

Nemesfémén kialakított monorétegek és vizes oldatok között lejátszódó izotópcere-folyamatok vizsgálata, I.

Platinafelületek energetikai szerkezetének vizsgálata heterogén izotópcere-folyamatok segítségével
MILLER JÁNOS és TÓTH GÉZA

A fémek és vizes oldatban levő saját ionai között végbemenő cserefolyamatok vizsgálata több, mint félévszázados múltra tekint vissza. A radioaktív nyomjelzéses módszer első döntő sikere éppen ezen egyensúlyi állapotok dinamikus jellegének a felfedezése volt^{1,2}. Az irántuk megnyilvánuló kezdeti érdeklődés azonban csökkent, amikor felismerték, hogy ezek a cserefolyamatok különböző, főleg elektrokémiai és diffúziós okokból nehezen tarthatók kézben, azaz a cserének mind az egyensúlyi, mind a kinetikai jellemzői gyakorlatilag reprodukálhatatlanok.

A kicsérélődés ugyanis nem az ionok és a fém felszíni egyatomos rétege közötti izotópcere, hanem mikroszkopikus felületi galvánelemek hatására korroziós folyamatok során valósul meg, amelyek a felület katód jellegű részein fémkiválást és ezzel egyidejűleg az anód jellegű részek egyenértékű oldódását eredményezik. Mivel a fémek öndiffúziója közönséges hőmérsékleten elenyésző, csak ennek tudható be, hogy a csere több tíz vagy több száz egyatomos réteggel egyenértékű felületi rétegre terjed ki³. Ólom esetében a rétegszám meghaladja a százat¹, réznél egy órán belül több ezret érhet el⁴.

Ugyanakkor az irodalmi adatok sok esetben egymásnak ellentmondóak. Például ezüst esetén King és Schocet a cserélődési mélységet egy napi cseré után 4–25 monorétegen állapította meg⁵. Gerischer és Vielstich adatai szerint ez a mélység 20–50 monoréteg⁶. A felület állapotának hatását is számos szerző tanulmányozta. Erbacher szerint, ha a fémet előzetesen olyan, radioaktív indikátort nem tartalmazó oldatban hagyjuk állni, mint amilyenben később a cserélődést vizsgáljuk, a felület elektródpotenciáljának a kiegyenlítődése miatt a folyamat egyetlen atomrétegre korlátozódik⁷. Haissinsky és munkatársainak a kísérletei viszont azt mutatták, hogy az ilyen előkezelés csökkentheti, de növelte is a cseremélységet⁸. Rollin beszámol arról, hogy ezüstöt hosszú ideig tárolva ezüst-nitrát-oldatban, az ezt követő csere mélysége 24 óra alatt elérte a 150 monoréteget⁹.

¹ G. Hevesy: Physik. Z., 16. 20. 1915.

² G. Hevesy: Ans. Akad. Wiss. Wien, 124. 131. 1915.

³ M. T. Simnad: Institute of Metals Monograph, London, 13. 23. 1952.

⁴ M. Quintin, P. Sue et M. Bizouard: Compt. Rend., 226. 1723. 1948.

⁵ C. V. King and R. K. Schocet: J. Phys. Chem., 57. 895. 1953.

⁶ H. Gerischer und W. Vielstich: Z. Elektrochem., 56. 380. 1952.

⁷ O. Erbacher: Z. physik. Chem., A 166. 23. 1933.; 178. 43. 1937.

⁸ M. Haissinsky, M. Cottin et B. Varjabedian: J. Chim. Phys., 45. 212. 1948.

⁹ B. Rollin: J. Amer. Chem. Soc., 63. 86. 1940.

Coffin és Tingley megfigyelései szerint, maratott ezüst legfeljebb mintegy tíz atomréteget cserél ki, és ez a folyamat néhány másodperc alatt gyakorlatilag teljesen lejátszódik, míg polírozott ezüst mintegy 100 réteget is kicsérél, de 24 óra kell ahhoz, hogy a folyamat 96%-ban végbemenjen¹⁰. Ezzel szemben King és Simonsen megállapították, hogy az ezüst cseremélysége gyakorlatilag független minden az oldat ionkoncentrációjától, minden a cseré időtartamától, viszont fiugg a csere megszakításainak a számától, amelyek során a fémet kiemelik az oldatból, leöblítik és ismét bemeŕítik az oldatba¹¹. Ez a jelenség a szerzők szerint azzal magyarázható, hogy az elektromos kettős réteg meggátolja a cserét, tehát esetleg csak a bemeŕítés utáni első pillanatban folyik, amíg a kettős réteg ki nem alakul. A koncentrációtól való függetlenséget az okozza, hogy bár nagyobb koncentrációjánál a csere gyorsabb, a kettős réteg hamarabb kialakul. Más fémeknél hasonló jelenséget nem tapasztaltak⁴.

Ha a szilárd fázis viselkedésében sikerülne kiküszöbölni az említett bizonytalansági tényezőket, a heterogén izotópcere-folyamatok tanulmányozásától számos érdekes probléma megoldását várhatnánk. Nevezetesen, értékes adatokat szolgáltathatnának reakciómechanizmusokra, kémiai kötésekre, kémiai szerkezetekre, dinamikus egyensúlyban lejátszódó folyamatokra vonatkozólag és segítséget nyújthatnának különböző, gyakorlati szempontból jelentős feladatok (jelzett vegyületek, radioizotópok előállítása, mikromennyiségi radioaktív szennyezők eltávolítása, analitikai problémák) megoldásában is.

Az izotópcere-vizsgálatokat homogén fázisban megnehezíti az a körülmény, hogy nehéz a folyamatot egy előre meghatározott időponthban pillanatszerűen megállítani és a folyamat megállításához meg kell változtatni az oldat összetételét (pl. a pH hirtelen megváltoztatása céljából). Nehézséget jelenthet a csere időbeli lefutásának a regisztrálása is.

Midezek a nehézségek áthidalhatók akkor, ha homogén izotópcere helyett heterogén cserét hajtunk végre. A szilárd fázist az oldatból kiemelve a csere leáll az oldat összetételének a megváltoztatása nélkül. Egymás távollétében a két fázis radioaktivitása és ezzel együtt a folyamat időbeli lefutása is sokkal könnyebben és pontosabban mérhető. A homogén cserének heterogén cserével való helyettesítésében rejlö előnyök kihasználásához azonban elengedhetetlen az, hogy a szilárd fázisnak a cserére ható tulajdonságai állan-

¹⁰ V. Coffin and J. Tingley: J. Chem. Phys., 17. 502. 1949.

¹¹ C. V. King and A. M. Simonsen: J. Electrochem. Soc., 104. 3. 1957.

dók és ismertek legyenek. Sajnos, a fémek és saját ionjaik közötti fent említett cserék ebből a szempontból nem jöhettek számításba.

Ezért tiszta fémek helyett a következő szilárd fázisokat alkalmaztuk. Platina felületére a cserélődő elem radioaktív izotópjával jelzett egyatomos réteget kemiszorbeáltattuk, amely ugyanazon elem vizes oldatban levő nem jelzett ionjaival cserélődött. A platina, amely ily módon a szilárd fázis cserékes részének a hordozójaként szolgált, az alkalmazott vizes oldatokban változást nem szenvedett. Kimutattuk, hogy a cserélődő elem egyirányú transzportja nem lép fel. Így a fenti rendszerek összes bizonytalansági tényezőt megszüntettük azáltal, hogy a csere mélységét az első atomrétegre korlátoztuk.

Mindez nem jelenti azt, hogy az egyszerű homogén cserére jellemző kinetikai függvényeket kaptuk és a platina a folyamatra semmi hatást nem gyakorolt. Sőt, ez a hatás annál is inkább erőteljes volt, mert minden kemiszorbeált cserékes atom közvetlenül az alapfémhez kötődött, vagyis valódi monoréteg képződött. Jelentős eltérést tapasztaltunk az ideális Langmuir-féle viselkedéstől, azaz nagyfokú inhomogenitást állapítottunk meg. A kitűzött feladat megoldásához elengedhetetlen volt a felület inhomogenitásának a mennyiségi jellemzése, amelyhez az említett heterogén izotópesere kinetikai vizsgálatával jutottunk el, és amely az adott feladat keretein túlmenő önálló elvi jelentőséggel bír annál is inkább, mert a reális szilárd felületek úgyszöván kivétel nélkül a rajtuk végbemenő adszorpciós-deszorpciós folyamatokra nézve energetikailag inhomogének¹²⁻¹⁷.

Vizsgáljuk meg részletesebben az inhomogenitás jelenségét. A Langmuir-féle ideális viselkedéstől való bármely eltérés inhomogenitás. Oka nem egyedül a felület tulajdonságaiban keresendő, hanem az egész szorpciós rendszert jellemzi. Létezése az alábbi közvetlen okokra vezethető vissza.

1. Az adatomok egymás közötti kölcsönhatása (vonzás, tasztás), amelynek következtében a borítottság változása a kötési, illetve az adszorpciós és deszorpciós aktiválási energiák változását vonja maga után eredetileg homogén felület esetén is.

2. Az adatomok és a felület közötti kölcsönhatás (indukált inhomogenitás), amelynek következtében az eredetileg homogén felület tulajdonságai az adszorbátum hatására a borítottság függvényében változnak^{18, 19}.

¹² H. S. Taylor: Proc. Roy. Soc. (London), A 108. 105. 1925.

¹³ J. B. Zeldovich, S. Z. Roginskii: Acta Physicochim. USSR, 1. 57. 1934.

¹⁴ Sz. Z. Roginskij: Problemü kinetyiki u kataliza, 3. 356. 1937.

¹⁵ M. J. Tyomkin i V. J. Puzsov: Zs. Fiz. Him., 13. 851. 1939.

¹⁶ A. J. Slugin i A. N. Frumkin: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, 2. 176. 1934.

¹⁷ M. J. Tyomkin: Zs. Fiz. Him., 15. 296. 1941.

¹⁸ M. Boudart: J. Amer. Chem. Soc., 74. 1531. 1952.

¹⁹ M. Boudart: J. Amer. Chem. Soc., 74. 3566. 1952.

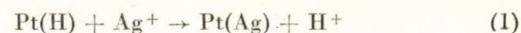
3. A felület eredendő (a priori) inhomogenitása. Az eredő inhomogenitás a felsorolt hatások szuperpozíciója.

A szilárd felületek inhomogenitása a fizikai-kémia fontos kérdése, amely szinte minden szilárd – nem szilárd fázishatáron végbemenő folyamat vizsgálatánál felvetődik. Nyilvánvaló azonban, hogy az a priori inhomogenitás elhatárolása az inhomogenitás másik két fajtájától és különálló tanulmányozása minden olyan módszerrel elvileg lehetetlen, amely a borítottság változtatásán alapszik. A monoréteg és a nem szilárd fázis közötti izotópesere időfüggésének a meghatározása az egyetlen olyan vizsgálat, amely állandó borítottságnál hajtható végre, tehát a kölcsönhatásból származó és indukált inhomogenitás nem jelenik meg. Ebből következik, hogy a Langmuir-féle modelltől való kísérletileg tapasztalt eltérés kizárolag az általunk keresett a priori inhomogenitás következménye²⁰. Munkánk első részében ezt az elgondolást kísérletileg realizáltuk.

1. Ezüst monoréteg képzése platinán

A kísérletekhez 2% iridiumot tartalmazó hengerelt platina lemezből készült 1 cm átmérőjű korongokat használtunk. A korongok széléhez ponthegesztéssel platina huzalt erősítettünk az áram hozzávezetése és rögzítés céljára. Használat előtt a tükrösimá korongokat királyvízben enyhén marattuk úgy, hogy tükröszerű simaságuk megmaradjon.

Már korábban tisztáztuk, hogy előzetesen katódosan polarizált, azaz hidrogénnel telített (redukált) platinumelektródot AgNO_3 -oldatba merítve a felületen a^{21, 22}



reakció megvégbe. Az (1) reakciósáma helyességet az alábbi kísérleti tények támasztják alá.

A redukált platinán kivált, jól reprodukálható telítési mennyiséghez képest, anódos polarizálás után csak 0–4% vált ki a felületre. Az utóbbi mennyiség nem volt reprodukálható²¹. Megjegyezzük, hogy az általunk definiált telítési mennyiség a platinakorong deszillált vizes, illetve híg savas öblítése utáni maradék, amely további öblítés hatására nem változik.

A telítési mennyiség ugyanazon adszorbens esetén állandó érték volt és nem függött az oldat Ag^+ -koncentrációjától. A mikrokoncentrációban jelenlevő Ag^+ gyakorlatilag maradéktalanul kivált a platinán. Az oldathoz adott további Ag^+ -mennyiség is kivált mindaddig, amíg a felület borítottsága el nem érte a rá jellemző telítési értéket. A felesleg oldatban maradt^{21, 22}. Éppen ezért adszorpciós izotermák meghatározása fel sem műrülhetett. Az (1) folyamat olyan heterogén kémiai

²⁰ R. P. Eischens: J. Amer. Chem. Soc., 74. 6167. 1952.

²¹ Tóth G.: Magy. Folyóirat, 70. 361. 1964.

²² J. Miller und G. Tóth: Isotopenpraxis, 3. 19. 1967.

1. táblázat

A platina felületén adszorbeált hidrogén és az ezüstionok közötti kicsérélődés

Kébesszsz.	A kezdeti cpm	A kezdeti cpm	C_{Ag^+} kezdeti, g-ekv./l	pH kezdeti	pH vég	C_{H^+} g-ekv./l	C_{Ag^+} g-ekv./l	$100 \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}}$	F_{Pt} , BET, m ²
1.	$1,647 \cdot 10^6 \pm \pm 1,3 \cdot 10^3$	$1,043 \cdot 10^6 \pm \pm 10^3$	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,03 \cdot 10^{-2}$	$0,99 \pm 0,01 \cdot 10^{-2}$	106 ± 4	$9,8 \pm 0,2$
2.	$1,647 \cdot 10^6 \pm \pm 1,3 \cdot 10^3$	$1,175 \cdot 10^6 \pm \pm 10^3$	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \pm 0,01$	$2,05 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,03 \cdot 10^{-2}$	$0,78 \pm 0,01 \cdot 10^{-2}$	105 ± 5	$8,3 \pm 0,2$
Vak-próba	0	0	0	$3,19 \pm 0,01$	$3,08 \pm 0,01$	$0,018 \pm 0,004 \cdot 10^{-2}$	0	—	$8,8 \pm 0,2$

reakciónak tekintendő, amely a jobb oldali termékek képződése irányába tolódik el. A geometriai felületre vonatkoztatott telítési érték $2,1 \cdot 10^{-7}$ g Ag/cm² Pt, ami megfelel 92%-os borítottságnak. Természetesen, a valódi felület borítottsága ennél kisebb ($0,7 - 0,8$)²³.

Az ezüst nem ionadszorpciós, hanem töltésátmenet során atomok alakjában kötődik a felülethez. Erről úgy győződtünk meg, hogy hidrogénnel telített platinakormot $^{111}\text{AgNO}_3$ -oldatba merítettünk. A pH-metrikusan mért H^+ -koncentráció növekedése az (1) bruttóegyenlettel összhangban gyakorlatilag egyenértékű a radioaktivitás alapján mért Ag^+ -koncentráció csökkenésével (1. táblázat).

Mivel a hidrogén monoréteget képez a platina felületén^{24, 25} feltehető, hogy az (1) cserereakció során az ezüst is monoréteget alkot. Ezt látszanak alátámasztani az autoradiográfiás felvételek is²⁶, amelyek szerint az ezüst nem halmozódik a felület makroszkopikus hibahelyein (mechanikai, defektusok, kristályhatárok).

A felsorolt tények valószínűsítik, de nem bizonyítják az ezüst monoréteg formájában történő kiválását. Elképzelhető, hogy a kivált ezüst aktív centrumokon mikroaggregátumokat képez, amelyek elég sűrűn helyezkednek el aholhoz, hogy az elégtelen felbontóképességgű (néhány mikron) autoradiogramokon külön-külön ne mutatkozzanak. Valójában semmi elvi akadálya nincs annak, hogy fémen, annak nagy vezetőképessége miatt a hidrogén–ezüstion kicsérélődés összetartozó elemi aktusai a felület különböző helyein menjenek végbe. A kérdés elődöntésére az alábbi megmondásból indultunk ki.

Amennyiben a telítési ezüstmennyiség egymástól elszigetelt aggregátumokat képez, telítés után a platinafelület jelentős részét nem borítja sem ezüst, sem hidrogén. Így a felület hidrogénnel való ismételt telítésekor újabb ezüstmennyiség kiválása várható és ez a folyamat elvileg akár-hányszor megismételhető. A 2. táblázat adatai

2. táblázat

A katódos polarizációk számának (N), valamint a polarizációtól az adszorpcióig eltelt időnek (t) a hatása a sík platinafelületre kivált ezüst telítési mennyiségrére (m_x)

Hőmérséklet: 25 °C; koncentráció: $5 \cdot 10^{-3}$ n AgNO₃-oldat

N	t min	1. Platina lemez	2. Platina lemez
		m_x 10^{-7} g Ag/cm ² Pt	m_x 10^{-7} g Ag/cm ² Pt
1	0	2,14	2,03
2	150	1,89	1,80
3	0	2,16	2,00
4	0	2,15	2,03
5	0	2,16	2,01

egyértelműen cáfolják ezt a feltételezést. Az ezüsttel telített platinafelület csereképes hidrogénatomokat nem köt meg. Ismételt hidrogénezés hatására csak akkor növekszik a telítési mennyiség, ha a katódos polarizáció és a telítés között eltelt idő elegendő a hidrogén egy részének a spontán deszorciójához. Következésképpen a telített felületen nincs olyan hely, amely sem ezüsttel, sem csereképes hidrogénnel nincs borítva. Az ezüst a hidrogénhez hasonlóan^{24, 25} monoréteget képez, amely a platinafelület hidrogénmegkötő képességét blokkolja. (Az ezüst hidrogént nem adsorbeál²⁷.) Az ezüst–hidrogén kicsérélődés összetartozó adszorpciós és deszorpciós elemi aktusai a felület egyazon helyein mennek végbe.

Monoréteg képződését igazolják Bowles és Cranshaw Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatainak az eredményei is²⁸.

2. Az izotópesere

Emlékeztetünk arra, hogy az izotópsere kezdetén csak a felületi monoréteg van radioaktívan jelezve, míg az oldat Ag^+ -ionjai nem radioaktívak. Másrészt a felületen és az oldatban levő ezüstmennyiségek aránya legalább 1 : 1000, azaz a felületi radioaktivitás irreverzibilisen csökken és az

²³ J. Miller: Isotopenpraxis, 6. 400. 1970.

²⁴ A. N. Frumkin, A. I. Shlygin: Acta Physicochim. USSR, 3. 791. 1935.

²⁵ M. Breiter, C. A. Knorr und W. Völkl: Z. Elektrochem., 59. 681. 1955.

²⁶ J. Miller: Isotopenpraxis, 6. 450. 1970.

²⁷ V. A. Rojter: Katalyticzeskije szvojszta veses-eszty. Naukova Dumka, Kijev 1968. 1001. o.

²⁸ B. J. Bowles and T. E. Cranshaw: Phys. Lett., 17. 258. 1965.

idő növekedésével nullához tart. Ilyen körülmények között a felületi radioaktivitás csökkenését az idő függvényében minden esetben az alábbi empirikus egyenlet írta le

$$\frac{x_t}{x_0} = (1 - F) = \gamma = bt^a \quad (2)$$

ahol x_t a felület radioaktivitása a csere kezdetétől számított t idő után, x_0 a felület radioaktivitása a csere kezdetén ($t = 0$), γ a nem cserélődött hányad, F a cserélődött hányad, a és b empirikus konstansok, t az idő.

Nyilvánvalóan γ minden arányos a felület radioaktivitásával; $a < 0$, ha $t = 0$, akkor $\gamma = 1$ és $F = 0$, $1 \geq \gamma \geq 0$, $b = \gamma_{t=1}$

A (2) egyenletet a

$$\lg \gamma = a \lg t + \lg b \quad (2a)$$

egyenletből kaptuk, azaz a kísérleti pontok a $\lg \gamma(\lg t)$ koordináta-rendszerben minden egyenesen helyezkedtek el. A különböző kísérleti rendszerek csak a és b konstansok értékeiben különböztek egymástól, amelyeket a legkisebb négyzeteik módszerével GIER-számítógép segítségével határoztunk meg és a 3. táblázatban foglaltunk össze.

A méréseket a csere megszakításával végeztük úgy, hogy a platina lemezt kiemeltük az oldatból, vízzel öblítettük és a szcintillációs mérőfej NaI(Tl) lyukkristályába helyeztük. Felmerült a kérdés, vajon a mérések, azaz a megszakítások száma nem

befolyásolja-e a csere időbeli lefutását. Ehhez két párhuzamos mérési sorozatot végeztünk; az egyiket 14, a másikat 3 mérési ponttal (megszakítással) (3. táblázat, 1. és 2. rendszer). A 2. rendszer mindenkor kísérleti pontja az 1. rendszer szűk konfidencia-intervallumán belül esett, ami igazolta a mérési gyakoriságtól való függetlenséget.

Az izotópcseré-vizsgálatokat állandó AgNO_3 -koncentráció biztosításával terveztük. Azt találtuk, hogy a kis koncentrációk tartományában 10^{-8} és 10^{-4} n AgNO_3 -koncentráció értékek között a koncentráció növekedésével a csere gyorsul. A koncentráció további növelése 10^{-2} n AgNO_3 -koncentráció értékig már nem hat a (2) időfüggvényre (3. táblázat 1., 3., 4. rendszer). Az izotópcseréket minden az utóbbi koncentrációtartományban hajtottuk végre. A cserékhez az 1. pontban leírt platina korongokat használtuk. Az oldatokat termosztáltuk.

Az első méréseket a csere kezdetétől számított 5 másodperc múlva, az utolsót egy, illetve néhány esetben öt nap múlva végeztük el. A minden cserénél azonosnak választott t értékek az 1. ábráról leolvashatók.

A salétromsavval beállított pH-érték 2 és 4,5 között nem befolyásolta a cserét.

3. Az eloszlásfüggvény meghatározáshatóságának a feltételei

Az ezüst kiválasztása az izotópcseré megvalósításához szerencsésnek bizonyult. Az alkalmazott oldatban csak egy vegyértékű kationok alak-

3. táblázat

Különböző kísérleti rendszerekben végrehajtott izotópcseréket jellemző empirikus állandók

Sz.	Kísérleti rendszer $\text{Pt}(\text{Ag})/\text{Ag}^+$	f^*	a	$\lg(100 b)$
1.	25 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	12	$-0,138 \pm 0,003$	$1,914 \pm 0,009$
2.	25 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	1	—	—
3.	25 °C $6 \cdot 10^{-4}$ n AgNO_3 -o.	8	$-0,140 \pm 0,006$	$1,920 \pm 0,021$
4.	25 °C 10^{-2} n AgNO_3 -o.	11	$-0,138 \pm 0,003$	$1,912 \pm 0,009$
5.	25 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	10	$-0,139 \pm 0,005$	$1,914 \pm 0,014$
6.	1,5 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	10	$-0,128 \pm 0,004$	$1,926 \pm 0,011$
7.	25 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	12	$-0,140 \pm 0,003$	$1,917 \pm 0,008$
8.	55 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	10	$-0,149 \pm 0,004$	$1,898 \pm 0,010$
9.	86 °C $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -o.	10	$-0,163 \pm 0,004$	$1,882 \pm 0,011$

* Statisztikai szabadsági fok.

Megjegyzés: A megadott hibahatárok 95%-os konfidenciaintervallumot jelölnek.

jában fordul elő, tehát kémiai természetű komplikációktól nem kellett tartani. A



magreakciójának képződő ${}^{111}\text{Ag}$ -izotóp igen nagy fajlagos aktivitással állítható elő, ami elengedhetetlen 10^{-7} g nagyságrendű adszorbeált mikromennyiségek magsugárzás alapján történő mérésséhez.

Mégis, a mi szempontunkból legfontosabb az ezüstnek az a tulajdonsága, hogy néhány más elemhez hasonlóan^{29, 30}, képes az (1) reakcióra és monoréteget képez. A monoréteg létezése azonban csak szükséges, de nem elég séges feltétele annak, hogy egyértelmű függvénykapcsolat álljon fenn az izotópeserének a (2) egyenletben foglalt kinetikai jellemzői (másodlagos paraméter) és az energiaeloszlás (elsődleges paraméter) között. Az irodalomból ismert korábbi, hasonló céllal folytatott heterogén izotópcseré-vizsgálatoknál^{20, 31-33} a szerzők nem elemeztek ezeket a feltételeket és nem vizsgálták meg teljesíthetőségüket sem. Teljesülésüket hallgatólagosan eleve adottnak tekintették. Így lemondattak annak az egzakt bizonyításáról, hogy az elsődleges és másodlagos paraméterek összefüggését leíró empirikus függvény kapcsolatban van a felület (szilárd fázis) valamely tulajdonságával, sőt, az is kétséges maradt, van-e egyáltalán ennek a függvénynek értelmezhető fizikai jelentése.

A fentieket a feltételek részletes tárgyalásánál bővebben kifejtjük.

a) Diffúzió a vizes fázisban

Amennyiben az izotópcseré sebességét nem kinetikai tényezők, hanem a vizes fázis diffúziós jelenségei határozzák meg, vagy azt legalábbis észrevehetően befolyásolják, az időfüggést leíró empirikus egyenlet nem alkalmas a felület jellemzésére. Teljesen elfogadhatatlan diffúziókontrollált folyamatok felhasználása felületek vizsgálatára³⁴.

A diffúzió szerepének tisztázására a különböző cserekísérleteknél változtattuk az üvegkeverő fordulatszámát 200-tól 2500 ± 100 fordulat/perc értéig anélkül, hogy eközben bármilyen változást észleltünk volna a cserében. (Megjegyezzük, hogy a cseré kezdeti szakasza igen gyors. Az első 5 másodperc alatt a felület elveszti radioaktivitásának a 25–35%-át. Ezért elvileg nem kizárt olyan 5 s-nál rövidebb kezdeti időtartam létezése, amely alatt a cseré diffúziókontrollált.

²⁹ A. Frumkin: Symposium on Electrode Processes. E. Yeager, Philadelphia, 1959.

³⁰ G. D. Zakumbajeva i D. V. Szokolszkij: Trudü Inszt. Him. Nauk AN Kaz. SzSzR 14. 9. 1966.

³¹ F. J. Salzano and S. Aronson: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 1343. 1966.

³² F. Scheffer, B. Ulrich, P. Benecke und W. Sender: Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 21. 224. 1961.

³³ A. M. Abdel Salam: Agrokémia Talajtan, 16. 357. 1967.

³⁴ Mádi J. és Bolyós A.: Magy. Kém. Folyóirat, 74. 7. 1968.

Ez azonban a jelen módszerrel nem tanulmányozható.) A csere első órájának a letelte után többször megszüntettük a keverést, ami nem gyakorolt észrevehető hatást a cserére.

Mindebből világosan kitűnik, hogy a folyadék-fázisú diffúziót figyelmen kívül hagyhattuk.

b) Felületi diffúzió

Tételezzük fel a következőt.

Valamely felület nagyfokú inhomogenitását heterogén izotópcserével kívánjuk vizsgálni. Eközben azonban olyan gyors felületi diffúzió (az adatomok egymás közötti cseréje a felületen) megy végbe, amelynek a sebességehez képest a heterogén csere sebessége elenyésző. Ilyenkor a felület reális energiaeloszlásától függetlenül minden homogén felületet fogunk észlelni a következő okból.

A heterogén csere kezdetekor a jelzett adatomok eltávoznak a felület legkisebb aktiválási energiájú helyeiről. Az adatomok ilyen módon egyenlőtlenné vált izotópösszetétele azonban a gyors felületi diffúzió miatt pillanatszerűen ki-egyenlítődik, és így újból jelzett atomok jelennek meg a legkisebb energiájú helyeken, még mielőtt a heterogén csere átterjedhetne a nagyobb energiájú helyekre. Ez a folyamat mindaddig ismétlődik, amíg a felület el nem veszti radioaktivitását. Nyilvánvalóan, ebben az esetben a heterogén izotópcseré kinetikai egyenlete a valóságos felület helyett egy, a legkisebb aktiválási energiájú helyekből álló homogén felületet fog jellemzni.

Ebből következik, hogy amennyiben az empirikus egyenlet inhomogén felületre utal, a heterogén csere sebessége nem lehet jelentéktelen a felületi diffúzió sebességehez képest. A homogén felületen végbemenő cserét a

$$\gamma = e^{-kt} \quad (3)$$

egyenlet írja le, amely $\lg \gamma(t)$ koordináta-rendszerben egyenest ad. Az általunk kapott (2) egyenletek élesen különböznek a (3) egyenlettől, azaz a kapott kísérleti pontok $\lg \gamma(t)$ koordináta-rendszerben az egyenestől erősen eltérő görbét határoznak meg. A felületi diffúziónak tehát nincs döntő súlya. Ez azonban nem jelenti azt, hogy hatását elhanyagolhatjuk.

Ha a fenti két folyamat sebességei összemérhetőek, a felületi diffúzió a felületről nyert képet minden a homogenitás irányába torzítja el. A kérdés tisztázására a következő kísérletet hajtottuk végre. A heterogén izotópcserét két ízben két-két napra megszakítottuk, és erre az időre a platina lemez vízbe helyeztük. Számottevő felületi diffúzió esetén a megszakítás előtti cserében inaktívvá (jelzetlenné) vált kisebb aktiválási energiájú felületre újból gyors cserére képes jelzett atomok jelennek meg. Ezek hatására a megszakítás után a cserének nagyobb sebességgel kell folytatódnia, mint amilyennel a megszakításkor abba maradt. Más szóval, a megszakításnak törést kell előidéznie a heterogén csere $\lg \gamma(\lg t)$ egyenesében. Ilyen törést nem észleltünk. a és b változatlan

értékei is erre utalnak (3. táblázat, 5. rendszer). A felületi diffúzió hatását tehát elhanyagolhatjuk.

c) Diffúzió a szilárd fázis belsejébe

A felületi ezüst adatomoknak minél nagyobb hánnyada diffundál a platina felszíne alá a kísérleti idő alatt, az izotópesere-kinetikai egyenletek annál kevésbé jellemzik a felület energiaállapotát.

Bár a fémek belsejére érvényes diffúziós és öndiffúziós állandók alapján szabahőmérsékleten ilyen diffúzió nem várható^{35, 36}, lehetőségét nem szabad eleve elvetni, mert a vizes fázissal érintkező felületi rétegek diffúziós tulajdonságai nem ismertek.

A mi esetünkben a szilárd fázisú diffúzió elhanyagolható. Ezt két kísérleti tény is alátámasztja. A platinafelületre 5–6 nappal korábban felvitt ezüst monoréteg ugyanolyan könnyen eltávolítható volt a felületről koncentrált saléstromsavban, mint a frissen felvitt réteg.

A b) pontban közölt kísérlet során a számottevő szilárd fázisú diffúzió a felületi diffúzióval ellentétes irányú törést idézett volna elő a $\lg \gamma / \lg t$ kísérleti egyenesen, amit nem észleltünk.

4. Az eloszlásfüggvény meghatározása

A fentiek alapján a következő kép bontakozik ki. A platina lemez valódi felületének 70–80%-án töltésátmennettel ezüstatomok válnak ki, amelyek monoréteg alakjában kétdimenziós intermetallikus vegyületet képeznek²⁹. Az ezüst adatomok egymással kölcsönhatásba nem lépnek, „nem érzik egymást”. Ez összhangban van más fémfizikai megmondásokkal³⁷. Az izotópcseré számtalan egymástól független, párhuzamos elemi cserefolyamat összege. Az egyes elemi folyamatok aktiválási energiái csak azért különböznek egymástól, mert a felület eredendően inhomogén. Tekintettel arra, hogy a csere sebességéhez képest az ezüst kemiszorciója az általunk alkalmazott méréstechnikával pillanatszerűen gyorsnak bizonyult, az adszorpció jó közelítéssel aktiválásmentesek tekinthetők. Így a csere a deszorpciót jellemzi és aktiválási energiája a platina–ezüst kötési energiával egyenlőnek fogadható el. Az energiaeloszlás (2) egyenlet alapján történő meghatározásának nincs elvi akadálya.

Legyen az empirikus (2) egyenlet általánosságban

$$\gamma = \gamma(t) \quad (4)$$

Gondolatban osszuk be az egész inhomogén felület elemi szorciós helyeit meghatározatlan számú elemi homogén csoportra, amelyek mindegyikére a

$$\gamma_i = e^{-k_i t} \quad (5)$$

³⁵ A. N. Murin, V. D. Nyefedov i V. P. Svedov: Radiohimija i himija jagyernüh processzov. Izd. Him. Lit. L., 1960. 139. o.

³⁶ A. N. Murin i B. G. Lurje: Diffuzija mecsenüh atomov i provogimozsztv i ionnüh krisztallah. LGU, 1967. 11. o.

³⁷ V. L. Boncs-Brujevics i V. B. Glaszko: Vesztynyik MU, szerija m.a.f.h. N5. 91. 1958.

egyenlet érvényes. γ_i a tetszőleges i -edik csoport ki nem cserélődött hánnya; k_i az i -edik csoport sebességi állandója. Innen

$$\gamma = \frac{1}{f} \sum f_i \gamma_i = \frac{1}{f} \sum f_i e^{-k_i t} \quad (6)$$

ahol f a teljes borított felület, f_i az i -edik homogén csoport által elfoglalt felület. Nyilvánvalóan a (6) elvi egyenlet semmiféle konkrét számításra nem alkalmas.

Tételezzük fel, hogy a cserére érvényes az Arrhenius-egyenlet. Ekkor (5)-ből

$$\gamma_i = e^{-Ate^{-\frac{E_i}{RT}}} \quad (7)$$

ha azt is feltételezzük, hogy az összes elemi csoportok A preexponenciális tényezői egymással egyenlők.

Az eloszlásfüggvény meghatározására alkalmaszuk a széles energiaeloszlásokra Roginskij által javasolt közelítő módszer³⁸ kissé módosított változatát.

A $\varrho(E)$ differenciális eloszlásfüggvény fogalmából következik, hogy

$$\int_{E_{\min}}^E \varrho(E) dE = 1 - \gamma = 1 - \gamma(t)$$

illetve

$$\varrho(E) \frac{dE}{dt} = - \frac{d\gamma}{dt} \quad (8)$$

A kísérleti (4) egyenletből csak $\frac{d\gamma}{dt}$ adódik. A $\frac{dE}{dt}$ függvényt a kísérleti adatuktól függetlenül kell megválasztanunk. Ebből származik a módszer közelítő jellege. Az $E(t)$ függvény megválasztása az alábbi megmondás alapján történik.

A legkisebb hibát akkor követjük el, ha annak az elemi csoportnak az aktiválási energiáját fogadjuk el az egész felület aktiválási energiájaként, amely az adott t időpillanatban az összes elemi csoportok közül a leggyorsabban cserélődik.

Az ezen csoportnál lényegesen kisebb energiájú csoportokon energiaértéküktől függetlenül a csere gyakorlatilag teljesen végbement, azaz radioaktivitásukat elvesztették ($\gamma_i \approx 0$). Ilyen csoportokra vonatkozólag

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial E_i} \right)_t \approx 0 \quad (9)$$

A lényegesen nagyobb energiájú csoportokra ugyancsak vonatkozik a (9) közelítés azzal a különbözővel, hogy $\gamma_i \approx 1$, azaz a csere ezeknél még meg sem kezdődött (radioaktivitásukat teljesen megőrizték).

A fenti két tartomány között elhelyezkedő csoportok különböző sebességgel vesznek részt a

³⁸ Sz. Z. Roginskij: Adsorbcija i kataliz na nyeodnorodnüh poverhnosztyah. AN SzSzSzR, 127. o.

cserében. Köztük egy csoport sebessége maximális, ugyanis a (7) függvény E_i szerinti első deriváltja egymaximumos görbét ad. A maximum abszcisszája a

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial E_i^2} \right)_t = 0 \quad (10)$$

feltételből

$$E_{i \max.} = RT \ln At \quad (11)$$

A

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial t^2} \right)_{E_i} \quad (12)$$

derivált a konstans együtthatótól eltekintve a (10)-ből származóval teljesen analóg függvényt ad. Ez annyit jelent, hogy a (10)-ből kapott $E_{i \max.}$ energiához tartozó csoport $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} \right)_{E_{i \max.}}$ izotópesere-sebessége is maximális lesz, tehát megkaptuk a fenti követelményt kielégítő $E_{i \max.} = E(t)$ függvényt. A (11) kifejezésből

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{t} \quad (13)$$

(13)-at (8)-ba helyettesítve

$$\varrho(E) = - \frac{t}{RT} \frac{d\gamma}{dt} \quad (14)$$

amely az eloszlásfüggvény általános alakja. A (2)-ből kapott $\frac{d\gamma}{dt}$ kifejezést a (14)-be helyettesítve

$$\varrho(E) = - \frac{ab}{RT} t^a = - \frac{a}{RT} \gamma \quad (15)$$

Az integrális eloszlás (15)- és (11)-ből

$$\gamma = b(A)^{-ae^{-\frac{E}{RT}}} \quad (16)$$

Felhívjuk a figyelmet egy érdekes analógiára³⁸. A (2) egyenletbe idő (t) helyett nyomást vagy koncentrációt írva, formálisan Freundlich-izoter-mához jutunk. Ugyanakkor a Freundlich-izoter-mák egyensúlyi vizsgálatok esetén a borítottság és a kötési energiák közötti (16)-tal megegyező exponenciális összefüggéshez vezetnek.

Már korábban kifejtettük³⁹, hogy a (15) és (16) függvény elfogadható pontosságát és alkalmazhatóságát a

$$\left| RT \frac{d[\ln \varrho(E)]}{dE} \right| < 1$$

feltétel teljesülése biztosítja. Mivel az egyenlőtlenség bal oldala a mi esetünkben egyenlő $|a|$ -val és $|a|$ minden értéke jóval kisebb 1-nél (3. táblázat, a (15) és (16) függvények használhatók. A miénkkel egyező eredményre jutott Levin sokkal nagyobb

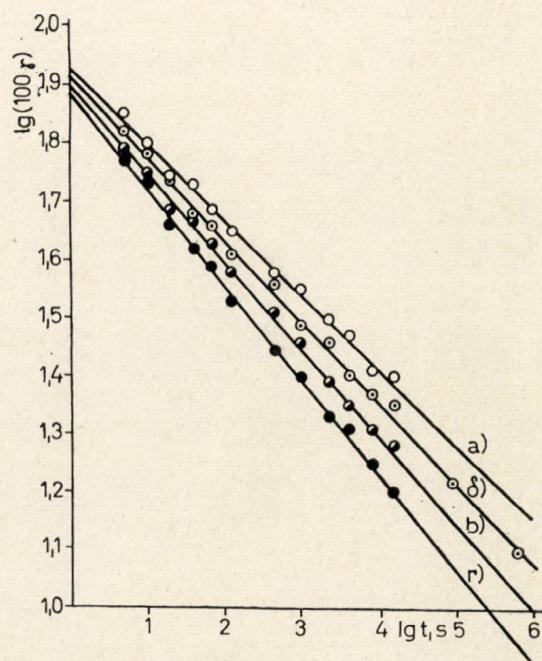
matematikai apparátust igénylő pontos módszerrel⁴⁰.

5. Az izotópesere hőmérsékletfüggése

Ugyanazon platina korongon minden egyéb körülmeny változatlanul hagyásával négy izotópcseré-kísérletet hajtottunk végre $1,5 \pm 0,1$, $25 \pm 0,1$, $55 \pm 0,1$ és $86 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten. A kapott függvények az 1. ábrán láthatók (3. táblázat, 6.-9. rendszer). A hőmérséklet emelkedésével a csere a várakozásnak megfelelően gyorsul, de a (2) függvény érvényessége megmarad.

Az Arrhenius-egyenlet alkalmazhatóságát a következőképpen ellenőriztük.

A különböző hőmérsékleteken kapott négy egyenesen (1. ábra) egyenlő $\lg \gamma$ értékekhez tartozó $\lg t$ értékeket határoztunk meg.



1. ábra

A $\text{Pt}(^{111}\text{Ag}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ heterogén izotópesere hőmérsékletfüggése. a) $(1,5 \pm 0,1)$ °C; b) $(25 \pm 0,1)$ °C; c) $(55 \pm 0,1)$ °C; d) $(86 \pm 0,1)$ °C; koncentráció: $3 \cdot 10^{-3}$ n AgNO_3 -oldat

Ha összevetjük a

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Arrhenius-egyenletet az átrendezett (11) egyenlettel, amelyben

$$t = \frac{1}{A} e^{\frac{E}{RT}}$$

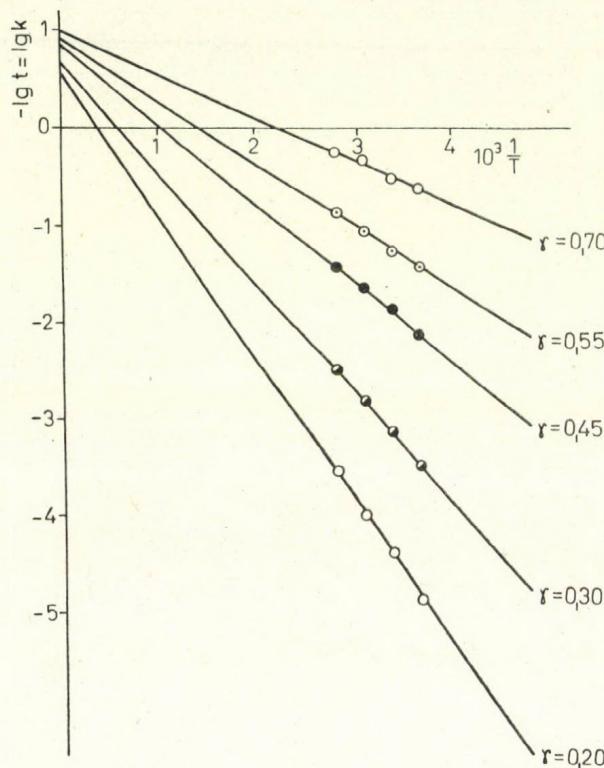
azt kapjuk, hogy a jelen módszer hibahatárán belül

$$k = \frac{1}{t}, \text{ illetve } \lg k = -\lg t \quad (17)$$

⁴⁰ V. J. Levin: Problemü kinetiki i kataliza, 7. 297. 1949.

A kiválasztott γ értékek: 0,7, 0,55, 0,45, 0,3 és 0,2. A kapott $-\lg t$ értékeket a (17) összefüggés értelmében $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázolva a 2. ábra egyeneseit kaptuk. Ezek szerint az Arrhenius-egyenlet érvényességről kimondott előzetes feltételezés nincs ellentmondásban a kísérleti tényekkel. Ugyanakkor az egyenesek nem találkoznak az ordináta egy pontjában, tehát A egész felületre vonatkozó állandóságának a feltételezése nem helytálló. A és az aktiválási energia kapcsolatát a

$$\lg A = \lg A' + DE \quad (18)$$



2. ábra

Az Arrhenius-egyenlet érvényességének az ellenőrzése a $\text{Pt}^{(111}\text{Ag}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ izotópcserénél (megszerkesztve az 1. ábra alapján)

függvény fejezte ki, amelyben

$$\lg A' = 1,37$$

$$D = -0,26$$

Mint ismeretes⁴⁰, ha (18) esetén a T helyett a

$$T' = \frac{T}{1 - DRT}$$

és az A helyett az A' értéket vesszük, az összes korábbi összefüggések érvényben maradnak. A mindenek figyelembevételével meghatározott differenciális eloszlásfüggvény

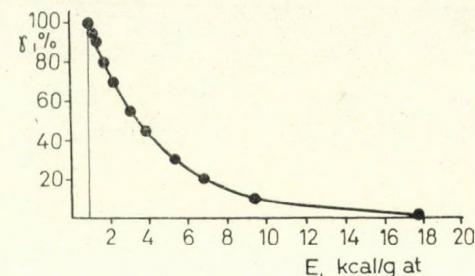
$$\varrho(E) = (0,268 \pm 0,004)\gamma$$

A (16) integrális eloszlásfüggvény görbéjét a 3. ábrán tüntettük fel. A görbe első négy és utolsó

három pontját extrapolálással kaptuk. A $t = 0$ kezdőponthoz tartozó E_{\min} értéket abból a megondolásból határoztuk meg, hogy az eloszlásfüggvény csak $1 \geq \gamma \geq 0$ tartományban értelmezhető. Az első kísérleti E érték 2,2 kcal/mól, amely valamivel meghaladja a víz diffúziós aktiválási energiáját ($\approx 1,5$ kcal/mól). Nyilvánvalóan az utóbbi érték az adott módszerrel meghatározható aktiválási energiák alsó határa. Részletesebb információk a csere kezdeti szakaszáról nem nyerhetők.

Feltehető, hogy a csere előrehaladtával valamely $\gamma = \gamma'$ értéktől kezdve a (16) eloszlásfüggvény a $\gamma \geq \gamma' \geq 0$ tartományban a

$$\gamma = \varphi(E_{\max}) = \text{konst.}$$



3. ábra
A $\text{Pt}^{(111}\text{Ag}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ izotópcsera aktiválási energiáinak az integrális eloszlása sík platina lemez felületén

függvénybe megy át, de ilyen γ -értéig a csereidő igen nagy mértékben való meghosszabbodása és más kísérleti nehézségek miatt nem sikerült követnünk a cserét. Az E_{\max} meghatározásának egy lehetőséget és lehetséges fizikai értelmét más közleményben tárgyaljuk⁴¹.

A $\gamma = 1$ és $\gamma = 0,01$ közötti intervallumhoz tartozó energiatartomány szélessége 17 kcal/mól (3. ábra). Egy korábbi munkában⁴² kb. 0,1%-os borítottságú platina lemezből különböző redoxrendszer segítségével sikerült a jelzett ezüst adatomok 99%-át deszorbeálni, miközben a redoxipotenciál $+0,8$ V-ról $+1,45$ V-ra változott. Ez a különbség 15 kcal/mól-nak felel meg. Az egyezés figyelemre méltó, és a fenti eredmény arra is utal, hogy bármilyen borítottságnál az adatok eloszlása a felületen egyformán statisztikus.

Bár a kapott eloszlásfüggvények a vizsgált felület abszolút jellemzői, a konkrét Pt–Ag kötésienergia-értékek csak a vizes fázissal érintkező platinumfelületet jellemzik. Különböző nem szilárd fázisok esetén állandóságuk nem várható a hidratációs viszonyokban és más tulajdonságokban fennálló különbségek miatt.

6. Következtetések

A jelen módszerrel először sikerült eloszlásfüggénnyel mennyiségileg jellemzni inhomogén

⁴¹ I. V. Melihov i J. Miller: Isszledovanyije poverhnostyi platinovogo elektroda metodom izotopnogo obmena. Elektrohimija, megjelenés alatt.

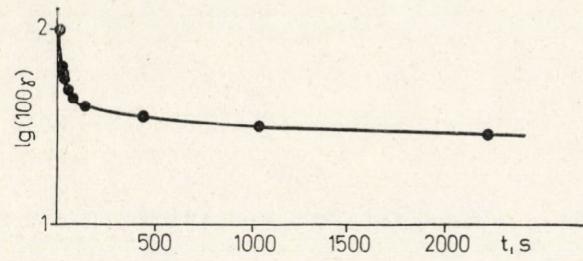
⁴² G. Tóth: Z. physik. Chem., 238. 69. 1968.

felületet és bebizonyítani, hogy az észlelt inhomogenitás a felület kizárolagos és eredendő tulajdonsága. Bár a módszer alkalmazhatósága a periódusos rendszer VIII. csoportjának a fémeire korlátozódik, ezek jelentősége közismert (fém-katalizátorok, indifferens elektródok stb.) és felületi tulajdonságaiak jobb megismerése fontos feladat.

A módszernek kétségtelen előnyei mellett fogyatékosságai is vannak. Előzetesen fel kell tételeznünk az Arrhenius-egyenlet érvényességét, ami tudományos szempontból nem kifogástalan eljárás még akkor sem, ha az eltérés kevessé valószínű. Továbbá, a módszer a felület energiastukturájának csak fenomenológikus leírását adja, de nem mond semmit az adott eloszlás alapját képező fizikai tulajdonságokról.

A fenti két hátrány kiküszöbölése céljából a Roginskij-módszertől eltérő pontos módszer alkalmazását is kidolgoztuk, és hipotézist állítottunk fel az eloszlásfüggvény és a felület elektronmikroszkópiai szerkezete közötti okozati összefüggésre vonatkozólag⁴¹.

Végül kritikai megjegyzést tennének néhány szerző hasonló munkájához. Johnston⁴³, Lieser és munkatársai⁴⁴, Mádi és Bolyos³⁴ és mások szintén vizsgálták (nem izotópeserével) az energiaeloszlásokat és arra a (következtetésre jutottak, hogy az inhomogén felület két homogén felületrészről tevődik össze. Mi is ábrázoltunk egy általunk kapott adatsorozatot (3. táblázat, 7. rendszer) $\lg \gamma(t)$ koordináta-rendszerben (4. ábra) és a grafikus



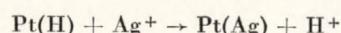
Az 1. ábra b) egyenesét szolgáltató kísérleti adatok ábrázolása $\lg \gamma(t)$ koordináta-rendszerben

kép alapján első látásra kézenfekvőnek látszott a görbe két egyenesre bontása. A felbontás helyességeinek az ellenőrzésére számítógépes analízishez folyamodtunk. A KFKI ICT-1905 számítógépén az I9CS-8 jelű program alapján végrehajtott elemzés azt igazolta, hogy a (2) függvényre korábban meghatározott hibakorláton belül görbék nem közelíthetők 6 vagy 6-nál kevesebb egyenessel. Az említett munkákban szereplő kísérleti pontokat sikerült $\lg \gamma(\lg t)$ egyenesekre fektetnünk. Mindez azt mutatja, hogy az ilyen felbontások

elvégzésénél, valamint az egyenesekből a felület sajátságaira vonatkozó következtetések levonásánál nagy óvatosságra van szükség. A mi kísérleti adataink arra utalnak, hogy az egész monoréteggel borított felületet egységes törvényszerűség alapján [(2) egyenlet] kell interpretálnunk.

Összefoglalás

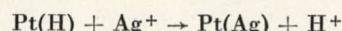
Sima platina lemez felületére a



reakcióval ^{111}Ag monoréteget vittünk fel. Kísérletileg igazoltuk, hogy a monoréteg nem vesz részt felületi diffúzióban és nem diffundál a platina felszíne alá. A monoréteg és a nem radioaktív AgNO_3 -oldat közötti heterogén izotópesere kinetikája alapján kapott statisztikus eloszlásfüggvény segítségével mennyiségi jellemzők a felület energetikai inhomogenitását, miután kiemeltük, hogy a vizes fázis diffúziója nem befolyásolja az izotópcseré sebességét. A ki nem cserélődött hánnyal logaritmusa és a felületi Pt—Ag kötési energia között lineáris összefüggést állapítottunk meg, azaz a felület a Freundlich-izoterma alapján szolgáló modellnek felel meg.

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

A ^{111}Ag monolayer was deposited onto a smooth platinum surface with the aid of the reaction



Experimental proof was obtained that the Ag atoms of the monolayer do not participate in the surface diffusion and do not get into the bulk of the platinum. The energetic inhomogeneity of the platinum surface was characterized quantitatively by the statistical distribution function derived from the kinetic data of the heterogeneous isotope exchange between the Ag monolayer and non-radioactive aqueous AgNO_3 solution. The independence of the exchange rate from the diffusion rate in the aqueous phase was preliminarily shown. Linearity of the logarithm of the unchanged fraction versus the superficial Pt—Ag bond energy was established. In equilibrium studies, such distribution can be derived from Freundlich-isotherms.

⁴³ F. J. Johnston: Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, 18. 435. 1967.

⁴⁴ K. H. Lieser, Ph. Gütlich und I. Rosenbaum: Radiochim. Acta, 4. 216. 1965.