

# Nemesfémeken kialakított monorétegek és vizes oldatok között lejátszódó izotópcseré-folyamatok vizsgálata, II.\*

Platinafelületen adszorbeált jód, valamint jodidion, elemi jód és trijodidion között végbemenő izotópcseré vizsgálata

TÓTH GÉZA és MILLER JÁNOS

A platinán kialakított ezüstmonoréteg és ezüst-ionok között végbemenő izotópcseré kinetikájával foglalkozó előző közleményünkben<sup>1</sup> rámutattunk arra, hogy a nemesfémeken kialakított monoréteg és a megfelelő ionok oldata között végbemenő izotópcseré egyik lényeges sajátossága, hogy az egyetlen felületi rétegre korlátozódik, ellentétben a fém/fémion rendszerekben lejátszódó izotópcserével, ahol csaknem elkerülhetetlen a mélyebb felületi rétegek bekapcsolódása is a cserefolyamatba<sup>2, 3</sup>.

Kimutattuk, hogy az ezüstmonoréteg/ezüstion rendszerben az izotópcseré kinetikáját a

$$\ln(1 - F) = \ln b + a \ln t \quad (1)$$

empirikus egyenlet\*\* írja le. Összevetve a cserehányad kísérletileg meghatározott, s az (1) egyenlettel leírható időfüggését a McKay-egyenlettel:

$$\ln(1 - F) = - \frac{[A] + [B]}{[A][B]} R t \quad (2)$$

arra a következtetésre jutottunk, hogy a monoréteg adott  $t$  időpontig kicserélődött hányada következetesen kisebbnek adódik, mint ami a (2) egyenletnek megfelelően. Formailag ez a csere sebességi állandójának a csere előrehaladtával

\* I. közlemény: 1.

\*\* Jelölések:

[A]	az adszorbeált jód felületi koncentrációja
$A$	Arrhenius-állandó
$a$	az (1) egyenlet állandója
[B]	a cserében részt vevő, az oldatban jelenlevő komponens koncentrációja
$b$	az (1) egyenlet állandója
$E$	az adszorpciós energia
$E^\ddagger$	a deszorpció és/vagy az izotópcseré aktiválási energiája
$(1 - F)$	a cserehányad
$k_i$	az izotópcseré sebességi állandója
$k_{\max}$	az $E_{\min}^\ddagger$ -hoz tartozó, maximális sebességi állandó
$K_c$	a $I_3^-$ -ion képződési állandója
$R$	reakciósebesség
$\alpha$	részreakciórend az A komponensre
$\beta$	részreakciórend a B komponensre
$\gamma$	$\gamma = \frac{d \ln(1 - F)}{d \ln t}$
$\delta$	$\delta = \frac{d \ln(-\gamma)}{d \ln [B]}$
$\Theta$	borítottság
$\alpha'$ és $\alpha''$	a (4) egyenlet állandója

<sup>1</sup> Miller J. és Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 265 1972.

<sup>2</sup> O. Erbacher: Z. physik. Chem., 178. 43. 1937.

<sup>3</sup> M. Haissinsky, M. Cottin et B. Varjabedian, J. Chim. Phys., 45. 212. 1948.

bekövetkező csökkenését jelenti, s abból adódik, hogy az energetikailag inhomogén felületen kialakított monoréteg atomjai a növekvő aktiválási energia, illetve a csökkenő sebességi állandó sorrendjében vesznek részt a cserefolyamatban. Ezen csökkenést arra vezettük vissza, hogy az ezüstmonoréteget hordozó platinafelület energetikailag inhomogén, s ezért a Pt-Ag kötés energiája, illetve az ezzel esetünkben azonos deszorpciós aktiválási energia nem azonos a felület minden pontján, hanem adott minimális és maximális érték között, valamely eloszlásfüggvény szerint változik. Mivel a kötési energia, illetve az aktiválási energia, valamint a sebességi állandó között az Arrhenius-egyenlet szerint a

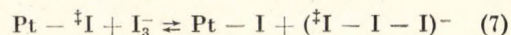
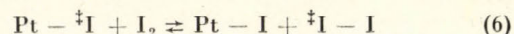
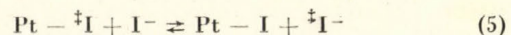
$$k_i = A e^{-E^\ddagger/RT} \quad (3)$$

összefüggés áll fenn, a fentebb elmondottakból az is következik, hogy az energetikailag inhomogén fémfelületen kialakított monoréteg és a megfelelő ionok között végbemenő izotópcseré eleve nem jellemezhető egyetlen sebességi állandóval.

A cserehányad időfüggésének analízise útján kapott  $E^\ddagger$  vs.  $(1 - F)$  függvényt a Freundlich-izotermából lezármasztatható eloszlásfüggvénnyel megegyezőnek találtuk, amely utóbbi szerint a kötési energia a felületi helyek számának logaritmus szerint csökken:

$$E = E_0 + \alpha' \ln(1 - F) \quad (4)$$

Jelen munkában a platinafelületen kialakított jódmonoréteg, valamint jodidion, elemi jód és trijodidion között végbemenő izotópcseré:



kinetikájának vizsgálatát tűztük ki célul. A kísérleti eredmények értékelése érdekében megkíséreltünk összefüggést találni az eredetileg homogén rendszerekre vagy energetikailag homogén határfelületeken lejátszódó, heterogén cserefolyamatokra érvényes McKay-egyenlet és az (1) empirikus egyenlet között.

## Kísérleti módszer

Az izotópcseré kinetikáját radioaktív nyomjelzős módszerrel vizsgáltuk oly módon, hogy a platinafelületen jód-131-gyel jelzett jódmonoréte-



get alakítottunk ki s<sub>2</sub> ezt hoztuk érintkezésbe jodidionok, elemi jód, illetve trijodidionok vizes oldatával. Adott időközökben a platinaadszorbenst és a kísérleti oldatot szétválasztottuk, s szcintillációs detektorral, üreges NaI(Tl) kristályban meghatároztuk egyrészt a monorétegben maradt, másrészt az izotópesere révén oldatba került jód-131 aktivitását.

A jódmonoréteget 4–7 mm hosszú s 0,6 mm átmérőjű, henger alakú platinaadszorbenseken alakítottuk ki úgy, hogy az adszorbeneket redukáló előkezelés után  $8 \cdot 10^{-7}$  n KI + 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatába helyeztük s abban tartottuk 24–36 órán át. Előző közleményeinkben beszámoltunk arról, hogy fenti körülmények között közel a monorétegnek megfelelő, de azt túl nem lépő mennyiségű jód adszorbeálódik<sup>4, 5</sup>.

Az adszorbensek adatait, beleértve azok geometriai felületét, valamint az adszorbeált jódmennyiséget az 1. táblázatban tüntettük fel.

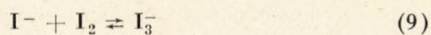
1. táblázat

Az adszorbens	Geometriai felület, cm <sup>2</sup>	Az adszorbeált jódmennyiség		
		μg	μg/cm <sup>2</sup>	g-atom/cm <sup>2</sup>
1.	0,14	0,019	0,136	$1,1 \cdot 10^{-9}$
2.	0,137	0,020	0,146	$1,1 \cdot 10^{-9}$
3.	0,12	0,017	0,142	$1,1 \cdot 10^{-9}$
4.	0,09	0,0135	0,148	$1,1 \cdot 10^{-9}$
5.	0,077	0,012	0,155	$1,2 \cdot 10^{-9}$
6.	0,086	0,013	0,151	$1,1 \cdot 10^{-9}$

A táblázat adatai szerint az adszorbeált jódmennyisége — az adszorbens méretétől függően — 0,01 és 0,02 μg között változott, ugyanakkor a leghígabb kísérleti oldat ( $10^{-4}$  mól KI-oldat) jódtartalma 39 μg/3 ml volt, azaz több, mint két nagyságrenddel nagyobb az adszorbeált jódmennyiségnél. Következésképpen az izotópesere egyensúlyának beálltakor az eredetileg adszorbeált jód-131 több, mint 99%-a került oldatba. Ily módon a cserehányad kifejezésében  $a_{t=\infty}$  elhanyagolható, s így  $(1-F)$  a  $t$ , valamint a zérus időhöz tartozó aktivitások hányadosával válik egyenlővé:

$$(1-F) = 1 - \frac{a_t - a_{t=0}}{a_{t=\infty} - a_{t=0}} = \frac{a_t}{a_{t=0}} \quad (8)$$

A kísérleti oldatokat részben 1 mól KI-törzsolddat, részben telített vizes I<sub>2</sub>-oldat ( $c_{I_2} = 1,23 \cdot 10^{-3}$  mól/l 25 °C-on), a (7) izotópesere-reakció vizsgálatánál pedig 1 mól/l KI + 0,1 mól/l I<sub>2</sub> koncentrációjú oldat hígításával állítottuk elő. Utóbbi esetben a trijodidion-koncentrációt a



asszociációra jellemző képződési állandó<sup>6</sup>:

$$K_c = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]} = 830 \quad (25^\circ\text{C}) \quad (10)$$

alapján számítottuk. A kísérleti oldatok analitikai jodid- és jódkoncentrációját, valamint a (10) alapján számított egyensúlyi trijodidion-koncentrációt a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Az egyensúlyi I<sub>3</sub><sup>-</sup>-koncentráció  $K_c = 830$  képződési állandóval számolva

Analitikai koncentráció		Egyensúlyi I <sub>3</sub> <sup>-</sup> -koncentráció, 25 °C, mól/l
I <sup>-</sup> mól/l	I <sub>2</sub> mól/l	
1	$10^{-1}$	$10^{-1}$
$10^{-1}$	$10^{-2}$	$0,98 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$
$10^{-4}$	$10^{-5}$	$0,08 \cdot 10^{-5}$

Annak eldöntésére, hogy az izotópesere-folyamatban a fázishatáron kialakuló diffúzióknak van-e sebességmeghatározó szerepe, vagy pedig a korábbi közleményünkben ismertetett rendszerhez hasonlóan maga a felületi reakció a sebességmeghatározó, párhuzamos kísérleteket végeztünk erőteljesen kevert és nyugvó oldatokkal. Az eredményeket a 3. táblázatban tüntettük fel.

3. táblázat

A cserehányad értékei kevert és nyugvó kísérleti oldatokban (A zárójelben álló értékek kevert oldatokra vonatkoznak)

$t$ min	Analitikai koncentráció, mól/l				
	$\frac{[I^-]: 1,0}{[I_2]: 10^{-1}}$	$10^{-1}$ $10^{-2}$	$10^{-2}$ $10^{-3}$	$10^{-3}$ $10^{-4}$	$10^{-4}$ $10^{-5}$
1	(0,61) 0,63	(0,62) 0,65	(0,62) 0,56	(0,83) 0,76	(0,91) 0,85
5	(0,49) 0,50	(0,52) 0,52	(0,54) 0,44	(0,75) 0,67	(0,80) 0,77
10	(0,46) 0,44	(0,47) 0,46	(0,48) 0,42	(0,75) 0,66	(0,78) 0,72
100	(0,27) 0,31	(0,35) 0,35	(0,30) 0,38	(0,63) 0,48	(0,72) 0,66

Amennyiben a diffúzióknak sebességmeghatározó szerepe lenne, úgy azt várnók, hogy az erőteljesen kevert oldatokban  $(1-F)$  gyorsabban csökkenne, mint a nyugvó oldatokban. Mivel ilyen különbség a táblázatban feltüntetett adatok között nem állapítható meg, arra a következtetésre jutottunk, hogy esetünkben a diffúzió nem sebességmeghatározó, és ezért a továbbiakban a kísérleteket nyugvó oldatokkal végeztük.

<sup>4</sup> Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 361. 1964.

<sup>5</sup> G. Tóth, L. Zsinka: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 61. 289. 1969.

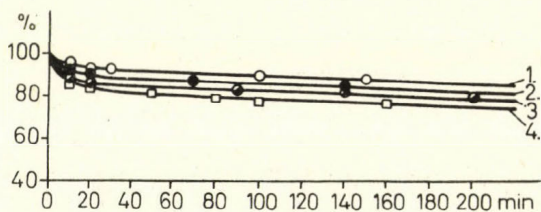
<sup>6</sup> L. I. Katzin and E. Gebert: J. Amer. Chem. Soc., 77. 5814. 1955.



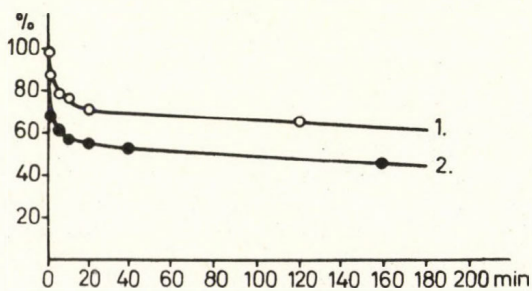
Ellenőriztük, hogy az izotópcserével egyidejűleg nem megy-e végbe az adszorbens felületéről az oldatba irányuló, egyirányú anyagtranszport, amely alkalmatlaná tenné a cserehányad időfüggését arra, hogy belőle sebességi állandót, illetve a felület energetikai inhomogenitását számítsuk. E célból egy-egy adszorbenst jód-131-gyel jelzett jóddal telítettünk, majd azt azonos fajlagos aktivitású jód-131 + KI oldatba vittük. Adott időközökben mértük az adszorbeált jód-131 aktivitását, amely 100 perc időtartamon belül nem csökkent. Ebből arra következtetünk, hogy az adott kísérleti feltételek mellett nem kell annak lehetőségével számolnunk, hogy az izotópcserére spontán deszorpció is szuperponálódik.

### A kísérleti eredmények

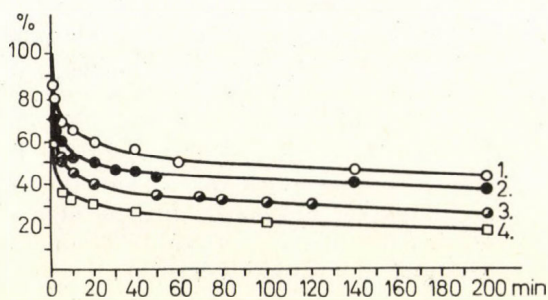
Az adszorbensek jód-131-aktivitásának időben bekövetkező csökkenését az 1–3. ábrákon tüntettük fel. A bemutatott kísérleti eredmények alapján szerkesztettük meg a  $\ln(1-F) - (\ln t)$  görbéket, amelyeket a 4–6. ábrákon mutatunk be.



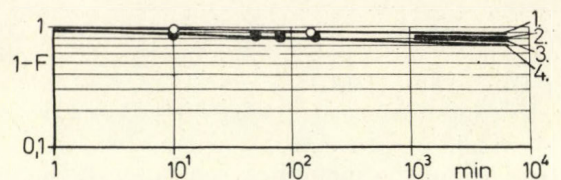
1. ábra  
Jodidion-koncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $10^{-4}$ , 2.  $10^{-3}$ , 3.  $10^{-2}$ , 4.  $10^{-1}$



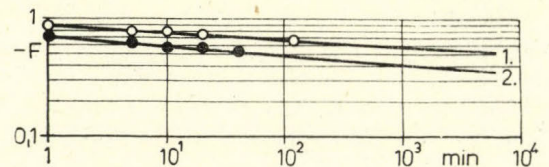
2. ábra  
Jódkoncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $10^{-4}$ , 2.  $10^{-3}$



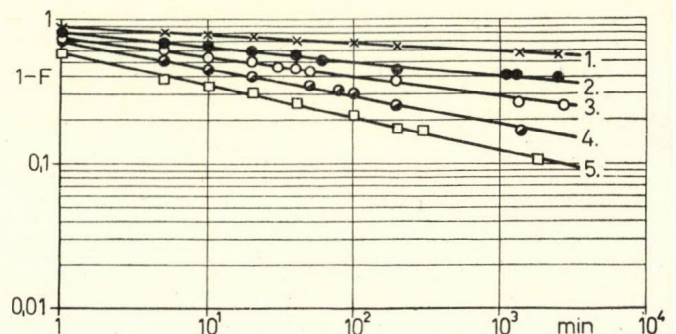
3. ábra  
Trijodidion-koncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $0,6 \cdot 10^{-4}$ , 2.  $0,9 \cdot 10^{-3}$ , 4.  $10^{-2}$ , 5.  $10^{-1}$



4. ábra  
Jodidion-koncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $10^{-4}$ , 2.  $10^{-3}$ , 3.  $10^{-2}$ , 4.  $10^{-1}$



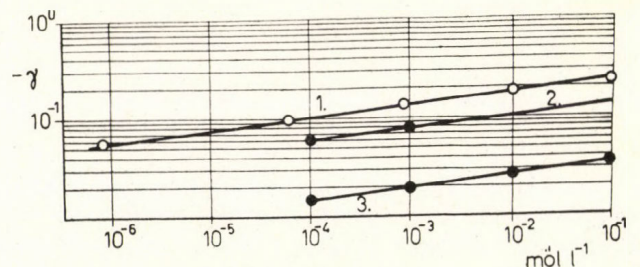
5. ábra  
Jódkoncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $10^{-4}$ , 2.  $10^{-3}$



6. ábra  
Trijodidion-koncentráció,  $\text{mól l}^{-1}$ : 1.  $0,8 \cdot 10^{-6}$ , 2.  $0,6 \cdot 10^{-4}$ , 3.  $0,9 \cdot 10^{-3}$ , 4.  $10^{-2}$ , 5.  $10^{-1}$

A kísérleti eredmények több ezer percre terjedő intervallumban jól kielégítik az (I) empirikus egyenletet, amelyben a  $b$  konstans a választott időegységhez (esetünkben az 1 perchez) tartozó  $(1-F)$  értéket, az  $a$  állandó pedig az egyenes iránytangensét jelenti.

Adott jódspecieszre nézve a  $\ln(1-F) - (\ln t)$  egyenesek iránytangenseinek abszolút értékei ( $\gamma$ ) a koncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva szintén egyenesen helyezkednek el, amint azt a 7. ábra is szemlélteti.



7. ábra  
1. Trijodidion, 2. jód, 3. jodidion

A kísérleti oldatok koncentrációja  $\text{I}^-$ - és  $\text{I}_3^-$  ionok esetében  $10^{-5}$  és  $1$   $\text{mól/l}$  között változott, míg elemi jódnál a telített vizes oldatnak közel megfelelő  $10^{-3}$ , valamint  $10^{-4}$   $\text{mól/l}$  között. A kísérleti eredmények értékelésére a következőkben részletesen kitérünk, e helyen csupán arra



szeretnénk rámutatni, hogy egyébként azonos koncentrációjú oldatok esetében a három jód-speciesz közül a  $I_3^-$ -ionok esetében észleltük a leggyorsabb és  $I^-$ -ionoknál a leglassúbb kicserélődést.

### A kísérleti eredmények értékelése

A bevezetésben vázolt célkitűzés megvalósításához, azaz a felületen időegységként kicserélődött gramm-mólok számának, a reakciósebességnek a meghatározásához az (1) empirikus egyenlet  $a$  és  $b$  állandójának értelmezéséhez kellett eljutnunk, vagyis kapcsolatot kellett találni ezen állandók és a koncentráció, illetve a reakciósebesség között.

#### A cserehányad időfüggése

Az (1) empirikus egyenlet állandóinak értelmezéséhez kiindulási feltételként elfogadtuk, hogy a monoréteget hordozó platinafelület energetikai inhomogenitása a Freundlich-izotermaegyenletnek megfelelő modellel jellemezhető, azaz a monorétegben a Pt—I kötés energiája a felületi helyek számának logaritmusára szerint változik

$$E = E_0 + \alpha'' \ln \Theta = E_0 + \alpha' \ln (1 - F) \quad (4)$$

A feltevés igazolásával az I. részben részletesen foglalkoztunk, ezért e helyen csupán arra szeretnénk rámutatni, hogy mivel az izotópcseré értelmeszerűen állandó borítottság mellett játszódik le, energetikai inhomogenitáson esetünkben a kötési energia diszperzitását értjük, amelyet az adszorbeált monoréteg atomjai között fellépő kölcsönhatás, valamint az indukált heterogenitás csupán egy állandó hozzájárulásával befolyásolhat.

Figyelembe véve, hogy a jódmonoréteg képződése nem szorul aktiválásra, s így a Pt—I kötési energia gyakorlatilag a deszorpció aktiválási energiájával, s következésképpen az izotópcseré aktiválási energiájával azonos, úgy kitűnik, hogy a kötési energia a felületi helyek száma, illetve cserehányad szerinti eloszlását leíró (4) egyenlet fennáll az izotópcseré aktiválási energiájára is. Így, ha a (4) egyenlettel jellemezhető felületet képzeletben olyan infinitezimális felületelemekre bontjuk, amelyek mindegyikére nézve az izotópcseré aktiválási energiája állandó, úgy ezzel a felületelemek olyan sorozatát kapjuk, amelyben a csere előrehaladtával időben egymást követő elemekre jellemző aktiválási energia növekszik, az izotópcseré sebességi állandója pedig csökken.

Az egyik előző közleményünkben<sup>1</sup> ismertetett közelítéssel az energetikailag inhomogén felületen lejátszódó izotópcseréről olyan képet alkothatunk, mintha az a legkisebb aktiválási energiát igénylő felületelemeken kezdődne meg, s mindaddig nem terjedne át fokozatosan a nagyobb energiaigényű felületi helycsoportokra, amíg az előbbieken teljesen be nem fejeződött.

Ily módon az egyes, energetikailag homogén, s egymástól független felületelemekre alkalmazhat-

juk a McKay-egyenletet, az egyes felületelemekre elvileg felírható McKay-egyenletek egymástól csupán abban különböznek, hogy az aktiválási energia növekedésével, azaz a csere előrehaladtával az  $R$  reakciósebességben foglalt  $k_i$  sebességi állandó fokozatosan csökken.

Ez a csökkenés egyértelműen kitűnik akkor, ha a kísérleti eredményeket egyrészt a 3–6. ábrán követett módon ábrázoljuk  $[\ln(1-F)]$  vs.  $\ln t$ , másrészt pedig a McKay-egyenlet eredeti alakja szerint  $[\ln(1-F)]$  vs.  $t$ . Az azonos időpontokhoz tartozó  $(1-F)$  értékek mindig az első ábrázolási mód esetén nagyobbak, ami a McKay-egyenletben előforduló  $R$  reakciósebességben foglalt állandó  $k_i$  sebességi állandóval szemben időben fokozatosan csökkenő sebességi állandónak felel meg.

Az izotópcseré sebességi állandójának időben bekövetkező csökkenését úgy vettük figyelembe, hogy a (2) egyenletben szereplő  $R$  reakciósebességéből, amely bimolekuláris reakciómechanizmus esetén:

$$R = k_i[A]^\alpha [B]^\beta \quad (11)$$

s ahol  $\alpha$  és  $\beta$  a részreakciórendeket jelöli, kiemeltük a sebességi állandót

$$\ln(1-F) = - \frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^\alpha [B]^\beta k_i t \quad (12)$$

s az időtől független  $k_i$  sebességi állandó helyére az idővel fordított arányban csökkenő sebességi állandót kifejező

$$k_i = k_{\max.} \frac{1}{t} \quad (13)$$

összefüggést helyettesítettük be a (12) egyenlet differenciális alakjába:

$$\frac{d(1-F)}{(1-F)} = - \frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^\alpha [B]^\beta k_{\max.} \frac{dt}{t} \quad (14)$$

A (14) egyenlet megoldása szolgáltatja a cserehányad időfüggését olyan felületen lejátszódó izotópcseré esetére, amelyre fennáll a sebességi állandó időben bekövetkező csökkenésére a (13) összefüggés [arra vonatkozóan, hogy a (4) egyenlettel jellemezhető energetikai inhomogenitás és ilyen inhomogén felületre a sebességi állandó idővel fordított arányban bekövetkező csökkenése összhangban áll, a későbbiekben még visszatérünk]:

$$\ln(1-F) = - \frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^\alpha [B]^\beta k_{\max.} \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (15)$$

ahol  $k_{\max.}$  a legkisebb aktiválási energiának megfelelő maximális sebességi állandót,  $(1-F)_{t=1}$  pedig az időegységhez tartozó  $(1-F)$  értéket jelöli.



Az (1) empirikus egyenlet és a (15) egyenlet összevetése megadja az előbbi egyenlet  $a$  és  $b$  konstansai jelentését:

$$a = -\frac{[A] + [B]}{[A][B]} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} k_{\max.} \text{ és } b = \ln(1-F)_{t=1} \quad (16)$$

Kimutatható, hogy a (15) összefüggés, csakúgy, mint az (1) empirikus egyenlet olyan esetekben állhat összhangban a cseréhányad kísérletileg meghatározott időfüggésével, amikor a szilárd fázis oldaláról a cserében részt vevő, monoréteget hordozó fémfelület energetikai inhomogenitása a Freundlich-izotermaegyenletnek megfelelő modellel azonos, azaz az adszorpciós energia a felületi helyek számának logaritmusára szerint csökken. A (15) összefüggés szerint ugyanis

$$\ln t \approx \ln(1-F) \quad (16a)$$

míg a (13) egyenlet értelmében

$$\ln t = \ln \frac{k_{\max.}}{k_t} \quad (13a)$$

Az Arrhenius-egyenlet szerint viszont

$$\ln \frac{k_{\max.}}{k_t} = (E_{\min.} + E_t) \frac{1}{RT} \quad (17)$$

ahol  $E_{\min.}$  és  $E_t$  a kezdetben, valamint a  $t$  időpontban kicserélődő jódatomok kötési energiáját jelenti. A (16a), (13a) és (17) egyenletek összevetése szerint

$$(E_{\min.} + E_t) \frac{1}{RT} = E/RT \approx \ln(1-F) \quad (17a)$$

azaz a jódmonoréteg atomjai kötési energiája a felületi helyek számának logaritmusára szerint változik.

#### A reakciósebesség koncentrációfüggése

Az általunk alkalmazott kísérleti feltételek mellett az adszorbeált jód felületi koncentrációja  $[A]$ , sokkal kisebb volt a cserélődő jód-speciesz ( $I^-$ ,  $I_2$  vagy  $I_3^-$ ) koncentrációjánál  $[B]$ , s így a (15) egyenletet a következőképpen egyszerűsíthettük:

$$\ln(1-F) = -\frac{1}{[A]} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} k_{\max.} \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (15a)$$

A (15a) egyenlet  $\ln t$  szerint történő differenciálásával a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma = \frac{1}{[A]} k_{\max.} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} = -\frac{1}{[A]} R_{\max.} \quad (18)$$

Ahonnán:

$$R_{\max.} = -\gamma \frac{1}{[A]} \quad (19)$$

Az egyes jód-specieszek különböző koncentrációjú oldataiban esetében kapott  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  egyenesek iránytangenseit, azaz a  $\gamma$  értékeket a 4. táblázatban mutatjuk be, míg az ezekből számított  $R_{\max.}$  reakciósebességeket az 5. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

$$A \frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma \text{ értékek különböző } I^-, I_2 \text{ és } I_3^- \text{ koncentrációkra}$$

$I^-$		$I_2$		$I_3^-$	
konc., mól/l	$\gamma$	konc., mól/l	$\gamma$	konc., mól/l	$\gamma$
—	—	—	—	$0,8 \cdot 10^{-6}$	-0,055
$10^{-4}$	-0,014	$10^{-4}$	-0,059	$0,6 \cdot 10^{-4}$	-0,096
$10^{-3}$	-0,019	$10^{-3}$	-0,076	$0,88 \cdot 10^{-3}$	-0,13
$10^{-2}$	-0,026	—	—	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-0,18
$10^{-1}$	-0,037	—	—	$1,0 \cdot 10^{-1}$	-0,23

5. táblázat

A (19) egyenlet alapján számított  $R_{\max.}$ -értékek

Koncentráció, mól/l	$R_{\max.}$ , g-mól cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>		
	$I^-$	$I_2$	$I_3^-$
$10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	—	$25,3 \cdot 10^{-11}$
$10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-11}$	—	$19,8 \cdot 10^{-11}$
$10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$8,36 \cdot 10^{-11}$	—
$0,88 \cdot 10^{-3}$	—	—	$14,3 \cdot 10^{-11}$
$10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	—
$0,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$11 \cdot 10^{-11}$

Az 5. táblázat adataiból kitűnik, hogy — egyébként azonos koncentrációban — a reakciósebesség a

$$I^- < I_2 < I_3^-$$

sorrendben növekszik; a trijodidion esetében észlelt gyors izotópcseré, amely különösen a 3. ábrán alkalmazott  $(1-F)$  vs.  $t$  ábrázolásmód esetén szembetűnő, a homogén fázisban lejátszódó  $I^-/I_2$  izotópcserével fennálló analógiára mutat, ahol is a csere több szerző megállapítása szerint aktív  $I_3^-$ -komplexumon keresztül következik be<sup>7, 8</sup>.

#### A reakciórend kérdése

A (18) egyenlet tartalmazza az izotópcseré részreakciórendjét, a jódmonorétegre, illetve az oldatban jelenlevő jód-specieszre vonatkozóan. Utóbbi meghatározását célszerűen úgy végezzük, hogy az azonos specieszre és különböző koncentrációkra vonatkozó  $\frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma$  értéket ábrázoljuk a koncentráció logaritmusára függvényében; az így kapott egyenes iránytangense a (18a) egyenlet szerint  $\beta$ -t adja meg:

$$\ln(-\gamma) = (\alpha - 1) \ln [A] + \ln k_{\max.} + \beta \ln [B] \quad (18a)$$

<sup>7</sup> L. Szilárd and T. Chalmers: Nature, 134. 462. 1934.

<sup>8</sup> F. Juliusberger, B. Topley and J. Weiss: J. Chem. Phys., 3. 437. 1935.



Ezzel azonos eredményre jutunk akkor is, ha az (1) empirikus egyenletből indulunk ki, s a reakciórendet két különböző  $[B]$ -nál, de azonos  $F$ -nél a következő alakban keressük:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k_1[B_1]^\beta}{k_2[B_2]^\beta} \frac{\left[ \frac{d(1-F)}{dt} \right]_1}{\left[ \frac{d(1-F)}{dt} \right]_2} = \frac{a_1 b_1 t^{a_1-1}}{a_2 b_2 t^{a_2-1}} = \frac{a_1}{t_1} (1-F)_1 = \frac{a_2}{t_2} (1-F)_2$$

Ha  $F_1 = F_2$ , akkor

$$\frac{k_1}{k_2} \left( \frac{[B_1]}{[B_2]} \right)^\beta = \frac{t_2 a_1}{t_1 a_2}$$

Mivel  $k = k_{\max} \frac{1}{t}$ , így:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

Következésképpen:

$$\beta = \frac{\ln \frac{a_1}{a_2}}{\ln \frac{[B_1]}{[B_2]}}$$

A 7. ábrán a három jód-specieszre feltüntetett  $\ln(-\gamma)$  vs.  $\ln[B]$  egyenesek iránytangensei azonosak, ami arra enged következtetni, hogy a cserereakció mechanizmusa mindhárom esetben azonos.

Figyelembe véve a jodidion, elemi jód és trijodidion atomsúlya, töltése és térszerkezete között fennálló különbséget, az azonos cseremechanizmus csak úgy képzelhető el, hogy valójában mindhárom esetben a trijodidion az, amely képes a jódmonoréteg jódatomjaival kicserélődni. Abban az esetben, amikor a kísérleti oldat eleve tartalmaz jodidiont és elemi jódot, az ezek asszociációja során keletkező trijodid koncentrációja a (10) összefüggés alapján az analitikai koncentrációkból számítható. Más a helyzet jodidion vagy elemi jód esetében, amikor a trijodid asszociációjához vezető másik komponens részben a  $I_2/I^-$  redoxirendszer egyensúlyának kialakulása során spontán keletkezik, vagy fotokémiai reakciók, illetve az esetlegesen jelenlevő oxidáló, ill. redukáló nyomszennyezések hatására jön létre.

Utóbbi esetben a trijodidkoncentráció elkerülhetetlenül függ olyan, nehezen kézben tartható tényezőktől, mint pl. a kísérleti oldat megvilágítása, redukáló-oxidáló szennyezések jelenléte, ami a  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  egyenesek iránytangenseinek szórását eredményezi. Valóban észleltünk ilyen szórásokat akkor, amikor jodidionok vagy elemi jód oldatával vizsgáltuk az izotópcserét, trijodidionok esetében azonban ezzel szemben a kísérleti eredmények igen jó reprodukálhatóságát tapasztaltuk.

Ugyancsak a trijodidionon keresztül végbe menő izotópcseré mellett látszik szólni az is, hogy — amint azt a 7. ábra 1. görbéje szemlélteti, a  $\ln(-\gamma)$  vs.  $\ln[B]$  ábrázolásmód csak akkor nyújt egyenest, ha minden esetben a (10) egyenlet szerint számított aktuális trijodidion-koncentrációt helyettesítjük be  $[B]$  helyére. Figyelembe véve, hogy amíg a kísérleteinknél alkalmazott  $1 \text{ mol l}^{-1} KI + 0,1 \text{ mol l}^{-1} I_2$  oldatban, valamint az ennek tíz-, illetve százszoros hígításával készült kísérleti oldatokban a trijodidkoncentráció jó közelítéssel megegyezik az analitikai jódkoncentrációval, addig további hígításnál a trijodidkoncentráció fokozatosan nagyobb mértékben csökken, mint az analitikai jódkoncentráció (1. a 2. táblázatot), az előbb mondottakból egyúttal az is következik, hogy a trijodidionok mellett jelenlevő szabad elemi jód, illetve jodidion koncentrációjának változása nem befolyásolja a reakciósebességet.

Végezetül érdemesnek tartjuk összehasonlítani az általunk számított, s az 5. táblázatban feltüntetett reakciósebességeket a fém/fémion rendszerekben más szerzők által meghatározott értékekkel. Amíg Haissinsky<sup>3</sup>, Gerischer<sup>9</sup>, valamint Quintin<sup>10</sup>, s sokan mások azt találták, hogy a saját ionjaival érintkező felületen igen rövid idő, néhány másodperc alatt többször tíz vagy száz atomréteg kicserélődése következik be, addig az általunk kapott eredmények szerint az egy atomrétegnek megfelelő anyagmennyiség cseréje perc nagyságrendnek megfelelő időt vett igénybe. A cseresebességben fennálló, nagyságrendet elérő különbség véleményünk szerint — legalább is részben — annak tulajdonítható, hogy a fém/fémion rendszerekben az izotópcserére szuperponálódik a felületi lokálemek hatására lejátszódó anyagtranszport is.

### Összefoglalás

1. Kimutattuk, hogy az egyrésről a platinafelületen kialakított jódmonoréteg, másrésről jodidionok, elemi jód, valamint trijodidionok között lejátszódó izotópcseré kinetikájára érvényes az (1) egyenlet.

2. Annak figyelembevételével, hogy a monoréteget hordozó felület energetikai inhomogenitása a (4) egyenletnek felel meg, az (1) empirikus egyenlettel egyenértékű összefüggést származtattunk le a McKay-egyenletből.

3. Kimutattuk, hogy a három vizsgált jód-speciesz esetében az izotópcseré sebessége a

$$I_3 > I_2 > I^-$$

sorrendben csökken.

4. A kísérleti eredmények alapján valószínűsítettük, hogy az izotópcseré a jodidionok, illetve elemi jód esetében is trijodidkomplexumon keresztül játszódik le, amely a szennyezésként jelenlevő elemi jód, illetve jodidion hatására képződik.

<sup>9</sup> H. Gerischer und W. Vielstich: Z. Elektrochem., 56. 380. 1952.

<sup>10</sup> M. Quintin, P. Sue et M. Bizouard: Compt. Rend., 226. 1723. 1948.



## Studies on the isotopic exchange between a monolayer deposited on noble metal surfaces and aqueous solutions, II. G. Tóth and J. Miller

The isotopic exchange was investigated between iodine adsorbed on platinum, and iodide, iodine and triiodide, respectively. It has been found that the isotopic exchange proceeds according to the empirical equation

$$\ln(1 - F) = b + a \ln t$$

which can be derived from the McKay equation by taking into account the energetic non-uniformity

of the platinum surface, i.e. the fact that the adsorption energy of iodine and consequently the activation energy of the exchange process, change with the logarithm of the number of surface sites according to the Freundlich isotherm. No rate-controlling effect due to diffusion in the aqueous phase was observed in parallel runs carried out with stirred and unstirred solutions. An analysis of the  $\ln(1 - F)$  vs.  $\ln t$  functions suggests that the only form able to exchange is the  $I_3^-$  complex ion.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete.

Érkezett: 1971. VIII. 16.

## Etilén hidrogénezése (deuterálása) platinázott platina-katalizátoron

MINK GYÖRGY, MÓGER DEZSŐ és NAGY FERENC

A fémkatalizált hidrogénezési folyamatok közül — a reakció felismerése óta<sup>1</sup> — az etilén hidrogénezése a legkimerítőbben vizsgált modellreakció. A reakciómechanizmus megismerésében a kezdeti nagy lépést a hidrogénezéssel párhuzamosan lejátszódó parahidrogénátalakulás<sup>2</sup> és hidrogén—deutérium cseré<sup>3-5</sup> vizsgálatából leszűrt következtetések jelentették. 1950-től<sup>6</sup> a deutériumjelzés és tömegspektrométeres termékanalízis is a mechanizmuskutatás szolgálatába lépett. A 60-as évektől a vizsgálatok tovább mélyültek. Az elmúlt időszakban a kutatók figyelme elsősorban a szorpciós fázis vizsgálatára irányult; az erre a célra kifejlesztett infravörös spektroszkópiái<sup>7</sup>, radioaktív indikációs<sup>8-11</sup> és a termikus deszorpció vizsgálatán alapuló<sup>12</sup> módszerek alkalmazása újabb információkat adott a komponensek adszorpciójáról, a felületen lejátszódó kölcsönhatások természetéről.

### Az etilén hidrogénezésének (deuterálásának) feltételezett mechanizmusa

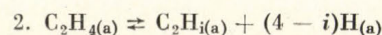
Irodalmi adatok alapján, különböző szerzők által igazolt, illetve javasolt reakciólépések felhasználásával állítottuk össze az 1. ábrán látható reakciósémát.

A séma jelölései a következők:

- $H_{2-a}D_a$  a gázfázisban levő hidrogén-deutérium;  $0 \leq a \leq 2$
- $C_2H_{4-x}D_x$  a gázfázisú etilén;  $0 \leq x \leq 4$
- $C_2H_{6-v}D_v$  a gázfázisú etán;  $0 \leq v \leq 6$
- $H_{1-b}D_b$  az adszorbeált hidrogénatom;  $0 \leq b \leq 1$
- $C_2H_{4-y}D_y$  az adszorbeált etilén;  $0 \leq y \leq 4$
- $C_2H_{i-j}D_j$  a „hidrogénszegény” részecske a szorpciós fázisban;  $0 \leq i \leq 3$
- $C_2H_{5-z}D_z$  a hidrogénezés köztiterméke;  $0 \leq z \leq 5$
- $C_2H_{6-u}D_u$  az adszorbeált etán;  $0 \leq u \leq 6$

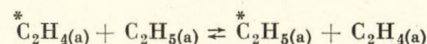
A sémán látható részfolyamatok rendre a következők:

1., 1' és 1'' a komponensek ad- és deszorpciós folyamatai, ahol az 1'' folyamatot egyirányúnak tekintjük, mert irodalmi adatok szerint etilén jelenlétében a gáztérben levő etán nem adszorbeálódik<sup>13a, 14</sup>. A 2. folyamat az etilén „disszociatív adszorpciója”, mely a reverzibilis 2. lépésben hidrogén-cserét eredményez az adszorbeált etilénben:



ahol az (a) index az adszorbeált állapotra utal.

A 2' folyamatban az adszorbeált etilgyök és etilén között hidrogénátadás történik:



<sup>13</sup> J. Horiuti and K. Miyahara: Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts; NSRDS—NBS 13, Government Printing Office, Washington, 1967.

<sup>13a</sup> Loc. cit. <sup>13</sup>, 5.

<sup>14</sup> S. O. Thompson, J. Turkevich and A. P. Irsa: J. Amer. Chem. Soc., 73. 5213. 1951.

<sup>1</sup> P. Sabatier et J. B. Senderers: Compt. Rend., 124. 1358. 1897.

<sup>2</sup> A. Farkas, L. Farkas and E. K. Rideal: Proc. Roy. Soc., A. 146. 630. 1943.

<sup>3</sup> J. Horiuti and M. Polányi: Trans. Faraday Soc., 30. 1164. 1934.

<sup>4</sup> E. S. Gilfillan und M. Polányi: Z. physik. Chem., A 166. 254. 1933.

<sup>5</sup> A. Farkas and L. Farkas: J. Amer. Chem. Soc., 60. 22. 1938.

<sup>6</sup> J. Turkevich, F. Bonner, D. O. Schissler and P. Irsa: Discuss. Faraday Soc., 8. 352. 1950.

<sup>7</sup> W. A. Pliskin, and R. P. Eischens: J. Chem. Phys., 24. 482. 1956.; Advances in Catalysis, 10. 1. 1958.

<sup>8</sup> S. J. Thomson and J. L. Wishlade: Trans. Faraday Soc., 58. 1170. 1962.

<sup>9</sup> D. Cormack, S. J. Thomson and G. Webb: J. Catalysis, 5. 224. 1966.

<sup>10</sup> T. Takeuchi und T. Asano: Z. physik. Chem. N. F., 136. 118. 1963.

<sup>11</sup> Mink Gy., Móger D. és Nagy F.: Magy. Kém. Folyóirat, 76. 411. 1970.

<sup>12</sup> R. Komers, Y. Amenomiya and R. I. Cvetanovic: J. Catalysis, 15. 293. 1969.