

Elektrodeposition von Radiotraceren

U. Rieth¹, B. Eichler², J.V. Kratz¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

²Paul Scherrer Institut, CH-5253 Villigen

Mit Hilfe von Radiotraceren soll untersucht werden, wie sich das Abscheidungsverhalten von Metallionen auf verschiedenen Elektrodenmaterialien bei sehr geringen Konzentrationen verhält.

Im Bereich der „makroskopischen“ Elektrochemie wird für solche Fragestellungen zunächst die Nernst-Gleichung zur Berechnung von Elektrodenpotentialen herangezogen. Aus diesen Rechnungen geht ein Abfallen der Potentiale mit abnehmender Metallionenkonzentration hervor.

Ob sich dieser Trend auch in kleinste Konzentrationsbereiche und bis hin zu einzelnen Ionen fortsetzt, ist in einer theoretischen Arbeit von B. Eichler und J.V. Kratz [1] bearbeitet worden.

Dort wird mit den Mitteln der Thermodynamik eine Umformung der Nernstgleichung für geringste Konzentrationen und Abscheidungen von weniger als einer Monolage vorgenommen. Die erhaltene Gleichung beschreibt das Potential bei 50%iger Abscheidung:

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\overline{\Delta H}_{\text{netto}} + T(\overline{\Delta S}_{\text{vibr}})}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{A_m}{1000}\right)$$

Hierbei ist ΔH_{netto} die Adsorptionsenthalpie der abgeschiedenen Metallatome A auf der Elektrodenoberfläche B bei einer Bedeckung von weniger als einer Monolage.

ΔS_{vibr} steht für die Vibrationsentropie, welche sich aus den Vibrationsfrequenzen ν der reinen Stoffe A und B berechnen lässt:

$$\Delta S_{\text{vibr}} = 3R \ln \frac{V_A}{V_B}$$

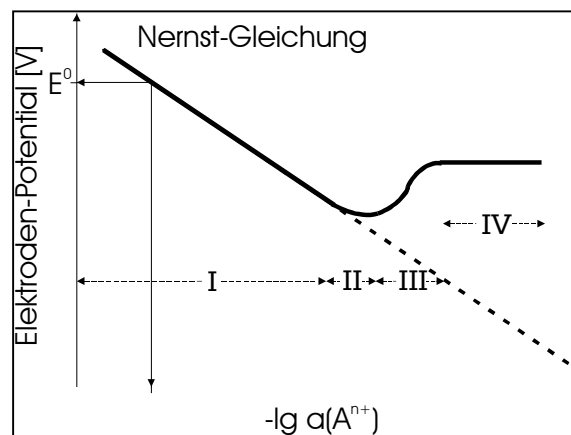
A_m beschreibt ein modifiziertes Volumen des Atoms A in Kontakt zu Atomen der Elektrode B. Diese Volumenänderung tritt durch eine Art Lösungsvorgang von A in der Oberfläche der Elektrode auf.

Mit Hilfe der Gleichung für 50%ige Abscheidung lassen sich $E_{50\%}$ -Potentiale im Konzentrationsbereich IV in Abbildung 1 angeben.

Im Bereich I gilt nach wie vor die „normale“ Nernst-Gleichung, da bei der Abscheidung mehr als eine Monolage gebildet wird.

Die Bereiche II und III stellen einen Übergang dar, der vor allem durch die Relation der Wechselwirkungen der Atome A untereinander zu der Wechselwirkung von A mit B bestimmt wird.

Abbildung 1: Qualitativer Verlauf der Elektrodenpotentiale mit abnehmender Elektrolytkonzentration [1].



Im Bereich IV findet man im Falle einer stark attraktiven Wechselwirkung ein positiveres Potential bzw. im Falle einer nur schwachen Wechselwirkung ein eher negativeres und damit reduzierenderes Potential.

In zukünftigen Experimenten sollen zunächst die theoretischen Vorhersagen überprüft werden, bevor an eine praktische Umsetzung zur Abscheidung von superschweren Elementen herangegangen wird.

Die zu variierenden Parameter sind zunächst das Elektrodenmaterial B und die Elektrolytionen A. Weitere Variablen sind die Abscheidungstemperatur, sowie die Kontaktzeit zwischen Elektrolyt und Elektrode, die im Hinblick auf die geplante Anwendung möglichst niedrig gehalten werden muss. Als besonders gutes Elektrodenmaterial ergibt sich aus der Theorie das Element Palladium.

Erste Versuche zur Abscheidung von Hg-203 auf Palladium und Gold zeigten bereits eine relativ gute Abscheidung bei einer Temperatur von 70°C.

[1] B. Eichler, J.V. Kratz, *Radiochim. Acta* **88**, 475 (2000)