

Nemesfémen kialakított monoréteg és vizes oldatok között lejátszódó izotópcseré-folyamatok vizsgálata, III.*

Platinán adszorbeált jód és trijodionok között végbemenő izotópcseré aktiválási energiájának meghatározása

TÓTH GÉZA és MILLER JÁNOS

Korábbi közleményeinkben kimutattuk, hogy a platinafelületen kialakított monorétegek, valamint a megfelelő ionok vizes oldata között lejátszódó izotópcseré kinetikája mind a felület energetikai inhomogenitásának, mind pedig a cserélődő komponensek koncentrációjának, ezenkívül a hőmérsékletnek is függvénye:¹⁻³

$$\frac{d(1-F)}{dt} = f(a, c, T) \quad (1)$$

ahol a a felület inhomogenitását jellemző állandó, (1. alább), c a cserében részt vevő komponensek koncentrációja, T pedig a hőmérséklet.

Kimutattuk továbbá, hogy a kísérletileg hozzáférhető tartományban a platinafelület és a monoréteg atomjai közötti kötés energiája (az izotópcseré-irodalomban alkalmazott jelölés szerint) jó közelítéssel $\ln(1-F)$ abszolút értékével arányosan növekszik.

A felület energetikai inhomogenitása miatt a cserefolyamat empirikus kinetikai egyenletét több, egyszerű McKay-egyenlet szuperpozíciójaként kezeltük. Mivel az empirikus kinetikai egyenlet a felület folytonos energiaspektrumára utal, végtelen számú McKay-egyenlet szuperpozíciójának a meg nem oldható feladata áll elő. A problémát a Roginszkij-féle közelítéssel hidaltuk át, amelynek a mi rendszerünkre való alkalmazhatóságát kimutattuk^{2, 4}. E közelítés szerint a végtelen számú homogén felületrészre történő bontás megengedett, de fel kell tételezni, hogy a monoréteg atomjai szigorúan a növekvő kötési energiák sorrendjében kapcsolódnak be az izotópcserébe. Igyekezve megtartani a McKay-egyenlet formai jellemzőit, erre az esetre kimutattuk, hogy a cserehányad időfüggését az alábbi összefüggés írja le:

$$\ln(1-F) = \frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \cdot a \cdot k_{\max} \cdot \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (2)$$

amelyben k_{\max} a minimális aktivitási energiához tartozó sebességi állandót, $(1-F)_{t=1}$ a választott időegységre vonatkozó cserehányadot, $[A]$ és $[B]$ pedig a cserében részt vevő komponensek kon-

centrációját jelenti a felületen, illetve az oldatban. Az a állandó jelentése azonos az (1) egyenletben szereplővel, α és β pedig a részreakciórendeket jelenti A és B komponensre nézve.

Az a állandó jelentése a következőképpen adható meg. A Freundlich-izoterma modelljében az adszorpciós energia, aktiválásra nem szoruló adszorpció esetében pedig a deszorpció aktiválási energiája (E^*) is, a felületi helyek számának logaritmusával, azaz a borítottság logaritmusával csökken:**

$$E^* = E_0^* + \Omega \ln \Theta \quad (3)$$

ahol E_0^* a $\Theta = 0$ borítottsághoz tartozó aktiválási energiát jelenti, Ω pedig energia jellegű állandó. Olyan esetekben, amikor az állandó borítottságú monoréteg és ionok vizes oldata között lejátszódó izotópcseré aktiválási energiájának a felületi helyek száma szerinti megoszlását keressük, értelemszerűen $(1-F)$ értékét kell Θ helyére helyettesítenünk:

$$E^* = E_{\min}^* - \Omega' \cdot \ln(1-F) \quad (4)$$

E helyütt szeretnénk rámutatni arra, hogy amíg a (3) egyenletben E_0^* a zérus borítottsághoz tartozó maximális adszorpciós, illetve aktiválási energiát jelenti, addig a (4) egyenletben E_{\min}^* az izotópcseré során elsőként cserélődő felületi atomokra vonatkozó aktiválási energia. Amíg tehát a (3) egyenlet csökkenő, addig a (4) egyenlet növekvő irányban adja meg az aktiválási energia függését az adszorbensborítottságtól, illetve a cserehányadtól. Ez az oka annak, hogy a (3) és (4) egyenlet jobb oldalán szereplő második tag előjele ellenkező.

Előző közleményeinkben^{1-3, 5} kimutattuk, hogy a (2) egyenlet azon feltétellel vezethető le a McKay-egyenletből, hogy a cserefolyamat sebességi állandója a csere megindulása óta eltelt idővel fordítva arányos:

$$\frac{k}{k_{\max}} = a \frac{1}{t} \quad (5)$$

Ugyanakkor a (4) egyenletből az Arrhenius-összefüggés felhasználásával adódik, hogy

$$\frac{k}{k_{\max}} = (1-F)^{\frac{\Omega'}{RT}} \quad (6)$$

* II. közlemény: ³.

¹ J. Miller: Isotopenpraxis, 6. 345. 1970.

² Miller J. és Tóth G.: Magy Kém. Folyóirat, 78. 265. 1972.

³ Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 282. 1972.

⁴ Sz. E. Roginszkij: Adszorpcija i kataliz na nyerodnordnüh porverhnosztjah, Izd. Akad. Nauk SzSzsZr, Moszkva, 1948.

** Természetesen a (3) egyenlet csak a $0 < \Theta < 1$ tartományban értelmezhető. A későbbiekben a (4) egyenletből kiindulva tárgyaljuk az izotópcseré kinetikáját, amely viszont $1-F = 1$ -nél is értelmezhető.

⁵ G. Tóth: Radiochimica Acta, 17. 12. 1972.

míg a (2), (5) és (6)* egyenletek összevetéséből kapjuk a következő összefüggést:

$$\ln(1-F) = -\frac{RT}{\Omega'} \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (7)$$

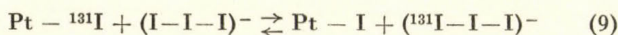
ahonnan

$$a \approx \frac{RT}{\Omega'} \quad (8)$$

A (4) egyenletben szereplő energia dimenziójú állandó tulajdonképpen azt fejezi ki, hogy $\ln(1-F)$ csökkenésével milyen gyorsan növekszik a deszorpció aktiválási energiája, amely esetünkben gyakorlatilag azonos az izotópcseré aktiválási energiájával. Kézenfekvő, hogy minél nagyobb Ω' értéke, annál kisebb lesz a cserehányad csökkenése egyébként azonos körülmények (koncentráció, hőmérséklet stb.) mellett, tehát annál kisebb a értéke is.

A (7) egyenlet nem veszi figyelembe az izotópcseré sebességének függését sem a monoréteget alkotó atomok felületi koncentrációjától, sem pedig a cserélődő ionok koncentrációjától. Ez az összefüggés írja le a cserehányad időfüggését pl. a platinán kialakított ezüstmonoréteg—ezüstion rendszerben, ahol a cserehányad időfüggése koncentrációfüggetlennek bizonyult². Az ugyancsak a platinán kialakított jódmonoréteg—trijodidionok alkotta rendszerben ezzel szemben kifejezett koncentrációfüggést észleltünk, amelyet a (2) egyenlet jobb oldalán szereplő, az [A] és [B] koncentrációt, valamint k_{\max} -ot tartalmazó tag vesz figyelembe.

Jelen munkánkban a



cserereakció aktiválási energiájának meghatározását tűztük ki célul, amelyet a cserehányad—idő kapcsolat hőmérsékletfüggésének mérése útján valósíthatunk meg. Választásunk azért esett a (9) cserefolyamatra, mert korábbi vizsgálataink szerint^{3, 5} a jódmonoréteget alkotó jódatomok csak trijodidionokkal cserélődnek számottevő sebességgel, s a jodidionokkal, illetve elemi jóddal végbemenő, igen lassú csere is az oxidáló, illetve redukáló szennyezések vagy fotokémiai reakció során keletkező trijodidionokon keresztül következik be.

A (9) folyamat aktiválási energiájának számításánál a következőképpen jártunk el. A (2) egyenletet $\ln t$ szerint differenciálva kapjuk a

$$\begin{aligned} \frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} &= \gamma = -\frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^\alpha [B]^\beta a k_{\max} = \\ &= -\frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^\alpha [B]^\beta a A e^{-E^*_{\min}/RT} \quad (10) \end{aligned}$$

* Megjegyezzük, hogy a (6) egyenlet levezetéséhez fel kell tételeznünk az Arrhenius-állandó energiától való függetlenségét, azaz el kell fogadnunk, hogy az A értékek a felületi helyek minden elemi, homogén csoportjára egyenlők, tehát az egész inhomogén felület egyetlen A értékkel jellemezhető, amely nem függvénye az izotópcseré aktiválási energiájának és így az $(1-F)$ cserehányadnak, illetve a csereidőnek sem. E feltételezés helyessége a kísérleti hibahatáron belül elfogadható⁶, ami abból is kitűnik, hogy a kísérleti eredményekkel jól egyező (11) összefüggést $A =$ konstans elfogadásával kaptuk.

⁶ V. I. Levin: Problemü kinetyiki i kataliza, 7. 297. 1949.

összefüggést, amelyben E^*_{\min} az izotópcseré aktiválási energiáját jelenti a monoréteg leggyengébben kötött atomjaira vonatkozóan, A pedig az Arrhenius-állandó. A (10) egyenletet logaritmizálva és $1/T$ szerint differenciálva adódik a

$$\frac{d \ln(-\gamma)}{d 1/T} = -\frac{E^*_{\min}}{R} \quad (11)$$

összefüggés, amely E^*_{\min} értékét szolgáltatja.

Az egyrészt a platinán kialakított jódmonoréteg, másrészt a jodidionok vagy organikus jódegyületek között végbemenő izotópcseré kinetikája az elmondottak értelmében nem jellemezhető egyetlen aktiválási energiával; az aktiválási energia ugyanis a (4) egyenlet értelmében a csere előrehaladtával az E^*_{\min} -ot egyre inkább meghaladó értéket vesz fel. Különböző, egyrészt a jódmonoréteg, másrészt a különböző jódegyületek oldata között végbemenő izotópcseré aktiválási-energia-igényének összehasonlítására gyakorlatilag bármely $(1-F)$ értékhez tartozó aktiválási energia felhasználható, hiszen a felület energetikai inhomogenitását kifejező eloszlásfüggvény ismert és független az oldatban jelenlevő cserélődő komponens minőségétől. Jelen munkában az E^*_{\min} -ot javasoljuk összehasonlító értéként, s ilyen megfontolás alapján tűztük ki célul ennek meghatározását a (9) folyamat esetében.

A kísérleti módszer

Adszorbensként 4–7 mm hosszú és 0,6 mm átmérőjű platina hengereket használtunk, s ezeken alakítottuk ki a ${}^{131}\text{I}$ -dal jelzett jódmonoréteget. Ezt oly módon végeztük, hogy az adszorbenset előzetesen katódosan polarizáltuk hidrogénfeljődésig a felületi oxidréteg eltávolítása céljából, majd azokat kénsavas, ${}^{131}\text{I}$ -dal jelzett KI-oldatba vittük, s ebben tartottuk 24–36 órán át. Ezen idő elegendő volt az adszorpció telítési értékének elérésére nem kevert oldatok esetében is. Amint arra korábbi munkáinkban rámutattunk, redukált nemesfémfelületen savanyú közegből a jodidionok a telített monoréteget meg nem haladó mértékben, elemi jóddal alakjában adszorbeálódnak^{7, 8}.

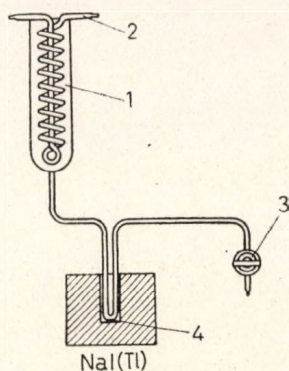
Az adszorpció telítési értékének elérése után az adszorbenset desztillált vízzel mostuk, s az 1. ábrán bemutatott készülék U alakú részébe vittük. Az U-csövet üreges NaI(Tl) szcintillációs kristály üregébe illesztettük, a kívánt töménységű kísérleti oldatot pedig az 1 tartályból a 3 üvegesap megfelelő beállításával áramoltattuk át az U-csővön. A kísérleti oldat hőmérsékletét az 1 tartályba merülő 2 hőcserélővel állítottuk be, amely ultratermosztáthoz, a 0 °C-on végzett kísérletek esetében pedig hűtőkeveréket tartalmazó tartályhoz csatlakozott.

A jódmonoréteg kialakításához használt, ${}^{131}\text{I}$ -dal jelzett KI-oldat töménységét minden kísérletsorozatnál $8 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³-nek választottuk; a koncentráció állandó értéken tartásával a platinafelület borítottságának, azaz [A] értékének konstans voltát kívántuk biztosítani.

Az alkalmazott kísérleti elrendezés lehetővé tette, hogy a jódmonorétegben jelenlevő ${}^{131}\text{I}$ aktivitását, illetve annak az időben beálló csökkenését az adszorbens és oldat aktivitásmérés céljából történő szétválasztása nélkül tudjuk meghatározni. A jódmonorétegben levő jódmennyiség — az adszorbens méretétől függően — 0,01–0,02 μg -ot tett ki, tehát több nagyságrenddel kisebb volt, mint a kísérleti oldat jódtartalma. Ily módon az izotópcseré egyensúlyának elérése-

⁷ G. Tóth: Radiohimija, 4. 411. 1963.

⁸ Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 361. 1964.



NaI(Tl)

1. ábra

Az izotópcseré sebességének mérésére alkalmazott készülék; 1 a kísérleti oldat, 2 hőcserélő spirál, 3 üvegcsap, 4 platina adszorbens

kor az adszorbensen maradó ^{131}I aktivitása zérusra csökken, ezért a t időponthoz tartozó $(1 - F)$ értéket az

$$1 - F = \frac{A_t}{A_0}$$

hányados adja meg, amelyben A_t és A_0 a monorétegben a t , illetve a 0 időpontban jelenlevő ^{131}I aktivitását jelenti.

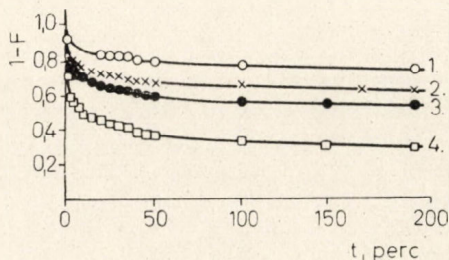
A kísérleti oldatokat $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KI} + 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ I}_3^-$ koncentrációjú törzsoldat hígításával állítottuk elő. Az adott hígításhoz tartozó trijodidion-koncentrációt a

$$K_c = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{I}_2]}$$

képződési állandókból számítottuk, amelynek értéke a Katzin és Gebert⁹ által közölt adatok alapján végzett lineáris extrapolációval számítva 0, 25 és 50 °C-on rendre 1500, 760 és 580 volt.

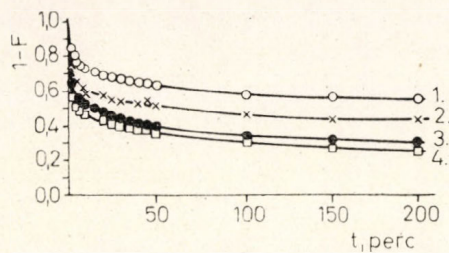
A kísérleti eredmények

A 0, 25 és 50 °C-on meghatározott cserehányad-ideje kapcsolatát a 2–4. ábrán tüntettük fel, míg ugyanezen összefüggést $\lg - \lg$ ábrázolásban az 5–7. ábra szemlélteti. Utóbbi ábrákon a kihúzott egyenesek paramétereit a kísérleti adatokból a legkisebb négyzetek módszerével, számítógép segítségével határoztuk meg. A különböző hőmérsékletekhez és trijodidion-koncentrációhoz tartozó értékeket az 1. táblázatban tüntettük fel, míg az iránytangensek koncentrációfüggését a 8. ábrán mutatjuk be.



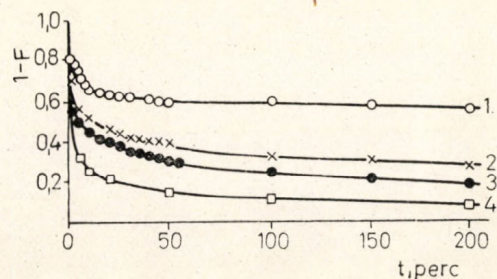
2. ábra

A cserehányad időfüggése 0 °C-on. I_3^- -ionkoncentráció, mol/dm^3 : 1. $0,52 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,93 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,99 \cdot 10^{-2}$, 4. $0,99 \cdot 10^{-1}$



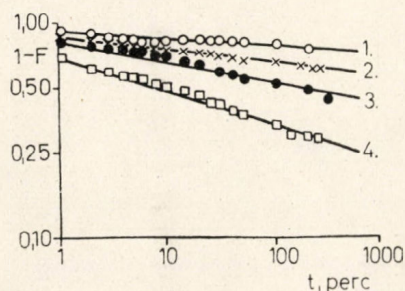
3. ábra

A cserehányad időfüggése 25 °C-on. I_3^- -ionkoncentráció, mol/dm^3 : 1. $0,45 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,92 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,98 \cdot 10^{-3}$, 4. $0,98 \cdot 10^{-1}$



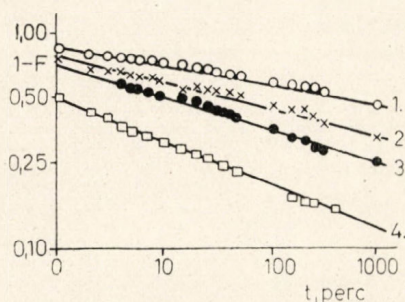
4. ábra

A cserehányad időfüggése 50 °C-on. I_3^- -ionkoncentráció, mol/dm^3 : 1. $0,33 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,82 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,97 \cdot 10^{-2}$, 4. $0,98 \cdot 10^{-1}$



5. ábra

$\ln(1 - F) - \ln t$ összefüggés 0 °C-on. I_3^- -ionkoncentráció, mol/dm^3 : 1. $0,52 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,93 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,99 \cdot 10^{-2}$, 4. $0,99 \cdot 10^{-1}$

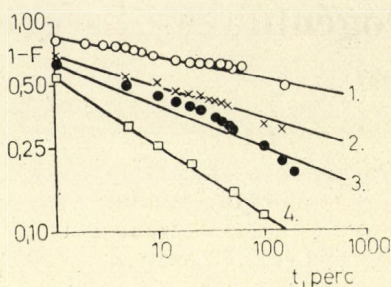


6. ábra

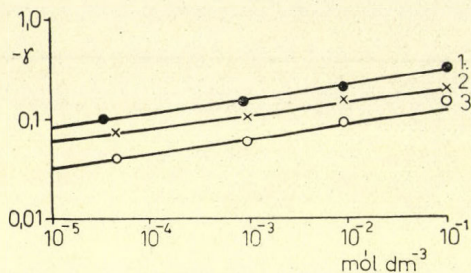
$\ln(1 - F) - \ln t$ összefüggés 25 °C-on. I_3^- -ionkoncentráció, mol/dm^3 : 1. $0,45 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,92 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,98 \cdot 10^{-2}$, 4. $0,98 \cdot 10^{-1}$

Az 1. táblázatban megadott trijodidion-koncentrációkat a jodidionon és elemi jód analitikai koncentrációjából számítottuk a trijodidion képződési állandójának figyelembevételével. Jóllehet az analitikai koncentrációk mindhárom hőmérsékleten (0, 25 és 50 °C) azonosak voltak, a képződési állandó hőmérsékletfüggése miatt a trijodidion-koncentráció — egyébként azonos analitikai

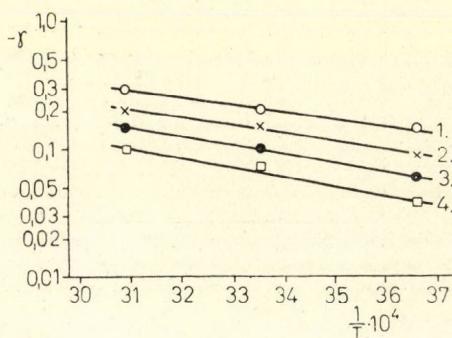
⁹L. I. Katzin, E. Gebert: J. Amer. Chem. Soc., 77. 5814. 1955.



7. ábra
 $\ln(1-F) - \ln t$ összefüggés $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on. I_3^- -ionkoncentráció, mól/dm^3 : 1. $0,33 \cdot 10^{-4}$, 2. $0,83 \cdot 10^{-3}$, 3. $0,97 \cdot 10^{-2}$, 4. $0,98 \cdot 10^{-1}$



8. ábra
 $\ln(-\gamma) - \ln(B)$ összefüggés I_3^- -ionokra. 1. $50\text{ }^\circ\text{C}$, 2. $25\text{ }^\circ\text{C}$, 3. $0\text{ }^\circ\text{C}$



9. ábra
 $\ln(-\gamma) - 1/T$ összefüggés. 1. $1\text{ mól/dm}^3\text{ KI} + 0,1\text{ mól/dm}^3\text{ I}_2$; 2. $0,1\text{ mól/dm}^3\text{ KI} + 0,01\text{ mól/dm}^3\text{ I}_2$; 3. $0,01\text{ mól/dm}^3\text{ KI} + 0,001\text{ mól/dm}^3\text{ I}_2$; 4. $0,001\text{ mól/dm}^3\text{ KI} + 0,0001\text{ mól/dm}^3\text{ I}_2$

1. táblázat

$$\frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma \text{ a hőmérséklet, illetve a } \text{I}_3^- \text{-koncentráció függvényében}$$

0 °C		25 °C		50 °C	
I_3^- -koncentráció, mól/dm^3	$(-\gamma)$	I_3^- -koncentráció, mól/dm^3	$(-\gamma)$	I_3^- -koncentráció, mól/dm^3	$(-\gamma)$
$0,99 \cdot 10^{-1}$	0,15	$0,99 \cdot 10^{-1}$	0,205	$0,98 \cdot 10^{-1}$	0,33
$0,99 \cdot 10^{-2}$	0,09	$0,98 \cdot 10^{-2}$	0,158	$0,97 \cdot 10^{-2}$	0,20
$0,93 \cdot 10^{-3}$	0,06	$0,92 \cdot 10^{-3}$	0,103	$0,82 \cdot 10^{-3}$	0,15
$0,58 \cdot 10^{-4}$	0,04	$0,45 \cdot 10^{-4}$	0,073	$0,33 \cdot 10^{-4}$	0,10

koncentrációk mellett — a hőmérséklet emelésével csökkent.

Az 1. táblázatban megadott γ -értékeket a (11) egyenlet szerint $1/T$ függvényében ábrázoltuk, s az

így kapott egyenesek iránytangenséből számítottuk E_{min}^* értékét. A $\ln(-\gamma) - 1/T$ összefüggést a 9. ábrán mutatjuk be.

A kísérleti eredmények értékelése

A 9. ábrán bemutatott $\ln(-\gamma) - 1/T$ egyenesek iránytangenséből a (11) egyenlet szerint számított E_{min}^* értéke 2800 cal/mól -nak adódott.

Jelen munkánkban nem tekintettük feladatulunknak a (10) egyenletben szereplő A és a értékek meghatározását, sem pedig az aktiválási energia egész felületre kiterjedő eloszlásfüggvényének a számítását. Mivel kis $(1-F)$ -értékeknel $(1-F)$ időfüggése eltér a (2) egyenlettől, arra kell következtetnünk, hogy az egész felület nem felel meg a Freundlich-modellnek, hanem a nagyobb kötési, illetve aktiválási energiák tartományában attól eltér. A kérdés behatóbb vizsgálattal, pontosabban azzal, hogy az említett eltérés figyelembevételével milyen eloszlásfüggvény ad szélesebb tartományban érvényes közelítést, egy későbbi közleményünkben kívánunk foglalkozni. E helyütt csupán arra szeretnénk felhívni a figyelmet, hogy a minimális aktiválási energia számítására az e munkában követett módszert nem érinti az a körülmény, hogy a nagyobb kötési energiájú helyekre nézve az energetikai inhomogenitás nem követi a Freundlich-modellt.

A szerzők e helyen szeretnék köszönetet mondani *Salgó Vilmos* nének és *Rófusz István* nak a kísérleti munkában nyújtott segítségért.

Összefoglalás

Módszert dolgoztunk ki a platinán kialakított monorétegek és ionok vizes oldata között végbe menő izotópcseré minimális aktiválási energiájának meghatározására. A platinán kialakított jódomonréteg és trijodidionok között lejátszódó izotópcseré esetében E_{min}^* értékét 2800 cal/mól -nak találtuk.

Investigation of isotopic exchange processes occurring between a monolayer on a noble metal and aqueous solutions, III. Determination of the activation energy of the isotopic exchange between iodine adsorbed on platinum and triiodide ions. *G. Tóth and J. Miller*

The minimum activation energy of the heterogeneous isotopic exchange between an iodine monolayer formed on a platinum surface and an aqueous solution of I_3^- -ions was determined by measuring the time dependence of the fraction exchange at various temperatures. The value of E_{min}^* calculated according to the method explained above proved to be 2800 cal/mole .

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete.

Érkezett: 1972. II. 28.