

Összefoglalás

Az Agfa balu extrahart színeképlemezre kidolgozott *l*-transzformáció alkalmazhatósága bizonyítást nyert a megfelelő rapid típusú emulziókra is. Az $l = s - k \left(1 - \frac{s}{s_L}\right)$ kifejezésben az s_L és a k transzformációs faktorok a hullámhossztól függetlenek az emulzió teljes érzékenységi hullámhossztartományában (230–465 nm), értékük gyakorlatilag 0,40. A két tényező egybevonásával a transzformáció nagymértékű egyszerűsítése válik lehetővé. A k -nál nagyobb feketedéseket nem kell transzformálni. Az $l = s - (k-s)d$ alakú transzformációs egyenletben szereplő, hullámhossztól független k tényező kismértékű változása kizárólag a színeképvonalak fizikai sajátosságaira vezethető vissza.

Elektronikus számítógéppel kiszámoltuk és táblázatba foglaltuk az *l*-értékeket az *s* függvényében, valamennyi szóba jöhető *k*-értékhez, ami a módszer gyakorlati alkalmazhatóságát nagymértékben megkönnyíti. Az elemzések pontossága tekintetében megemlítjük, hogy egy gyakorlati elemzésnél a *P*-transzformált feketedések alapján kapott 11,8 standard deviáció az *l*-transzformáció alkalmazásakor 5,0-re csökkent.

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Verwendung der l-Transformation. T. Török und K. Zimmer

Die für Agfa Spektral-Platten blau extrahart entwickelte *l*-Transformation kann auch zu den

entsprechenden rapid Emulsionen mit gutem Erfolg verwendet werden. Die Transformationsfaktoren s_L und k in dem Zusammenhang $l = s - k \left(1 - \frac{s}{s_L}\right) d$ sind wellenlängenunabhängig in dem ganzen Empfindlichkeitsbereich dieser Platten, d.h. zwischen 230 und 465 nm, und ihre Werte betragen praktisch 0,40. Durch Zusammenziehen der beiden Faktoren in einer Konstante wird die Form und Verwendbarkeit der *l*-Transformation wesentlich einfacher. Die Schwärzungen, die höher sind als der *k*-Wert, müssen nicht transformiert werden. Die kleinen Schwankungen in dem Werte des wellenlängenunabhängigen *k*-Faktors der Transformationsgleichung $l = s - (k-s)d$ sind ausschließlich auf die physikalischen Eigenschaften der Spektrallinien zurückzuführen.

Die *l*-Werte wurden in Abhängigkeit von *s* bei allen in Frage kommenden *k*-Werten mittels einer elektronischen Rechenmaschine ausgerechnet und in Tabellen zusammengestellt, was die praktische Verwendbarkeit dieser Methode in großem Masse erleichtert. In bezug auf die Analysengenauigkeit soll erwähnt werden, daß bei einer praktischen Analyse die standard Abweichung — berechnet auf Grund der *P*-transformierten Schwärzungen — den Wert 11,8 betrug, bei Verwendung der *l*-Transformation hingegen nur 5,0.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1964. II. 14.

Jodid-, réz- és ezüstionok adszorpciója kis koncentrációjú oldatokból platinafelületen

TÓTH GÉZA

Reverzibilis elektródfolyamatok esetében a fém—oldat fázishatáron fellépő potenciálkülönbség a $Me^{z+} + ze = Me$ folyamat szabadenergia-változásának felel meg. Az elektródpotenciál koncentrációtól való függését aránylag nagy koncentrációintervallumban jól leírja a Nernst-féle összefüggés. Kis koncentrációknál, így pl. hordozómentes radioizotópok oldatainál is jelentős eltérések lépnek fel a számított és a mért leválási potenciálértékek között, az eltérés rendszerint akkor jelentkezik, ha a koncentráció kisebb, mint ami az egyatomos telített réteg létrehozásához elegendő lenne. Ekkor az ionok leválásának megfelelő potenciálérték általában nem jellemző a folyamat energiaváltozására, az ún. kritikus leválási potenciál sok esetben független a koncentrációtól^{1,2,5}.

Nemesebb fém ionjainak kevésbé nemes fémre való spontán leválására makrokoncentrációban ér-

vényes a Nernst-egyenlet. Idegen ionok hatására kis koncentrációjú oldatokból a leválás elmaradhat vagy nemesebb fémen is végbemehet^{3,4}. Saját ionokat nem tartalmazó oldattal érintkező platina lemez a felület előéletétől és a közeg p_H -jától függő potenciálértéket vesz fel (ún. anomális vagy spontán potenciál). Mind az elektrosztatikus erőkre visszavezethető adszorpció, mind pedig a spontán kiválás függvénye a spontán potenciálnak, a polarizált elektródokra történő kiváláshoz hasonlóan azonban ennek értéke sem jellemző a folyamat szabadenergia-változására. Schweitzer és Wilhelm szerint az anomális potenciál, Haissinsky szerint az elektrokémiai normálpotenciál jellemző a spontán kiválásra^{6,7}.

³ O. Erbacher: Z. physik. Chem., A 163. 196. 215. 1933.

⁴ A. Wahl and N. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry, 1951. 171. o.

⁶ G. K. Schweitzer and D. L. Wilhelm: J. Amer. Chem. Soc., 75. 5432. 1953.

⁷ M. Camarcat et G. Bouissieres, M. Haissinsky: J. Chim. Phys., 27. 119. 1930.

¹ L. B. Rogers, D. F. Krause, J. C. Griess and D. B. Ehrlinger: J. Electrochem. Soc., 95. 2. 33. 1949.

² F. Joliot: J. Chim. Phys., 27. 119. 1930.

⁵ Molnár J.: Magyar. Kém. Folyóirat, 68. 11. 498. 1962.

Kis koncentrációjú jódoldatokból platinafelületre történő spontán kiválás függését a felület minőségétől, előéletétől^{6,8,9} többen észlelték.

Ionok spontán kiválása indifferens fémekre, pl. platinára, felhasználható hordozómentes radioizotóp-készítmények előállítására. Részben e célból, részben pedig a kis koncentrációban jelentkező anomális kémiai viselkedés okának tisztázása céljából vizsgáltuk a jodid-, réz- és ezüstionok adszorpcióját sima platinafelületen. A platina adszorbens elektródpotenciálját reverzibilis redoxirendszerrel esetenként a megfelelő értékre állítottuk be, s ennek függvényében meghatároztuk a felületre kivált mennyiségeket.

Kísérleti rész

A kísérletekhez 6,28 cm² felületű és 0,5 mm vastag, 0,5 mm átmérőjű platina huzalra erősített platina korongokat alkalmaztunk. A korongokat 10 ml térfogatú, az adszorbeálódó iont tartalmazó oldatba merítettük. Az oldatot állandó fordulatszámú keverőmotorral kevertük. A platina korongokat meghatározott időpontokban az oldatból kiemeltük, s azok aktivitását üreges NaI(Tl) kristállyal meghatároztuk. Az aktivitásméréshez használt mérőfej ezen kristályból s egy FEU-19 típusú elektronsokszorozó-csőből állott, mely egy EMG 1872 típusú szkélerekhez csatlakozott. Az adszorbens és az oldat aktivitását egyazon kristállyal határoztuk meg azonos körülmények között, így térszög- és önabszorpciós korrekciót nem kellett alkalmaznunk.

A kísérleteket 25 ± 1 C°-on végeztük, általában levegő-atmoszférában. A levegő oxigéntartalma hatásának vizsgálata céljából egyes kísérleteket nitrogén átbuborékolatása mellett végeztünk. A mérések hibahatárán belül nem találtunk eltérést a két mérésorozat között.

A platina adszorbens elektródpotenciálját a következőkben felsorolt redoxirendszerekkel állítottuk elő a kívánt értékre.

A platina adszorbenst a redoxirendszerek 0,01 mól/l koncentrációjú oldataiba helyeztük, az oldatot kevertük, s potenciálérték állandóvá válása után az oldathoz adtuk a megfelelő, hordozómentes vagy inaktív vegyületével hígított radioizotóp kb. 0,1 ml térfogatú oldatát.

1. táblázat

| Redoxirendszer | Redoxi-normálpotenciál, V |
|--|---------------------------|
| Ce ⁴⁺ Ce ³⁺ | +1,444 |
| Fe ³⁺ Fe ²⁺ | +0,783 |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ | +0,360 |
| Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ | +0,150 |
| SO ₄ ²⁻ SO ₃ ²⁻ | +0,140 |
| PO ₄ ³⁻ PHO ₃ ²⁻ | -0,200 |

⁸ J. Siejka et M. Haissinsky: J. Chim. Phys., No. 99. 1960.

⁹ Tóth G.: Radiohimija, V. 4. 411. 1963.

A redoxirendszerek készítéséhez Merck p. a. vegyszereket használtunk.

Az elektródpotenciál mérésénél összehasonlító elektródként telített kalomelelektrodát alkalmaztunk. Ennek az oldattal való összeköttetését telített kálium-nitrátos, illetve kálium-kloridos agar-agarral töltött összekötőcsővel biztosítottuk. A cella elektromotoros erejét EMG típusú p_H-mérővel mértük.

Az adszorpciós kísérleteket hordozómentes radioizotópokkal végeztük (¹³¹I, ⁶⁴Cu és ¹¹¹Ag), illetve a vizsgált ionfajta koncentrációját a megfelelő inaktív izotópot tartalmazó vegyülettel 10⁻⁶ — 10⁻³ mól/literre növeltük.

Az egyes kísérletekhez kb. 1 μC aktivitású nyomjelzőt használtunk. A 10 ml oldattérfogatban a vizsgált adszorbeálódó ionok koncentrációja — csupán a hordozómentes radioizotóp koncentrációját figyelembe véve — a következő volt:

$$\begin{aligned} c_{I^-} &\sim 10^{-12} \text{ mól/l} \\ c_{Cu^{2+}} &\sim 10^{-13} \text{ " } \\ c_{Ag^+} &\sim 10^{-12} \text{ " } \end{aligned}$$

A valódi koncentrációértékek ezeknél valamivel magasabbak lehetnek a megfelelő inaktív izotópok elkerülhetetlenül jelenlevő nyomnyi mennyiségű szennyezései miatt. Mivel az adszorpciós hatásoknak csökkenését csak jóval nagyobb koncentrációértékeknel észleltük, a szennyezések nem zavarták a vizsgálatot.

Az oldatok p_H-ját kénsavval, salétromsavval és nátrium-hidroxiddal állítottuk be a kívánt értékre. A p_H-t univerzálindikátorral mértük ± 0,5 p_H pontossággal.

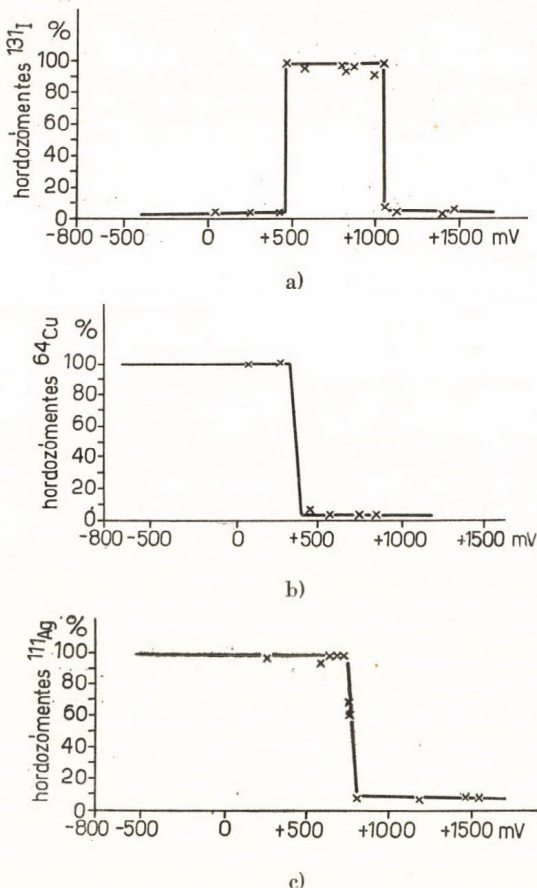
A kísérleti eredmények

Egy korábbi munkában⁹ ismertettük azokat az eredményeket, melyeket különféle képpen előkezelte platinafelületeken végbemenő jódadzorpcióval kapcsolatban kaptunk. Az adszorbens platina lemez anomális potenciálját oxidatív vagy redukzív kezeléssel alakítottuk ki, a rendszer a hidroxid-, illetve hidrogénionokon kívül nem tartalmazott makromennyiségben olyan ionokat, melyek potenciálmeghatározó szereppel bírhattak volna. A kb. +0,5 — +1,0 V potenciáltartományban nagymértékű és irreverzibilis adszorpciót, +0,5 V alatt és 1,0 V fölött azonban igen gyenge, s reverzibilis adszorpciót észleltünk. Előbbi esetben kb. 0,7 gamma jód vált ki a felületen négyzetcentiméterenként, utóbbi esetben ennek csak néhány százaléka.

Az adszorbeált mennyiség és az anomális potenciál közötti összefüggést ily módon csak közelítőleg tudtuk meghatározni, részben a potenciálértékeknek az adszorpció alatt bekövetkező kis mértékű változása miatt, részben pedig azért, mert nem tudtuk ezzel a módszerrel mindig a kívánt potenciálértéket létrehozni. A jelen munkában leírt kísérleteinknél az elektródpotenciált reverzibilis redoxirendszerrel állítottuk be; a potenciálértékek a kísérletek időtartama alatt gyakorlatilag nem változtak, emellett lényegesen nagyobb potenciál-intervallumot is sikerült vizs-

gálnunk (− 200 mV — + 1500 mV), mint az előző módszerrel.

Telen kísérleteinknél az adszorbeálódó ionoknak a felületre kivált mennyisége kb. 30 percig növekedik gyorsan, s 60 perc alatt gyakorlatilag állandó értéket ér el. Hasonló eredményeket kap-



1. ábra

Hordozómentes ¹³¹I, ⁶⁴Cu és ¹¹¹Ag adszorpciója sima platinafelületen az adszorbens elektródpotenciáljának függvényében. Adszorbensfelület 6,28 cm², térfogat 10 ml, 60 perc alatt adszorbeálódott mennyiségek

a) ¹³¹I, b) ⁶⁴Cu; c) ¹¹¹Ag

tunk mind a hordozómentes ¹³¹I, mind pedig a ⁶⁴Cu és ¹¹¹Ag adszorpciójára is. Az adszorpció fokát az adszorbens redoxipotenciáljának függvényében az 1. ábrán tüntettük fel. Az ordinátán a felületre 60 perc alatt kivált anyag aktivitását ábrázoltuk az eredeti mennyiség százalékában, az abszcisszán pedig a redoxipotenciált normál-hidrogénelektrodra vonatkoztatva.

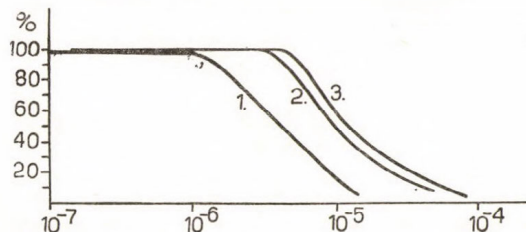
A fajlagos aktivitások ismeretében kiszámítottuk az adszorbeált mennyiség abszolút értékeit, az eredményeket a 2. ábrán tüntettük fel a kezdeti koncentráció függvényében.

A vizsgált elemek esetében a négyzetcentiméterenként maximálisan adszorbeált mennyiségek a következők:

| | | |
|-------|-------|--------|
| jód | réz | ezüst |
| 0,7 γ | 0,5 γ | 0,26 γ |

Ezen mennyiségek az adszorbens azonos mechanikai előkezelése esetén adódtak, a felületnek polírozása, illetve csiszolása után kisebb, illetve nagyobb értékeket kaptunk.

Vizsgáltuk a p_H hatását az adszorpcióra. Hordozómentes ¹³¹I esetében a p_H csökkenésével növekvő, ¹¹¹Ag és ⁶⁴Cu esetében csökkenő adszorpciót észleltünk; a csökkenés az előző esetben lényegesen nagyobb hidrogénion-koncentrációnál következett be, mint a ⁶⁴Cu esetében. Előzetesen adszorbeált hordozómentes ⁶⁴Cu és ¹¹¹Ag között teljes kicserélődést észleltünk, a ⁶⁴Cu deszorpciójával egy időben az ¹¹¹Ag adszorbeálódott. Az eredményeket a 3—5. ábrán tüntettük fel.



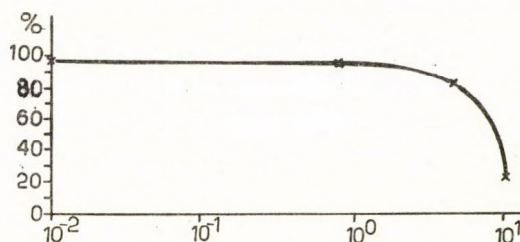
2. ábra

¹³¹I, ⁶⁴Cu és ¹¹¹Ag radioizotópokkal jelzett jodid-, réz- és ezüstionok adszorpciójának foka a kezdeti koncentráció függvényében

Az adszorbens elektródpotenciálja normál-hidrogénelektrodra vonatkoztatva: 1. ¹¹¹Ag + 600 mV

2. ⁶⁴Cu + 300 mV

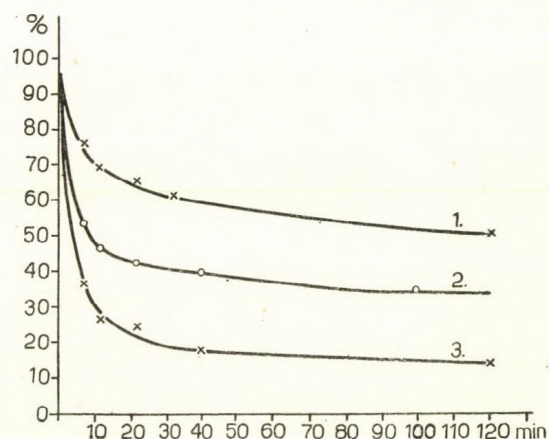
3. ¹³¹I + 750 mV



3. ábra

Hordozómentes ¹¹¹Ag adszorpciója platinafelületen a savkoncentráció függvényében

Platinafelület 6,28 cm², térfogat 10 ml, hőmérséklet 25 C°



4. ábra

Platinafelületen adszorbeált hordozómentes ⁶⁴Cu deszorpciója

1. n/10 salétromsav, az adszorbens elektródpotenciálja:

E_h = +500 mV

2. n/100 ezüst-nitrát, az adszorbens elektródpotenciálja:

E_h = +620 mV

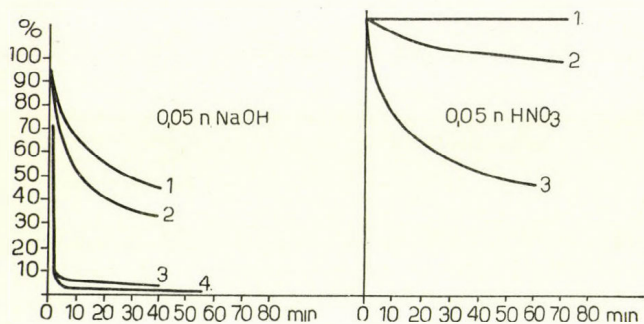
3. m/1000 ceri-szulfát, az adszorbens elektródpotenciálja:

E_h = +1420 mV

A kísérleti eredmények értékelése

a) Az adszorpció mechanizmusára vonatkozó következtetések

Az irodalomban található közleményekben¹⁰⁻¹⁵ eltérő vélemények találhatók a jód és más ion-



5. ábra

Platinafelületen adszorbeált hordozómentes ¹³¹I deszorpciója az adszorbens elektródpotenciáljának függvényében
Adszorbensfelület 6,28 cm², térfogata 10 ml, hőmérséklet 25 C°

| 0,05 n nátrium-hidroxid, E_h | 0,05 n salétromsav, E_h |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1. +240 mV | 1. +480 mV |
| 2. +170 mV | 2. -20 mV |
| 3. -60 mV | 3. -150 mV |
| 4. -700 mV | |

fajták adszorpció mechanizmusára vonatkozólag. A szerzők egy része ionos adszorpciót tételez fel, míg más része a felülethez atomos alakban bekövetkező kötődést. Különösen a jód adszorpciója esetében eltérők az irodalomban közölt eredmények. Kísérleteink alapján a jodid-, réz- és ezüstionok adszorpciójának mechanizmusára vonatkozóan a következőket állapíthatjuk meg:

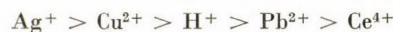
Az ezüst- és rézionok a + 0,350, illetve + 0,800 V-nál negatívabb redoxipotenciáloknál, a jodidionok a + 0,490 — + 1,05 V potenciál-intervallumban csaknem kvantitatíve kiválnak a platinafelületen mindaddig, míg a kivált mennyiség a kísérleti részben megadott értéket el nem érte. A kiválás irreverzibilis olyan értelemben, hogy nem következik be leoldódás akkor, ha az adszorbenst különben azonos összetételű, de az adszorbeálódott ionfajta nem tartalmazó oldatba helyezzük, deszorpció következik azonban be, ha a redoxipotenciált az ionos adszorpciónak megfelelő értékre változtatjuk.

Az ezüst- és rézionok + 0,350, illetve + 0,800 V-nál pozitívabb, a jodidionok + 0,490 V-nál negatívabb, illetve 1,050 V-nál pozitívabb redoxipotenciálok esetében csak kismértékben adszorbeálódnak, az adszorpció részben reverzibilis, az

adszorbeálódó ionoknak az oldatból való eltávolítása deszorpciót idéz elő.

Az adszorbeált mennyiségben jelentkező ugrászerű változásnak és a reverzibilis—irreverzibilis adszorpció határának megfelelő redoxipotenciál-értékek — a kísérleti hibahatáron belül — egybeesnek az $Ag|Ag^+ + e^-$ és a $Cu|Cu^+ + e^-$ elektród-folyamatok, illetve a jód|jodid és jód|jodát redoxifolyamatok normálpotenciáljaival. Ez az egyezés arra mutat, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között, amikor is a makromennyiségben jelenlevő redoxirendszer miatt az adszorpció gyakorlatilag konstans potenciálnál megy végbe, ugyanazon ionfajta atomos vagy ionos alakban adszorbeálódhat a redoxipotenciál értékétől függően.

Idegen ionok különbözőképpen befolyásolják az adszorpciót. Azok az ionok, melyek — különben változatlan oldatösszetétel mellett — megváltoztatják a redoxipotenciált, jelentős mértékben csökkenthetik, illetve növelhetik a felületre kivált mennyiséget. Így pl. a hidrogénion-koncentráció növekedése a redoxipotenciált pozitívabbá változtatja, ezáltal csökkenti a réz- és az ezüstionok adszorpcióját, elősegíti viszont a + 0,490 V-nál meginduló jódadszorpciót. Nemesebb fémek ionjai kiszorítják az előzetesen a felületre kivált kevésbé nemes fém ionjait, illetve atomjait, mint azt az ezüst- és rézionok esetére a 4. ábra is bizonyítja. Részben a jelen munkában vizsgált ezüst- és rézionok, részben pedig egy korábbi munkában¹⁶ vizsgált ólom-, hidrogén- és cériumionok adszorpcióképessége, illetve kiszorító hatása a következő sorrendben csökken:



Ez a sorrend az elektrokémiai normálpotenciálokkal egyezik meg, s arra mutat, hogy a cementáció jelen esetben is végbemegy.

Azok az ionok, melyek nem változtatják meg a rendszer redoxipotenciálját, s maguk nem adszorbeálódnak, még nagy koncentrációban sem csökkentik az adszorpció fokát, illetve nem okoznak deszorpciót.

Arra nézve, hogy a felületre atomos alakban kivált jód, réz és ezüst, homogéne oszlik-e el a felületen vagy sem, kísérleti eredményeinkből nem tudunk következtetést levonni. Valószínűvé teszük azonban az inhomogén eloszlást a platinafelületen adszorbeált ¹³¹I esetében Schwabe és munkatársainak autoradiográfiai felvételei¹⁵.

Míg az elektrokémiai polarizáció hatására bekövetkező kiválás a folyamatban részt vevő ionfajta koncentrációjának a Nernst-törvény által meghatározott függvénye, a spontán kiválás az általunk vizsgált koncentrációintervallumban (a hordozómentes radioizotópoknak megfelelő kb. 10^{-10} — 10^{-12} mól/l és 10^{-5} mól/l között) a koncentrációtól függetlenül a megfelelő elektrokémiai folyamat normálpotenciáljánál indul meg.

¹⁰ N. A. Balasova: Z. Phys. Chem., 207. 340. 1957.

¹¹ N. A. Balasova: Zs. Fiz. Him., 32. 2267. 1958.

¹² K. Schwabe, K. Wagner und Ch. Weissmantel: Z. Phys. Chem., 206. 309. 1960.

¹³ E. Herczynska und I. G. Campbell: Z. Phys. Chem., 213. 241. 1960.

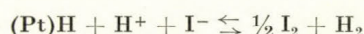
¹⁴ Chien-Chang Lin, Chau-Ting Chang, Si Young Yeh: J. of Atomic Energy Soc. of Japan, 5. No. 3, 187. 1963.

¹⁵ K. Schwabe und Ch. Weissmantel: Z. Phys. Chem., 215. 48. 1960.

b) *A mikro- és makrokoncentrációjú oldatokból bekövetkező adszorpció közötti különbség*

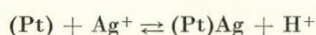
Makromennyiségű reverzibilis redoxirendszer nélkül a platina adszorbens anomális potenciálját a felületen kialakult kemiszorpciós réteg összetétele határozza meg. Különböző — oxidatív vagy redukzív — előkezeléssel a platina adszorbens anomális potenciálját + 0,6 — + 1,1 V között lehet kialakítani. Hordozómentes radioizotópok adszorpciója rendszerint nem okoz mérhető változást az adszorbens elektródpotenciáljában, az adszorpció tehát éppen úgy állandó potenciálérték mellett megy végbe, mint nagyobb koncentrációk esetében makromennyiségű redoxirendszer jelenlétében. Azon ionok tehát, melyekhez tartozó elektrokémiai folyamat normálpotenciálja a + 0,6 — 1,1 V intervallumba esik, a platina adszorbens előkezelésétől függően ionos vagy atomos alakban adszorbeálódnak. A szokásostól eltérő előkezelés, vagy kis mennyiségű inaktív szennyezés is jelentős mértékben megváltoztathatja az anomális potenciált; erre vezethetők vissza az irodalomban található, különösen a jód adszorpciójára vonatkozó adatok közötti ellentmondások.

Kis, a hordozómentes radioizotópoknak megfelelő koncentrációban a platinafelületet nem lehet indifferensnek tekinteni, számolni kell a felületen a radioizotóp mennyiségét meghaladó, a potenciál kialakításában szerepet játszó kemiszorpciós réteg vagy adszorbeált inaktív szennyezések jelenlétével. Míg makrokoncentrációban az adszorbeálódó ionok következtében az adszorbens platina és az oldat között jól reprodukálható potenciálérték alakul ki, mely az adszorpció során a kezdeti koncentrációtól függően, rendszerint annak logaritmus szerint változik¹⁸, mikrokoncentrációban az anomális potenciált nem az adszorptívum ionjai alakítják ki, s az adszorpció gyakorlatilag potenciálváltozás nélkül megy végbe. Részben ennek tulajdonítható az a jelenség, hogy a Langmuir—Hückel-féle izotermaegyenletet követő adszorpció jellege kis koncentrációban megváltozik, az izoterma elhajlik. Ilyen jelenség észlelhető a jodidionok adszorpciójánál is; kis jodidion-koncentrációnál, abban az esetben, ha az adszorbens anomális potenciálja + 0,490 — + 1,05 V közötti értéket vesz fel, a jodidionok a felületen elemi jóddá oxidálódnak, s egy bizonyos telítettségi fokig kiválnak a felületen. Az oxidáció feltehetően a következő mechanizmus szerint megy végbe:

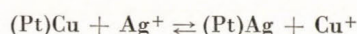


Alátámasztják ezen reakció létezését *Czapski* és *Jortner* eredményei is, mely szerint hasonló folyamat oldatokban is végbemegy¹⁷.

Hasonló, a felületi kemiszorpciós vagy adszorpciós réteg komponenseivel történő kicserélődés vezet az ezüstionok kiválásához abban az esetben, ha az anomális potenciál 0,8 V-nál negatívabb:



illetve az előzetesen atomos alakban kivált réz esetében:



Hasonló kicserélődésre mutat *Molnár* megfigyelése is⁵, mely szerint az előzetesen hidrogénnel telített platina lemezen az ¹¹¹Ag-tel jelzett ezüstionok kiválása anódos polarizáció esetén is végbement, oxidáló előkezelésnek kitett lemezekon ezzel szemben ugyanolyan körülmények között ezüst-kiválás nem következett be.

A mikro- és makrokoncentrációjú oldatok közötti eltérés az adszorpció viselkedésben tulajdonképpen csak látszólagos, melyet az okoz, hogy a mikrokomponens vegyértékét az elkerülhetetlenül jelenlevő kis mennyiségű szennyezések, az adszorbensfelületen kialakult oxigén vagy hidrogén kemiszorpciós réteg, vagy pedig éppen a mikrokomponens vegyértékállapotának meghatározása céljából alkalmazott kémiai behatások megváltoztathatják.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a jód, réz és ezüst ionjainak kiválását platinafelületen redoxipuffer jelenlétében. Meghatároztuk a kivált mennyiségeket és a kiválás reverzibilitását a redoxipotenciál függvényében.

Makromennyiségű redoxipuffer jelenlétében a kiválás atomos, illetve ionos jellegét a redoxipotenciál határozza meg. Az indifferens platina esetében ennek értéke azonos az elektródpotenciállal, más fémeknél attól eltér. Utóbbi esetben az adszorpcióra nem jellemző az adszorbens elektródpotenciálja.

Abban az esetben, ha az adszorbeálódó ionfajta kis mennyiségén kívül az oldat nem tartalmaz olyan ionokat, melyek a platina adszorbens anomális potenciálját meghatározhatnák, azt a felületen kialakult vagy kialakított kemiszorpciós réteg határozza meg. Ilyen esetben a platinafelület nem tekinthető indifferensnek, az adszorbeálódó ionok kiválása nem közvetlen adszorpció, hanem az adszorbens felületén kialakult kemiszorpciós réteg komponenseivel való kicserélődés révén megy végbe.

The adsorption of iodine, silver and copper ions on platinum surface. G. Tóth

The influence of the oxidation-reduction potential on deposition of iodine, silver and copper ions labelled with ¹³¹I, ¹¹¹Ag and ⁶⁴Cu was investigated on smooth platinum surface immersed in the solution of different redox systems. The deposited percentage was found to be independent from the concentration below the formation of the monolayer. The deposited amount and the reversibility changed rapidly depending on the electrochemical and/or the redox normal potential.

¹⁸ A. D. Obrucseva: Zs. Fiz. Him., 32. 2155. 1958.

¹⁷ J. Czapski, J. Jortner and G. Stein: J. Phys. Chem., 63. 1769. 1959.

Budapest. Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Magkémia I. Laboratórium.
Érkezett: 1964. II. 14.