

egymás között történő vetélkedése idézi elő. Tehát a nitrogénmonoxid koncentrációtól függően egy bizonyos szakaszon a sebesség csökkenéséhez vezető, egy más szakaszon annak növekedését előidéző reakciólépések dominálnak.

A felvett reakciómechanizmus egységes nézőpontból kiindulva tudja szemléletes és a kísérleti adatokkal egyező értelmezését adni a reakció lefutásának. Nincs szükség tehát pl. az inhibíció magyarázatánál a molekuláris reakció felvételére, amelyet fel kell venni, ha abból indulunk ki, hogy a nitrogénmonoxid teljesen letöri a láncokat, bár ez a felvétel is helytelen, mint ezt az utóbbi időben izotópokkal végzett vizsgálatok bizonyítják, még abban az esetben is, amikor a nitrogénmonoxid hatása csak gátló a sebességre nézve. De nincs szükség arra sem, hogy a katalízis magyarázatánál feltételezzük, hogy a nitrogénmonoxid a kiindulási anyaggal közvetlenül reagálva indít láncokat, mert ekkor a sebességnek a nitrogénmonoxid koncentrációval arányosnak kellene lennie, ami a propionaldehid esetében viszont nem áll fenn.

**Effect of nitric oxide on the thermal decomposition of propionaldehyde, IV. Mechanism of the effect of nitric oxide in the thermal decomposition of propionaldehyde.** Z. G. Szabó and F. Márta

It can be stated that the reaction mechanism suggested by us, established on the basis of the theory of stabilisation of the free radical truly reflects the effect of nitric oxide during the decompo-

sition of propionaldehyde, thus the accordance of mechanism with the experimental results stands for the correctness of the former. On the basis of this mechanism it appears that the double effect of nitric oxide in the thermal decomposition of propionaldehyde is caused by the concurrence of new elementary steps with the original ones and with each other, respectively. Therefore depending on the nitric oxide concentration in a certain phase reaction steps, leading to a decrease in velocity, while in another phase those, leading to an increase in velocity, dominate.

This reaction mechanism from a unitary viewpoint interprets vividly and in accordance with experimental data the course of reaction. It is superfluous therefore to assume e. g. a molecular reaction to interpret the inhibition, if we start from that the nitric oxide totally breaks down the chains, although this assumption is also incorrect, as it is proved by recent investigations with isotopes, even when the nitric oxide exerts only inhibiting effect on the velocity. Similarly for the interpretation of catalysis it is not necessary to suppose that nitric oxide starts chains directly reacting with the initial substance, since in this case the velocity must be proportional to nitric oxide concentration, and in the case of propionaldehyde it is not so.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Intézete.

Érkezett: 1960. IX. 22.

## Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, I.

Szinuszáram hatása a hidrogén túlfeszültségre higany katódon

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, VAJASDY IRMA és HORÁNYI GYÖRGY

Az elektródfolyamatok kinetikájának tanulmányozására gyakran felhasználták az elektród váltóáramú impedanciájának mérési módszerét<sup>1-46</sup>. Ez lényegében abban áll, hogy váltóáram segít-

ségével kis (néhány mV) amplitudójú periodikus potenciálváltozásokat idéznek elő az elektródon és mérik az elektródfelületnek megfelelő impedanciát. Ha a periodikus potenciálváltozás elég kicsi,

<sup>1</sup> E. Warburg : Ann. Phys. u. Chem., 67. 493. 1899.

<sup>2</sup> E. Krüger : Z. phys. Chem., 45. 1. 1903.

<sup>3</sup> E. Merritt : Physical Rev., [2] 17. 524. 1921.

<sup>4</sup> H. Fricke : Philos. Mag., 7. 14. 310. 1932.

<sup>5</sup> J. Wolfe : Physical. Rev., 27. 755. 1926.

<sup>6</sup> T. Borissova M. Proskurnin : Acta Physicochim., URSS, 4. 819. 1936.

<sup>7</sup> R. H. Müller, R. L. Garman, M. E. Droz, J. Petras : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10. 339. 1938.

<sup>8</sup> J. Boeke, H. van Suettelen : Z. Elektrochem., 45. 753. 1939.

<sup>9</sup> B. Breyer, F. Gutmann : Trans. Faraday Soc., 42. 645. 1946.

<sup>10</sup> D. C. Grahame : Chem. Reviews, 41. 441. 1947.

<sup>11</sup> J. E. B. Randles : Disc. Faraday Soc., 1. 11. 1947.

<sup>12</sup> B. Breyer, F. Gutmann : Disc. Faraday Soc., 1. 19. 1947.

<sup>13</sup> B. V. Ershler : Disc. Faraday Soc., 1. 269. 1947.

<sup>14</sup> K. Розенталя, Б. В. Эршлер : Ж. Ф. Х. 2. 1344. 1948.

<sup>15</sup> Б. В. Эршлер : Ж. Ф. Х. 22. 638. 1344. 1948.

<sup>16</sup> J. D. Ferry : J. Chem. Physics, 16. 737. 1948.

<sup>17</sup> J. van Cakenberghe : Bull. Soc. chim. Belgique, 60. 3. 1952.

<sup>18</sup> H. Gerischer : Z. phys. Chem., 198. 286. 1951.

<sup>19</sup> H. Gerischer : Z. Elektrochem., 55. 98. 1951.

<sup>20</sup> В. И. Мелик-Гайказян : Ж. Ф. Х. 26. 560. 1184. 1951.

<sup>21</sup> Б. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян : Докл. Акад. Наук СССР, 77. 855. 1951.

<sup>22</sup> B. Breyer, S. Hacobian : Australian J. Sci. Research, A 5. 500. 1952.

<sup>23</sup> B. Breyer, S. Hacobian : Australian J. Sci. Research, 14. 118. 1952.

<sup>24</sup> H. Gerischer : Z. phys. Chem., 201. 55. 1952.

<sup>25</sup> J. E. B. Randles : Trans. Faraday Soc., 48. 828. 1952.

<sup>26</sup> J. E. B. Randles, K. W. Somerton : Trans. Faraday Soc., 48. 937. 951. 1952.

<sup>27</sup> D. C. Grahame : J. Elektrochem. Soc., 99. 370 C. 1952.

<sup>28</sup> J. Silverman, A. E. Remick : J. Electrochem. Soc., 51. 324. 1952.

<sup>29</sup> G. Joffé, Hung-chi Chang : J. Chem. Phys., 20. 1071. 1952.

akkor nem változtatja meg számottevően az elektródon eredetileg fennálló viszonyokat. Kis amplitudójú periodikus potenciálváltozások esetére elméletileg kidolgozták az elektródon végbe menő bruttó reakció egyes részfolyamatainak, illetve az egyes polarizáció-típusoknak az impedanciára gyakorolt hatását. Az így nyert összefüggések segítségével sok jelenség tüzetesebb megismerése vált lehetővé.

Az elektródon nagyobb periodikus potenciálváltozást előidéző váltóáramokkal is vizsgálták az elektród viselkedését, illetve tanulmányozták az elektródfolyamatokat<sup>47-71</sup>. E vizsgálatokból azonban csak kvalitatív következtetések voltak levonhatók. Ide sorolhatók az oszcillográfós polarográfiai eljárással való mérések is<sup>72-76</sup>, amelyeknek kvantitatív értelmezésére közelítő megoldást is

találtak<sup>77</sup>. Vizsgálták ezenkívül egyes esetekben az elektródon nagyobb mértékű potenciál-ingadozást előidéző színuszáramnak az elektródon lejátszódó folyamatokra kifejtett hatását is. Ezzel kapcsolatban megállapították, hogy a polarizáló egyenáramra szuperponált váltóáram — az elektródfolyamattól függő mértékben — csökkenti az elektródokon fellépő polarizációt, illetve megváltoztatja az elektród potenciálját<sup>78-102</sup>. Amint azt a különböző katódokon fellépő hidrogénleválás valamint fémionok leválása esetében megállapították, a túlfeszültség csökkenésének mértékére nagy befolyást gyakorol a polarizáló egyenáram és a váltóáram áramsűrűségének viszonya<sup>103-106</sup>; minél nagyobb a váltóáram áramsűrűsége az egyenáraméhoz képest, annál nagyobb

- <sup>30</sup> K. J. Vetter : Z. phys. Chem., 199. 300. 1952.  
<sup>31</sup> В. И. Мелик-Гайказян: Ж. Ф. X. 26. 560. 1952.  
<sup>32</sup> K. J. Vetter : Z. phys. Chem., 199. 285. 300. 1952.  
<sup>33</sup> W. D. Robertson : J. Electrochem. Soc., 100. 194. 1953.  
<sup>34</sup> H. Gerischer : Z. phys. Chem., 202. 302. 1953.  
<sup>35</sup> H. Gerischer : Z. phys. Chem. N. F., 1. 278. 1954.  
<sup>36</sup> H. Gerischer : Z. Elektrochem., 58. 9. 1954.  
<sup>37</sup> T. Berzins, P. Delahay : J. Phys. Chem., 59. 906. 1955.  
<sup>38</sup> T. Berzins, P. Delahay : J. Chem. Phys., 23. 972. 1955.  
<sup>39</sup> A. E. Remick, H. W. McCormick : J. Elektrochem. Soc., 102. 534. 1955.  
<sup>40</sup> J. Llopis, P. Colom : Publ. inst. quim. fis. „Antonio de Gregorio Rocosolano”, 10. 250. 1956.  
<sup>41</sup> W. Lorenz, F. Möckel : Z. Electrochem., 60. 507. 1956.  
<sup>42</sup> M. Becker, M. Breiter : Z. Elektrochem., 60. 1080. 1956.  
<sup>43</sup> J. N. Sarmousakis, H. J. Prager : J. Electrochem. Soc., 104. 454. 1957.  
<sup>44</sup> J. O'M. Bockris, B. E. Conway : Univ. of Pennsylvania, University Park. Proc. Intern. Comm. Elektrochem., Thermodynam. and Kinet., Meeting 170. 1958.  
<sup>45</sup> K. Franke, C. A. Knorr, M. Breiter : Z. Electrochem., 63. 226. 1959.  
<sup>46</sup> J. Llopis, J. Fernandez Biargo, M. Perez Fernandez : Anal. real. soc. espan. fis. y quim., 50A. 93. 1959.  
<sup>47</sup> D. Reichstein : Z. Elektrochem., 15. 913. 1909.  
<sup>48</sup> D. Reichstein : Z. Elektrochem., 19. 384. 1913.  
<sup>49</sup> P. Vaillant : Compt. Rend., 168. 768. 1919.  
<sup>50</sup> J. W. Shipley, C. F. Goodeve : Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 51. 24. 1927.  
<sup>51</sup> A. P. Rollet : Compt. Rend., 185. 457. 1927.  
<sup>52</sup> F. Woehr : Hauszeit V. A. W. Erftwerk, A. G. Alum., 4. 94. 1932.  
<sup>53</sup> N. Kamyama, K. Takauoki : J. Soc. Chem. Ind. Japan., 36. 174. 1933.  
<sup>54</sup> A. Miyata : Bull. Inst. Phys. Chem. Research, 14. 651. 1935.  
<sup>55</sup> D. E. Calhane, A. J. Laliberte : Trans. Elektrochem. Soc., 65. 7. 1937.  
<sup>56</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 29. 69. 1952.  
<sup>57</sup> H. P. Agarwal : Proc. Indian Acad. Sci., 32. A 416. 1952.  
<sup>58</sup> A. N. Kappanna, K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 29. 211. 1952.  
<sup>59</sup> A. N. Kappanna, K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 29. 69. 1952.  
<sup>60</sup> S. Shibata : J. Chem. Soc. Japan, 75. 1223. 1954.  
<sup>61</sup> H. P. Agarwal : Bull. Central Electrochem. Research Inst. Karaikudi, 1. 15. 1954.  
<sup>62</sup> I. Guereschi : Alluminio, 23. 515. 1954.  
<sup>63</sup> F. Gutmann, L. M. Simmons : Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., B 57. 500. 1954.  
<sup>64</sup> T. Koyano, S. Shibata : J. Chem. Soc. Japan, 75. 262. 1954.  
<sup>65</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 31. 278. 1954.  
<sup>66</sup> K. M. Горбунова, А. А. Сумягина : Ж. Ф. X. 29. 542. 1955.  
<sup>67</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 33. 317. 1956.  
<sup>68</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 33. 653. 1956.  
<sup>69</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 33. 57. 1956.  
<sup>70</sup> K. M. Joshi : J. Indian Chem. Soc., 34. 51. 1957.  
<sup>71</sup> S. Shibata : J. Chem. Soc. Japan, 80. 453. 1959.  
<sup>72</sup> J. Heyrovský : Chemické Listy, 35. 155. 1941.  
<sup>73</sup> J. Heyrovský, J. Forejt : Z. Phys. Chem., 193. 77. 1943.  
<sup>74</sup> J. Heyrovský : Chemické Listy, 40. 61. 222. 229. 1946.  
<sup>75</sup> J. Heyrovský : Disc. Faraday Soc., 1. 212. 1947.  
<sup>76</sup> T. Kambara : Leybold Polarogr. Berichte, 2. 59. 1954.  
<sup>77</sup> K. Micka : Z. phys. Chem., 206. 345. 1957.  
<sup>78</sup> R. Ruer : Z. Elektrochem., 9. 235. 1903.  
<sup>79</sup> R. Ruer : Z. phys. Chem., 44. 81. 1903.  
<sup>80</sup> R. Ruer : Z. Elektrochem., 11. 661. 1905.  
<sup>81</sup> J. C. Ghosh : J. Amer. Chem. Soc., 36. 2333. 1914.  
<sup>82</sup> O. Reitlinger : Z. Elektrochem., 20. 261. 1914.  
<sup>83</sup> S. G. Brown : Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 90. 26. 1914.  
<sup>84</sup> J. C. Ghosh : J. Amer. Chem. Soc., 37. 733. 1915.  
<sup>85</sup> G. Grube, B. Dulk : Z. Elektrochem., 24. 237. 1918.  
<sup>86</sup> W. B. Jones : Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 42. 151. 1922.  
<sup>87</sup> O. Collenberg, S. Bodfors : Z. phys. Chem., 101. 117. 1922.  
<sup>88</sup> V. Kohlschütter, A. Schödl : Helvetica Chim. Acta, 5. 593. 1922.  
<sup>89</sup> S. Glasstone : J. Amer. Chem. Soc., 47. 944. 1925.  
<sup>90</sup> N. A. Igarischew, S. S. Berkman : Z. Elektrochem., 31. 180. 1925.  
<sup>91</sup> A. J. Allmand, H. C. Cocks : Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 112. 252. 1926.  
<sup>92</sup> F. Halla : Z. Elektrochem., 35. 838. 1929.  
<sup>93</sup> S. Glasstone, G. D. Reynolds : Trans. Faraday Soc., 28. 582. 1932.  
<sup>94</sup> J. Kamecki, M. Wierzbicki : Roczniki Chem., 19. 249. 1939.  
<sup>95</sup> S. Altmann, R. H. Busch : Trans. Faraday Soc., 45. 720. 1949.  
<sup>96</sup> I. A. Atanasiu, I. A. Blum : Bull. études et recherches techn., 1. 111. 1949.  
<sup>97</sup> M. Bonnemay, J. Vergnolle : J. recherches centre natl. recherche sci. Lab. Bellevue, 21. 271. 1952.  
<sup>98</sup> G. S. Buchanan, R. L. Werner : Australian J. Chem., 7. 239. 1954.  
<sup>99</sup> J. Popsis, F. Colom : Ann. real. soc. espan. fis. y quim., 51 B. 379. 1955.  
<sup>100</sup> A. Rius, J. L. Ilopis, F. Colom : Proc. 6th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet., 280. 306. 1955.  
<sup>101</sup> A. Rius, J. L. Ilopis, F. Colom : Ann. real. soc. espan. fis. y quim., 51 B. 11. 21. 1955.  
<sup>102</sup> K. B. Oldham : Trans. Faraday Soc., 53. 80. 1957.  
<sup>103</sup> H. M. Goodwin, M. Knobel : Trans. Am. Electrochem. Soc., 37. 617. 1920.  
<sup>104</sup> W. R. Cooper : Trans. Faraday Soc., 18. 102. 1922.  
<sup>105</sup> N. A. Igarischew, N. T. Kudryavcev : Z. Elektrochem., 38. 131. 1932.  
<sup>106</sup> В. И. Скירתстымонская : Ж. Прикладной Химии СССР, 10. 617. 1937.

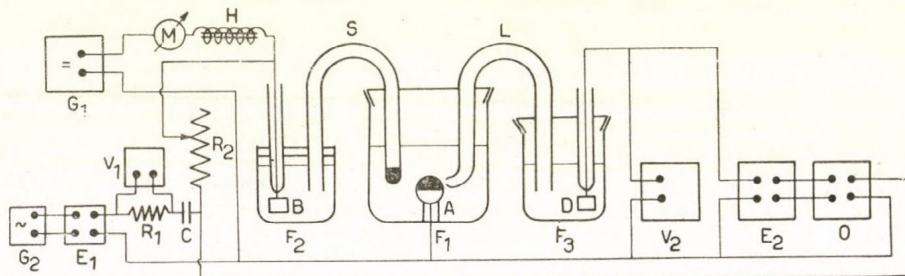
a váltóáram depolarizáló hatása. A túlfeszültségcsökkenés — egyébként azonos körülmények között — annál nagyobb, minél kisebb a váltóáram frekvenciája<sup>103, 105</sup>. — Megállapítható a fentiek alapján, hogy a szinuszáramnak a túlfeszültségre kifejtett hatására vonatkozóan sok tény ismert, hiányzik azonban a jelenségek elméletileg megalapozott kvantitatív vizsgálata.

E hiányosság annál is inkább érezhető, mert fémötvözetek elektrolitikus levalasztásával<sup>107–109</sup>, elektrolitikus polírozással<sup>110–118</sup> és egyes elektro-kémiai preparatív feladatok megoldásával kapcsolatban<sup>119–131</sup> a gyakorlatban is kiterjedten alkalmazzák elektrolízisnél a szuperponált váltóáramot.

Tekintettel a váltóárammal kapcsolatos elektro-kémiai jelenségek fontosságára és sok vonatkozásban tisztázatlan voltára, feladatul tűztük ki, hogy az elektródon viszonylag nagy potenciál-ingadozást előidéző szinuszáramoknak egyes elektródfolyamatokra kifejtett hatását tüzetesebben megvizsgáljuk és elemezzük.

## A mérési módszer és a mérési eredmények

A kísérleti vizsgálatokat az 1. ábrán látható kapcsolási vázlat alapján összeállított berendezéssel végeztük. A  $G_1$  elektronikus egyenáramú generátor feszültségét  $M$  ampermérő és  $H$  önindukciós tekercs (90 H) közbeiktatásával kapcsoltuk az  $A$  vizsgált higany elektródra és a  $B$  platina elektródra. Az  $A$  elektród a csiszolattal záródó  $F_1$ , a  $B$  elektród pedig  $F_2$  üvegedényben volt elhelyezve. A két edényt a Schott-féle G3-as szűrővel lezárt  $S$  üvegcső kötötte össze. A  $G_2$  hangfrekvenciás generátor, illetve  $E_1$  teljesítményerősítő szolgáltatva a szinuszáramot, amelyet  $R_1$  (1000  $\Omega$ ) és  $R_2$  (8–10 000  $\Omega$ ) ellenállásokon, valamint  $C$  (12  $\mu$ F) kondenzátor közbeiktatásával kapcsoltuk az  $A$  és  $B$  elektródokra. A  $H$  önindukciós tekercs és a  $C$  kondenzátor az egyen- és váltóáramú körök szétválasztására szolgált. Az egyenáram intenzitását  $M$  műszerrel mértük, a szinuszáram intenzitását pedig az  $R_1$  ellenálláson létrehozott és  $V_1$  váltófeszültségű csővoltmérővel mért



1. ábra  
A mérőberendezés vázlata

- <sup>107</sup> H. C. Cocks : Trans. Faraday Soc., 24. 348. 1928.  
<sup>108</sup> M. Mukai, T. Takei : J. Electrochem. Assoc. Japan, 15. 30. 1947.  
<sup>109</sup> W. Koch, I. Ramsauer, M. v. Stackelberg : Arch. Eisenhüttenw., 25. 93. 1954.  
<sup>110</sup> F. Hine : J. Electrochem. Soc., Japan, 16. 23. 1948.  
<sup>111</sup> M. Kawasaki : Repts. Osaka Pref. Ind. Research Inst., 1. 12. 1949.  
<sup>112</sup> F. Hine : J. Electrochem. Soc., Japan, 17. 52. 120. 1949.  
<sup>113</sup> M. Kawasaki : J. Electrochem. Soc., Japan, 18. 14. 1950.  
<sup>114</sup> J. Ohkoshi : Japán szabadalom, 3864. 1950.  
<sup>115</sup> S. Nishioka, T. Ishiguro, T. Makino : J. Chem. Soc., Japan, 54. 489. 1951.  
<sup>116</sup> Westinghouse Electric Corp., Ger. 809002. 1951.  
<sup>117</sup> M. Kawasaki, T. Uemura : Rept. Osaka Munic. Inst. Ind. Research, 4. 42. 1952.  
<sup>118</sup> R. Tomono : Japán szabadalom, 959. 1954.  
<sup>119</sup> A. Coppadoro : Gazz. chim. Ital., 36. II. 693. 1907.  
<sup>120</sup> E. H. Archibald, H. v. Wartenberg : Z. Elektrochem., 17. 812. 1911.  
<sup>121</sup> G. Grube, H. Gmelin : Z. Elektrochem., 26. 153. 1920.  
<sup>122</sup> G. Grube : Z. Elektrochem., 28. 275. 1922.  
<sup>123</sup> G. Grube, H. Metzger : Z. Elektrochem., 29. 100. 1923.  
<sup>124</sup> H. Paweck, P. Hirsch : Z. Elektrochem., 34. 684. 1928.  
<sup>125</sup> S. Setou, A. Miyama : Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, 12. 268. 1930.  
<sup>126</sup> R. Matuda, T. Nisimori : Bull. Chem. Soc., Japan, 14. 72. 1939.  
<sup>127</sup> E. Buner, H. Hofer : Helvetica Chim. Acta, 26. 913. 1943.

feszültségeséből számítottuk ki. Az egyen- és váltóáramú áramforrás egyaránt nagy belső ellenállású volt, vagyis az áramok intenzitását az áramkör ellenállásának, illetve impedanciájának változása, valamint az elektródok polarizációja nem befolyásolta.

Az  $A$  elektród potenciálját az  $F_3$  becsiszolt dugóval elzárható üvegedényben elhelyezett  $D$  reverzibilis (és  $F_1$ -gyel azonos összetételű oldatba merülő) hidrogén elektród potenciáljával hasonlítottuk össze. Az  $F_1$  és  $F_3$  edény közötti összeköttetést  $L$  Luggin-kapilláris biztosította, amelynek nyílása az  $A$  elektródhoz közel volt elhelyezve. Az  $A$  elektród potenciáljának időbeli középértékét  $V_2$  egyenfeszültségű csővoltmérővel mértük, a periodikus potenciál-ingadozásokat pedig  $E_2$  elektronikus feszültségerősítő közbeiktatásával  $O$  kétsugaras oszcilloszkóp egyik sugarának segítségével fényképezéssel rögzítettük. Az oszcilloszkóp másik sugarának segítségével az  $A$  elektród és

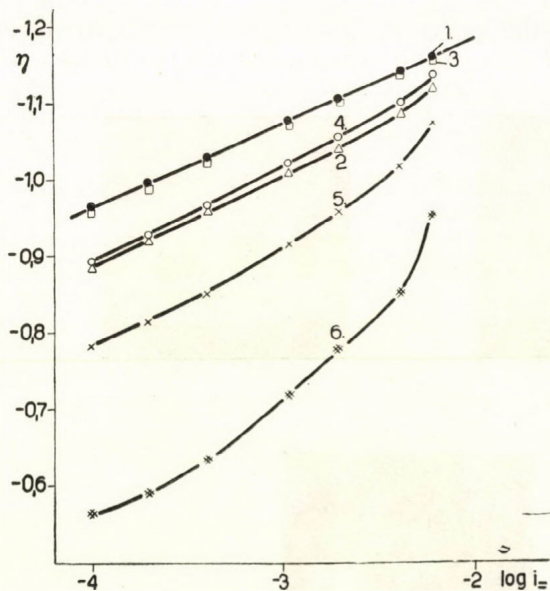
- <sup>128</sup> N. Fukushima : Japán szabadalom, 2107. 1950.  
<sup>129</sup> J. Kato, M. Sakuma : Japán szabadalom, 1625. 1952.  
<sup>130</sup> N. F. Murphy, B. C. Dumas : Bull. Virginia Polytechn. Inst. Eng. Expt. Sta., Ser. 48. 26. 1955.  
<sup>131</sup> N. F. Murphy, B. C. Dumas : Bull. Virginia Polytechn. Inst. Eng. Expt. Sta., Ser. 49. 85. 1956.

az  $R_2$  ellenállás vége között fellépő váltófeszültséget képeztük le. Az  $R_2$  ellenállásnak, a cella belső ellenállásának valamint az  $A$  és  $B$  elektródok polarizációs kapacitásának nagy értékei biztosították, hogy az említett váltófeszültség a szinuszárammal gyakorlatilag azonos fázisban volt, így az oszcillogramokon az  $A$  elektród potenciáljának periodikus változása és a szinuszáram közti fázisviszonyok is tanulmányozhatók voltak.

A mérések megkezdése előtt 5 óra hosszat tisztított hidrogént buborékolattunk át az  $F_1$  és  $F_3$  edényben elhelyezett oldatokon és ugyanakkor az  $F_1$ -ben elhelyezett oldatot  $A$  és  $B$  elektródok segítségével a méréseknél felhasznált legnagyobb egyenáramú intenzitás bekapcsolásával előelektrolízissal tisztítottuk.  $F_1$ ,  $F_2$  és  $F_3$  edények egyaránt  $n$   $H_2SO_4$  oldattal voltak megtöltve, így az  $A$  és  $D$  elektródok közt fellépő potenciálkülönbség közvetlenül a túlfeszültség. Az oldatot p. a.  $H_2SO_4$ -ból és kétszer desztillált vízből készítettük. Az  $1\text{ cm}^2$  felületű  $A$  vizsgált higany elektród kehely alakú üvegedényben volt elhelyezve. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük.

Minden egyes észlelésnél úgy jártunk el, hogy először a polarizáló egyenáramot kapcsoltuk be, majd pedig a szinuszáramot is bekapcsolva, megvártuk a túlfeszültség stacionárius értékének beállítását. Az ily módon mért túlfeszültség értékek  $\pm 5$  mV pontossággal reprodukálhatók voltak.

A különböző frekvenciájú ( $f$ ) és különböző effektív áramsűrűségű ( $i_{\sim}$ ) szuperponált szinuszáram alkalmazásával kapott túlfeszültség (egy periódusra vonatkoztatott időbeli középértékben  $\bar{\eta}_{\sim}$  a  $V_2$  műszerrel mérve)  $\log i_{\sim}$ -nel való összefüggését (ahol  $i_{\sim}$  az egyenáramú áramsűrűség) a 2. ábra szemlélteti. Láthatjuk, hogy szinusz-



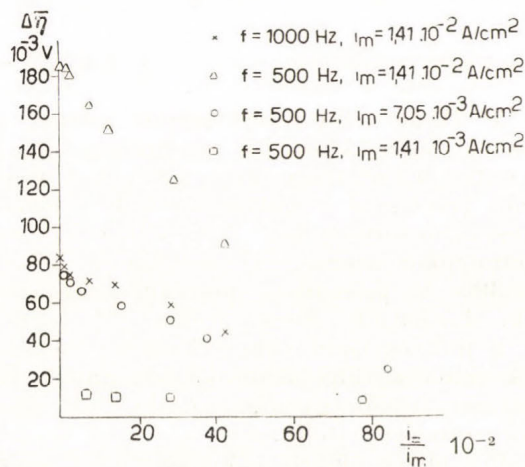
2. ábra

A szinuszáram depolarizáció-növelő hatása

1.  $\eta_{\sim}$  ( $f = 0$ ,  $i_{\sim} = 0$ )
2.  $\bar{\eta}_{\sim}$  ( $f = 1000$  Hz,  $i_{\sim} = 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>)
3.  $\bar{\eta}_{\sim}$  ( $f = 500$  Hz,  $i_{\sim} = 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>)
4.  $\bar{\eta}_{\sim}$  ( $f = 500$  Hz,  $i_{\sim} = 5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>)
5.  $\bar{\eta}_{\sim}$  ( $f = 500$  Hz,  $i_{\sim} = 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>)
6.  $\bar{\eta}_{\sim}$  ( $f = 200$  Hz,  $i_{\sim} = 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>)

áramnak a polarizáló egyenáramra való szuperponálása esetén  $\bar{\eta}_{\sim}$  csökken a tisztán egyenárammal ( $i_{\sim} = 0$ ,  $f = 0$ ) mért túlfeszültséghez képest ( $\eta_{\sim}$ ). Azonos  $i_{\sim}$  és  $f$  esetén a túlfeszültség annál nagyobb, minél kisebb  $i_{\sim}$  (l. az  $f = 500$  Hz-re vonatkozó adatokat), azonos  $i_{\sim}$  és  $i_{\sim}$  alkalmazásakor viszont  $f$  növelése növeli  $\bar{\eta}_{\sim}$ -t (l. az  $i_{\sim} = 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>-re vonatkozó adatokat). Láthatjuk az ábrából azt is, hogy szinuszáram hatása alatt az  $\bar{\eta}_{\sim}$  és  $\log i_{\sim}$  közti összefüggés nem lineáris.

Ha a túlfeszültség időbeli átlagértékének a szinuszáram által okozott megváltozását ( $\Delta\bar{\eta} = \eta_{\sim} - \bar{\eta}_{\sim}$ )  $i_{\sim}/i_m$  függvényeként vizsgáljuk (ahol  $i_m$  a szinuszáram maximális áramsűrűsége:  $i_m = \sqrt{2} \cdot i_{\sim}$ ), akkor a 3. ábrának megfelelő képet



3. ábra

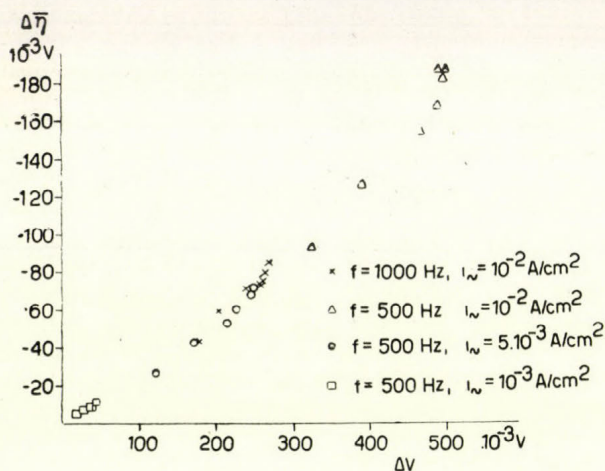
A szinuszáram depolarizáció-növelő hatása  $i_{\sim}/i_m$  függvényében

kapjuk. Megállapítható, hogy azonos frekvencián és szinuszáram-sűrűségnél a túlfeszültség-csökkenés annál nagyobb, minél kisebb  $i_{\sim}/i_m$ -hez képest, azonban a különböző  $f$  és  $i_m$  értékeknek megfelelő görbék közt nagy különbség áll fenn. Ebből világosan látszik az, hogy nem  $i_{\sim}/i_m$  az a változó, amelynek segítségével a jelenség egységesen (frekvenciától és szinuszáram-sűrűségtől függetlenül) leírható.

Más képet kapunk abban az esetben, ha a túlfeszültség-változást mint a szinuszáram által előidézett periodikus elektródpotenciál-ingadozások ( $\Delta V$ ) függvényét vizsgáljuk. A viszonyokat a 4. ábra szemlélteti. Amint látjuk,  $\Delta\bar{\eta}$  jó közelítéssel azonos görbe mentén változik  $\Delta V$ -vel, függetlenül attól, hogy a méréseket milyen frekvenciával, szinusz- és egyenáram-sűrűséggel végeztük.

Meg kell még jegyeznünk azt a körülményt, hogy az oszcillogramok tanúsága szerint az elektródpotenciál az itt közölt összes mérések esetében mindvégig és minden időpillanatban a hidrogén túlfeszültség potenciál-intervallumában maradt és nem érte el a reverzibilis hidrogén elektród potenciálját.

Az előzőekből levonható azt a következtetést, hogy a szinuszáram túlfeszültség-csökkentő hatása elsősorban az általa előidézett periodikus potenciál-ingadozások nagyságával függ össze, bizonyít-

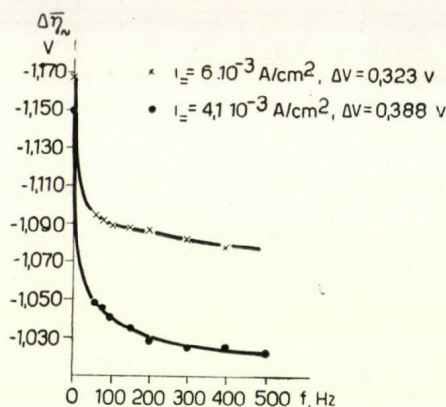


4. ábra

A szinuszáram depolarizáció-növelő hatása  $\Delta V$  függvényében

ják az 5. ábrán feltüntetett mérési adatok is. Ezekben a mérésekben az egyenáram-sűrűség  $i_- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , illetve  $i_- = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  állandóan tartásával a különböző frekvenciákon a szinuszáram-sűrűségeket úgy állítottuk be, hogy mindenkor azonos,  $\Delta V = 0,323 \text{ V}$ , illetve  $\Delta V = 0,388 \text{ V}$  periodikus potenciál-ingadozást kapjunk. Láthatjuk, hogy azonos  $\Delta V$  esetén  $\eta_{\sim}$ -nak a frekvenciával való változása igen kis mértékű ahhoz a változáshoz képest, amellyel a szinuszáram a tisztán egyenárammal ( $f = 0$ ) észlelhető túlfeszültséget eltolja.

A túlfeszültség időbeli változását leíró oszcillogramokból néhányat a 6. ábrán mutatunk be. Az ábrákon feltüntettük a túlfeszültség és áramerősség negatívabb értékeinek irányait, az időtengely ( $t$ ) haladási irányát és az  $\eta$  tengely léptékét. Megfigyelhetjük, hogy a görbéknek a pozitívabb (kevésbé negatív) túlfeszültségeket ábrázoló



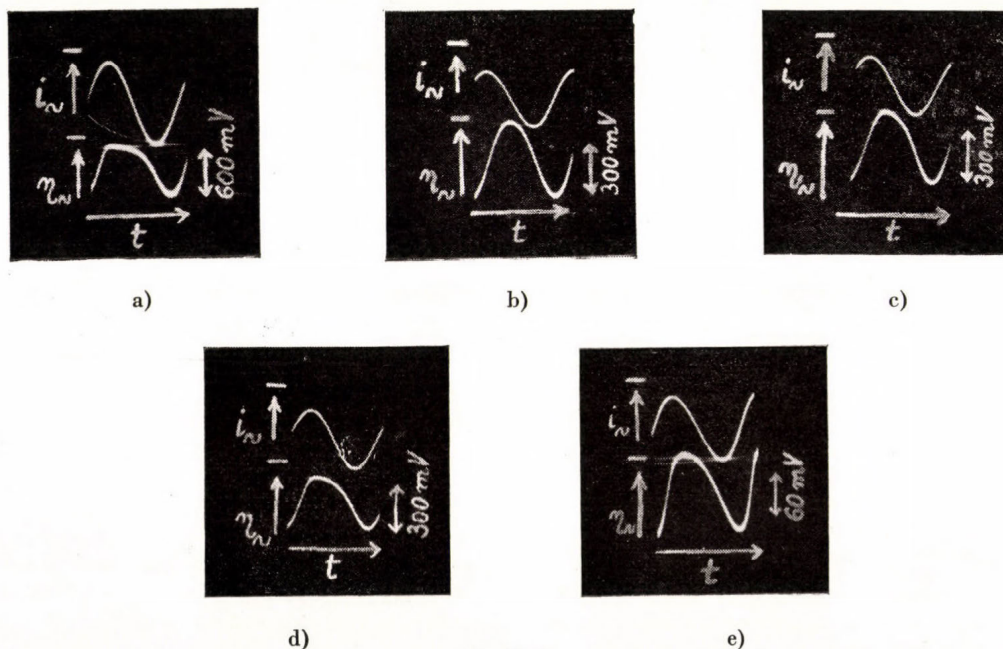
5. ábra

A szinuszáram depolarizáció-növelő hatása azonos  $\Delta V$  esetén  $f$  függvényében

részen az áramerősség fázisban mindenütt siet a túlfeszültséghez képest, míg a negatívabb túlfeszültségek tartományában — különösen nagyobb  $i_-$  értékek esetében — a fáziseltolás kisebb, sőt el is tűnik. A túlfeszültség görbéinél a szinusz alak többé-kevésbé torzul formában jelenik meg. Különösen jellegzetes a negatívabb túlfeszültségeken a görbékben látható ellaposodás [6. a) és b) ábra]. A szinusz alak torzulása:

1. azonos  $i_-$  és  $i_{\sim}$  esetén annál nagyobb, minél kisebb  $f$  [l. 6. a) és b) ábrát],
2. azonos  $i_-$  és  $f$  esetén annál nagyobb, minél nagyobb  $i_{\sim}$  [l. 6. b) és e) ábrát],
3. azonos  $f$  és  $i_{\sim}$  esetén annál nagyobb, minél nagyobb  $i_-$  [l. 6. b), c) és d) ábrát].

Vizsgálatokat végeztünk egyes esetekben arra vonatkozólag is, hogy idéz-e elő a váltóáram jelentősebb hőmérséklet-emelkedést a vizsgált elektróddal közvetlenül érintkező oldatban. Ebből a célból

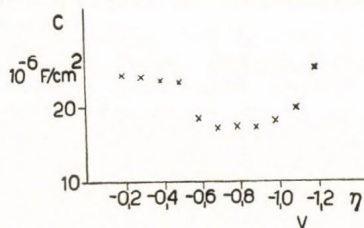


6. ábra

A túlfeszültség periodikus változását leíró oszcillogramok

vékony (0,04 mm keresztmetszetű) huzalokból réz-konstantán termoelement készítettünk, és a huzalokat vékony bakelitlakk-réteggel szigeteltük. A mérőberendezéssel már 0,15 C° hőmérséklet-változás észlelhető volt. Méréskor a termoelement úgy helyeztük el, hogy a különböző összetételű huzalok érintkezési pontja közvetlenül az elektród felületén foglalt helyet. Evvel a berendezéssel akkor sem észleltünk hőmérséklet-változást, ha az elektród felületén a mérésekkor alkalmazott maximális sűrűségű áramot 20 percig vezettük át. A váltóáramnak a túlfeszültségre kifejtett hatása tehát hőmérséklet-változással nem magyarázható.

A mérések kiértékeléséhez szükség volt még az elektród kettős rétege kapacitásának ismeretére is. Ezt a különböző túlfeszültségeken négyszög-áram segítségével<sup>132</sup>, a korábban közölt berendezés felhasználásával<sup>133</sup> mértük meg. Az eredményeket a 7. ábra tartalmazza. A mérések középértékének maximális hibája 10%.



7. ábra

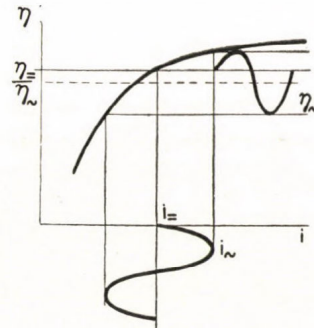
Az elektród kettős rétege kapacitása

### Az eredmények értelmezése

Az a körülmény, hogy a túlfeszültség időbeli középértékének szinuszáram hatására megfigyelt csökkenése elsősorban a periodikus potenciál-ingadozás nagyságának függvénye, arra enged következtetni, hogy a jelenség a higany katódon fellépő hidrogén túlfeszültséget leíró Tafel-egyenlet<sup>134-144</sup> alapján magyarázható. A viszonyokat sematikusán a 8. ábra szemlélteti.  $i_-$  polarizáló áramsűrűség hatására az elektródon a Tafel-összefüggésnek megfelelően  $\eta_-$  túlfeszültség lép fel. Az  $i_-$  egyenáramra az  $i_~$  szinuszáramot szuperponálva az összes áramsűrűség  $i_- + i_~$  és  $i_- - i_~$

értékek között periodikusan változik. Ha a túlfeszültség a mindenkori összes áramsűrűségnek megfelelő, akkor ebben az esetben az  $\eta_~$  görbe szerint változik. Mivel az  $\eta_~$  görbe amplitúdója nagyobb túlfeszültségekre felé kisebb, mint a kisebb túlfeszültségekre felé, így az  $\eta_~$  időbeli középérték  $\eta_-$ -nél kisebb. Könnyen belátható, hogy minél nagyobb mértékben változik  $\eta_~$  periodikusan, annál nagyobb a túlfeszültség-csökkenés.

A 8. ábra azonban csak sematikus vázlatnak tekinthető, mert hiányosan szemlélteti a valóságos viszonyokat. Az ábra szerint ugyanis  $\eta_~$  időbeli ingadozása a frekvenciától függetlenül annál nagyobb, minél nagyobb  $i_~$ . Ez azonban ellentétben áll a mérési eredményekkel. Ezenkívül a legtöbb mérésben  $i_~$  nagyobb volt  $i_-$ -nél, azaz az

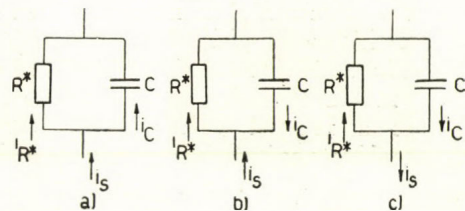


8. ábra

A szinuszáram túlfeszültség-csökkentő hatásának sémája

az összes áramsűrűség periodikusan jelet váltott ( $f = 500$  Hz,  $i_~ = 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> és  $i_- = 2-6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>-nek megfelelő adatok kivételével). Az összes áramsűrűség pozitív értékeinél a 8. ábra szerint az elektródpotenciálnak el kellett volna érnie, sőt túl kellett volna haladnia periodikus ingadozása során a reverzibilis hidrogén elektród potenciálját ( $\eta = 0$ -t). Ez azonban a valóságban nem történt meg.

A valóság pontosabb megközelítésére az elektródfelületnek a 9. ábrában közölt helyettesítő



9. ábra

Az elektródfelület helyettesítő kapcsolása

kapcsolása alkalmas.  $C$  jelenti az elektród kettős rétege kapacitását,  $R^*$  pedig a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú ellenállást jelképezi. Mivel az elektródpotenciál a mérések szerint minden időpillanatban negatívabb a reverzibilis hidrogén elektród potenciáljánál, tehát az  $R^*$  ellenálláson folyó  $i_{R^*}$  áram mindenkor a hidrogénleválásnak megfelelő irányú. A külső áramforrásból az elektródra vezetett összes áram erőssége ( $i_s = i_- + i_~$ ), valamint a kondenzátort

<sup>132</sup> T. Erdey-Grúz, G. G. Kromrey: Z. phys. Chem., A. 186. 248. 1940.

<sup>133</sup> Dévay J.: Magy. Kém. Folyóirat, 62. 185. 1956.

<sup>134</sup> J. Tafel: Z. phys. Chem., 50. 641. 1905.

<sup>135</sup> F. P. Bowden: Proc. Roy. Soc., London, 126. A 107. 1929.

<sup>136</sup> T. Erdey-Grúz, M. Volmer: Z. phys. Chem., A 150. 203. 1930.

<sup>137</sup> A. Hickling, F. W. Salt: Trans. Faraday Soc., 37. 334. 1941.

<sup>138</sup> A. Frumkin: Acta Physicochim., URSS, 18. 23. 1943.

<sup>139</sup> Z. A. Jofa, A. Frumkin: Acta Physicochim., URSS, 18. 183. 1943.

<sup>140</sup> З. А. Иофа, А. Фрумкин: Ж. Ф. Х. УССР, 18. 268. 1944.

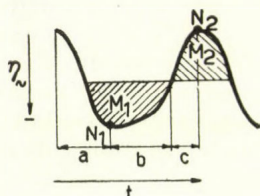
<sup>141</sup> A. J. de Bèthune, G. E. Kimball: J. Chem. Phys., 13. 53. 1945.

<sup>142</sup> J. O'M. Bockris: Chem. Revs., 43. 525. 1948.

<sup>143</sup> B. Post, C. F. Hiskey: J. Amer. Chem. Soc., 72. 4203. 1950.

<sup>144</sup> J. O'M. Bockris, E. C. Potter: J. Electrochem. Soc., 99. 169. 1952.

tartalmazó ágban folyó áramerősség ( $i_c$ ) iránya pedig a 9. a), b), illetve c) ábrának megfelelően változik. A 9. a) ábrának megfelelő viszonyok közt az elektród a külső áramforrásból negatív irányú áramot kap, és ez az áram részben az  $R^*$  ellenálláson folyik át, azaz hidrogénleválasztásra fordítódik, részben pedig a  $C$  kondenzátor töltésére, azaz a potenciál negatív irányú megváltoztatására használódik fel:  $i_s = i_{R^*} + i_c$  (l. a 10. ábra a



10. ábra

A túlfeszültség változásának különböző szakaszai

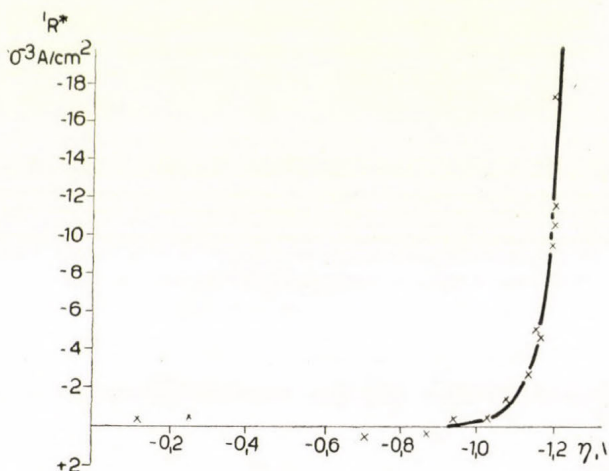
szakaszát). A 9. b) ábrában vázolt esetben az elektródra negatív áramot adunk, azonban ez az áramerősség nem elég a potenciálnak megfelelő mennyiségű hidrogén leválasztására, az  $i_{R^*}$  áram egy részét a kondenzátor kisülése szolgáltatja:  $i_{R^*} = i_s + i_c$ , így a potenciál pozitív irányba változik (10. ábra b szakasza). Amikor pedig a külső áramkörben pozitív irányú áram folyik, akkor a 9. c) ábra szemlélteti az egyes ágakban folyó áramok irányát. Itt a hidrogénleválásnak megfelelő áramot, valamint a külső áramforrás felé folyó áramot egyaránt a  $C$  kondenzátor kisülése szolgáltatja:  $i_c = i_{R^*} + i_s$ , miközben a potenciál pozitív irányba változik (10. ábra c szakasza). Ha a  $C$  kondenzátoron a váltóáramnak az elektródra való kapcsolása előtt az egyenáramú polarizáció következtében nagy töltés halmozódott fel (vagyis nagy a kettősréteg-kondenzátor kapacitása), akkor lehetséges az, hogy abban az időszakban, amikor a külső áramkörben pozitív irányú áram folyik (c szakasz), az elektródpotenciál mindvégig a hidrogén túlfeszültségnek megfelelő értékek intervallumában marad, és nem éri el a reverzibilis hidrogén elektród potenciálját.

A 9. ábrában vázolt modellre vonatkozó pontos számítások matematikailag meglehetősen bonyolultak, ezért a modell valószínűsítését néhány közelítő megoldás segítségével a méréskor kapott oszcillogramok felhasználásával kíséreltük meg.

Mint már láttuk, az oszcillogramok a túlfeszültség időbeli változását mutatják, annak abszolút értékét azonban nem adják meg. Mivel azonban a leváló hidrogén mennyiségével arányos  $i_{R^*}$  áram intenzitása a Tafel-egyenlet szerint a túlfeszültség abszolút értékétől függ, először meg kell állapítani az oszcillogramok egyes pontjainak megfelelő túlfeszültség-értékeket. Itt a 10. ábrán vázoltak szerint úgy jártunk el, hogy a túlfeszültségváltozás egy periódusát vízszintes vonallal úgy osztottuk két részre, hogy a görbe és az egyenes által határolt, az egyenestől pozitív, illetve negatív irányba eső  $M_2$  és  $M_1$  területek egyenlők legyenek. Amennyiben az egyenlőség fennáll, akkor az egyenesnek

megfelelő túlfeszültség érték a túlfeszültség időbeli középértéke, vagyis megegyezik a  $V_2$  csővoltmérővel mért  $\bar{\eta}$ -val. Ily módon  $\bar{\eta}$  helyzetének rögzítése után az oszcillogramok minden pontjának megfelelő túlfeszültség abszolút értéke az  $E_2$  erősítő és  $O$  oszcilloszkóp erősítésének ismeretében kiszámítható volt.

Legkézenfekvőbbnek látszik a vázolt modell ellenőrzésére a túlfeszültség-változást leíró oszcillogramok azon két pontjának felhasználása, amelyekben a túlfeszültség időbeli változása:  $d\eta/dt = 0$  (a 10. ábrán  $N_1$  és  $N_2$ -vel jelölve). Ez ugyanis azt jelenti, hogy a kettősréteg-kondenzátor töltése nem változik, vagyis  $i_c = 0$ , így  $i_s = i_{R^*}$ .  $i_{R^*}$  értéke az  $N_1$ - és  $N_2$ -nek megfelelő időpontokban ugyancsak megállapítható az oszcillogramok segítségével, így  $i_s = i_{R^*} + i_c$ -ből  $i_s$  értékei is kiszámíthatók. Az ily módon néhány oszcillogramból meghatározott  $i_{R^*}$  értékek a hozzájuk tartozó pillanatnyi  $\eta$  értékek függvényeként a 11. ábrában található. Tekintve a grafikus ki-

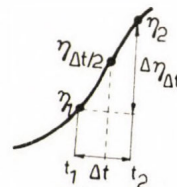


11. ábra

Az oszcillogramok alapján számított depolarizációs intenzitások a túlfeszültség függvényében

értékelés meglehetősen nagy hibáját, az  $i_{R^*}$  értékeknek az egyenáramú polarizáció  $i$  értékeivel (kihúzott görbével) való egyezése kielégítő.

A teljes oszcillografikus görbe is felhasználható  $i_{R^*}$  közelítő kiszámítására. Ebből a célból a periódusidőt felosztottuk 12 egyenlő  $\Delta t = t_2 - t_1$  időintervallumra, és az oszcillogramokból meghatároztuk az ezen időintervallumok alatt bekövetkezett túlfeszültség-változást:  $\Delta\eta_{\Delta t}$  (12. ábra). A vizsgált túlfeszültségekhez tartozó kettősréteg-kapacitás ismeretében (7. ábra) kiszámít-



12. ábra

A depolarizációs intenzitások közelítő számításának módja

ható a kondenzátor  $\Delta t$  alatt bekövetkezett töltés-változása

$$\Delta Q_C = C \cdot \Delta \eta_{\Delta t}$$

A  $\Delta t$  időintervallumban az elektróddal a külső áramforrás által közölt összes töltést a következőképpen számíthatjuk ki:

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

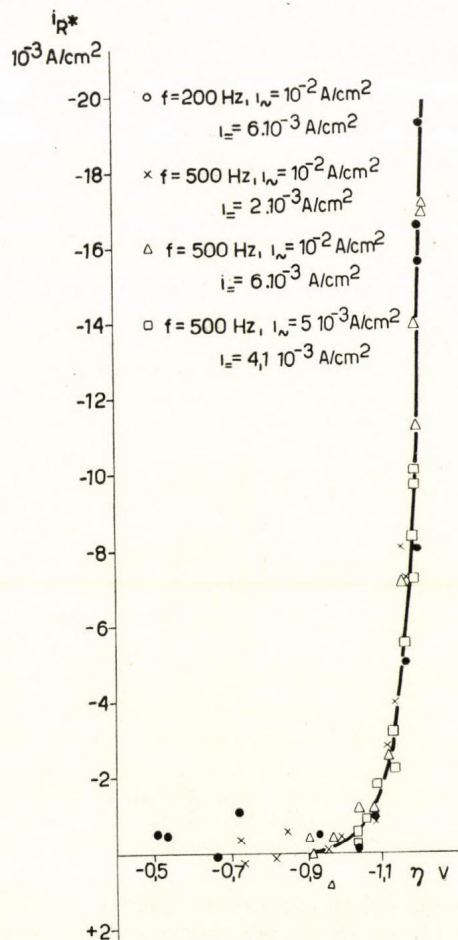
Kirchhoff törvénye értelmében a modellnek megfelelően:

$$i_{R^*} = i_C + i_s$$

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

$$i_{R^*} = \frac{\Delta Q_C}{\Delta t} + \frac{\Delta Q_s}{\Delta t}$$

Így  $\Delta Q_C$ ,  $\Delta Q_s$  és  $\Delta t$  ismeretében  $i_{R^*}$  közelítőleg kiszámítható. A számítást minden  $\Delta t$  intervallumra elvégezve és a kapott  $i_{R^*}$  értékeket az intervallum közepének megfelelő túlfeszültségekhez ( $\eta_{\Delta t/2}$ ) rendelve, néhány oszcillogram esetében a 13. ábrán vázolt eredményeket kaptuk. Tekintve a

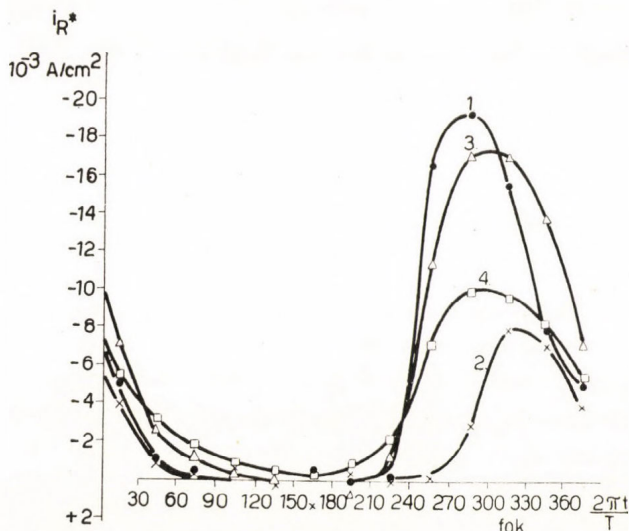


13. ábra

Az oszcillogramok alapján közelítőleg számított depolarizációs intenzitások a túlfeszültség függvényében

grafikus kiértékelés aránylag nagy hibáját és a számítás közelítő voltát, az  $i_{R^*}$  értékek kielégítő egyezést mutatnak az egyenáramú polarizációkor kapott áramsűrűségekkal (a kihúzott görbével).

A fenti módon számított  $i_{R^*}$  értékeket a vizsgált  $t$  időintervallum félidejéhez rendelve, és így módon mint az idő függvényét ábrázolva, a 14. ábrának megfelelő képet kapjuk egy periódusra.



14. ábra

Az oszcillogramok alapján közelítőleg számított depolarizációs intenzitások a túlfeszültség függvényében

1.  $f = 200 \text{ Hz}, i_w = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$   
 $i_- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $\bar{i}_{R^*} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ )
2.  $f = 500 \text{ Hz}, i_w = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$   
 $i_- = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $\bar{i}_{R^*} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ )
3.  $f = 500 \text{ Hz}, i_w = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$   
 $i_- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $\bar{i}_{R^*} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ )
4.  $f = 500 \text{ Hz}, i_w = 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$   
 $i_- = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $\bar{i}_{R^*} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ )

Az abszcisszán az idő  $\frac{2\pi t}{T}$  egységekben, azaz fokokban szerepel. Az ábrán zárójelben feltüntettük az  $i_{R^*}$  értékeknek grafikus integrálással kapott időbeli középértékeit  $\bar{i}_{R^*}$ -t is. Láthatjuk, hogy az  $i_{R^*}$  értékek elfogadható egyezést mutatnak a megfelelő  $i_-$  értékekkel.

A 9. ábrában közölt modell valószínűsítésére eljárhatunk az eddigiektől eltérő módon is: közelítőleg kiszámíthatjuk a túlfeszültség időbeli változását leíró görbe egyes pontjait is. Ennél a módszernél az oszcillogramokból leolvasható minimális túlfeszültség értékekből indultunk ki. A minimális túlfeszültségnek megfelelő időpontból kiindulva a periódusidőt 24 egyenlő  $\Delta t$  időintervallumra osztottuk fel (l. 12. ábrát). Ezután kiszámítottuk a már leírtak alapján az egyes intervallumoknak megfelelő  $\Delta Q_s$  értékeket. A  $\Delta Q_{R^*}$  értékek meghatározására kétféle módon jártunk el.

A durvább közelítés alkalmazásakor a Tafel-egyenlet alapján meghatároztuk a  $\Delta t$  intervallum végének megfelelő  $\eta_2$  túlfeszültséghez tartozó depolarizáló áramsűrűséget  $i_{R^*\eta_2}$ -t, és ezt az egész intervallumra állandónak véve kiszámítottuk  $\Delta Q_{R^*}$ -t:

$$\Delta Q_{R^*} = i_{R^*\eta_2} \cdot \Delta t$$



A finomabb közelítésben már nem hanyagoltuk el a túlfeszültségnek  $\Delta t$  alatti változását, hanem azt közelítőleg időben lineárisnak vettük:

$$\eta = \eta_1 + kt, \text{ ahol } k = \frac{\Delta \eta_{\Delta t}}{\Delta t}$$

A Tafel-egyenlet szerint:

$$i_{R^*} = e^{\frac{\eta-a}{b}}$$

ahol  $a$  és  $b$  a Tafel-konstansok.

Így

$$\begin{aligned} \Delta Q_{R^*} &= \int_{t=0}^{t=\Delta t} e^{\frac{\eta-a}{b}} dt = \int_{t=0}^{t=\Delta t} e^{\frac{\eta_1+kt-a}{b}} dt = \\ &= e^{\frac{\eta_1-a}{b}} \int_{t=0}^{t=\Delta t} e^{\frac{kt}{b}} dt = i_{R^*} \eta_1 \int_{t=0}^{t=\Delta t} e^{\frac{kt}{b}} dt \end{aligned}$$

Az integrálást elvégezve:

$$\Delta Q_{R^*} = i_{R^*} \eta_1 \frac{b}{k} \left( e^{\frac{k\Delta t}{b}} - 1 \right)$$

A vizsgált intervallum alatti túlfeszültség-változást kifejezhetjük a következőképpen:

$$\Delta \eta_{\Delta t} = \frac{\Delta Q_C}{C \eta_1}$$

ahol az intervallum elején fennálló túlfeszültségnek megfelelő  $C_{\eta_1}$  kettősréteg-kapacitást első közelítésben az egész intervallumban állandónak vettük.

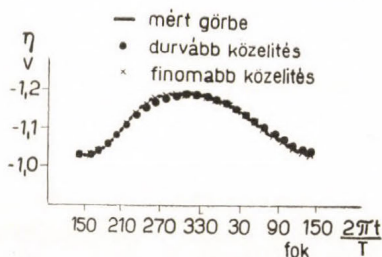
A fentiek alapján a számításoknál úgy jártunk el, hogy tetszőlegesen felvettünk  $\Delta \eta_{\Delta t}$  értékeket, és azokat próbálgatással addig változtattuk, amíg a segítségükkel kiszámított  $\Delta Q_{R^*}$  és  $\Delta Q_C$  értékek ki nem elégítették a

$$\Delta Q_{R^*} = \Delta Q_s + \Delta Q_C$$

egyenletet. Az így kapott  $\Delta \eta_{\Delta t}$  értékek adták az intervallum alatti túlfeszültség-változás közelítő nagyságát.

Az itt leírt számítást egy perióduson belül az összes időintervallumra elvégeztük. Az első intervallum  $\eta_1$  értéke az oszcillogramokból vett minimális túlfeszültség értéke volt, az összes további intervallumban pedig az előzőekben kiszámolt adatokat használtuk fel.

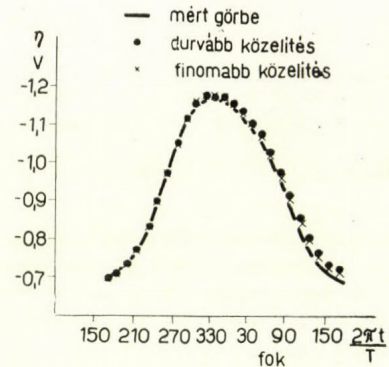
Az így módon durvább és finomabb közelítéssel elvégzett számítások eredményét néhány esetre vonatkozólag a 15., 16., 17. és 18. ábrán láthatjuk.



15. ábra

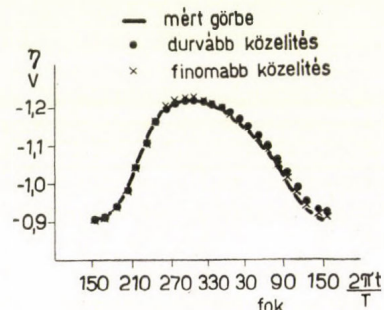
A túlfeszültség periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében  
 $f = 500 \text{ Hz}$ ,  $i_- = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $i_\sim = 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

Az eredmények egyezése a ténylegesen észlelt oszcillogramokkal (kihúzott görbékkel) jónak mondható, különösen akkor, ha meggondoljuk a számítás közelítő voltát és azt, hogy minden intervallumra vonatkozó számítás tartalmazza az előző



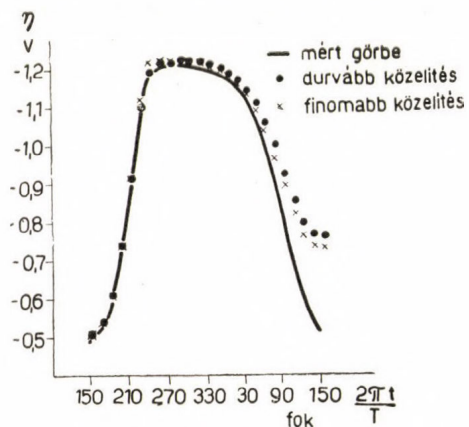
16. ábra

A túlfeszültség periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében  
 $f = 500 \text{ Hz}$ ,  $i_- = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ,  $i_\sim = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$



17. ábra

A túlfeszültség periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében  
 $f = 500 \text{ Hz}$ ,  $i_- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $i_\sim = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$



18. ábra

A túlfeszültség periodikus változásának közelítő számítása az idő függvényében  
 $f = 200 \text{ Hz}$ ,  $i_- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $i_\sim = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

intervallumokban elkövetett hibákat. A számított görbéken is jól látszik a szinusz alaknak különösen a nagyobb túlfeszültségeken fellépő torzulása.

Megállapíthatjuk, hogy a fent közölt közelítő számítások eredményei elég jól egyeznek a mérési

adatokkal, így valószínűvé teszik azt, hogy mérési körülményeink között az egyenáramra szuperponált váltóárammal történő polarizáció esetében a Tafel-egyenlet minden időpillanatban érvényes. Láthatjuk, hogy az elektród viselkedését jó közelítéssel a 9. ábrának megfelelő modell írja le, továbbá a szinuszáram túlfeszültség-csökkenő hatása az elektród polarizációjának a Tafel-összefüggés által leírt aszimmetriájával kapcsolatos. Figyelembe kell venni a kérdés tanulmányozásában a kettős réteg kapacitását. A kondenzátorhatás eredményeképpen marad az elektród-potenciál a közelítő számítások tanúsága szerint a külső áramforrás pozitív irányú áramlökései esetében is a hidrogén túlfeszültség intervallumában. Az  $\eta_{\sim}$  változását leíró oszcillogramok (6. ábra) és a közelítő számítások arról is felvilágosítást adnak, hogy a kisebb túlfeszültségeknek megfelelő görberészek a kettősréteg-kondenzátoré az uralkodó szerep (nagy fáziseltolódás az  $\eta_{\sim}$  és  $i_{\sim}$  között), nagyobb túlfeszültségeken viszont elsősorban az  $R^*$  ellenállás szabja meg a potenciál változását (kis fáziseltolódás).

### Összefoglalás

A polarizáló egyenáramra szuperponált szinus alakú váltóáram csökkenti a higany katódon fellépő hidrogén túlfeszültséget. A túlfeszültség-csökkenés annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a szinuszáram áramsűrűsége és minél kisebb a frekvenciája. A hatás jó közelítéssel arányos a váltóáram hatására bekövetkezett periodikus potenciál-ingadozások nagyságával. A szinuszáramnak a túlfeszültségre kifejtett hatása jól magya-

rázható azon modell alapján, amely az elektródot a kettős rétegnek megfelelő kapacitású kondenzátorral és egy vele párhuzamosan kapcsolt, a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú ellenállással helyettesíti. Közelítő számítások alátámasztják az említett modell helyességét.

**Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, I. Die Wirkung von Sinusstrom auf die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilber-elektrode.** T. Erdey-Grúz, J. Dévay, I. Vajasy und Gy. Horányi

Die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode wird durch den auf den polarisierenden Gleichstrom superponierten Wechselstrom herabgesetzt. Die Abnahme der Überspannung ist je größer, desto größer die Stromdichte und desto kleiner die Frequenz des Sinusstromes ist. Die Wirkung ist mit einer guten Annäherung mit der Größe der durch den Wechselstrom verursachten periodischen Potentialschwankungen proportional. Die Erscheinung ist durch die Modellschaltung erklärbar, in welcher ein Kondensator und ein Widerstand parallel geschaltet sind. Die Kapazität des Kondensators entspricht der Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht und die Charakteristik des Widerstandes ist durch die Tafel'sche Gleichung gegeben. Einige annähernde Berechnungen unterstützen die Gültigkeit des erwähnten Modells.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

A Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1960. IX. 24.

## Flavonoidok, V.

### Glükoziloxi-kalkon és -flavanon átalakításai

BOGNÁR REZSŐ, FARKAS ISTVÁN és RÁKOSI MIKLÓS

Előző közleményeinkben beszámoltunk a flavonoid alapvegyületek oxidatív és redukzív átalakításáról, közelebbről a flavanon és a flavanon-3-ol bromozásáról<sup>1</sup>, a 3,4-flavandiól előállításáról<sup>2</sup> és a flavanon és o-oxikalkon redukálásáról<sup>3</sup>. Újabb kísérleteinkben azt a kérdést tanulmányoztuk, hogyan valósítható meg a kalkon-flavanon gyűrűzárás, továbbá a flavonoidok oxidatív és redukzív úton történő átalakítása, ha a megfelelő alapvegyületek glükoziloxi csoportot tartalmaznak. Ezek a kísérletek ugyanis a flavonoid-glükozidok egymásba való átalakításának lehetőségére igyekeznek választ adni.

Jelen közleményünkben a 2'-oxi-4'-glükoziloxi-kalkon, illetve a 7-glükoziloxi-flavanon elő-

állításáról és néhány redukzív és oxidatív átalakításáról számolunk be. A 2'-oxi-4'-glükoziloxi-kalkont (II) 4-tetraacetyl-glükoziloxi-rezacetofenon (I) és benzaldehyd 60%-os KOH-dal való kondenzációjával állítottuk elő. Fenti kondenzációt Reichel és Steudel<sup>4</sup> szobahőmérsékleten 2 n NaOH jelenlétében három nap alatt hajtották végre és 75%-os kitermelést adnak meg. Az így kapott anyag az általunk előállított terméktől kristályvíz tartalmában és olvadáspontjában különbözik, de spektrumuk, kémiai reakcióik a további átalakítások során azonosak. A kalkon-glükozid ecetsavanhidriddel és piridinnel kristályos pentaacettáttá alakítható át (III) (op.: 133°,  $[\alpha]_D = -20,3^\circ$ , kloroformban), hidrogénnel redukálva Pd-szén jelenlétében a megfelelő floridzin típusú glükozidot adja (V). A kalkon-glükozid savval kezelve hidrolízist szenved és az aglikon gyűrűzárással az ismert 7-oxi-flavanonná alakul (IV);

<sup>1</sup> R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 18. 309. 1955.

<sup>2</sup> R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 14. 369. 1958.

<sup>3</sup> R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 13. 217. 1957.

<sup>4</sup> L. Reichel und J. Steudel: Ann., 553. 83. 1942.