

Színuszáram hatása elektródfolyamatokra, VI.

Váltóáram hatása a Hg—Zn fém pár korróziójára anódvezérlésű folyamat esetén

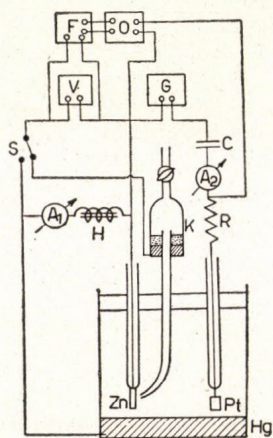
ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, SZEGEDI RÓBERT és VAJASDY IRMA

Korábbi közleményeinkben¹⁻⁴ ismertettük, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram higany elektródon n H₂SO₄ oldatban csökkenti a hidrogén túlfeszültségét. A túlfeszültség-csökkentő hatás azzal magyarázható, hogy a hidrogén-túlfeszültséget leíró Tafel-egyenlet szerint az elektród polarizálhatósága adott elektród-potenciálból kiindulva a pozitív, illetve negatív potenciálok irányába különböző, ezért a váltóáram hatására bekövetkező periodikus potenciál-változások eltolják a túlfeszültség időbeli középértékét. Az elektród viselkedése jól modellezhető a kettős réteg kapacitásának megfelelő kondenzátorral és vele párhuzamosan kapcsolt, a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú, nem-lineáris ellenállással.

A váltóáramnak a higany elektródon okozott hidrogén-túlfeszültséget csökkentő hatása vizsgálataink szerint KCl oldatban is fellép. Evvel magyarázható az a jelenség, hogy váltóáramnak a higany elektródon való áthaladása a Hg—Zn fém pár által alkotott galvánelem esetében a Zn korrózióját katódvezérlésű folyamat esetén (vagyis ha a higany elektród felülete kicsi a Zn elektróddéhoz képest) megnöveli⁵. Az alábbiakban a váltóáramnak az említett fém pár anódvezérlésű korróziójára kifejtett hatásával kapcsolatos vizsgálatainkat ismertetjük.

A mérési berendezés és a mérési eredmények

A mérési berendezés elvét az 1. ábra szemlélteti. A korróziós elemet modellező fém pár 5%-os



1. ábra
A mérőberendezés vázlatja

¹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy. : Magy. Kém. Folyóirat. 67. 244. 1961.

² Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L. : Magy. Kém. Folyóirat. 67. 378. 1961.

³ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R. : Magy. Kém. Folyóirat. 67. 384. 1967.

⁴ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I., Horányi Gy. és Mészáros L. : Magy. Kém. Folyóirat. 67. 446. 1961.

⁵ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R. : Magy. Kém. Folyóirat. 67. 443. 1961.

KCl oldatba merülő 1,5 cm² felületű Zn elektród és az edény fenekén elhelyezett 38,4 cm² felületű Hg elektród volt. A két elektród áramköre a 98 H önindukciójú *H* tekercsen és az egyenáram intenzitásának mérésére szolgáló $5 \cdot 10^{-6}$ A/osztályrész érzékenységgű *A*₁ galvanométeren át záródott.

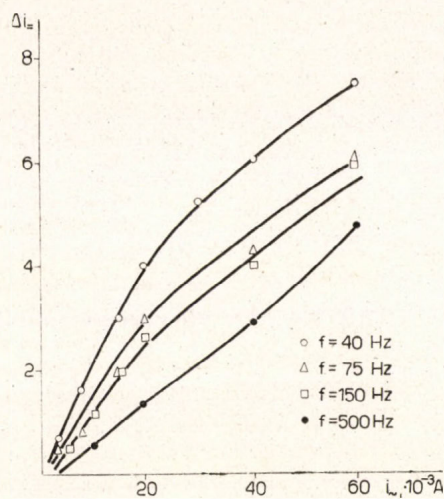
A *G* hangfrekvenciás generátor által szolgáltatott változtatható frekvenciájú váltóáramot a *C* 12 μF kapacitású kondenzátoron, az *A*₂ váltóáram intenzitásának mérésére beiktatott milli-ampermérőn és az 5000 ohmos *R* ellenálláson keresztül vezettük a Zn elektródra, valamint a szintén az oldatban elhelyezett sima Pt elektródra. A *C* kondenzátor és a *H* önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgált.

Vizsgálataink közben a Zn elektród potenciáljának időbeli középértékét a *K* n kalomel elektróddal szemben a *V* egyenfeszültségű csővoltmérővel mértük. A *K* elektród kapilláris végződésének nyílását a Zn elektród felületéhez közel helyeztük el, hogy a nyílás és az elektródfelület közötti oldatrész ohmikus ellenállásán az áram által okozott feszültségcsökkenés minél kisebb legyen. A Zn elektród potenciáljának a váltóáram által előidézett periodikus változásait az *F* elektronikus erősítő közbeiktatásával bekapcsolt *O* kétsugaras katódsugár-oscilloszkóp egyik sugarának segítségével fényképeztük. Az oscilloszkóp másik sugara a Zn elektródra és az *R* ellenállás egyik végére kapcsolva a váltóáram intenzitásának változását mutatta oly módon, hogy az elektródpotenciál és az áramerősség fázisviszonyai, azaz a mindenkori elektródpotenciálhoz tartozó áramerősség érték az oscillogramokból megállapítható volt. Az *S* átkapcsoló arra szolgált, hogy a vizsgálatok közben a Zn és Hg elektródok közötti potenciálkülönbség időbeli középértéke is mérhető legyen a *V* csővoltmérővel.

Az oldatokat pro anal. minőségű KCl-ből és desztillált vízből készítettük. A Hg elektród vákuumban desztillált higany volt. A Zn elektród 99%-os tisztaságú volt, az elektródfelületet mérés előtt dörzspapírral tisztítottuk, n HCl oldatban 10 percig marattuk, s desztillált vízben lemosva használtuk fel. A KCl oldat levegővel érintkezett. A tulajdonképpeni mérések megkezdése előtt a Zn és a Hg elektród áramkörét 3 óra hosszat rövide zárvá tartottuk, mert tapasztalataink szerint ennyi idő alatt gyakorlatilag beállt a stacionárius állapot (a fém pár alkotta galvánelem által szolgáltatott egyenáram stacionáriussá vált).

A Hg—Zn fém pár által alkotott galvánelem $43 \cdot 10^{-5}$ A erősségű áramot (*i*₀) szolgáltatott. Ez az áramerősség a Zn anód korróziójára jellemző érték. Különböző frekvenciájú (*f*) és effektív áramerősségű (*i*_~) váltóáramok hatására a Zn korróziója megnőtt, az áramerősség növekedését

(Δi_{-}) a 2. ábra szemlélteti. Láthatjuk, hogy a váltóáram annál nagyobb mértékben növeli meg a galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitását, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája.

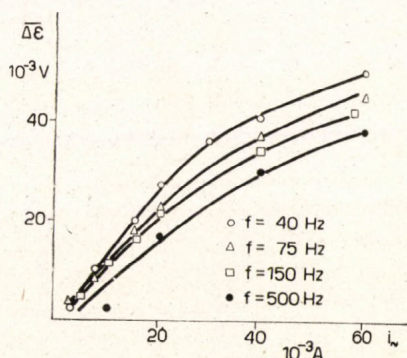


2. ábra

A Hg—Zn fémpárból álló galvánelem által szolgáltatott áramerősség megváltozása váltóáram hatására

nagyobb, minél nagyobb az intenzitása és minél kisebb a frekvenciája.

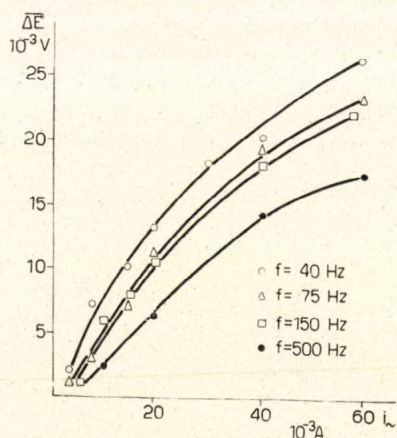
Zn elektródunk polarizációs potenciálját mint a rajta áthaladó egyenáram függvényét az 5. ábra i_{-} görbéje szemlélteti. A méréseket oly módon végeztük, hogy az elektródpotenciál észlelése előtt a görbe egyes pontjainak megfelelő intenzitású egyenáramot negyed óra hosszat vezetjük át az elektródon, mert azt tapasztaltuk, hogy ennyi idő eltelte után a potenciál gyakorlatilag



4. ábra

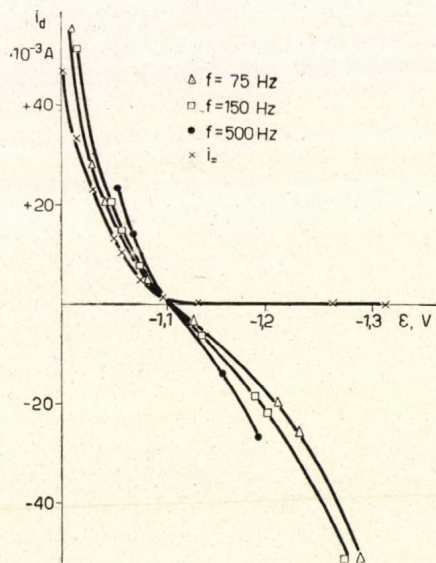
A Zn elektród potenciáljának változása a váltóáram hatására

A szuperponált váltóáram megnöveli a Hg és a Zn között az egyenáram áthaladása közben észlelt $E = 0,693$ V kapcsolófeszültséget is. A kapcsolófeszültség időbeli középértékének váltóáram hatására bekövetkező növekedését (ΔE) a 3. ábra



3. ábra

A Hg—Zn fémpárból álló galvánelem kapcsolófeszültségének változása a váltóáram hatására



5. ábra

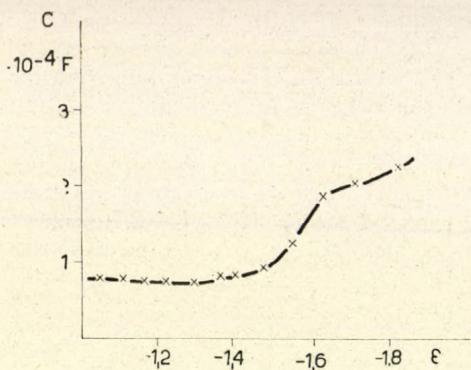
A Zn elektródon fellépő, egyenáram felhasználásával mért és az oszcillogramok alapján számított depolarizáció

szemlélteti. Megállapíthatjuk, hogy ΔE annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája.

A Zn elektródnak az egyenáram hatása alatt beálló $\varepsilon = -1,098$ V potenciálja váltóáram szuperponálása következtében negatív irányba tolódik el. A potenciál időbeli középértékének megváltozását (ΔE) a 4. ábra szemlélteti. Az előbbiekhöz hasonlóan a váltóáram hatása itt is annál

már nem változik. Láthatjuk, hogy az elektród negatív potenciálok felé viszonylag nagymértékben polarizálható, pozitív irányú polarizáció csak jelentős áramerősség idéz elő.

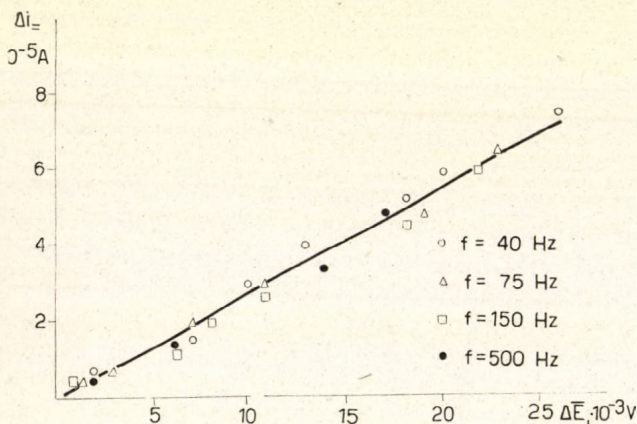
Végül a 6. ábrán közöljük az $1,5 \text{ cm}^2$ felületű Zn elektród kettős rétegének Erdey-Grúz és Kromrey módszere szerint⁶ szünetes négyszögárammal, a korábban leírt berendezés segítségével⁷ meghatározott kapacitás-értékeit (C).



6. ábra
A Zn elektród kettős rétegének kapacitása

Az eredmények értelmezése

Kísérleteinkből nyilvánvaló, hogy a váltóáram által előidézett kapocsfeszültség-változás és a Zn anód korróziójának növekedése között szoros összefüggés van. Ezt az összefüggést a 7. ábra



7. ábra
A váltóáram által okozott kapocsfeszültség-változás és a Hg—Zn fémpárból álló galvánelem által szolgáltatott áramerősség-változás összefüggése

mutatja be. Láthatjuk, hogy a ΔE és Δi_{-} közötti összefüggés közelítőleg lineáris, ami arra mutat, hogy Ohm törvénye érvényes. A váltóáram tehát azáltal növeli meg i_{-} -t, hogy a Hg—Zn galvánelem polarizációját csökkenti.

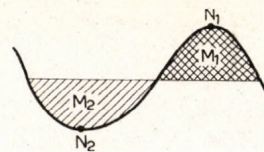
Mint már a 4. ábra tárgyalásánál láttuk, a váltóáram a Zn elektród potenciálját negatív irányba tolja el, vagyis polarizációját csökkenti. A váltóáram hatására bekövetkező korrózió növekedés tehát nyilván ennek a depolarizáló hatásnak az eredménye. A 4. és 3. ábra összehasonlításából kitűnik, hogy az elektródpotenciál változása sokkal nagyobb mértékű, mint a kapocsfeszültség megváltozása. Ennek nyilvánvalóan az a magyarázata, hogy a Zn elektród váltóáram által előidézett depolarizációja megnövelve a galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitását, a Hg elektród fokozott polarizációját idézi elő, azaz a Hg elektród potenciálja a rajta áthaladó nagyobb

áramerősség hatására negatívabb lesz. Ily módon tehát a váltóáramnak a Zn elektródon való áthaladása a Zn elektród depolarizációját és a Hg elektród fokozott polarizációját idézi elő oly módon, hogy a kapocsfeszültség, s ezáltal a Zn anód korróziója megnő.

A fentiekből nyilvánvalóan látszik, hogy a Hg—Zn galvánelem áramának váltóáram hatására való megnövekedését a Zn elektród potenciálváltozása idézi elő. Az alábbiakban tehát ezzel a jelenséggel foglalkozunk, felhasználva a Zn elektród periódikus potenciálváltozásait leíró oszcillogramokat.

Az oszcillogramok csak az elektródpotenciál időbeli változását mutatják, annak abszolút értékét azonban nem adják meg. Kiértékelésükhöz azonban kalomel elektródhoz viszonyított értékek ismeretére is szükségünk van. Ezeknek meghatározására a 8. ábrán vázoltak szerint az elektródpotenciál-változás egy periódusát vízszintes vonallal úgy osztottuk két részre, hogy a görbe és az egyenes által határolt, az egyenestől pozitív, illetve negatív irányban levő M_2 és M_1 területek egyenlők legyenek. Amennyiben az egyenlőség fennáll, akkor az egyenesnek megfelelő elektródpotenciál-érték az elektródpotenciál időbeli középértéke, vagyis megegyezik a V csővoltmérővel mért $\bar{\varepsilon}$ -nal. Ily módon $\bar{\varepsilon}$ helyzetének rögzítése után az oszcillogramok minden pontjának megfelelő elektródpotenciál kalomel elektródhoz viszonyított értéke az F erősítő és O oszcilloszkóp erősítésének ismeretében kiszámítható volt.

A Zn/oldat határfelületen áthaladó i_s összes áramerősség $i_s = i_{-} + i_m \sin \omega t$, ahol i_m a váltóáram maximális intenzitása, ω pedig a körfrekvencia. Ez a következőképpen oszlik meg: egyik része (i_c) a kettősréteg-kondenzátor potenciáljának megváltoztatására, másik része (i_d) pedig a depolarizáció (Zn^{2+} ionok oldódása, illetve kiválása) töltésszükségletének fedezésére szolgál. Az oszcillogramok azon két pontján, amelyen az



8. ábra
Az elektródpotenciál időbeli középérték megállapításának módja

elektródpotenciál időbeli változása, azaz $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$

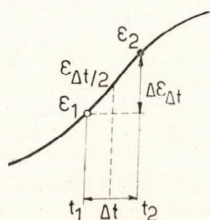
(a 8. ábrán N_1 - és N_2 -vel jelölve), a kettősréteg-kondenzátor töltése nem változik, azaz $i_c = 0$; így $i_s = i_d$. Az i_s értéke az N_1 - és N_2 -nek megfelelő időpontokban az oszcillogramokban az áramerősség mutató görbéiből megállapítható. Az ily módon néhány oszcillogramból meghatározott i_d értékeket a hozzájuk tartozó pillanatnyi ε értékek függvényeként az 5. ábra mutatja néhány frekvencia esetében. Az eredményeket az ábrán szintén feltüntetett egyenáramú polarizáció értékeivel összehasonlítva lát-

⁶ T. Erdey-Grúz, G. G. Kromrey: Z. phys. Chem., A 186. 248. 1940.

⁷ Dévay J.: Magyar Kém. Folyóirat, 62. 185. 1956.

hatjuk, hogy azonos elektródpotenciálon a depolarizáció mértéke az egyen-, illetve váltóáramú polarizáció, ezen belül pedig a frekvencia függvénye. Minél nagyobb a váltóáram frekvenciája, i_d értéke annál jobban eltér az egyenáramú polarizáció értékeitől. Az eltérés különösen a negatív irányú polarizáció esetében ($i_d < 0$) szembeszökő.

A teljes oszcillografikus görbe is felhasználható i_d közelítő kiszámítására. Ebből a célból a periódusidőt 24 egyenlő $\Delta t = t_2 - t_1$ időintervallumra osztottuk, és az oszcillogramokból meghatároztuk az ezen időintervallumok alatt bekövetkezett elektródpotenciál-változást, $\Delta \varepsilon_{\Delta t}$ -t (9. ábra). A



9. ábra

A depolarizációs intenzitások közelítő számításának módja

vizsgált elektródpotenciálokhoz tartozó kettős-réteg-kapacitás ismeretében (6. ábra) kiszámítható a kondenzátor Δt alatt bekövetkezett töltés-változása

$$\Delta Q_c = C \cdot \Delta \varepsilon_{\Delta t}$$

A Δt időintervallumban az elektróddal a külső áramforrás által közölt összes töltést a következőképpen számíthatjuk ki:

$$\begin{aligned} \Delta Q_s &= \int_{t_1}^{t_2} i_s dt = \int_{t_1}^{t_2} i_m dt + \int_{t_1}^{t_2} i_m \sin \frac{2\pi t}{T} dt = \\ &= i_m \Delta t + \frac{i_m T}{2\pi} \left(\cos \frac{2\pi t_1}{T} - \cos \frac{2\pi t_2}{T} \right) \end{aligned}$$

A már elmondottak értelmében

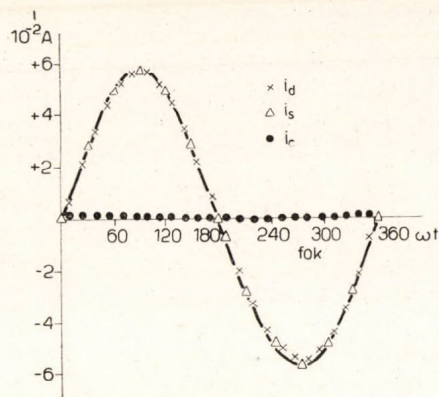
$$i_s = i_c + i_d$$

ha az egyes áramokat irányuknak megfelelő előjellel vesszük figyelembe. Az áramerőségeket első közelítésben a töltések segítségével írva fel (az áramerőségeknek a Δt idő alatti változását elhanyagolva):

$$i_d = \frac{\Delta Q_s}{\Delta t} - \frac{\Delta Q_c}{\Delta t}$$

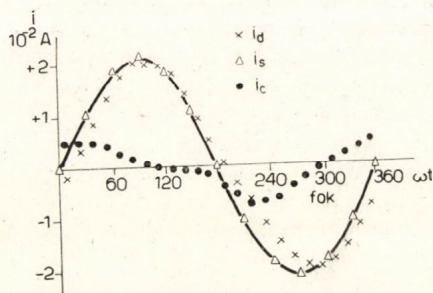
Így ΔQ_c , ΔQ_s és Δt ismeretében i_d közelítőleg kiszámítható. A számítást minden Δt intervallumra elvégezve és a kapott i_d értékeket az intervallum közepéhez tartozó ωt értékekhez rendelve, két oszcillogram esetében a 10. és 11. ábrában feltüntetett képet kapjuk. Az ábrákban feltüntetettük az i_s valamint az $i_c = \frac{\Delta Q_c}{\Delta t}$ alapján számított i_c értékeket is.

A fenti módon számított i_d értékeket az egyes időintervallumok közepének megfelelő elektródpotenciálokhoz ($\varepsilon_{t_1/2}$, l. 9. ábrát) rendelve néhány



10. ábra

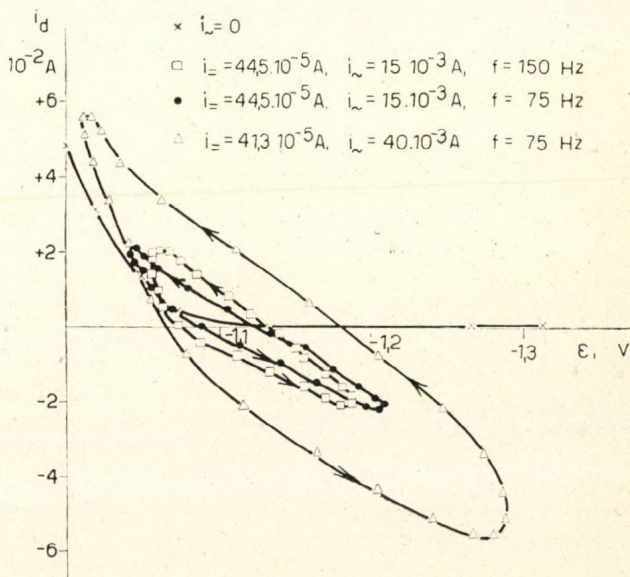
i_s , valamint az oszcillogramok alapján közelítőleg számított i_d és i_c értékek az idő függvényében
 $f = 75 \text{ Hz}$, $i_m = 4 \cdot 10^{-2} \text{ A}$, $i_m = 47,3 \cdot 10^{-5} \text{ A}$



11. ábra

i_s , valamint az oszcillogramok alapján közelítőleg számított i_d és i_c értékek az idő függvényében
 $f = 150 \text{ Hz}$, $i_m = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ A}$, $i_m = 44,5 \cdot 10^{-5} \text{ A}$

oszcillogram esetében a 12. ábrának megfelelő viszonyok adódnak. A görbékbe rajzolt nyilak jelzik azt, hogy az egyes i_d értékek mérésének időpontjai hogyan következnek egymás után. Amint látjuk, az egyes elektródpotenciálokhoz tartozó depolarizációs intenzitások függnek attól, hogy előzőleg milyen állapotokon ment keresztül



12. ábra

Az oszcillogramok alapján közelítőleg számított i_d értékek az elektródpotenciál függvényében

az elektród, vagyis a görbék hiszterézist mutatnak. A hiszterézis-görbe területe annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és frekvenciája. Az ábrán feltüntetettük az egyenáramú polarizáció esetében kapott depolarizációs intenzitásokat is, amelyek láthatóan nem egyeznek meg az oszcillogramok segítségével váltóáram áthaladása esetében számított intenzitásokkal.

Az elektródpotenciál periodikus változását leíró oszcillogramok felhasználása tekintetében eljárhatunk az eddigiektől eltérő módon is, az egyenáramú polarizációkor kapott depolarizációs intenzitások segítségével közelítőleg kiszámíthatjuk az elektródpotenciál időbeli változását, és az így számított értékeket összehasonlíthatjuk a ténylegesen mért oszcillogramokkal. Ennél a módszernél az oszcillogramokból leolvasható legpozitívabb potenciálokat használtuk fel, és ezek időpontjából kiindulva a periódusidőt 24 egyenlő Δt időintervallumra osztottuk fel (l. a 9. ábrát). Ezután kiszámítottuk a már leírtak alapján az egyes intervallumoknak megfelelő ΔQ_s értékeket. A ΔQ_d kiszámítását közelítő módon úgy végeztük el, hogy a Δt intervallum elejének megfelelő ε_1 elektródpotenciálhoz tartozó egyenáramú depolarizációs intenzitást ($i_{-\varepsilon_1}$ -et) az 5. ábrából leolvastva, ezt az egész Δt intervallumra állandónak tekintettük, és így

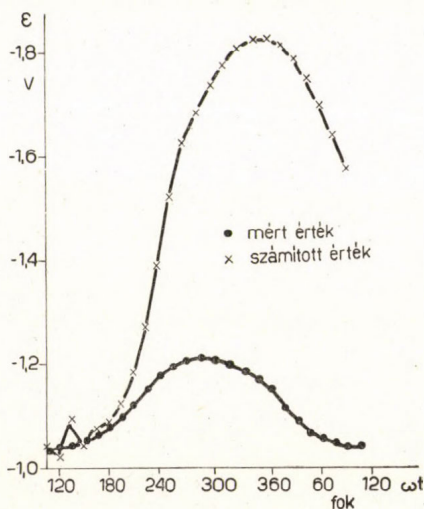
$$\Delta Q_d = i_{-\varepsilon_1} \cdot \Delta t$$

eredményt kaptuk.

A továbbiakban úgy jártunk el, hogy tetszőlegesen felvettünk $\Delta \varepsilon_{\Delta t}$ értékeket, és azokat próbálgatással addig változtattuk, amíg a segítségével kiszámított ΔQ_d és ΔQ_c értékek (ahol $\Delta Q_c = C \cdot \Delta \varepsilon_{\Delta t}$) ki nem elégítették a

$$\Delta Q_s = \Delta Q_d + \Delta Q_c$$

egyenletet. Az így kapott $\Delta \varepsilon_{\Delta t}$ értékek adták az intervallum alatti elektródpotenciál-változás számított közelítő értékét.

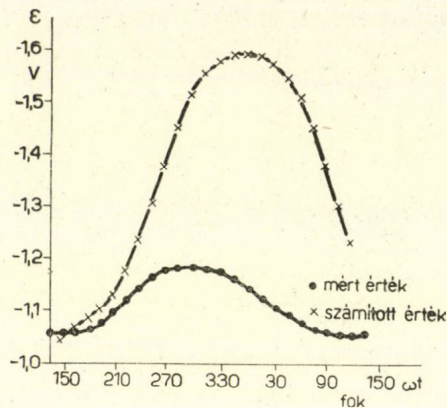


13. ábra

Az elektródpotenciál periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében
 $f = 75 \text{ Hz}$, $i_{\sim} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ A}$, $i_{-} = 44,5 \cdot 10^{-5} \text{ A}$

Az itt leírt számítást egy perióduson belül az összes időintervallumokra elvégeztük. Az első intervallum ε_1 értéke az oszcillogramokból vett legpozitívabb elektródpotenciál értéke volt, az összes további intervallumban pedig az előzőekben kiszámolt adatokat használtuk fel.

Az ily módon végzett számítások eredményeit két esetre vonatkozólag a 13. és 14. ábra mutatja. Az eredmények egyáltalában nem egyeznek



14. ábra

Az elektródpotenciál periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében

$$f = 150 \text{ Hz}, i_{\sim} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ A}, i_{-} = 44,5 \cdot 10^{-5} \text{ A}$$

meg az ábrákon szintén feltüntetett ténylegesen észlelt elektródpotenciál-értékekkel.

Amint a fentiekből látható, az oszcillogramok felhasználásával végzett összes számítások arra mutatnak, hogy adott elektródpotenciálon az egyenáramú polarizáció hatása alatt észlelt depolarizációs intenzitások és a váltóáram áthaladása közben fellépő pillanatnyi depolarizációs intenzitások nem egyeznek meg. Minél rövidebb idő alatt polarizáljuk az elektródot egy bizonyos potenciálra (minél nagyobb frekvenciájú váltóáramot alkalmazunk), abszolút értékben annál nagyobb depolarizáció lép fel az elektródon (l. az 5. ábrát és a 12. ábrán az azonos i_{\sim} értékre vonatkozó két görbét). Minél nagyobb intenzitású árammal polarizáljuk az elektródot azonos idő alatt, annál nagyobb a fellépő depolarizáció abszolút értéke (l. a 12. ábrán azonos f értékekre vonatkozó két görbét). Ezek az összefüggések a viszonylag lassú folyamatok által előidézett koncentrációs polarizáció, valószínűleg diffúziós polarizáció felléptére mutatnak⁸⁻¹⁵. A 12. ábrán látható hiszterézis-görbék szintén erre utalnak, mert

⁸ E. Warburg : Ann. Physik, 67. 493. 1899; 6. 125. 1901.

⁹ L. B. Rogers, H. H. Miller, R. B. Goodrich and A. F. Stehney : Anal. Chem., 21. 777. 1949.

¹⁰ P. Delahay and G. Perkins : J. Phys. Anal. Colloid Chem., 55. 586. 1146. 1951.

¹¹ D. C. Grahame : J. Electrochem. Soc., 99. C 370. 1952.

¹² J. E. B. Randles and K. W. Somerton : Trans. Faraday Soc., 48. 937. 951. 1952.

¹³ K. J. Vetter : Z. phys. Chem., 199. 285. 1952.

¹⁴ B. Breyer, S. Hacopian : Australian J. Sci., 14. 118. 153. 1952.

¹⁵ C. A. Streuli and W. D. Cooke : Anal. Chem., 25. 1691. 1953.

ezeiken tipikusan látszik az, hogy pozitív, illetve negatív irányú polarizációk esetében azonos elektródpotenciálokon későbbi időpontokban abszolút értékben kisebb a depolarizáció. A váltóáram negatív félperiódusai esetén (negatív irányú polarizációkor) fellépő nagy depolarizációs intenzitások valószínűleg avval magyarázhatók, hogy itt a nagymértékű depolarizációt a pozitív félperiódus alatt oldatba ment, és még az elektródfelület közelében tartózkodó Zn^{2+} ionok okozzák. Az elektródfelület közelében tartózkodó Zn^{2+} ionok mennyisége annál nagyobb, minél kevesebb idő áll rendelkezésre eltávolításukhoz (azaz minél nagyobb f) és minél több Zn^{2+} ion ment oldatba a pozitív félperiódus ideje alatt (azaz minél nagyobb i_{\sim}).

A koncentrációs polarizáció felléptével magyarázható a 13. és 14. ábrán a mért és számított értékek eltérése is, mert a számításban az egyenáramú polarizációhoz tartozó depolarizáció értékeit vettük figyelembe. Ezek abszolút értéke kisebb a váltóáram áthaladásakor fellépő értékeknél, így a számított elektródpotenciálváltozások lényegesen nagyobbak lesznek a valóságosnál. Ez különösen a negatív félperiódusok ideje alatt érvényesül, mert itt az egyenáramú depolarizációs értékek igen kicsik, így az elektród számított potenciálváltozásait gyakorlatilag csak a kettős réteg kapacitása szabja meg.

Összefoglalás

Az 5%-os KCl oldatba merülő Hg—Zn fém párból álló galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitása s ezzel együtt a Zn anód korróziója az anódon átvezetett váltóáram hatására megnő.

A korrózió növekedése annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája. A jelenséget a Zn anód aszimmetrikus polarizálhatósága okozza, aminek következtében váltóáram hatására csökken az anód polarizációja. A Zn elektród váltóáram hatására fellépő periódikus potenciálingadozásainak oszcilloszkópos vizsgálataiból kitűnt, hogy a Zn elektródon fellépő koncentrációs polarizációt a szinuszáram áthaladása befolyásolja.

Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, VI. Die Wirkung von Wechselstrom auf die Korrosion vom Galvanpaar Hg—Zn bei anodischer Kontrolle. T. Erdey-Grúz, J. Dévay, R. Szegedi und I. Vajasy

Die Korrosion der Zn Anode und der vom Galvanelement Hg—Zn gelieferte Strom in einer 5%igen KCl Lösung wird vergrößert, wenn durch die Anode ein Wechselstrom fließt. Die Zunahme der Korrosion ist desto größer, je größer die Intensität und je kleiner die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung wird von der asymmetrischen Polarisierbarkeit der Anode verursacht, infolgedessen die Polarisation der Anode vom Wechselstrom herabgesetzt wird. Die oscillographische Untersuchung der periodischen Schwankungen des Elektrodenpotentials zeigte, daß die Konzentrationspolarisation an der Zn-Elektrode von Wechselstrom beeinflusst wird.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

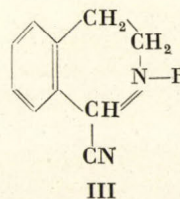
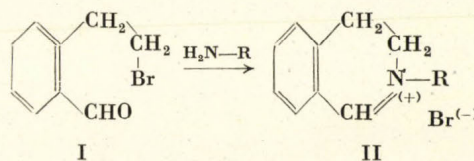
Erkezett: 1961. V. 23.

Adatok a heterociklusos, pseudobázisos aminokarbinolok kémiájához, XX.*

Kvaterner 3,4-dihidroizokinolinium-sók előállítására 2-(β -brómetil)-benzaldehyd és I. rendű aminok egymáshatása útján

BEKE DÉNES, B. BÁRCZAI MARIETTA és FÓCZE LAJOS**

A heterogyűrűs, pseudobázisos aminokarbinolok tautomeria-problémájának tanulmányozása során¹⁻⁴ szükségünk volt a nitrogénen különböző helyettesítőket viselő IV. r. 3,4-dihidroizokinolinium-sókra (II). A 3,4-dihidroizokinolint Schmitz⁵ 2-(β -halogénetil)-benzaldehydekből⁶ am-



* XIX. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 364. 1961.; Periodica Polytechnica Ch., közlés alatt.

** A dolgozat Fócze Lajos diplomamunkájának (1960) felhasználásával készült.

¹ Beke D.: Periodica Polytechnica Ch., 1. 51. 1957.

² Beke D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 17. 463. 1958.

³ Beke D., Szántay Cs. és B. Bárczai M.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 403. 1959.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 21. 153. 1959.

⁴ Beke D., Szántay Cs. és Tóke L.: Magy. Kém. Folyóirat, 66. 66. 1960.; Periodica Polytechnica Ch., 3. 177. 1959.

⁵ E. Schmitz: Chem. Ber., 91. 1133. 1958.

⁶ A. Rieche und E. Schmitz: Chem. Ber. 89. 1254. 1956.

R = CH₃ (a), fenil (b), o-tolil (c), p-klór-fenil (d), p-bróm-fenil (e), p-fluór-fenil (f), o-nitro-fenil (g), m-nitro-fenil (h), p-nitro-fenil (i), 2,4-diklór-fenil (j), 2,5-diklór-fenil (k), 2,4,6-tribrómfenil (l)