

### Összefoglalás

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

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

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

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

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

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

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

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

TÓTH GÉZA

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

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

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

<sup>2</sup> F. Joliot: J. Chim. Phys., 27. 119. 1930.

<sup>5</sup> Molnár J.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 11. 498. 1962.

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

<sup>3</sup> O. Erbacher: Z. physik. Chem., A 163. 196. 215. 1933.

<sup>4</sup> A. Wahl and N. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. 1951. 171. o.

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

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

Kis koncentrációjú jódoldatokból platinafelületre történő spontán kiválás függését a felület minőségétől, előéletétől többen észlelték<sup>6,8,9</sup>.

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

### Kísérleti rész

A kísérletekhez 6,28 cm<sup>2</sup> felületű és 0,5 mm vastag, 0,5 mm átmérőjű platina huzalra erősített platina korongokat alkalmaztunk. A korongokat 10 ml térfogatú, az adsorbeálódó ion tartalmazó oldatba merítettük. Az oldatot állandó fordulatszámú keverőmotorral kevertük. A platina korongokat meghatározott időpontokban az oldatból kiemeltük, s azok aktivitását üreges NaI(Tl) kristállyal meghatároztuk. Az aktivitásméréshez használt mérőfej ezen kristályból s egy FEU-19 típusú elektronoskiszorozó-csőből állott, mely egy EMG 1872 típusú szkálerhez csatlakozott. Az adszorbens és az oldat aktivitását egyazon kristállyal határoztuk meg azonos körülmenyek között, így térszög- és önbalsorpciós korrekciót nem kellett alkalmaznunk.

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

A platina adszorbens elektródpotenciálját a következőben felsorolt redoxirendszerrel állítottuk elő a kívánt értékre.

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

1. táblázat

Redoxrendszer	Redoxi-normálpotenciál, V
Ce <sup>4+</sup>  Ce <sup>3+</sup>	+1,444
Fe <sup>3+</sup>  Fe <sup>2+</sup>	+0,783
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>  [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	+0,360
Sn <sup>2+</sup>  Sn <sup>4+</sup>	+0,150
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,140
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  PHO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,200

<sup>8</sup> J. Siejka et M. Haissinsky: J. Chim. Phys., No. 99, 1090. 1960.

<sup>9</sup> Tóth G.: Radiohimija, V. 4. 411. 1963.

A redoxirendserek készítéséhez Merck p. a. vegyszereket használtunk.

Az elektródpotenciál mérésénél összehasonlító elektródként telített kalomelelektródot alkalmaztunk. Ennek az oldattal való összekötetését telített kálium-nitrátos, illetve kálium-kloridos agaraggarral töltött összekötőcsővel biztosítottuk. A cella elektromotoros erejét EMG típusú pH-mérővel mértük.

Az adsorpció kísérleteket hordozómentes radioizotóppal végeztük (<sup>131</sup>I, <sup>64</sup>Cu és <sup>111</sup>Ag), illetve a vizsgált ionfajta koncentrációját a megfelelő inaktív izotópot tartalmazó vegyüettel 10<sup>-6</sup> — 10<sup>-3</sup> mol/literre növeltük.

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

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

A valódi koncentrációértékek ezeknél valamivel magasabbak lehettek a megfelelő inaktív izotópok elkerülhetetlenül jelenevő nyomnyi mennyiségek szennyezései miatt. Mivel az adsorpció hatásfokának csökkenését csak jóval nagyobb koncentrációértékeknél észleltük, a szennyezések nem zavarták a vizsgálatot.

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

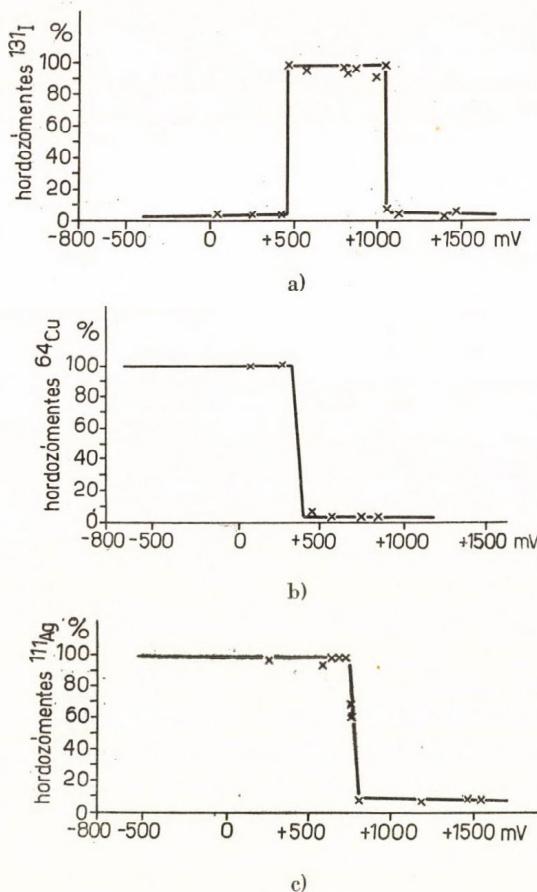
### A kísérleti eredmények

Egy korábbi munkában<sup>9</sup> ismertetük azokat az eredményeket, melyeket különféleképpen előkezelt platinafelületeken végbemenő jódadsorpcióval kapsolatban kaptunk. Az adszorbens platina lemez anomális potenciálját oxidatív vagy reduktív kezeléssel alakítottuk ki, a rendszer a hidroxid-, illetve hidrogénionokon kívül nem tartalmazott makromennyiségben olyan ionokat, melyek potenciálmeghatározó szereppel bírhattak volna. A kb. +0,5 — +1,0 V potenciáltartományban nagymértékű és irreverzibilis adsorpciót, +0,5 V alatt és 1,0 V fölött azonban igen gyenge, s reverzibilis adsorpciót észleltünk. Előbbi esetben kb. 0,7 gamma jód vált ki a felületen négyzetcentiméterenként, utóbbi esetben ennek csak néhány százaléka.

Az adsorbeált mennyiség és az anomális potenciál közötti összefüggést ily módon csak közéltőleg tudtuk meghatározni, részben a potenciál-értékeknek az adsorpció alatt bekövetkező kis-mértékű változása miatt, részben pedig azért, mert nem tudtuk ezzel a módszerrel minden a kívánt potenciálértéket létrehozni. A jelen munkában leírt kísérleteinknél az elektródpotenciált reverzibilis redoxirendszerrel állítottuk be; a potenciál-értékek a kísérletek időtartama alatt gyakorlatilag nem változtak, emellett lényegesen nagyobb potenciál-intervallumot is sikerült viss-

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

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



1. ábra

Hordozómentes  $^{131}\text{I}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  és  $^{111}\text{Ag}$  adszorpciója sima platinafelületen az adszorbens elektródpotenciáljának függvényében. Adszorbensfelület  $6,28 \text{ cm}^2$ , térfogat  $10 \text{ ml}$ , 60 perc alatt adszorbeálódott mennyiségek  
a)  $^{131}\text{I}$ ; b)  $^{64}\text{Cu}$ ; c)  $^{111}\text{Ag}$

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

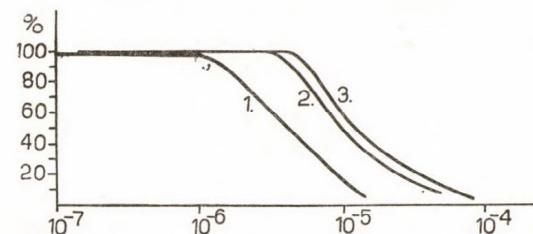
A fajlagos aktivitások ismeretében kiszámítottuk az adszorbeált mennyiséget abszolút értékeit, az eredményeket a 2. ábrán tüntettük fel a kezdeti koncentráció függvényében.

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

jód	rész	ezüst
$0,7 \gamma$	$0,5 \gamma$	$0,26 \gamma$

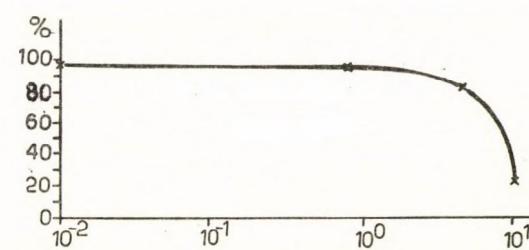
Ezen mennyiségek az adszorbens azonos mechanikai előkezelése esetén adódtak, a felületnek polírozása, illetve csiszolása után kisebb, illetve nagyobb értékeket kaptunk.

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

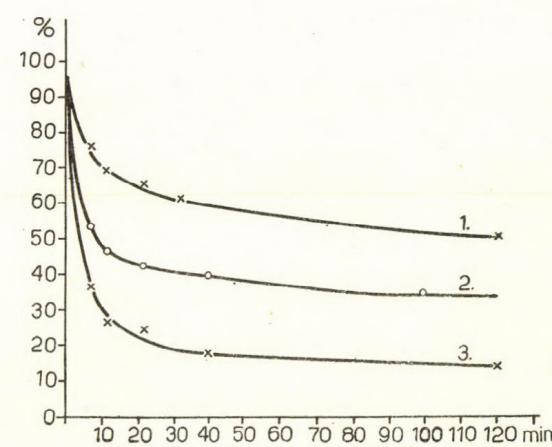


2. ábra  
 $^{131}\text{I}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  és  $^{111}\text{Ag}$  radioizotóppal jelzett jodid-, rész- és ezüstionok adszorpciójának foka a kezdeti koncentráció függvényében

Az adszorbens elektródpotenciálja normál-hidrogénelektrónra vonatkoztatva: 1.  $^{111}\text{Ag} + 600 \text{ mV}$   
2.  $^{64}\text{Cu} + 300 \text{ mV}$   
3.  $^{131}\text{I} + 750 \text{ mV}$



3. ábra  
Hordozómentes  $^{111}\text{Ag}$  adszorpciója platinafelületen a savkoncentráció függvényében  
Platinafelület  $6,28 \text{ cm}^2$ , térfogat  $10 \text{ ml}$ , hőmérséklet  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



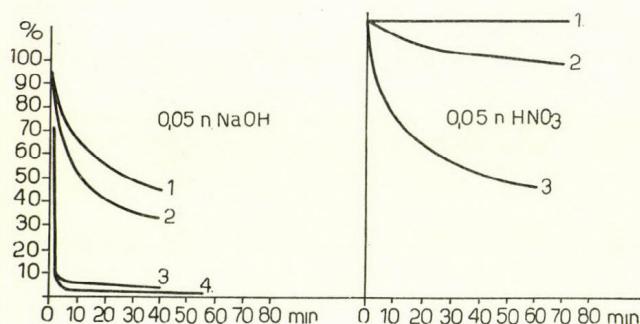
4. ábra  
Platinafelületen adszorbeált hordozómentes  $^{64}\text{Cu}$  deszorpciója

1.  $n/10$  salétromsav, az adszorbens elektródpotenciálja:  
 $E_h = +500 \text{ mV}$   
2.  $n/100$  ezüst-nitrát, az adszorbens elektródpotenciálja:  
 $E_h = +620 \text{ mV}$   
3.  $m/1000$  ceri-szulfát, az adszorbens elektródpotenciálja:  
 $E_h = +1420 \text{ mV}$

### A kísérleti eredmények értékelése

#### a) Az adszorpció mechanizmusára vonatkozó következtetések

Az irodalomban található közleményekben<sup>10-15</sup> eltérő vélemények találhatók a jód és más ion-



5. ábra

Platinafelületen adszorbeált hordozómentes  $^{131}\text{I}$  deszorpciója az adszorbens elektródpotenciáljának függvényében  
Adszorbensfelület  $6,28 \text{ cm}^2$ , térfogata  $10 \text{ ml}$ , hőmérőklet  $25^\circ\text{C}$

$0,05 \text{ n}$ nátrium-hidroxid, $E_h$	$0,05 \text{ n}$ salétromsav, $E_h$
1. +240 mV	1. +480 mV
2. +170 mV	2. -20 mV
3. -60 mV	3. -150 mV
4. -700 mV	

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

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

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

adszorbeálódó ionoknak az oldatból való eltávolítása deszorpciót idéz elő.

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

Idegen ionok különbözőképpen befolyásolják az adszorpciót. Azok az ionok, melyek — különben változatlan oldatösszetétel mellett — megváltoztatják a redoxipotenciált, jelentős mértékben csökkenthetik, illetve növelhetik a felületre kivált mennyiséget. Így pl. a hidrogénion-koncentráció növekedése a redoxipotenciált pozitívabbá változtatja, ezáltal csökken a réz- és az ezüstionok adszorpcióját, elősegíti viszont a  $+0,490 \text{ V}$ -nál meginduló jódadszorpciót. Neme-sebb fémek ionai kiszorítják az előzetesen a felületre kivált kevésbé nemes fém ionait, illetve atomjait, mint azt az ezüst- és rézionok esetére a 4. ábra is bizonyítja. Részben a jelen munkában vizsgált ezüst- és rézionok, részben pedig egy korábbi munkában<sup>16</sup> vizsgált ólom-, hidrogén- és cériumionok adszorpcióképessége, illetve kiszorító hatása a következő sorrendben csökken:



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

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

Arra nézve, hogy a felületre atomos alakban kivált jód, réz és ezüst, homogénen oszlik-e el a felületen vagy sem, kísérleti eredményeinkből nem tudunk következtetést levonni. Valószínűvé teszik azonban az inhomogén eloszlást a platinafelületen adszorbeált  $^{131}\text{I}$  esetében Schwabe és munkatársainak autoradiográfiás felvételei<sup>15</sup>.

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

<sup>10</sup> N. A. Balasova: Z. Phys. Chem., 207. 340. 1957.  
<sup>11</sup> N. A. Balasova: Zs. Fiz. Him., 32. 2267. 1958.

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

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

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

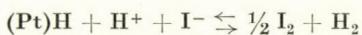
<sup>15</sup> K. Schwabe und Ch. Weissmantel: Z. Phys. Chem., 215. 48. 1960.

<sup>16</sup> Tóth G.: Doktori disszertáció, Debrecen, 1958.

b) A mikro- és makrokonzentrációjú oldatokból bekövetkező adszorpció közötti különbség

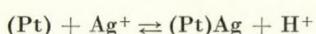
Makromennyiségű reverzibilis redoxirendszer nélkül a platina adszorbens anomális potenciálját a felületen kialakult kemiszorciós réteg összetétele határozza meg. Különböző — oxidatív vagy reduktív — előkezeléssel a platina adszorbens anomális pontenciálját + 0,6 — + 1,1 V között lehet kialakítani. Hordozómentes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

Kis, a hordozómentes radioizotópoknak megfelelő koncentrációban a platinumfelületet nem lehet indifferensnek tekinteni, számolni kell a felületen a radioizotóp mennyiségét meghaladó, a potenciál kialakításában szerepet játszó kemiszorciós réteg vagy adszorbeált inaktív szennyezések jelenlétével. Míg makrokonzentrációban az adszorbeálódó ionok következtében az adszorbens platina és az oldat között jól reprodukálható potenciálról alakul ki, mely az adszorpció során a kezdeti koncentrációtól függően, rendszerint annak logaritmusa szerint változik<sup>18</sup>, mikrokonzentrációban az anomális potenciált nem az adszorptívum ionjai alakítják ki, s az adszorpció gyakorlatilag potenciálváltozás nélkül megy végbe. Részben ennek tulajdonítható az a jelenség, hogy a Langmuir—Hückel-féle izotermáegyenletet követő adszorpció jellege kis koncentrációban megváltozik, az izoterna elhajlik. Ilyen jelenség észlelhető a jodidionok adszorpciójánál is; kis jodidion-konzentrációnál, abban az esetben, ha az adszorbens anomális potenciálja + 0,490 — + 1,05 V közötti értéket vesz fel, a jodidionok a felületen elemi jóddá oxidálódnak, s egy bizonyos teltettségi fokig kiválnak a felületen. Az oxidáció feltehetően a következő mechanizmus szerint megy végbe:



Alátámasztják ezen reakció létezését Czapski és Jortner eredményei is, mely szerint hasonló folyamat oldatokban is végbemegy<sup>17</sup>.

Hasonló, a felületi kemiszorciós vagy adszorpciós réteg komponenseivelörténő kicsérélődés vezet az ezüstionok kiválásához abban az esetben, ha az anomális potenciál 0,8 V-nál negatívabb:



<sup>18</sup> A. D. Obrucseva: Zs. Fiz. Him., 32. 2155. 1958.

<sup>17</sup> J. Czapski, J. Jortner and G. Stein: J. Phys. Chem., 63. 1769. 1959.

illetve az előzetesen atomos alakban kivált réz esetében:



Hasonló kicsérélődésre mutat Molnár megfigyeése is<sup>5</sup>, mely szerint az előzetesen hidrogénnel telített platina lemezen az <sup>111</sup>Ag-tel jelzett ezüstionok kiválása anódos polarizáció esetén is végbe ment, oxidáló előkezelésnek kitett lemezeken ezzel szemben ugyanolyan körülmenyek között ezüst-kiválás nem következett be.

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

### Összefoglalás

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

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

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

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

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