wurde gegen eine gesättigte Kalomel­elektrode mit einem Röhrevoltmeter bestimmt. Die im folgen­den angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die normale Wasserstoffelektrode.

3. Konzentrations- und pH-Abhängigkeit der Adsorption

Der zeitliche Verlauf der Adsorption wurde nach der oben be­schriebenen Methode bei verschiedenen pH-Werten und An­fangsjodidionenkonzentrationen bestimmt. Die Ergebnisse (Abb. 1–3) zeigen, daß die adsorbierte Menge in sauren Lösungen

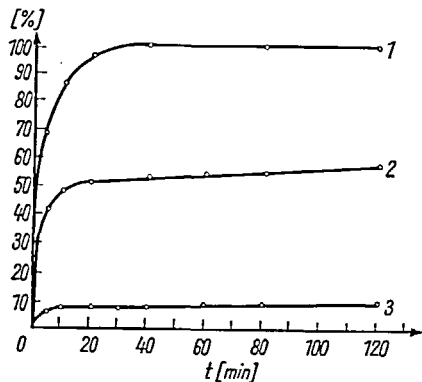


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Adsorption in 0,1 n Schwefelsäure
1 trägerfreies ¹³¹I; 2 Jodidionenkonzentration 10⁻⁴ mol/l; 3 Jodidionen­konzentration 10⁻³ mol/l

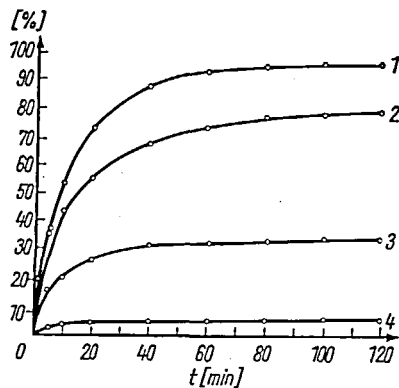


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Adsorption bei pH 7
1 trägerfreies ¹³¹I; 2 Jodidionenkonzentration 10⁻⁴ mol/l; 3 Jodidionen­konzentration 10⁻³ mol/l; 4 Jodidionenkonzentration 10⁻² mol/l

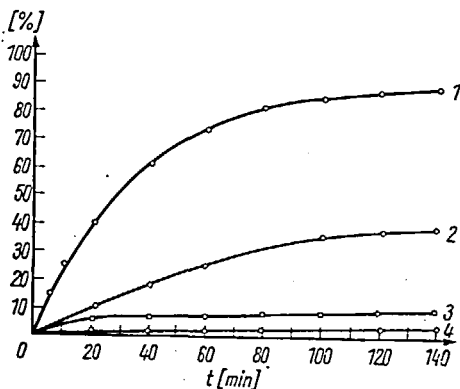


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Adsorption in 0,01 n NaOH
1 trägerfreies ¹³¹I; 2 Jodidionenkonzentration 10⁻⁴ mol/l; 3 Jodidionen­konzentration 10⁻³ mol/l; 4 Jodidionenkonzentration 10⁻² mol/l

in 20–30, in alkalischen Lösungen in 100–120 min praktisch Sättigung erreicht. Die Sättigungswerte und zum Vergleich die pH-Abhängigkeit für Platin sind in Abb. 4 dargestellt. Wie aus den Kurven 1 und 5 der Abbildung 4 ersichtlich ist, vermindert

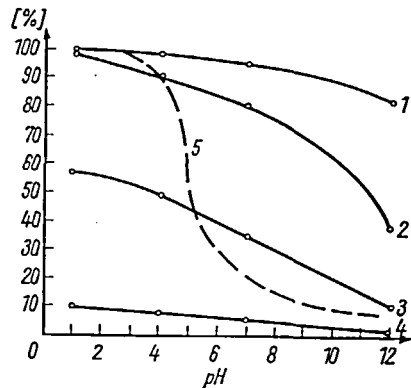


Abb. 4. pH-Abhängigkeit der Adsorption
1 trägerfreies ¹³¹I; 2 Jodidionenkonzentration 10⁻⁴ mol/l; 3 Jodidionen­konzentration 10⁻³ mol/l; 4 Jodidionenkonzentration 10⁻² mol/l; 5 träger­freies ¹³¹I an Platinoberfläche

sich die Adsorption mit steigendem pH-Wert viel schneller an Platin- als an Palladiumoberflächen. Abb. 5 zeigt die je Flächeneinheit adsorbierte Jodmenge in Abhängigkeit von der Anfangs­konzentration.

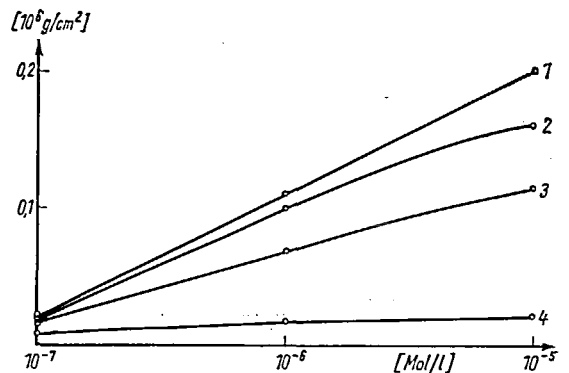


Abb. 5. Pro Flächeneinheit adsorbierte Jodmenge in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration
1 0,1 n H₂SO₄; 2 pH 4; 3 pH 7; 4 0,01 n NaOH

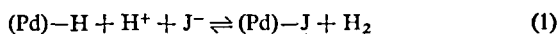
Die in Abb. 1–5 dargestellten Ergebnisse beziehen sich au Adsorbentien, die in 0,1 n Schwefelsäure katodisch vorpolarisier wurden. Im Falle von anodisch vorpolarisierten Adsorbentien wurde je Flächeneinheit eine viel geringere Menge adsorbiert.

Die Umrechnung der je Flächeneinheit adsorbierten Menge auf Monoschichten ermöglicht es, zwischen Ionen- oder Atom­adsorption zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurde der Maxi­malwert der Bedeckung unter der Annahme berechnet, daß die monomolekulare Bedeckung einer vollständigen geometrischen Besetzung der Oberfläche entspricht. Mit einem Ionendurch­messer von 4,3 Å gerechnet, entspricht die bei einer Anfangs­konzentration von 10⁻⁴ mol/l adsorbierte Jodmenge etwa einer Monoschicht.

Die Annahme der homogenen Besetzung der Oberfläche ist eine grobe Vereinfachung; in der Tat kann man mittels Auto­radiographie nachweisen, daß in den meisten Fällen die Abschei­dung an bestimmten Oberflächengebieten (z. B. Korngrenzen)

erfolgt [14]. Ohne die Frage des homogenen oder heterogenen Charakters der Abscheidung zu berühren, scheint es gerechtfertigt, die Möglichkeit der Ionenadsorption auszuschließen. Auch die Irreversibilität der Adsorption spricht für die Abscheidung in Form von Jodatomen.

Die pH-Abhängigkeit der Adsorption sowie die Beobachtung, daß die Adsorption eine Zunahme des pH-Wertes hervorruft, lassen den Schluß zu, daß die Oxydation von Jodionen zu elementarem Jod – ähnlich wie im Falle von Platinadsorbens [9] – nach der Bruttoreaktionsgleichung



erfolgt. Der gleiche Oxydationsmechanismus wurde in homogenen Systemen auch von *Czapski* und Mitarb. beobachtet [19, 20].

4. Potentialabhängigkeit der Adsorption

Im Falle der Jodadsorption an Platinoberflächen wurde gezeigt, daß das Maß der Adsorption in Anwesenheit potentialbestimmender Ionen nicht nur vom Elektrodenpotential, sondern auch von der Vorgeschichte des Adsorbens abhängt [7, 9, 10]. Dies ist auf den Ab- und Aufbau der oberflächlichen Oxidschicht oder, genauer, darauf zurückzuführen, daß die Ab- oder Anwesenheit dieser Oxidschicht in einem ziemlich breiten Potentialintervall nicht nur vom Elektrodenpotential, sondern auch von der Vorgeschichte der Oberfläche abhängt [16].

Im Falle von Platin als Adsorbens und in Anwesenheit von reversiblen Redoxsystemen hat die Vorgeschichte auf das Maß der Adsorption keinen Einfluß [9]. Unter Berücksichtigung dessen, daß sich die Wirkung der reduzierenden oder oxydierenden Vorbehandlung im Falle von Platin nur auf die äußersten Oberflächenschichten erstreckt, scheint es selbstverständlich, daß das Maß der Adsorption in Anwesenheit von potentialbestimmenden Ionen eine eindeutige Funktion des Elektrodenpotentials ist. In diesem Fall ist das Platin als eine Reoxelektrode anzusehen.

Dies ist bei Palladium als Adsorbens nicht der Fall. Es ist bekannt, daß Palladium Wasserstoff nicht nur adsorbiert, sondern auch absorbieren kann in Mengen, die einem Atomverhältnis von 0,6–0,7 entsprechen [17, 18, 21]. Die Oxydation des adsorbierten Wasserstoffs beansprucht auch in der Lösung stark oxydierender Redoxsysteme, wie z. B. Ce(III)–Ce(IV), eine beträchtliche Zeit; folglich nimmt das mit Wasserstoff gesättigte Palladium nur ziemlich langsam das Elektrodenpotential an, das für die Zusammensetzung der Lösung charakteristisch ist [17]. Demzufolge ist zu erwarten, daß die Adsorption von Jodidionen an

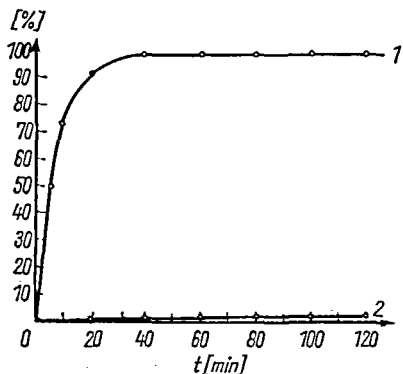


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der Adsorption in Anwesenheit des Redoxsystems Ce(III)–Ce(IV) beim Elektrodenpotential $E_h = 1,2$ V am katodisch (Kurve 1) bzw. anodisch (Kurve 2) vorpolarisierten Adsorbens

katodisch vorpolarisierten Palladiumadsorbens auch aus der Lösung stark oxydierender Redoxsysteme ($E > +1,0$ V) vor sich gehen kann, obwohl im Falle von Platin als Adsorbens die adsorbierte ^{131}J -Menge nicht mehr als 1 bis 2% beträgt.

Entsprechend dieser Annahme erwies es sich, wie Abb. 6 zeigt, daß das Maß der Adsorption von der Vorgeschichte des Adsorbens abhängig ist. Im Falle des anodisch vorpolarisierten Adsorbens wurde dagegen eine Potentialabhängigkeit beobachtet (Abb. 7), die der des Platinadsorbens entspricht.

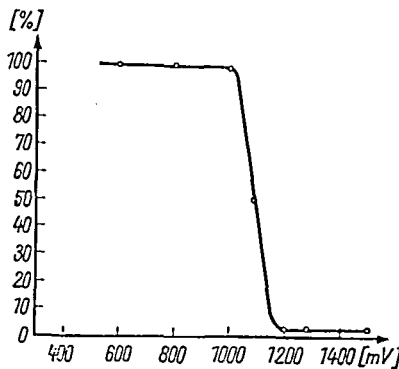


Abb. 7. Potentialabhängigkeit der Adsorption von ^{131}J in Anwesenheit von Redoxsystemen am anodisch vorpolarisierten Adsorbens

5. Zusammenfassung

1. Es wurde festgestellt, daß die Adsorption von Jodidionen an Palladiumoberflächen, mit der Adsorption an Platinoberflächen verglichen, mit sinkender Wasserstoffionenkonzentration viel langsamer abnimmt. Unter Berücksichtigung der je Flächeneinheit adsorbierten Jodmenge scheint es möglich, die Adsorption an Palladium zur Trennung der radioaktiven Jodisotope vom Targetmaterial zu benutzen.

2. Die je Flächeneinheit des Adsorbens adsorbierte Jodmenge erreicht bei pH 7 etwa 0,1 µg. Unter Berücksichtigung dessen, daß infolge der Verunreinigung des Targetmaterials mit inaktivem Jod und der Bildung von langlebigen radioaktiven Jodisotopen in der als Targetmaterial dienenden Tellurverbindung die maximal erreichbare spezifische Aktivität des ^{131}J etwa 24000 Ci/g beträgt, folgt, daß ein Adsorbens mit einer Oberfläche von 100 cm² zur Abtrennung von 250 mCi ^{131}J ausreichend ist.

3. Ähnlich wie bei Platin als Adsorbens erwies sich das Maß der Adsorption in Abwesenheit von potentialbestimmenden Ionen als von der Vorgeschichte des Adsorbens abhängig; die je Flächeneinheit adsorbierte Menge war am anodisch vorpolarisierten Adsorbens um Größenordnungen kleiner als am katodisch vorpolarisierten Adsorbens.

Im Gegensatz zu Platin als Adsorbens wurde der Einfluß der Vorgeschichte auch in Anwesenheit von reversiblen Redoxsystemen beobachtet. An durch katodische Vorpolarisation mit Wasserstoff gesättigtem Adsorbens beobachteten wir eine quantitative Abscheidung von trägerfreiem ^{131}J aus der Lösung eines stark oxydierenden Redoxsystems, wie z. B. Ce(III)–Ce(IV). Demgegenüber erwies sich die Potentialabhängigkeit der Adsorption von ^{131}J am anodisch vorpolarisierten Adsorbens ähnlich der des Platinadsorbens; es wurde eine bedeutende Verminderung der Adsorption beobachtet, wenn das Redoxpotential den Wert +1,05 V überschritt.

Eingegangen am 2. 5. 1967

Literatur

- [1] Chien Chang Lin, Chau-ting Chang, Si' Yung Yeh, J. atom. Energy Soc. Japan 5 (1963), S. 187.
 [2] N. A. Balašova, V. E. Kazarinov, Radiochimija 7 (1965), S. 739 (russ.).
 [3] V. E. Kazarinov, Radiochimija 7 (1965), S. 738 (russ.).
 [4] G. Tóth, J. inorg. nucl. Chem. 19 (1961), S. 186.
 [5] K. Schwabe, K. Wagner, Ch. Weißmantel, Z. phys. Chem. 206 (1956), S. 309.
 [6] N. A. Balašova, J. fiz. Chim. 32 (1958), S. 2266 (russ.).
 [7] G. Tóth, Radiochimija 5 (1963), S. 411 (russ.).
 [8] J. Richter, W. Lorenz, Z. phys. Chem. 217 (1961), S. 136.
 [9] G. Tóth, Magyar Kémiai Folyóirat 70 (1964), S. 361.
 [10] R. A. Osteryoung, F. C. Anson, Anal. Chem. 36 (1964), S. 975.
 [11] N. A. Balašova, V. E. Kazarinov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 134 (1960), S. 864 (russ.).
 [12] V. E. Kazarinov, Z. phys. Chem. 226 (1964), S. 168.
 [13] G. Tóth, A. G. Nagy, Internat. J. appl. Rad. Isotopes 17 (1966), S. 359.
 [14] K. Schwabe, Electrochim. Acta 6 (1962), S. 223.
 [15] E. Herczynska, I. G. Campbell, Z. phys. Chem. 213 (1960), S. 241.
 [16] W. Böld, M. Breiter, Electrochim. Acta 5 (1961), S. 145.
 [17] J. P. Hoare, S. Schuldiger, J. phys. Chem. 61 (1957), S. 399.
 [18] J. C. Barton, F. A. Lewis, Talanta 10 (1963), S. 237.
 [19] G. Czapsky, J. J. Jortner, G. Stein, J. phys. Chem. 65 (1961), S. 164.
 [20] G. Czapski, J. J. Jortner, G. Stein, J. phys. Chem. 63 (1959), S. 1769.
 [21] M. V. Stackelberg, H. Bischoff, Z. Elektrochem. 59 (1955), S. 467.

Substoichiometric Determination of Silver Traces in Palladium with Adsorptive Sampling

by

J. Miller

(Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences)¹⁾

A substoichiometric analytical method of high sensitivity combined with adsorptive sampling has been worked out for the determination of traces of silver in palladium making use of the selective deposition of microquantities of silver from aqueous solutions of palladium salts on cathodically polarized platinum surfaces. The stability and reproducibility of the saturation values of deposited silver are practically independent of the content and concentration of silver and palladium in the solution. The sensitivity proved to be 0.01 ppm, the accuracy ± 30 per cent.

Keywords:

activation analysis
 adsorption
 analysis
 nuclear reactions

palladium
 palladium isotopes
 $\text{Pd}^{110,111}$
 platinum

production
 silver
 silver isomers
 Ag^{110m}

silver isotopes
 $\text{Ag}^{109,111}$
 targets
 trace amounts

1. Introduction

The critical impurity of palladium intended for production of carrier-free Ag^{111} as a target material is silver because of its effect to decrease the specific activity of the product and contaminating the latter due to the nuclear reaction $\text{Ag}^{109}(n, \gamma)\text{Ag}^{110m}$. Therefore, it is rather important to determine the silver content of palladium targets before irradiation. As rather low silver contents are to be taken into account (up to 1 ppm) only activation analysis based on the measurement of Ag^{110m} activity induced and the spectrographic method seem to be suitable for assay. Spectrography, however, is apt only for rough estimation while the activation method has the disadvantage of long irradiation times and requires relatively large quantities of palladium because of the long half-life of Ag^{110m} , the low silver content and the small effective cross-section of the reaction mentioned above. Furthermore, the irradiated palladium becomes to be contaminated by silver in separating Ag^{110m} with carrier in the latter case. In the method described here the silver to be determined is labelled with Ag^{111} induced by neutron irradiation in the palladium target itself according to the nuclear reaction $\text{Pd}^{110}(n, \gamma)\text{Pd}^{111} \xrightarrow{\beta^-} \text{Ag}^{111}$.

2. Theoretical

The reliability of the substoichiometric method proposed by Růžička and Starý [1] depends on the possibility of separating equal quantities of the labelled microcomponent from the test

sample and the standard one. The method described here proved to be suitable to fulfil this requirement. As it was shown in [2], a preliminary cathodized platinum surface could be saturated from aqueous solutions with a reproducible amount of silver. On the contrary, the saturation value failed to be reproducible and fluctuated between 0.5 and 4 per cent of the former one after anodic polarization of the surface. The adsorption capacity of the preliminary cathodized surface is found to be practically independent from the silver concentration and its content in the solution if the latter exceeds the saturation value. (Similar phenomenon is known for iodine adsorption on platinum surface [3, 4].)

According to experimental results, in the examined range of concentrations the presence of palladium did not affect the adsorption capacity.

Therefore, the validity of the equations as follow are obvious

$$\frac{A}{m_0} = \frac{a_1}{m_x}; \quad \frac{A}{m_0 + m} = \frac{a_2}{m_x}, \quad (1)$$

where

A total activity of the samples,

m_0 silver content of the sample,

a_1 activity deposited on the platinum surface from the test sample,

a_2 activity deposited on the platinum surface from the standard sample,

m_x adsorption capacity of the platinum surface,

m known inactive quantity of silver added to the standard sample.

¹⁾ Address: P.O.B. 77, Budapest 114/Hungary.