

BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHE PULVERFÖRMIGER PLATINADSORBENTIEN DURCH MESSUNG DER JODADSORPTION MIT DER RADIOAKTIVEN INDIKATOR-METHODE

G. TÓTH und L. ZSINKA

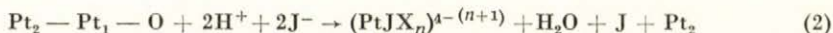
(Institut für Isotope der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 10. August 1968

Es wurde gezeigt, daß sich Jodidionen sowohl an vorher mit Wasserstoff bedeckter, als auch an mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinoberflächen in Form von elementarem Jod abscheiden. Die Abscheidung erfolgt in beiden Fällen zufolge eines Austausches der Jodidionen mit den vorher adsorbierten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen. Während dieser Austausch an mit Wasserstoff bedeckten Adsorbentien durch die Bruttogleichung



beschrieben werden kann, erfolgt an mit Oxydschicht bedeckten Adsorbentien als erster Schritt die Auflösung der Platin-Oberflächenschicht laut Gl. (2)



sodann die Chemisorption des gebildeten elementaren Jods laut Gl. (2a)



wobei Pt_1 und Pt_2 die äußerste bzw. die darunter liegende Platinschicht und $(\text{PtJX}_n)^{4-(n+1)}$ den aus der ursprünglich mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten äußersten Platin-Oberflächenschicht gebildeten Platin-Jod-Komplex bedeutet.

Ein Vergleich der mit der BET-Methode gemessenen Oberfläche mit der adsorbierten maximalen Jodmenge zeigt, daß bei der Sättigung der Oberfläche eines mit Oxydschicht bedeckten Adsorbens eine monoatomare chemisorbierte Jodschicht gebildet wird, wobei jedem Oberflächen-Platinatom ein Jodatome zukommt. Hingegen erwies sich an mit Wasserstoff bedeckten Adsorbentien die adsorbierte maximale Jodmenge um 10—25% weniger als die einer monoatomaren, gesättigten Schicht entsprechende Menge. Die gute Übereinstimmung zwischen der mit der BET-Methode und der mittels Jodadsorption gemessenen Oberfläche ermöglicht die Bestimmung der Oberfläche von Platinkatalysatoren mit Hilfe der adsorbierten maximalen Jodmenge. Da die letztere Bestimmung bei Zimmertemperatur, ohne vorangehende und höhere Temperaturen erfordernde Entgasung vorgenommen werden kann, muß eine mögliche Alterung der Oberfläche des Adsorbens nicht in Betracht gezogen werden.

An pulverförmigen, durch die Reduktion von Wasserstoffchloroplatinat hergestellten Platinadsorbentien wurde die Adsorption von Jodidionen in Abhängigkeit von der Konzentration, vom pH-Wert sowie vom reduzierten bzw. oxydierten Zustand des Adsorbens untersucht. Die spezifische Oberfläche der Adsorbentien wurde mit der BET-Methode bestimmt, und diese Werte wurden mit den aus der adsorbierten Jodmenge berechneten verglichen. Die gute Übereinstimmung weist darauf hin, daß die Oberfläche pulverförmiger Platinadsor-

bentien bzw. -katalysatoren durch die Messung des Sättigungswertes der Jodadsorption bestimmt werden kann. Der Mechanismus der Jodadsorption an mit adsorbiertem Wasserstoff bzw. chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinoberflächen wurde geklärt.

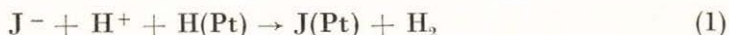
1. Einleitung

In den letzten Jahren befaßten sich zahlreiche Arbeiten mit der Abscheidung von Jodidionen an blanke und platinierete Platinoberflächen [1—10]. Obwohl in mancher Hinsicht zwischen den einzelnen Angaben sowie auch zwischen den aus diesen gezogenen Schlüssen wesentliche Widersprüche bestehen, sind sich die meisten Autoren darüber einig, daß die je Flächeneinheit adsorbierte maximale Jodmenge die der ionischen Monoschicht entsprechende Menge übertrifft [1—4], so daß die Abscheidung der Jodidionen nicht auf eine ionische Adsorption, sondern auf Chemisorption zurückzuführen ist.

Diese Feststellungen sowie unsere früheren experimentellen Ergebnisse [4, 5], die ebenfalls auf eine die ionische Monoschicht überschreitende Adsorption hinweisen, lassen folgern, daß es sich bei der Abscheidung von Jodidionen auf Platinoberflächen um Chemisorption handelt, doch können diese Befunde an sich nicht als klare Beweise betrachtet werden. Die Frage, ob tatsächlich eine Chemisorption erfolgt, könnte zwar durch den Nachweis der an der Adsorbens-Oberfläche zustande kommenden monoatomaren Jodsicht entschieden werden, doch können tatsächlich im Falle von Platten-Adsorbentien, für welche der Rauigkeitsfaktor der Oberfläche nur annähernd bekannt ist, nur indirekte und annähernde Schlüsse über das Verhältnis zwischen adsorbierter maximaler Jodmenge und monoatomarer Schicht gezogen werden, so daß im Falle von Platten-Adsorbentien der eindeutige Nachweis der Bildung einer monoatomaren Schicht durch Chemisorption sozusagen als unmöglich zu betrachten ist.

Außer der Bestimmung der Bedeckung der Oberfläche bereitet auch die Klärung des Adsorptionsmechanismus Schwierigkeiten, da sich bekanntlich an der Platinoberfläche bereits bei Zimmertemperatur und in Luft durch Chemisorption eine Oxydschicht — etwa mit der Zusammensetzung PtO — bildet. Derart wäre die Abscheidung von Jodidionen an mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien nur durch einen Austausch mit den Sauerstoffatomen vorstellbar.

Hingegen erfolgt die Adsorption der Jodidionen an mit adsorbiertem Wasserstoff bedeckten Platinoberflächen durch den Austausch der Jodidionen und des vorher adsorbierten atomaren Wasserstoffes sowie der in der Lösung anwesenden Wasserstoffionen, wobei der Vorgang mit der folgenden Bruttogleichung beschrieben werden kann:



Obzwar die Gültigkeit der Gl. (1) für Platten-Adsorbentien durch die pH-Abhängigkeit der Adsorption sowie durch jene Beobachtung unterstützt wird, wonach vorher adsorbiertes Jod durch die Einleitung von Wasserstoff in die mit dem Adsorbens in Berührung stehende Lösung desorbiert wird [4, 5], kann der Adsorptionsmechanismus laut Gl. (1) für Platten-Adsorbentien quantitativ nicht bestätigt werden, denn die mit der Adsorption gleichzeitig stattfindende pH-Änderung kann wegen der kleinen Oberfläche meßtechnisch nicht erfaßt werden.

Die spezifische Oberfläche des durch Reduktion von Platinsalzen hergestellten Platinadsorbens beträgt im allgemeinen einige Quadratmeter je Gramm, so daß die spezifische Oberfläche mit volumetrischer Gasadsorption mit Hilfe der BET-Gleichung bestimmt und so auch die je effektive Oberflächeneinheit adsorbierte Jodmenge berechnet werden kann. Die beträchtliche spezifische Oberfläche der pulverförmigen Platinadsorbentien ermöglicht außerdem eine Messung der mit der Jodadsorption gleichzeitig erfolgenden pH-Änderung.

Die nachstehend beschriebenen Versuche bezweckten einerseits die Klärung des Mechanismus der Jodadsorption mit vorher mit Wasserstoff bzw. chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien und andererseits die Bestimmung des Verhältnisses zwischen der adsorbierten maximalen Jodmenge und der einer monoatomaren Schicht entsprechenden Jodmenge.

2. Versuchsanordnung

Das pulverförmige Platinadsorbens wurde durch die Reduktion von Wasserstoffchloroplatinat mit Formaldehyd in alkalischer Lösung hergestellt. In Abhängigkeit davon, ob ein Adsorbens mit kleinerer oder größerer spezifischer Oberfläche hergestellt werden sollte, wurde die Reduktion bei Zimmertemperatur bzw. bei 4–5°C vorgenommen. Nach der Reduktion wurde das Adsorbens mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die adsorbierte bzw. die in Lösung verbleibende Jodmenge wurde mit radioaktiver Indikatormethode bestimmt, indem die Gamma-Aktivität der markierten ¹³¹I Ionen sowohl am Adsorbens als auch in der Lösung mit einem NaJ(Tl) Szintillations-Bohrlochkristall gemessen wurde. Bei Versuchen, die die Bestimmung der Abhängigkeit der adsorbierten Jodidmenge von der Jodidionenkonzentration bezweckten, wurden Adsorbens-Mengen von 10 mg zusammen mit der Versuchslösung in einem Glasrohr, dessen Durchmesser (20 mm) mit dem des Bohrlochs des Szintillationskristalls übereinstimmte, eingeführt. Die Lösung wurde mit einem Elektromotor gerührt, und in bestimmten Zeitabständen wurden die beiden Phasen zwecks Aktivitätsbestimmung getrennt. Nach Erreichen des Sättigungswertes der adsorbierten Jodmenge wurde die am Adsorbens haftende Flüssigkeitsschicht durch Einbringen des Adsorbens

in eine solche Lösung entfernt, die von gleicher Zusammensetzung war, wie die Versuchslösung, jedoch keine Jodidionen enthielt. Die Lösung wurde dann so lange gerührt, bis die Gamma-Aktivität des Adsorbens einen konstanten Wert erreichte.

In Versuchen zur Bestimmung der durch die Jodadsorption in der Versuchslösung hervorgerufenen pH-Änderung wurde ähnlich vorgegangen, mit dem Unterschied, daß zur Erhöhung der pH-Änderung zu jedem Versuch 100 mg Adsorbens verwendet wurden. Die pH-Änderung der Versuchslösung wurde mit einer Glaselektrode und einem Röhrenvoltmeter-Typ Radiometer gemessen.

Bei einem Teil der Versuche wurde das Adsorbens mit Wasserstoff gesättigt, während die übrigen Versuche ohne diese Vorbehandlung des Adsorbens durchgeführt wurden. In der Folge werden die mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff gesättigten Adsorbentien als mit Wasserstoff bedeckt, die ohne reduzierende Vorbehandlung verwendeten Adsorbentien als mit Sauerstoff bedeckt bezeichnet.

Die spezifische Oberfläche der untersuchten Platinadsorbentien wurde bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit der BET-Methode bestimmt, wobei wir jedoch im Gegensatz zur allgemeinen Praxis Krypton verwendeten [10]. Die Oberfläche wurde bei 180°C entgast. Die gemessenen Werte der spezifischen Oberfläche sind in Tabelle I angeführt. Die Jodidionenkonzentration der Versuchslösungen wurde mit Kaliumjodid, die Wasserstoffionenkonzentration mit Schwefelsäure eingestellt.

Tabelle I

Adsorbent Nummer	Spezifische Oberfläche (m ² /g)
1.	2,0
2.	11,9
3.	13,0
4.	24,3

3. Versuchsergebnisse

a) Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption an mit Wasserstoff bedeckten Adsorbentien.

Ähnlich wie an Platten-Adsorbentien [4, 5], war die Ausscheidung der Jodidionen auch an pulverförmigen Platinadsorbentien ein schneller Vorgang. Der Sättigungswert der Adsorption stellte sich nach 20–40 Minuten ein. Die Darstellung der Adsorptions-Sättigungswerte als Funktion der Konzentration (Abb. 1) läßt darauf folgern, daß die adsorbierte Menge über eine gegebene

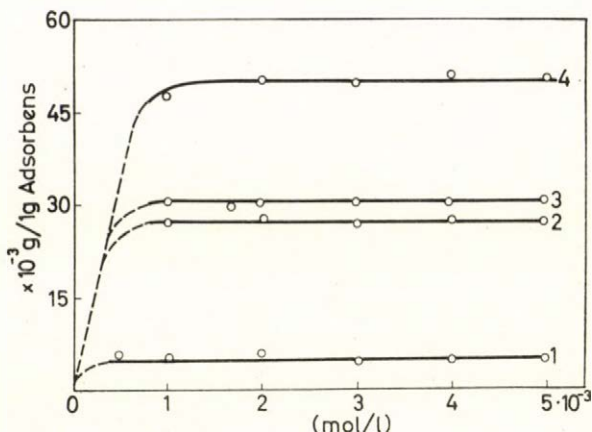


Abb. 1. Die adsorbierte Jodmenge in Abhängigkeit der Anfangskonzentration im Falle von wasserstoffbedeckten Adsorbentien in 1 n Schwefelsäure. (Die Kurven beziehen sich auf Adsorbentien der gleichen Nummer)

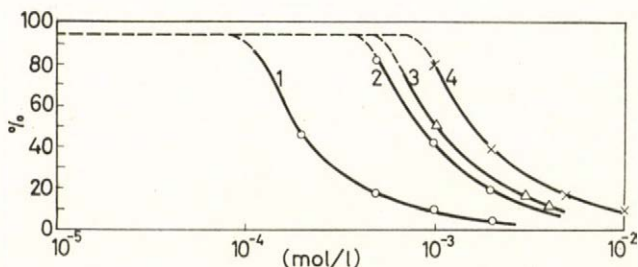


Abb. 2. Ausmaß der Adsorption an wasserstoffbedeckten Adsorbentien in Abhängigkeit der Anfangskonzentration in 1 n Schwefelsäure. (Die Kurven beziehen sich auf Adsorbentien der gleichen Nummer)

Ausgangs-Jodidionenkonzentration bei Erhöhung der Konzentration nicht mehr weiter ansteigt, und die adsorbierte Jodmenge von der Jodidionenkonzentration unabhängig wird. Wenn man das Maß der Adsorption als Funktion der Jodidionenkonzentration darstellt, wird ersichtlich, daß bis zur Sättigung der Oberfläche die ganze ursprünglich in der Lösung anwesende Jodmenge adsorbiert wird (Abb. 2). Die an 1 g Adsorbens bzw. 1 cm² der Adsorbensoberfläche adsorbierten Jodmengen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Adsorbent Nummer	Spezifische Oberfläche, m ² /g	Maximalwert der adsorbierten Jodmenge	
		je 1 g Adsorbent, g	je 1 cm ² Oberfläche, µg
1.	2,0	5,0 · 10 ⁻³	0,25
2.	11,9	27 · 10 ⁻³	0,23
3.	13,0	31 · 10 ⁻³	0,24
4.	24,3	50 · 10 ⁻³	0,21

Die in der letzten Rubrik der Tabelle II angeführten Daten zeigen, daß die je Oberflächeneinheit adsorbierte maximale Jodmenge in guter Annäherung als konstant zu betrachten ist. Auf die Frage des Verhältnisses der je Oberflächeneinheit adsorbierten Menge zur Monoschicht soll weiter unten eingegangen werden.

b) Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption an mit Sauerstoff bedeckten Adsorbentien.

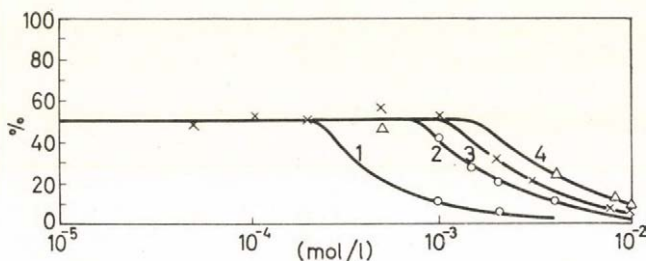


Abb. 3. Ausmaß der Adsorption an sauerstoffbedeckten Adsorbentien in Abhängigkeit der Anfangskonzentration in 1 *n* Schwefelsäure. (Die Kurven beziehen sich auf Adsorbentien der gleichen Nummer)

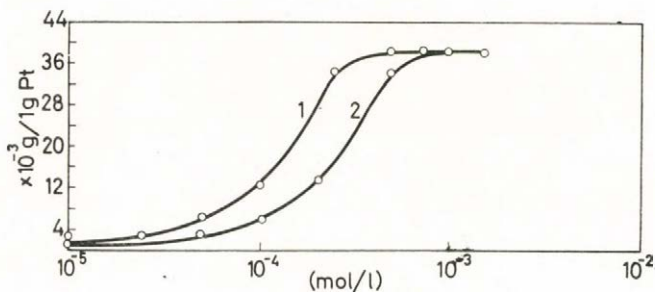


Abb. 4. Adsorbierte Jodmenge in Abhängigkeit der Anfangskonzentration (Kurve 2) und der Gleichgewichtskonzentration (Kurve 1) am sauerstoffbedeckten Adsorbens Nr. 3 in 1 *n* Schwefelsäure

Zum Unterschied zu den mit Wasserstoff bedeckten Adsorbentien, lag das Maß der Adsorption an mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Adsorbentien selbst bei so niedrigen Ausgangs-Jodidionenkonzentrationen, bei denen eine Sättigung der Oberfläche noch gar nicht stattfinden konnte, stark unter 100%. Stellt man das Maß der Adsorption als Funktion der Ausgangskonzentration dar (Abb. 3), so wird ersichtlich, daß in einem ziemlich breiten Konzentrationsbereich nur etwa 50% der in der Lösung ursprünglich anwesenden Jodmenge adsorbiert wird. Werden die adsorbierten Mengen als Funktion der Konzentration dargestellt (Abb. 4), so erhält man Kurven, die einen ähn-

lichen Ablauf aufweisen, wie die für die Jodadsorption an mit Wasserstoff bedeckter Oberfläche erhaltenen Kurven, indem sie bei einer gegebenen Konzentration einen Sättigungswert erreichen. Nach Überschreiten dieses Wertes steigt die adsorbierte Menge bei weiterer Konzentrationserhöhung nicht mehr.

Der Befund, wonach das Maß der Adsorption an mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien in einem recht breiten Konzentrationsbereich einen Wert von nur etwa 50% erreicht, obwohl dabei keine Oberflächensättigung stattfindet, kann damit erklärt werden, daß gleichzeitig mit der Jodadsorption die äußerste Oberflächenschicht des Adsorbens in Form eines Platin-Jod-Komplexes aufgelöst wird. Weiter unten wird auf den Beweis der Richtigkeit dieser Annahme noch näher eingegangen, hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß nach den Daten der Tabelle III die je cm^2 der Oberfläche adsorbierte maximale Jodmenge auch in diesem Fall in guter Näherung als konstant zu betrachten ist.

Tabelle III

Adsorbent Nummer	Spezifische Oberfläche, m^2/g	Maximal adsorbierte Jodmenge	
		je 1 g Adsorbent, g	je 1 cm^2 Oberfläche, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
1.	2,0	$6 \cdot 10^{-3}$	0,30
2.	11,9	$37 \cdot 10^{-3}$	0,31
3.	13,0	$38 \cdot 10^{-3}$	0,29
4.	24,3	$66 \cdot 10^{-3}$	0,27

Die in Abb. 3 dargestellten Kurven beweisen, daß man im Falle der mit Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien aus der bloßen Tatsache, daß nur ein Bruchteil der in der Versuchslösung anwesenden Jodmenge adsorbiert wird, nicht darauf folgern darf, daß eine Oberflächensättigung erfolgt ist.

Es soll bemerkt werden daß Gemische von vorher reduzierten, also mit Wasserstoff bedeckten bzw. mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien, je nach dem Verhältnis der beiden Komponenten, eine Jodadsorption von 50 bis 100% aufweisen können. Wenn die adsorbierte Jodmenge für diese Fälle als Funktion der Anfangs- oder auch der Gleichgewichts-Jodidionenkonzentration dargestellt wird, erhält man ähnliche Kurven wie die in Abb. 4 dargestellten, deren Verlauf mit den von BALASCHOWA und KASARINOW beschriebenen sog. logarithmischen Isothermen [8, 9] übereinstimmt.

c) *Vergleich des Oberflächenbedarfes der adsorbierten maximalen Jodmenge mit der mittels der BET-Methode bestimmten Oberfläche.*

Die Kurven in Abb. 1 und 3 zeigen, daß im Falle sämtlicher, von uns untersuchter Platinadsorbentien eine Sättigung der Oberfläche zu beobachten ist, so daß eine weitere Erhöhung der Jodidionenkonzentration in der Versuchslösung keine weitere Änderung der adsorbierten Jodmenge mit sich bringt. Ein

Vergleich der Adsorptions-Sättigungswerte und der mit der BET-Methode bestimmten Oberfläche zeigt, daß sich die je Flächeneinheit adsorbierte maximale Jodmenge linear mit der BET-Oberfläche ändert (Tabellen I, II und III).

Zum Vergleich der adsorbierten maximalen Jodmenge und der der Monoschicht entsprechenden Menge wurde der Oberflächenbedarf des adsorbierten Jods unter der Annahme berechnet, daß im Falle einer Oberflächensättigung an jedes Platinatom der Oberfläche ein Jodatombunden wird. Unter Berücksichtigung des Kristallsystems und der Gitterkonstante (3,91 Å) des Platins ergibt sich für den Oberflächenbedarf eines Jodatoms $7,6 \text{ \AA}^2$, bzw. es entfallen $0,28 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ Jod auf 1 cm^2 der Jod-Monoschicht.

Die so berechneten sowie die mit der BET-Methode bestimmten Oberflächenwerte, ferner das Verhältnis der berechneten und gemessenen Oberflächenwerte zueinander sind in Tabelle IV und V angeführt. Die Daten der Tabelle V beziehen sich auf mit Oxydschicht bedeckte, die der Tabelle IV auf vorher mit Wasserstoff gesättigte Adsorbentien.

Tabelle IV

Adsorbent Nummer	Spez. Oberfläche bestimmt nach der BET Methode, m^2/g	Spez. Oberfläche berechnet aus dem Platzbedarf	Verhältnis der bestimmten und berechneten Oberflächen
1.	2,0	1,8	1,1
2.	11,9	9,6	1,2
3.	13,0	11,1	1,2
4.	24,3	17,8	1,4

Tabelle V

Adsorbent Nummer	Spez. Oberfläche bestimmt nach der BET Methode, m^2/g	Spez. Oberfläche berechnet aus dem Platzbedarf	Verhältnis der bestimmten und berechneten Oberflächen
1.	2,0	2,1	0,9
2.	11,9	13,2	0,9
3.	13,0	13,6	1,0
4.	24,3	23,5	1,0

Die Daten der Tabellen IV und V zeigen, daß im Falle der vorher reduzierten Adsorbentien die berechneten spezifischen Oberflächenwerte um etwa 10–25% niedriger sind als die mit der BET-Methode bestimmten Werte. Hingegen wurde im Falle der ohne reduzierende Vorbehandlung verwendeten Adsorbentien eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den mit der BET-Methode bestimmten Oberflächenwerten gefunden.

4. Adsorptionsmechanismus an mit Wasserstoff bzw. mit Sauerstoff bedeckten Platinadsorbentien

Das unterschiedliche Verhalten der vorher reduzierten bzw. der mit Oxydschicht bedeckten Platinadsorbentien in bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption sowie der Ausscheidungsmechanismus des Jods können auf Grund unserer Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Eigenschaften der chemisorbierten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffschicht gedeutet werden.

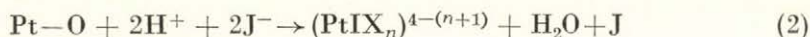
Aus den diesbezüglichen Angaben der Literatur geht hervor, daß eine Platinoberfläche in Kontakt mit atmosphärischem Sauerstoff praktisch als mit chemisorbierter Oxydschicht bedeckt betrachtet werden kann. Versuchsergebnisse von TRAPNELL und LANYON [11] weisen auf die Bildung einer nahezu monoatomaren Oxydschicht hin; ANSON und LINGANE konnten das Vorhandensein einer Oxydschicht an der Oberfläche sogar mit der üblichen analytischen Methode nachweisen, und fanden einen Wert von 6 für das Verhältnis jeder Platinatome der Oberfläche, an denen ein bzw. zwei Sauerstoffatome gebunden sind [12].

Die Gegenwart einer chemisorbierten Oxydschicht an der Oberfläche kann auch mit verschiedenen elektrochemischen Verfahren nachgewiesen werden, doch sind zwischen den Versuchsergebnissen verschiedener Autoren in bezug auf das Verhältnis der Sauerstoff- und Platinatome an der Oberfläche gewisse Widersprüche zu finden. FELDBERG und Mitarbeiter sowie OHASHI und HOARE halten auch die Bildung einer mehr Sauerstoffatome enthaltenden Oberflächen-Oxydschicht für möglich [13, 14, 15], während BÖLD und BREITER auf Grund der Analyse von mit potentiostatischer Dreieckmethode aufgenommenen Strom-Spannungskurven bloß die Bildung von PtO fanden [16].

Wegen der beträchtlichen Energie der Chemisorption von Sauerstoff an Platinoberflächen findet die thermische Zersetzung der Oxyd-Oberflächenschicht selbst in der Nähe des Schmelzpunktes von Platin nicht statt. Zwar kann die chemisorbierte Oxydschicht mit Wasserstoffgas reduziert werden, doch erfolgt in diesem Fall eine gleichzeitige Wasserstoff-Adsorption; die so gebildete adsorbierte Wasserstoffschicht kann bei 1 atm Wasserstoff-Druck mit einem Bedeckungsgrad von 0,84 charakterisiert werden [17, 18].

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die mit atmosphärischem Sauerstoff in Berührung stehende Platinoberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff, während die Oberfläche eines mit Wasserstoff reduzierten Adsorbens mit atomarem Wasserstoff bedeckt ist, erscheint die Annahme berechtigt, daß die Ausscheidung von Jodidionen weder an oxydierten noch an reduzierten Platinadsorbentien als eine einfache Adsorption zu betrachten ist, sondern vielmehr als ein Austausch zwischen den Jodidionen und den vorher adsorbierten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen.

An mit Wasserstoff bedeckten Platinadsorbentien kann dieser Austausch mit Gl. (1) beschrieben werden, hingegen erfolgt an mit Sauerstoff bedeckten Adsorbentien auch eine Lösung der Oberflächenschicht des Adsorbens:



und das gebildete elementare Jod wird an der zweiten Oberflächenschicht adsorbiert:



In Gl. (2) bedeutet $(\text{PtJX}_n)^{4-(n+1)}$ den von der Oberfläche gebildeten Platin-Jod-Komplex, wobei 4 die Koordinationszahl und X irgendein im System anwesender einwertiger Ligand ist. Ohne auf die Frage der Zusammensetzung bzw. der Struktur dieses Komplexes eingehen zu wollen, soll erwähnt werden, daß die durch Gl. (1) bzw. (2) beschriebenen Mechanismen auch durch die Resultate bestätigt werden, die wir über die pH^+ -Änderung während der Adsorption erhielten. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tabelle VI angeführt.

Tabelle VI

Zustand des Adsorbents	Adsorbierte Jodmenge, g.Äquiv.	pH^+ -Änderung g.Äquiv.	Verhältnis der pH^+ -Änderung und der adsorbierten Jodmenge
Sauerstoffbedeckt	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	1,95
Wasserstoffbedeckt	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$7,64 \cdot 10^{-6}$	0,93

Die Messung der pH^+ -Änderung in den Versuchslösungen während der Adsorption wurde zum Unterschied von Versuchen, die die Bestimmung der adsorbierten maximalen Jodmenge bezweckten, mit Lösungen in 0.01 n Schwefelsäure durchgeführt, um eine gut meßbare Änderung zu erhalten.

Die Daten in Tabelle VI zeigen, daß das Verhältnis der durch die Jodadsorption verursachten Wasserstoff-Konzentrationsabnahme zu der Jodidionen-Konzentrationsabnahme im Falle von mit Wasserstoff bedeckten Adsorbentien etwa 1, hingegen im Falle von mit Oxydschicht bedeckten Adsorbentien etwa das Doppelte beträgt, was die Gültigkeit der Gleichungen (1) bzw. (2) bestätigt.

Die Lösung äußerster Oberflächenschicht von Platinadsorbentien, die in salzsaurem Medium auch von ANSON und LINGANE beobachtet wurde [12], kann darauf zurückgeführt werden, daß infolge der beträchtlichen Chemisorptionsenergie des Sauerstoffs (nach HAYWARD and TRAPNELL 70 kcal/Mol [19]), die Oberflächenatome zum Teil aus dem Kristallgitter herausgerissen werden [20].

Ebenfalls auf diese Ursache ist zurückzuführen, daß selbst bei einer überschüssigen Jodidionenkonzentration nur die Lösung der Oberflächenschicht, also der mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Platinschicht stattfindet.

Jene Beobachtung, wonach vor der Erreichung der Oberflächensättigung nur etwa die Hälfte der anwesenden Jodmenge an mit Sauerstoff bedeckten Adsorbentien adsorbiert wird, kann mit Hilfe der Gleichung (2) gedeutet werden, die übrigens darauf hinweist, daß in diesem Fall der zwischen der adsorbierten Menge und der Konzentration gemessene Zusammenhang — eben weil ein Teil der Jodionen einen Platin-Jod-Komplex bildet — als eine Adsorptionsisotherme von anderem Typ zu betrachten ist.

Es soll bemerkt werden, daß bei der Entgasung der Adsorbentien vor der Oberflächenbestimmung mit der BET-Methode eine gewisse Oberflächenabnahme (Alterung) zu beobachten war, falls diese bei der üblichen Temperatur (160–200°C) vorgenommen wurde. Die Frage der Oberflächenalterung sowie die Bestimmung der Oberfläche anderer Edelmetall-Katalysatoren mittels Jodadsorption werden den Gegenstand einer unserer nächsten Arbeiten bilden.

LITERATUR

1. BALASCHOWA, N. A.: Zh. Fiz. Khim. XXXII. No. 10, 2266 (1968)
2. CHIEN CHANG LIN, CHAUN-TING CHANG, SI YUNG YEH: J. Atomic Energy Soc. of Japan 5, 187 (1963)
3. SCHWABE, K., WAGNER, K., WEISSMANTEL, CH.: Z. Phys. Chem. 206, 309 (1956)
4. TÓTH, G.: Radiokhimija V. 4, 411 (1963)
5. TÓTH, G.: Magyar Kémiai Folyóirat 70, 361 (1964)
6. SCHWABE, K.: Electrochimica Acta 6, 223 (1962)
7. SCHWABE, K., WEISSMANTEL, CH.: Z. Phys. Chem. 215, 48 (1960)
8. BALASCHOWA, N. A., KAZARINOV, V. E.: Radiokhimija VII. 739 (1965)
9. KAZARINOV, N. E., BALASCHOWA, N. A.: Dokl. Ak. Nauk CCCP 134, 864 (1960)
10. KIRÁLY, J.: Magyar Kémiai Folyóirat 68, 77 (1962)
11. LANYON, M. A. H., TRAPNELL, B. M. W.: Proc. Roy. Soc. (London) A227 387 (1955)
12. ANSON, C., LINGANE, J. J.: J. Am. Chem. Soc. 79, 4901 (1957).
13. FELDBERG, S. W., ENKE, C. G., BRICKER, C. E.: J. Electrochem. Soc. 110, 826 (1963)
14. OHASKI, K., SASAKI, K., NAGaura, Sh.: Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2066 (1966)
15. HOARE, J. P.: J. Electrochem. Soc. 111, 988 (1964)
16. BÖLD, W., BREITER, M.: Electrochimica Acta 5, 145 (1961).
17. DEBORIN, G., ERSCHLER, B.: Acta physicochimica USSR 13, 347 (1940)
18. BREITER, M., KNORR, C. A., VÖLKL, W.: Z. Elektrochemie 59, 681 (1955)
19. HAYWARD, D. O., TRAPNELL, B. M. W.: Chemisorption, London 1964
20. PONEC, V.: J. Catalysis 6, 362 (1966)
21. LLOPIS, J., GAMBOA, J. M., ALFAYATE, J. M.: Electrochimica Acta 12, 57 (1967)

Géza TÓTH }
László ZSINKA } Budapest XII., Konkoly Thege M. út