





ISSN: 0021-1915 (Print) (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/gieh19

Untersuchung der spontanen Abscheidung von Silber an pulverförmigem Platin aus salpetersauren Lösungen

G. Tóth & E. Füssy

To cite this article: G. Tóth & E. Füssy (1970) Untersuchung der spontanen Abscheidung von Silber an pulverförmigem Platin aus salpetersauren Lösungen, Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies, 6:9, 307-309, DOI: <u>10.1080/10256017008621763</u>

To link to this article: https://doi.org/10.1080/10256017008621763



Untersuchung der spontanen Abscheidung von Silber an pulverförmigem Platin aus salpetersauren Lösungen

G. Tóth, E. Füssy

(Institut für Isotope der Ungarischen Akademie der Wissenschaften)¹)

Es wurde festgestellt, daß Silberionen an mit wasserstoffgesättigten Platimpulver sich abscheiden und die maximal abgeschiedene Menge im Salpetersäure-Konzentrationsbereich 5n-0,001n die der Monoschicht entsprechende Menge nicht erreicht. Die Meßergebnisse bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Abscheidung scheinen formell die Langmuirsche Gleichung zu erfüllen, doch zeigen die aus dieser Gleichung berechneten Γ_{∞} -Werte eine pH-Abhängigkeit und stimmen mit der BET-Oberfläche nicht überein. Die spontane Abscheidung von Silber an Platinpulver kann für die Abtrennung von radioaktiven Silber-Isotopen angewandt werden.

Keywords:

adsorption

platinum

separation

silver isotopes $^{110m}\mathrm{Ag}$

solutions

1. Einleitung

Es wurde in unseren vorigen Mitteilungen festgestellt, daß sich Silber- und Kupferionen an mit Wasserstoff gesättigten Platinblechadsorbentien abscheiden und die maximale abgeschiedene Menge näherungsweise der Monoschicht entspricht [1, 2]. Diese Tatsache sowie die Irreversibilität der Abscheidung scheinen gegen die Möglichkeit der Ionenadsorption und gleichzeitig dafür zu sprechen, daß sich zwischen den Platin- und Silberatomen an der Oberfläche eine metallische Bindung ausbildet.

Die Entstehung einer Metallmonoschicht wurde auch bei Erbacher im Falle der Abscheidung des edleren Wismuts an unedlerem Nickel beobachtet [3]; wurden aber Wismutionen an mit Wasserstoff bespültem Platinblech abgeschieden, entspricht die maximal abgeschiedene Wismutmenge dem mit Wasserstoff bedeckten Anteil der Oberfläche [4, 5].

Die Ausbildung einer die Metallmonoschicht nicht übersteigende Belegung kann auch im Falle der elektrolatischen Abscheidung von Silber, Cadmium, Thallium und Wismut an Platinoberflächen beobachtet werden, falls das Elektrodenpotential einen positiveren Wert gegenüber dem aus der Nerntschen Gleichung folgenden hat [6]—[9].

Die chemischen Eigenschaften der an der Platinoberfläche gebildeten Metallmonoschichten weichen im allgemeinen von den des betreffenden Metalls ab, indem sie in der Richtung der edleren Metalle verschoben sind. Dieser Unterschied, der auf die größere Energie der Pt-Me Bindung als die der Me-Me Bindung zurückzuführen ist, bietet eine Möglichkeit der Trennung von Metallspuren oder radioaktiven Isotopen mit Hilfe der spontanen Abscheidung.

Es wurde zum Ziele gesetzt, die spontane Abscheidung von Metallionen an pulverförmigen Platinadsorbent von dem Standpunkt der Isotopentrennung systematisch zu untersuchen und die Konzentrations- und pH-Abhängigkeit der Abscheidung, sowie den Effekt der Vorbehandlung des Platinpulvers zu bestimmen. Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse bezüglich der Silberabscheidung aus salpetersauren Lösungen.

2. Versuchsanordnung

Die abgeschiedene bzw. in der Lösung gebliebene Silbermenge wurde mit der radioaktiven Indikatormethode bestimmt, indem die γ -Aktivität des ^{110m}Ag sowohl am Platinpulver als auch in der Lösung mit einem NaI(Ti) Szintillations-Bohrlochkristall gemessen wurde.

Bei den einzelnen Versuchen wurden Platinmengen von 10 mg zusammen mit der Versuchslösung in einem Glasrohr, dessen Durchmesser (20 mm) mit dem des Bohrlochs übereinstimmte, eingeführt. Die Lösung wurde mit einem Glasrührer mit Elektromotor gerührt und in bestimmten Zeitabständen die beiden Phasen zwecks Aktivitätsbestimmung getrennt.

Nach Erreichen des Sättigungswertes der abgeschiedenen Silbermenge wurde die an Platinpulverteilehen haftende Flüssigkeitsschicht durch Einbringen des Platinpulvers in eine Lösung entfernt, die von gleicher Zusammensetzung war, jedoch keine Silberionen enthielt.

Um die Radiokolloidbildung zu vermeiden, wurde ^{110m}Ag in einer ziemlich konzentrierten Salpetersäurelösung (0,1 bis 1 m) aufbewahrt und diese Lösung unmittelbar vor den Versuchen verdünnt.

Das Platinpulver wurde durch die Reduktion von Wasserstoffehloroplatinat mit Formaldehyd in alkalischer Lösung hergestellt, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Um die an der Platinoberfläche in der Luftatmosphäre sich spontan ausbildende chemisorbierte Oxidschicht [11] zu entfernen, wurde das Platinpulver unmittelbar vor der Anwendung mit elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gesättigt.

Die spezifische Oberfläche des Platinpulvers wurde bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit der BET-Methode bestimmt, wobei wir jedoch im Gegensatz zur allgemeinen Praxis Krypton verwendet haben [10]. Vor der Oberflächenbestimmung wurde das Platinpulver bei 180 °C entgast; um die Wirkung der eventuellen Alterung, die während der Entgasung erfolgen kann, zu vermeiden, wurden die zu den Versuchen angewandten Platinpulvermengen auch bei 180 °C entgast.

¹⁾ Anschrift: P. O. Box 77, Budapest 114/Hungary

3. Versuchsergebnisse

Die Sättigungswerte der Abscheidung, die sich nach 120 bis 180 min einstellten, sind als Funktion der Konzentration in Abb. 1 dargestellt. Die Kurven von Abb. 1 zeigen, daß die abgeschiedene Silbermenge über eine gegebene Ausgangs-Silberionkonzentration nicht weiter ansteigt und von der Konzentration unabhängig ist. Die maximal abgeschiedene Menge, wie das aus Abb. 1 ersichtlich ist, nimmt mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration ab.

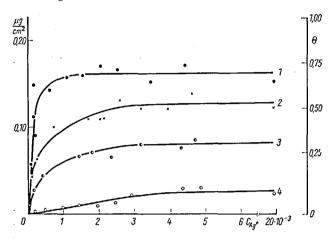


Abb. 1. Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Silbermenge von der · Silberionenkonzentration

Kurve 1 Salpetersäurekonzentration 0,001 n; Kurve 2 Salpetersäurekonzentration 0,1 n; Kurve 3 Salpetersäurekonzentration 1,0 n; Kurve 4 Salpetersäurekonzentration 5,0 n

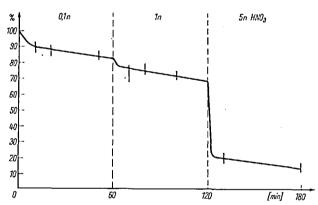


Abb. 2. Die Zeitabhängigkeit der Rücklösung des abgeschiedenen Silbers

Zum Vergleich der maximal abgeschiedenen und der der Monoschicht entsprechenden Silbermenge wurde der Platzbedarf des Silbers unter der Annahme berechnet, daß im Falle der monoatomaren Belegung an jedes Platinatom an der Oberfläche ein Silberatom gebunden wird. Unter Berücksichtigung des Kristallsystems und der Gitterkonstante (3,92 Å) des Platins ergibt sich für den Oberflächenbedarf eines Silberatoms 7,6 Å² bzw. es entfallen 0,24 · 10⁻⁶ g Silber auf 1 cm² der Silber-Monoschicht.

Die Verhältnisse der so berechneten, der Monoschicht entsprechenden und der gemessenen Silbermengen, d. h. der Bedeckungsgrad, ist auch in Abb. 1 als Funktion der Konzentration dargestellt. Die Kurven von Abb. 1 zeigen auch, daß, obwohl der Bedeckungsgrad mit der Zunahme des pH- Wertes zunimmt, die maximal abgeschiedene Menge auch bei pH 3 nur 68% der Monoschicht erreicht.

Die Reversibilität der Abscheidung wurde so geprüft, daß die Versuchslösung nach dem Erreichen des Sättigungswertes mit einer Lösung, die keine Silberionen, aber den gleichen pH-Wert hatte, vertauscht wurde. In diesem Falle konnte in den ersten Minuten eine geringfügige Abnahme der p-Aktivität des Platinpulvers beobachtet werden, die der Entfernung des an den Platinteilchen haftenden Lösungsanteil zugeschrieben werden kann. Bei Erhöhung der Salpetersäurekonzentration im Vergleich zur Versuchslösung wurde eine in Abb. 2 dargestellte Zurücklösung beobachtet.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse

Mit den oben beschriebenen Versuchen beabsichtigen wir vor allem die Frage zu beantworten, ob die maximal abgeschiedene Silbermenge die der Monoschicht entsprechende übersteigt oder nicht. Obwohl im Falle von Blechadsorbentien zahlreiche Folgerungen dafür sprechen, daß die maximal abgeschiedene Menge die der Monoschicht entsprechenden nicht übersteigt, kann man wegen der Unsicherheit in der Kenntnis der wahren Oberfläche in dieser Beziehung keine direkten Beweise in der Literatur finden. Im Falle des pulverförmigen Platinadsorbents, dessen spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt werden kann, ist es möglich festzustellen, daß die maximal abgeschiedene Silbermenge auch bei sehr großem Überschuß von Silberionen nur 68% der Monoschicht ausmacht.

Es wurde weiterhin versucht, die Konzentrations- bzw. pH-Abhängigkeit der Abscheidung mit einer Gleichung zu charakterisieren, in der die Kenntnis einer enthaltenen Konstante zusammen mit den später für andere Metalle zu bestimmenden Konstanten die Trennnng verschiedener radioaktiven Isotope ermöglicht. Demgemäß wurden die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse nach der linearen Form der

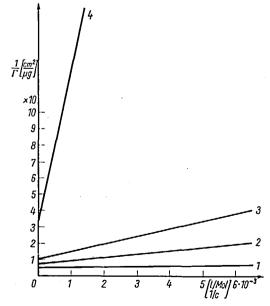


Abb. 3. Die aus den Kurven der Abb. 1 berechneten *Langmuir*schen Isothermen

Kurve 1 Salpetersäurekonzentration 0,001 n; Kurve 2 Salpetersäurekonzentration 0,1 n; Kurve 3 Salpetersäurekonzentration 1,0 n; Kurve 4 Salpetersäurekonzentration 5,0 n

Langmuirschen Gleichung

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot c \cdot k} \tag{1}$$

in Abb. 3 dargestellt und die Γ_{∞} -Werte berechnet. Die so berechneten Γ_{∞} -Werte sowie das Verhältnis der nach der Langmuirschen Gleichung bzw. nach der BET-Methode berechneten Oberflächenwerte sind in Tab. 1 angeführt.

Tab. 1

Wasserstoffion- konzentration	$r_{\infty} m_{\mu g/cm^2}$	$m{arGamma}_{\infty}^{}$ BET Oberfläche
0,001 n	0,167	0,68
0,1 n	0,132	0,55
1,0 n	0,9	0,37
5,0 n	0,03	0,12

Ohne die Frage der Gültigkeit der Langmuirschen Isothermengleichung eingehend zu berühren, scheint es erwähnenswert, zu bemerken, daß in unserem Falle unter den Gültigkeitsbedingungen weder die Reversibilität der Abscheidung noch der homagene Charakter der Oberfläche existiert, folglich kann den Konstanten der Isothermengleichung keine physikalische Bedeutung zugeschrieben werden; jedoch können die aus Gl. 1 berechneten Γ_{∞} -Werte für die pH-Abhängigkeit der Abscheidung als maßgebend betrachtet werden. Die pH-Abhängigkeit der aus Gl. 1 berechneten Γ_{∞} -Werte ist in Abb. 4 dargestellt.

Eingegangen am 15. 4. 1970

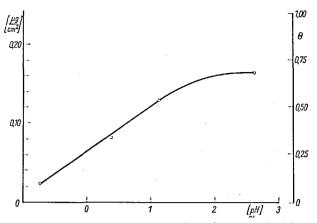


Abb. 4. Die pH-Abhängigkeit der aus Gleichung 1 berechneten Werte (bei Berechnung der pH-Werte wurden die Aktivitätskoeffizienten aus [12] genommen)

Literatur

- [1] G. Toth, Magy. Kém. Folygoirat, 70 (1964), S. 361.
- [2] J. Miller, G. Tolh, Isotopenpraxis, 3 (1967), S. 19.
- [3] O. Erbacher, Z. physik. Chem., A163 (1933), S. 215.
- [4] O. Erbacher, Z. physik. Chem., A163 (1933), S. 231.
- [5] O. Erbacher, Angewandte Chemie, 54 (1941), S. 485.
- [6] L. B. Rogers, D. P. Krause, J. C. Griess, D. B. Ehrlinger, J. Electrochem. Soc. 95 (1949), S. 233.
- [7] B. J. Bowles, NATURE 212 (1966), S. 1456.
- [8] B. J. Bowles, Electrochimica Acta, 10 (1965), S. 717.
- [9] B. J. Bowles, Electrochimica Acta, 10 (1965), S. 731.
- [10] J. Király, Magy. Kém. Folyóirat, 68 (1962), S. 77.
- [11] W. Böld, M. Breiler, Electrochimica Acta, 5 (1961), S. 145.
- [12] H. S. Harned, B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold Publ. Co., New York 1958.