

vassági függvény helyessége *fizikailag is* bebizonyosodik, hasonló számítások megbízhatóbb eredményekre vezethetnek.

Összefoglalás

Közelítő Fermi-statisztikai számítást alkalmaztunk tömény, vizes perklórsavoldatok eredő savassági függvényének leírására a 2–25 m koncentrációtartományban különböző savi erősségű egyedi protonhidrátok figyelembevételével. Az eredmények a hidroxóniumion mono-, di-, tri-, penta-, nona- és dekahidrátjainak létezését indikálják ebben a koncentrációtartományban.

Fermi statistical treatment of acid-base processes, II. Distribution and acidity of individual proton hydrates in concentrated aqueous solutions of perchloric acid. I. Ruff and B. Laczkó

A Fermi statistical approximation has been applied to describe the resultant acidity function of concentrated aqueous perchloric acid solution from 2 to 25 m with various individual proton hydrates of different acid strength. The results indicate the presence of mono-, di-, tri-, penta-, nona-, and deca-hydrates of the hydroxonium ion in this concentration range.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1972. IV. 12.

Nemesfémeken kialakított monorétegek és vizes oldatok között lejátszódó izotópcseré-folyamatok vizsgálata, IV.*

A heterogén izotópcseré kinetikája és az elektródpotenciál közötti összefüggésről

MILLER JÁNOS és TÓTH GÉZA

Korábbi munkáinkban részletesen vizsgáltuk a platinafelület energetikai inhomogenitásának¹, az oldat koncentrációjának, a keverési sebességnek, az oldott jód kémiai minőségének (I_2 , I^- , I_3^-)² és az oldat hőmérsékletének³ a hatásait a platinafelületen kemisorbeált jód monoréteg és a vizes oldatban levő jód közötti izotópcseré kinetikájára. A csere-folyamatot heterogén reakcióként kezeltük, figyelmen kívül hagyva bizonyos elektrokémiai szempontokat.

Vizsgálatainkkal kapcsolatban olyan észrevételek hangzottak el, hogy nagyobb figyelmet kell fordítani az elektródpotenciál szerepének a tisztázására. Tudomásunkra jutott olyan vélemény is⁴, amely szerint a jódkoncentráció változása csak közvetve, az elektródpotenciál megváltoztatásán keresztül módosítja a cserekinetikát. Más szóval, egy adott kísérleti rendszerben a cserekinetikai jellemzők a potenciál egyértelmű függvényei, és más tényezők csak annyiban hatnak, amennyiben az elektródpotenciált megváltoztatják. Tekintettel a kérdés elvi jelentőségére, jelen vizsgálataink céljából a platina szorbens elektródpotenciálja és a cserekinetika közötti kapcsolat tisztázását tűztük ki.

A kérdés tisztázásához szükségünk volt olyan oldatokra, amelyekben egyrészt a jódhordozók különböző koncentrációi mellett azonos elektródpotenciálok tarthatók fenn, másrészt azonos koncentráció esetén különböző potenciálok állíthatók be. Ugyanakkor figyelemmel kellett lennünk arra

a körülményre is, hogy az oldatban levő I^- , I_2 és I_3^- jódhordozók közül csak az utóbbinak van észrevehető szerepe a heterogén csereben², míg a másik két alakban jelenlevő jóddal végbemenő csere sebessége elenyésző. Ilyen rendszerek létrehozására, elvileg több lehetőség kínálkozott.

Először is fontolóra vettük a potenciál stabilizálását és szabályozását redoxirendszerek ($Fe^{2+} | Fe^{3+}$, $Ce^{3+} | Ce^{4+}$) alkalmazásával. Ez azonban avval járt volna, hogy a potenciállal együtt megváltozik a I^-/I_3^- arány és így a I_3^- -koncentráció is, mivel az utóbbi ionpár önmagában is reverzibilis redoxirendszert képez⁵. Ilyen rendszerben a koncentrációváltozás és a potenciálváltozás hatásai nem választhatók szét, tehát a módszer még akkor is alkalmatlan az adott célra, ha az oldatba vitt idegen redoxirendszer egyéb (kémiai, szorpciós) zavaró hatásaitól eltekintünk.

A továbbiakban potenciosztatikus szabályozást kíséreltünk meg, amelynél a következő problémák merültek fel. Amennyiben az adott jodid-trijodid redoxirendszer elektródpotenciáljával egyenlő vagy azt megközelítő potenciálértéket állítottunk be, a szabályozás elenyésző stabilizáló áramerősség mellett jónak, de gyakorlatilag feleslegesnek bizonyult. Ha az elektródpotenciáltól távoli értékre szabályoztunk, a kompenzáló áramerősség számottevő volt, és olyan irányú elektrokémiai reakciót keltett, amelynek a hatására a I^-/I_3^- arány a beállított potenciáloknak megfelelő irányba tolódott el. Nagy koncentrációk és térfogatok alkalmazásával ez a hatás az oldat vonatkozásában csökkent, mert lassult az összetétel változása. Ugyanakkor, a felületen a legkisebb erősségű áram is nagyfokú egyirányú anyagtranszportot idézett elő, amely az izotópcserére szuperponálódva megakadályozta az izo-

* III. közlemény: ³.

¹ Miller J. és Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 265. 1972.

² Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 282. 1972.

³ Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 523. 1972.

⁴ V. E. Kazarinov: magánközlés.

⁵ K. J. Vetter: Z. physik. Chem., 199. 22. 1952.

tópcseré-kinetika tanulmányozását. Az utóbbi jelenséget az teszi érthetővé, hogy mintegy 2 cm² valódi felületű sima platina szorbenst (elektród) használtunk, amelyen a szorbeált jelzett jód-mennyiség nem haladta meg az egyatomos rétegnek megfelelő értéket (10⁻⁹ g-ot)^{1,2}.

A legkézenfekvőbb és számunkra egyetlen elfogadható megoldás az volt, hogy magával a jodid-trijodid reverzibilis redoxrendszerrel szabályozzuk a potenciált állandó trijodidkoncentrációjú, de változó potenciálú, illetve változó trijodidkoncentrációjú, de állandó potenciálú oldatok előállításával.

Kísérleti rész és eredmények

A platinafelületek telítését jód-131-gyel jelzett jóddal, valamint az izotópcserét a ^{2,3} közleményekben leírtakkal azonos módon hajtottuk végre. A radioaktivitás mérésére szolgáló rendszer is ugyanaz maradt. Szorbensként a korábban^{2,3} szintén ismertetett méretű és minőségű apró platina hengereket használtuk; ezeket platina huzal feldarabolásával készítettük. Az elektrodpotenciálokat Radiometer (Copenhagen) PHM-4c típusú pH-mérővel mértük. Referens elektródként telített kalomelektrodot alkalmaztunk. Az izotópcserét termosztátban 25 ± 0,1 °C-on hajtottuk végre.

Izotópcseré állandó potenciálon

Az állandó potenciál biztosítása céljából olyan oldatokat készítettünk, amelyekben különböző trijodidkoncentrációk mellett — a Nernst-egyenlettel összhangban — teljesült a

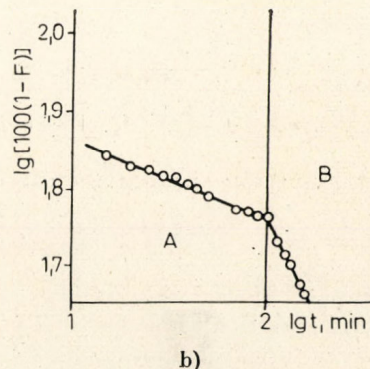
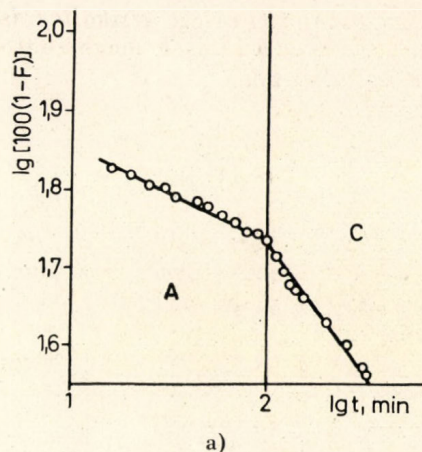
$$\frac{\sqrt{[I_2]}}{[I^-]} = \text{konst.} \quad (1)$$

feltétel (I. ábra).

Az (1) feltételnek megfelelően elkészített oldatok koncentrációin utólag kismértékű korrekciót hajtottunk végre a potenciálok pontos kiegyenlítésére, de az 1. ábrán megadott értékek hibakorlátja így sem haladta meg a ±6%-ot. Az elektrodpotenciálok méréséhez és szorbensként azonos minőségű, ugyanabból a platinahuzal-tekercsből levágott darabokat használtunk. Az oldatok elkészítése után mind itt, mind a későbbiekben a potenciálok gyakorlatilag azonnal stabilizálódtak és időben (5 napig ellenőrizve) nagyfokú állandóságot mutattak. A levegő oxigénjének semmiféle zavaró hatását nem észleltük. Bjerrum⁶ módszerével méréseket végeztünk a diffúziós potenciálok kiküszöbölésére, de a kapott korrekciós értékek elhanyagolhatóak voltak, ami feltehetően, a I⁻ és Cl⁻ ionok közel egyenlő mozgékonyságának tudható be⁷.

⁶ Erdy-Grúz T. és Prosz J.: Fizikai-kémiai praktikum, II. Tankönyvkiadó V., Budapest, 1968. 107. o.

⁷ Dobos D.: Elektrokémiai táblázatok. Műszaki Könyvkiadó V., Budapest, 1965. 86–97. o.



1. ábra

Pt(I)I₃⁻ heterogén izotópcseré-kinetikai vizsgálatok állandó elektrodpotenciál és különböző I₃⁻ ionkoncentrációk mellett.

t = 25 ± 0,1 °C

A: 0,1 mól/dm ³ KI + 0,004 mól/dm ³ I ₂ ,	+546 ± 1 mV
B: 1 mól/dm ³ KI + 0,4 mól/dm ³ I ₂ ,	+544 ± 1 mV
C: 0,5 mól/dm ³ KI + 0,1 mól/dm ³ I ₂ ,	+544 ± 1 mV
F: a felületen kicserélődött hányad	

Amint az 1. a) és az 1. b) ábrán látható, a linearizált cserekinetikai függvények grafikonja a trijodidkoncentráció változásakor állandó potenciálnál is megtörik. A törés szöge a koncentrációváltozás növekedésével nő. A teljes bizonyosság kedvéért és néhány kvantitatív adat megszerzése céljából a jelenséget változó potenciálnál is vizsgáltuk.

Izotópcseré változó potenciálon

A különböző elektrodpotenciálokat biztosító oldatokat úgy készítettük el, hogy bennük a trijodidkoncentráció állandó maradjon. Az oldatok összetételét az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

A heterogén izotópcseréhez használt oldatok koncentrációi

Sz.	Analitikai koncentrációk		Egyensúlyi koncentrációk	
	KI, mól/dm ³	I ₂ , mól/dm ³	I ₃ ⁻ , mól/dm ³	I ₂ , mól/dm ³
1.	1	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	2,4 · 10 ⁻⁶
2.	10 ⁻¹	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁵
3.	10 ⁻²	2,3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁴
4.	6 · 10 ⁻³	2,6 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻⁴

A szükséges I_2 -koncentrációk meghatározásánál figyelembe vettük a $I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$ reverzibilis reakció egyensúlyi állandóját 25 °C-on:

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]} = 830^8$$

A fentiekkel azonos módon meghatároztuk az oldatok elektródpotenciálját és egybevetettük az elméletileg számított értékekkel (2. táblázat).

2. táblázat

Az oldatok számított és mért elektródpotenciáljai

Sz.	$E_{\text{számított}}$, mV		$E_{\text{mért}}$, mV
	(2) szerint	(3) szerint	
1.		+467	+466 ± 1
2.		+554	+553 ± 1
3.	+667	+641	+654 ± 1
4.	+682		+679 ± 1

Megjegyzés: n-hidrogénelektroddhoz viszonyítva; $t = 25 \pm 0,1$ °C; az 1. és 2. oldatnál korrigáltunk a KI aktivitási koefficienseinek a figyelembevételével.

A számításoknál Vetter⁵ szerint jártunk el, azaz kis koncentrációnál a $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2 I^-$ reakciót tekintettük potenciálmeghatározónak, nagy koncentrációnál pedig a $I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3 I^-$ reakciót. Ennek megfelelően az első esetre az

$$E = E_{01} + 0,058 \lg \frac{\sqrt{[I_2]}}{[I^-]} \quad (2)$$

a második esetre az

$$E = E_{02} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (3)$$

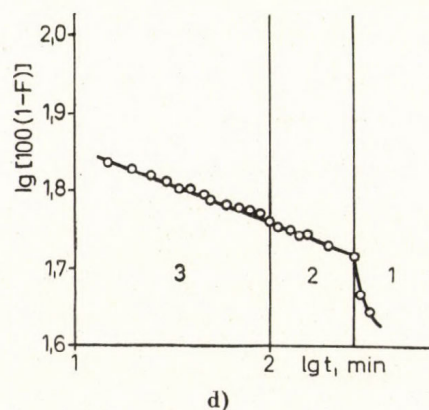
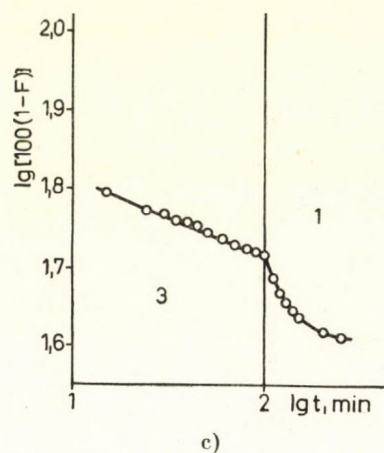
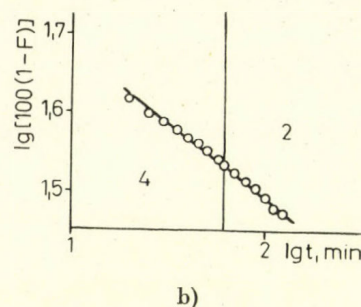
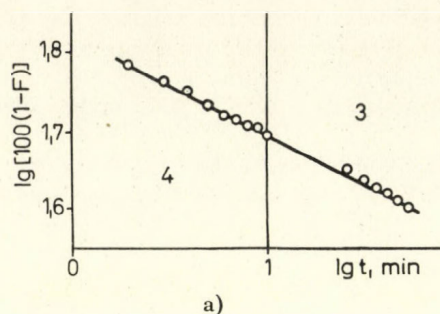
összefüggés vonatkozott, ahol $E_{01} = +628$ mV; $E_{02} = +545$ mV^{9, 10}. A 3. és 4. oldatra a (2), az 1. és 2. oldatra a (3) összefüggést alkalmaztuk. A 3. oldat koncentrációja az átmeneti tartományba esik; a mért érték a két számított érték számtani közepe. Az izotópcseré-kinetikai eredmények a 2. ábrán láthatók.

Az elektródpotenciál változása semmi hatást sem gyakorolt az izotópcseré-kinetikai függvényekre, azaz a 2. ábrán látható egyeneseknél — állandó I_3^- -koncentrációt fenntartva — törést nem idézett elő. Kivételt képezett az az eset, amelyenél az 1 mól/dm³ KI + 2 · 10⁻³ mól/dm³ összetételű I_2 -oldatra tértünk át, és ezzel +466 mV elektródpotenciált állítottunk be. A függvények a törési pontot követő lefutásából [2. c) és 2. d) ábra] arra következtettünk, hogy az 1. ábrán szemléltetett helyzettel ellentétben itt nem az izotópcseré felgyorsulása, hanem egyirányú anyag-

⁸ L. J. Katzin, E. Gebert: J. Amer. Chem. Soc., 77. 5814. 1955.

⁹ W. Maitland: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 12. 268. 1906.

¹⁰ G. Jones and B. B. Kaplan: J. Amer. Chem. Soc., 50. 2066. 1928.



2. ábra

Pt(I) I_3^- heterogén izotópcseré-kinetikai vizsgálatok állandó I_3^- -ion-koncentráció és különböző elektródpotenciálok mellett. $t = 25 \pm 0,1$ °C

1:	1 mól/dm ³ KI + 2 · 10 ⁻³ mól/dm ³ I ₂	+466 ± 1 mV
2:	10 ⁻¹ mól/dm ³ KI + 2 · 10 ⁻³ mól/dm ³ I ₂	+553 ± 1 mV
3:	10 ⁻² mól/dm ³ KI + 2,3 · 10 ⁻³ mól/dm ³ I ₂	+654 ± 1 mV
4:	6 · 10 ⁻³ mól/dm ³ KI + 2,6 · 10 ⁻³ mól/dm ³ I ₂	+679 ± 1 mV

F: a felületen kicserélődött hányad

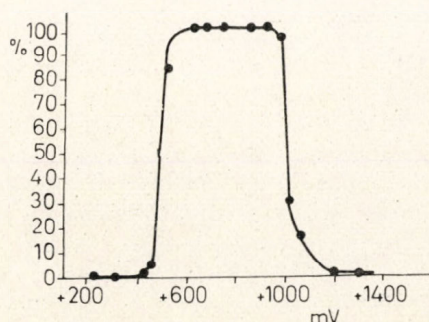
transzport, nevezetesen a cserére szuperponálódó deszorpció következik be. (A különböző folyamatoknak az izotópcseré-kinetikai függvényekre gya-

korolt hatásait egy későbbi közleményünkben részletesen tárgyaljuk.) A jelenség okát egy korábban más célból végrehajtott kísérlet eredményei teszik érthetővé.

Megvizsgáltuk a ^{131}I szorpcióját sima platinafelületen az elektródpotenciál függvényében. A potenciálértékeket a következő redoxirendszerekkel állítottuk be:^{12, 13}

Redoxirendszer	Normál-redoxipotenciál, V
$\text{Ce}^{4+} \text{Ce}^{3+}$	+1,444
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$	+0,783
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,440–0,470*

Az eredmény a 3. ábrán látható. Az oxidált és redukált formák koncentrációarányát 1 : 100 és 100 : 1 között változtattuk. A +1000 mV körüli értékeket tiszta Ce^{3+} -oldatból kiindulva állítottuk



3. ábra

A jód (^{131}I) szorpciójának a függése a sima platina szorbens elektródpotenciáljától redoxirendszerek jelenlétében

elő. Az oldatok koncentrációja I^- -ionra nézve 10^{-8} n körül volt. A szorpció 25°C -on folyt le, intenzív keverés mellett. A pontok az adott potenciálnál a telítési értékhez viszonyított 60 perc alatt elért borítottságot adják meg %-ban. Lát-

* Megjegyezzük, hogy az általunk használt $\text{pH} = 2$ és $\text{pH} = 4$ értékek közötti tartományban a ferri-ferricianid rendszer normálpotenciálja pH -függő, és kb. +490 mV-ról kb. +430 mV-ra csökken. Csak $\text{pH} = 4$ esetén szűnik meg ez a függőség és a normálpotenciál az utóbbi értéken stabilizálódik¹⁴.

¹¹ Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 361. 1964.

¹² Tóth G.: Kandidátusi disszertáció, 1966.

¹³ W. M. Clark: Oxidation-reduction potentials of organic systems. Williams & Wilkins, 1960. 132. o.

ható, hogy az 1. oldatnál (2. ábra) fellépő +466 mV a 3. ábra bal oldali leszálló ágára eső érték, tehát a spontán deszorpció érthető.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a sima platinafelületen kemisorbeált jód monoréteg és a vizes oldat jódtartalma közötti heterogén izotópcseré kinetikáját az elektródpotenciál és a trijodidkoncentráció függvényében. Magát a $\text{I}^- | \text{I}_2$ reverzibilis redoxirendszert használtuk fel azonos potenciálú, de különböző trijodidkoncentrációjú, valamint azonos trijodidkoncentrációjú, de különböző potenciálú oldatok előállítására. Megállapítottuk, hogy az elektródpotenciál rögzítése esetén az izotópcseré sebessége az oldat trijodidkoncentrációjának egyértelmű függvénye marad. Ha a trijodidkoncentrációt tartjuk állandó értéken, a potenciál változása nem befolyásolja a folyamatot mindaddig, amíg +450–+500 mV fölértékeken marad. E potenciáltartomány alatt az izotópcserére szuperponálódó részleges deszorpció lép fel.

Studies on the isotope exchange between a monolayer deposited on noble metal surfaces and aqueous solutions, IV. Effect of the electrode potential on the heterogeneous isotope exchange kinetics. J. Miller and G. Tóth

The effect of the electrode potential and I_3^- concentration on the kinetics of the heterogeneous isotope exchange between an iodine monolayer chemisorbed by a smooth platinum surface and iodine contained in aqueous solutions has been investigated. The reversible $\text{I}^- | \text{I}_2$ redox system itself was applied for the preparation of solutions with a constant I_3^- concentration and varying potentials and, inversely, with a constant potential and varying I_3^- concentrations. In the case of stabilized potential, the isotope exchange rate remained an unambiguous function of the I_3^- concentration. On the contrary, the exchange rate proved to be independent of the potential until it diminished to +450–+500 mV. Under this potential-range, a partial desorption superimposing on the exchange reaction took place.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete.

Érkezett: 1972. IV. 16.