

hidroxid a hűtőben felemelkedjék. A desztilláció alatt a báriumhidroxid szintje kb. a hűtő alsó egyharmad részében van, ezt különböző mértékű hűtéssel, a csapok megfelelő zárásával és nyitásával érjük el. Ezzel biztosítjuk a széndioxid veszteség nélküli, buborékmentes desztillációját.

A meghatározandó víz 10,00 ml-es részleteit a desztilláló csapos tölesérébe pipettázzuk és kis (kb. 0,5 ml-es) részletekben a desztilláló lombikba csurgatjuk. A tölesért 2×5 ml kiforralt desztillált vízzel, kis részletekben utánaöblítjük.

A csapos pipetta használata esetén a következőképpen járunk el. A színültig töltött pipettát állványba fogjuk, felső csapját kinyitjuk, majd az alsó csap lassú szabályozásával a víz szintjét a felső jelre állítjuk. A pipetta alján levő csiszolaton maradt cseppet lehúzzuk, majd a desztilláló csiszolatos tölesérkéjébe helyezzük. Most a pipetta alsó csapját is kinyitjuk, és a tölesér csapjának szabályozásával a vizsgálandó vizet kis részletekben az alsó jelig engedjük le. Most zárjuk a tölesér és a pipetta csapját, és a pipettát levesszük a tölesérről. A tölesért 5×2 ml kiforralt desztillált vízzel utánaöblítjük.

A bemérés elvégzése után 20–25 percig forraljuk az oldatot és a lombikból eltávozó vizet szükség szerint pótoljuk. Ezután a hűtő alsó csapját kinyitjuk, majd az elnyelető lombikot lesüllyesztjük úgy, hogy a hűtő vége az oldat fölött legyen. Egy-két perc múlva befejezzük a forralást.

Az oldat térfogatát 50 ml-re kiegészítjük kiforralt desztillált vízzel, majd erélyes keverés közben a báriumhidroxid felesleget 0,05, illetve 0,01 n sósavval titráljuk 10 csepp timolkék indikátor jelenlétében. Az indikátor zöld színének megjelenéséig titrálunk. A végpont előtt néhányszor erőteljesen összerázzuk az oldatot.

Egyidejűleg valamennyi kémszer alkalmazásával desztillációs üres kísérletet végzünk, és a két mérés különbségével számolunk.

1 ml 0,05 n HCl oldat 1,10025 mg, 1 ml 0,01 n HCl oldat 0,22005 mg széndioxidot mér.

Összefoglalás

A szerzők egyszerű desztillációs módszert javasolnak vizek széndioxid tartalmának meghatározására. A lépcsőzetes hűtés elvének alkalmazása lehetővé teszi a desztilláló széndioxid buborékmentes elnyeletését. A módszerrel 5–10 ml vízmintából 15–20 perc alatt mérhető a vizek széndioxid tartalma $\pm 1\%$ -os pontossággal.

Schnelles Verfahren zur Bestimmung des gesamten Kohlendioxydgehaltes von Wässern.
L. Maros, M. Pintér—Szakács, I. Molnár—Perl und E. Schulek

Mit der durch Verfasser in Vorschlag gebrachten einfachen Destillationsmethode kann der Gesamtkohlendioxydgehalt natürlicher Wässer aus 5–10 ml betragenden Probevolumina innerhalb von 25–30 Minuten bestimmt werden. Bei 0,01–0,05%-igem Kohlendioxydgehalt liegt die Genauigkeit des Verfahrens innerhalb von 1%.

Der Kohlendioxydgehalt einiger Budapester Mineralwässer sowie des Donauwassers wird angegeben.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1961. VI. 2.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, VII.

Váltóáram egyenetlen eloszlásának hatása a Zn korróziójára

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF és SZEGEDI RÓBERT

Korábbi közleményeinkben^{1–4} ismertettük, hogy az elektródlizáló egyenáramra szuperponált váltóáram higany elektródon n H₂SO₄ oldatban csökkenti a hidrogéntúlfeszültséget. A túlfeszültség-csökkentő hatás azzal magyarázható, hogy a hidrogéntúlfeszültséget leíró Tafel-egyenlet szerint az elektród polarizálhatósága adott elektródpotenciálból kiindulva a pozitív, illetve negatív potenciálok irányában különböző, ezért a váltóáram hatására bekövetkező periodikus potenciálváltozások eltoltják a túlfeszültség időbeli középértékét.

Hasonló hatás lép fel a higany elektródon 5%-os KCl oldatban is. Ezzel magyarázható az a jelenség, hogy váltóárammal a higany elektródon való áthaladása a Hg—Zn fém-pár által alkotott galvan-elem esetében a Zn korrózióját megnöveli⁵. Ugyanígy korrózió növekedést okoz a váltóáramnak a

Zn elektródon való áthaladása is az említett fém-pár esetében, mert a váltóáram a Zn anód aszimmetrikus polarizálhatósága következtében csökkenti az anód polarizációját⁶. Láthatjuk tehát, hogy a Hg—Zn fém-párnál a váltóáramnak a két elektródon való aszimmetrikus eloszlása (vagyis a váltóáramnak vagy csak a Hg, vagy csak a Zn elektródon való átvezetése) korrózió növekedést okoz.

A korrózióval kapcsolatban számolni kell azzal is, hogy adott fémtárgy különböző helyein különböző áramsűrűségű váltóáram halad át, ami megváltoztatja a fém oldódási viszonyait. Ezért szükségesnek véltük megvizsgálni azt, hogy a váltóáramnak elektrolitoldatba merülő Zn elektródon való egyenetlen eloszlása hogyan befolyásolja a korróziót. Az alábbiakban az erre vonatkozó vizsgálatainkról számolunk be.

A mérési berendezés és a mérések eredményei

A mérési berendezés elvét az 1. ábra szemlélteti. A vizsgálatokban két azonos minőségű, egyenként 2,8 cm², illetve 52 cm² felületű, 5%-os

⁶ Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R. és Vajasy I.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 512. 1961.

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

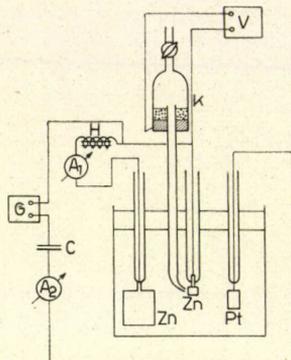
² Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.

³ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 384. 1961.

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

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

KCl oldatba merülő Zn elektródot alkalmaztunk. A két elektród áramkörét a 98 H önindukciójú H tekercsen és az egyenáram intenzitásának mérésére szolgáló A_1 $6,7 \cdot 10^{-7}$ A/oszt. rész érzékenyséű galvanométeren át zártuk.

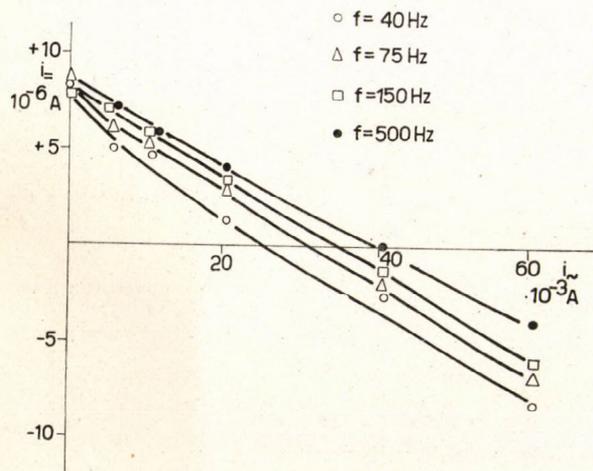


1. ábra
A mérési berendezés vázlatja

A váltóáramnak a Zn elektródon való egyenletlen eloszlását úgy modelleztük, hogy a G hangfrekvenciás generátor áramát csak a kisebb felületű Zn elektródon vezettük át, a C 12 μ F kapacitású kondenzátor, a váltóáramú intenzitás mérésére szolgáló A_2 műszer és a szintén az oldatban elhelyezett sima Pt elektród közbeiktatásával. A C kondenzátor és a H önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgált.

A váltóáram hatására a kisebb felületű Zn elektród potenciálja periodikusan változott. Vizsgálataink közben az elektródpotenciálnak a K n kalomel elektródra vonatkoztatott időbeli középértékét a V egyenfeszültségű esővoltmérővel mértük. A K elektród kapilláris végződésének nyílását a Zn elektród felületéhez közel helyeztük el, hogy a nyílás és az elektródfelület közti oldatrész ohmikus ellenállásán az áram által okozott feszültségésés minél kisebb legyen.

Az oldatokat pro anal. minőségű KCl-ből és desztillált vízből készítettük. A Zn elektródok 99%-os tisztaságúak voltak, az elektródok felületét

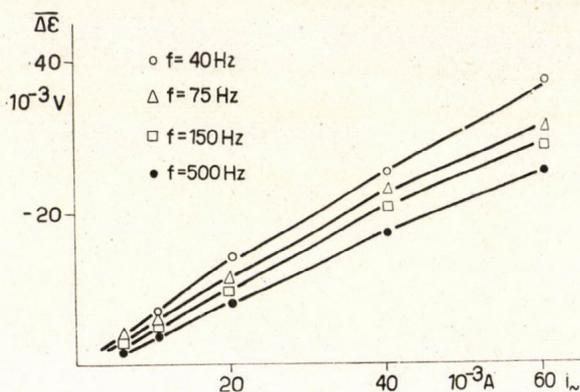


2. ábra
Váltóáram hatása a Zn elektródok között fellépő egyenáram intenzitására

mérés előtt dörzspapírral tisztítottuk, n HCl oldatban 10 percig marattuk, s desztillált vízben való lemosás után használtuk fel őket. Mérések előtt a két Zn elektród áramkörét negyedóra hosszat zárva tartottuk, mert azt tapasztaltuk, hogy ennyi idő alatt az áramerősség gyakorlatilag stacionáriussá vált.

A különböző frekvenciájú (f) és effektív áramerősséű (i_{\sim} A) váltóáramoknak a Zn elektródok között folyó egyenáramra ($i_{=}$ A) gyakorolt hatását a 2. ábra szemlélteti. $i_{=}$ előjele a kisebb felületű Zn elektród polaritásának megfelelő. Láthatjuk hogy $i_{\sim} = 0$ esetében is folyik a két Zn elektród között egyenáram, vagyis a nagy felületű Zn elektród oldódik. Ezt a két elektród között eredetileg fennálló potenciálkülönbség okozza, ami feltehetően arra vezethető vissza, hogy a névlegesen azonos minőségű Zn darabok állapota az előállításból eredően nem teljesen azonos, továbbá a nagyságbeli különbségek folytán különbözők a két elektród körül a polarizációs, illetve depolarizációs viszonyok. A váltóáram az eredeti ($i_{=}$ által jellemzett) korróziós folyamat sebességét az ábrának megfelelően megváltoztatja, ha nagy az intenzitása, akkor a két elektród polaritása fel is cserélődik, tehát a kis felületű Zn elektród válik anóddá. A váltóáramnak a korrózióra gyakorolt befolyása annál nagyobb, minél nagyobb i_{\sim} és minél kisebb f .

A váltóáram negatív irányba eltolja a 2,8 cm^2 felületű Zn elektród potenciáljának időbeli középértékét is. Ennek változását ($\Delta \bar{E}$) a 3. ábra szem-

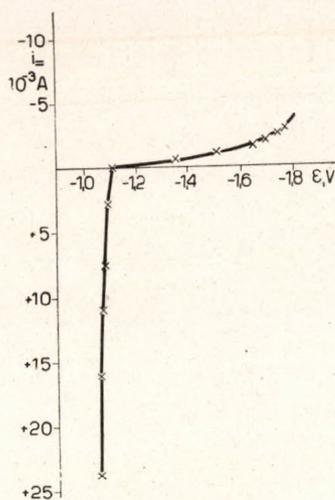


3. ábra
A kis Zn elektród potenciálváltozásai váltóáram hatására

lélteti különböző frekvenciájú és intenzitású váltóáramok esetében. A potenciálváltozás annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája.

A mérések közben néhány esetben megmértük a nagyobb felületű Zn elektród potenciálját is, és azt találtuk, hogy az ± 2 mV-on belül az egyenáram intenzitásától függetlenül állandó maradt.

A 4. ábra a kisebb felületű Zn elektród egyenáramú katódos, illetve anódos polarizációjának áramerősség—potenciál görbéjét szemlélteti. A méréseket úgy végeztük, hogy az adott intenzitású áramokat negyedóra hosszat vezettük át az elektródon, és utána észleltük az ε elektródpotenciált. Ennyi idő elteltével ugyanis a potenciál gyakorla-



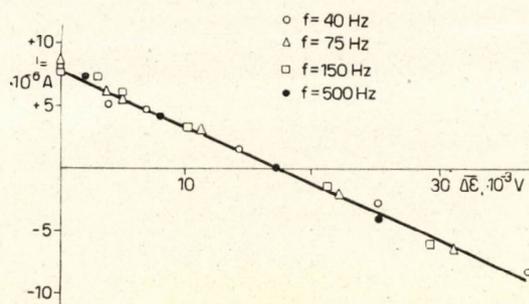
4. ábra

A Zn elektród polarizációs görbéje egyenáramú polarizáció esetén

tilag már időben állandó értéket ért el. Megállapíthatjuk az ábrából, hogy az elektród anódos polarizációjához jóval nagyobb intenzitás szükséges, mint a katódos polarizációhoz, vagyis a polarizációs görbe aszimmetrikus.

Az eredmények értelmezése

A fentiekből nyilvánvaló, hogy a váltóáram által a kisebb felületű Zn elektródon előidézett elektródpotenciálváltozás és i_0 megváltozása között szoros összefüggés van. Ezt a kapcsolatot az 5. ábra mutatja be, amelyből kitűnik, hogy ΔE és



5. ábra

A Zn elektródok között fellépő egyenáram intenzitása a kisebb felületű elektród potenciálváltozásainak függvényében

i_0 között lineáris az összefüggés, ami arra mutat, hogy Ohm törvénye érvényes. A váltóáram tehát azáltal változtatja meg i_0 -t, hogy a kisebb felületű Zn elektród potenciálját negatívabbá teszi. Ennek hatására az adott két Zn elektród közötti korróziós áram ΔE növekedésével eleinte csökken, majd pedig jelet vált és a korrózió ismét növekszik.

A Zn elektród potenciáljának váltóáram hatására bekövetkező negatív irányú eltolódásával idé-

zett közleményünkben⁶ már foglalkoztunk. A jelenség oka a Zn elektród 4. ábrán látható polarizációs görbéjének aszimmetriája. A váltóáram pozitív félperiódusainak ideje alatt a polarizációnak határt szab a pozitívabb potenciálokra egyre nagyobb mértékű depolarizáció, míg a negatív irányú polarizációkor fellépő depolarizáció az alkalmazott áramerősségeken elhanyagolható, így a negatív irányú potenciálváltozásokat gyakorlatilag csak az elektród kettős rétegének kapacitása szabályozza.

Fentiek alapján megállapíthatjuk tehát, hogy a váltóáram egyenetlen eloszlása a Zn elektrolitikus korrózióját befolyásolja, a körülményektől függően csökkenti vagy növeli.

Összefoglalás

Modell-mérések eredményeiből kitűnt, hogy a Zn 5%-os KCl oldatban fellépő elektrolitikus korrózióját a váltóáramnak a fémfelületen való egyenetlen eloszlása a körülményektől függően csökkenti vagy növeli. A váltóáram hatása annál nagyobb, minél nagyobb az intenzitása és minél kisebb a frekvenciája. A jelenség azzal magyarázható, hogy a váltóáram hatásának kitett felület potenciálja a fém pozitív és negatív irányba való polarizálhatóságának aszimmetriája miatt negatív irányba tolódik el. Ez a potenciáletolódás megváltoztatja a felület egyes részei között eredetileg fennálló potenciálkülönbséget, illetve potenciálkülönbséget hoz létre a felületrészek között.

Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, VII. Die Wirkung der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes auf die Korrosion von Zn. T. Erdey-Grúz, J. Dévay und R. Szegedi

Es wurde durch Modellmessungen gezeigt, daß die elektrolytische Korrosion von Zn in einer 5%igen KCl Lösung durch die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes auf der Metalloberfläche beeinflusst wird. Je größer die Intensität und je kleiner die Frequenz des Wechselstromes ist, desto größer ist die Wirkung des Wechselstromes. Die Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß das Potential der Metalloberfläche durch den Wechselstrom wegen der asymmetrischen Polarisierbarkeit der Elektrode in negative Richtung verschoben wird. Der Potentialunterschied zwischen den einzelnen Oberflächenteilen der Elektrode wird durch diese Verschiebung verändert.

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

Érkezett: 1961. VI. 5.