

Összefoglalás

Rövid elméleti áttekintést adunk a gázkromatogramok kialakulásáról arra az esetre vonatkozóan, ha az eluens adszorpciós energiája nagyobb, mint a meghatározandó komponenseké.

Elució gázkromatográfiás eljárást írunk le a földgázban levő He és H₂ külön-külön egymás melletti meghatározására. Az elemzés néhány perc alatt elvégezhető, ha a minta nitrogéntartalma nem nagyobb 25%-nál és a He vagy H₂ koncentrációja 1–0,001% közé esik. Más összetételű minta elemzése is elvégezhető, de némileg hosszabb időt kíván (15–30 perc).

Helium- und Wasserstoff-Bestimmung in Erdgas mittels Gaschromatographie. J. Tóth und L. Gráf

Es wurde eine kurze Übersicht gegeben über die Formen der Chromatogramme falls die

Adsorptionsenergie des eluierenden Gases größer ist als die der zu bestimmenden Komponenten.

Die beschriebene gaschromatographische Methode ist geeignet für die Bestimmung des Heliums und des Wasserstoffs nebeneinander in Erdgas. Die Gasanalyse ist binnen einigen Minuten durchführbar, wenn der Stickstoffgehalt des Erdgases unter 25% ist und die Konzentration des Heliums und Wasserstoffs zwischen 1–0,001% fällt. Wenn die Zusammensetzung des Gases von den angegebenen Grenzwerten abweicht, dauert die Analyse wegen wiederholter Elution etwas länger (ungefähr 15–30 Minuten).

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tröszt.

Érkezett: 1956. X. 2.

Kationok hatása platina anódok polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre

ERDEY-GRÚZ TIBOR és SAFARIK IMRE

Az elektrolitikus oxigénfejlődés, illetve az anódos oxidációs folyamatok elméletileg és gyakorlatilag egyaránt fontosak, mégis mechanizmusuk nincs még kellőképpen tisztázva. Ennek folytán az oxigéntúlfeszültség létrejöttéről sincs még minden tekintetben kielégítő képünk, ellentétben a hidrogéntúlfeszültséggel, melynek elmélete részletesen ki van dolgozva. E hiányosságok főoka az atometileg képződött anyagok (pl. OH-gyök) sokféle átalakulási lehetőségén kívül az, hogy a fejlődő oxigén a más vonatkozásban indifferens (pl. Pt) elektródok felületi atomjaihoz is kapcsolódik, s a képződött adszorpciós rétegek, illetve felületi vegyületek változatos módon befolyásolhatják az anód-folyamatot.

Az oxigéntúlfeszültség tanulmányozóinak egy része (Foerster¹, Bowden,² Izgarüsev és munkatársai³ stb.) úgy véli, hogy az oxigénfejlődés másodlagos folyamat, amely az anódfelületen képződött oxidok bomlásával kapcsolatos. Más kutatók viszont (Glasstone és Hickling⁴, Klemenc⁵, Weiss⁶, Volcskova és Kraszilcsikov⁷, Bockris⁸, Beck és Moulton⁹,

valamint mások) az anódfolyamat kinetikájának részletesebb elemzése alapján keresik a sebességmeghatározó lépést, és igyekeznek tisztázni az egész folyamat mechanizmusát. Bár az utóbbi években sok részletkérdés tisztázódott, még sincs átfogó kvantitatív képünk az oxigéntúlfeszültségről, amely számot adna arról, hogy különböző körülmények között milyen a folyamat mechanizmusa.

Az eddigi vizsgálatok alapján aligha lehet kétséges, hogy az elektrolitikus oxigénfejlődés mechanizmusa — különösen a sebességmeghatározó lépés természete — a kísérleti körülményektől (az elektród anyagától, az oldat összetételétől, az elektród potenciáljától, az áramsűrűségtől stb.) függően különböző. Ezért az oxigénleválasztás kinetikájának további tisztázására behatóan kell tanulmányozni a különböző tényezők hatását az oxigén túlfeszültségére.

Az oxigéntúlfeszültség, mint ismeretes, fontos tényezője számos anódfolyamat energiaszükségletének, s egyes folyamatok hatásfokát alighanem nagyobb mértékben befolyásolja, mint általában feltételezik. Ismeretes pl., hogy a perszulfátok, illetve H₂O₂ elektrolitikus előállításának hatásfokát megnöveli fémkationok jelenléte az oldatban¹⁰. E jelenléte Izgarüsev és Petrova¹¹ a fémkationoknak a HSO₄⁻-ion hidratációjára gyakorolt hatásával igyekezett magyarázni. Úgy véljük azonban, hogy e jelenség (és a többi hasonlóak) magyarázatánál nem hagyható figyelmen kívül az oxigéntúlfeszültség

¹ F. Foerster: Z. Elektrochemie, 13, 414. 1907.; Z. phys. Chem., 69, 236. 1909.

² F. P. Bowden: Proc. Roy. Soc., 126, 107. 1929.

³ L. pl. legutóbb H. A. Изгарышев и E. A. Ефимов: Журн. Физ. Химии, 30, 1807. 1956.

⁴ S. Glasstone and A. Hickling: Chem. Rev., 25, 407. 1939.

⁵ A. Klemenc: Z. phys. Chem., A 185, 1. 1939.

⁶ J. Weiss: Trans. Faraday Soc., 31, 668. 966. 1011. 1547. 1935.

⁷ Л. М. Волчкова и А. И. Краильщиков: Журн. Физ. Химии, 23, 441. 1949.

⁸ J. O'M. Bockris: J. Chem. Phys., 24, 817. 1956.

⁹ T. R. Beck and R. W. Moulton: J. Electrochem. Soc., 103, 247. 1956.

¹⁰ N. Izgarüsev und S. Berkman: Z. Elektrochem., 28, 40. 1922.

¹¹ H. A. Изгарышев и А. А. Петрова: Журн. Физ. Химии, 24, 881. 1950.

esetleges változása. Ha ugyanis a fémkationok növelik az oxigénleválás túlfeszültségét, akkor az elektromos áram nagyobb része terelődik a pervegyületek képződése irányába, ennek tehát növekszik a határfoka. Ez természetesen nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy e kationok a pervegyületek képződésének mechanizmusára közvetlenül is hatással legyenek.

Az anódfolyamatok mechanizmusának további megvilágítására megvizsgáltuk a Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, NH_4^+ -, Mg^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -ionok hatását sima Pt elektród polarizációs potenciáljára kénsavoldatban. Kísérleteinket egyrészt olyan (1–2 n kénsav) oldatokban végeztük, melyekben aránylag nagy áramsűrűséggel folyó elektrolízis hatására sem képződik az anódon perszulfát, másrészt viszont a perszulfátképződés szempontjából igen kedvező (9 n) koncentrációjú oldatokkal dolgoztunk. Néhány tájékoztató kísérletet végeztünk Ni anóddal is, továbbá foszforsavoldatban.

A kísérleti módszer

Az anód polarizációs potenciálját mint az áramsűrűség függvényét a szokásos módszerrel határoztuk meg. A kis ($0,1 \text{ cm}^2$), sima felületű Pt-drót anód üvegsővön át volt összekapcsolva az ugyanazon elektrolitoldatba merülő nagy felületű katóddal. Az anód potenciálját (az áram megszakítása nélkül) Luggin-féle kapilláris útján $0,1 \text{ n}$ kalomel elektróddal szemben mértük, mely üvegsappal elzárható vékony üvegsővön át volt az anóddal kapcsolatban. Az anód $20,0 \text{ C}^\circ$ -on közvetlenül mért polarizációs potenciálját normál hidrogénelektrodra átszámítva adjuk meg.

Mivel friss elektródfelületen a polarizációs potenciál állandó áramsűrűség mellett számottevően változik az időben (nyilván felületi oxidok kialakulása következtében), az anódot a mérésorozat megkezdése előtt egy óra hosszat $0,1 \text{ A/cm}^2$ erősségű árammal polarizáltuk. Ezáltal aránylag jól definiált felületi oxidréteg alakul ki a platinán. Az így kezelt anódok polarizációs potenciálja a kísérlet tartama alatt állandó áramsűrűség mellett nem változott számottevően az időben, s mintegy centivoltra reprodukálható¹².

Kísérleteinkhez gondosan tisztított vegytiszta anyagokat használtunk. A platina elektródot tömény salétromsavval tisztítottuk, a nikkelt elektródot platina elektród sima nikkelezésével állítottuk elő.

A kísérleti eredmények

A vizsgált körülmények között kísérleteink szerint az anód polarizációs potenciálja (φ volt n hidrogénelektroddal szemben) valamennyi oldatban közelítőleg lineárisan változik az áramsűrűség

($i \text{ A/cm}^2$) logaritmusával, ha az áramsűrűség nem nagyobb 10^{-2} – 10^{-1} A/cm^2 értéknél:

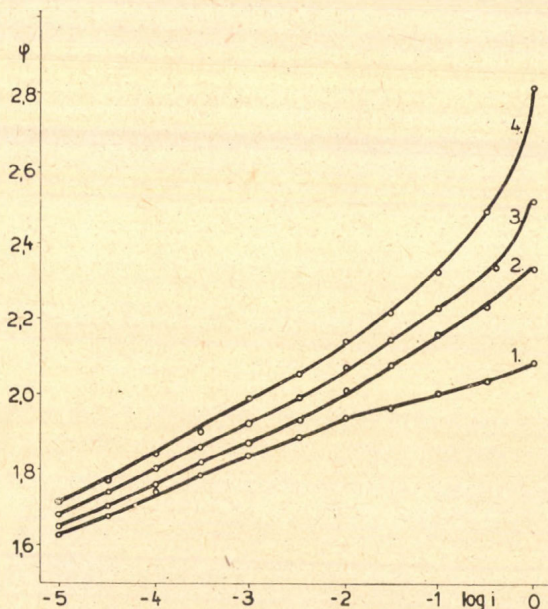
$$\varphi = A + b \log i \quad (1)$$

hol A és b függetlenek az áramsűrűségtől. A polarizációs potenciál értéke, valamint az egyenes

$$b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log i} \quad (2)$$

iránytangense függ a kénsav koncentrációjától, valamint idegen kationok jelenlététől.

Tiszta kénsavoldatban (1. ábra és 1. táblázat) φ , valamint b értéke növekszik a koncentráció növekedtével, kielégítő megegyezésben Izgarüsev és Efimov¹³ legújabb vizsgálataival.



1. ábra

1. $2 \text{ n H}_2\text{SO}_4$	$b_1 = 0,104$
2. $5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$	$b_2 = 0,113$
3. $7 \text{ n H}_2\text{SO}_4$	$b_3 = 0,124$
4. $9 \text{ n H}_2\text{SO}_4$	$b_4 = 0,136$

Ha az áramsűrűség nagyobb, mint 10^{-2} – 10^{-1} A/cm^2 , a polarizációs potenciál változása nagyobb mértékű, mint ami az (1) összefüggésnek megfelel. Ez alól a vizsgált oldatok közül csak a 2 n koncentrációjú képez kivételt, melyben nagyobb áramsűrűségeknél φ a lineáris összefüggésnél kevésbé változik.

Kationok hatásának tanulmányozására az anód polarizációs potenciálját olyan oldatokban mértük, melyek kénsavon kívül litium-, nátrium-, kálium-, ammónium-, magnézium-, cink-, illetve alumínium-szulfátot is tartalmaztak. A szulfátion- (illetve összelektrolit-) koncentráció netaláni hatásának kiküszöbölésére a 2 n tiszta kénsavoldatban mért értékeket olyan sőtartalmú oldatokban mért polarizációs potenciálokkal hasonlítottuk össze, melyek kénsavra és sóra egyaránt 1 – 1 n koncentrációjúak voltak. A töményebb oldatokban viszont a 9 n tiszta kénsavoldatban mért φ értékeket olyan só-

¹² A Pt-felület oxidációjának az oxigéntúlfeszültségre gyakorolt hatására vonatkozó tapasztalataink megegyeznek E. A. Ефимов és H. A. Изгарышев (Журн. Физ. Химии, 30. 1606. 1956.) kísérleteink lezárása után megjelent eredményeivel.

¹³ H. A. Изгарышев и E. A. Ефимов: Журн. Физ. Химии, 30. 1807. 1956.

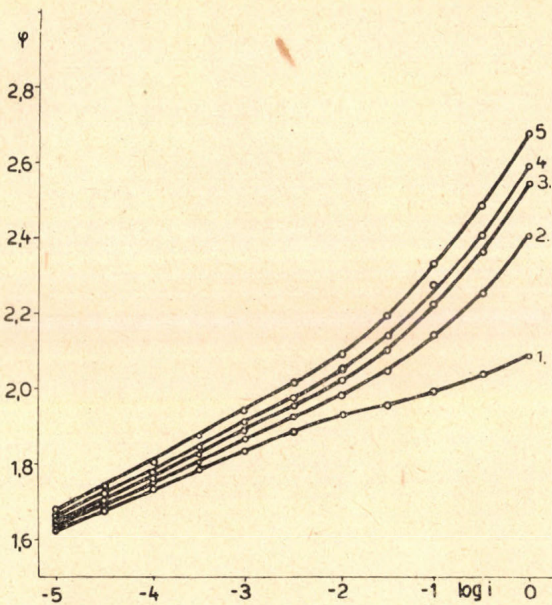
oldatokéval hasonlítottuk össze, melyek 9 n kén-savon kívül 1 n koncentrációban tartalmazták a megfelelő sót.

1. táblázat

A polarizációs potenciál és b változása a koncentrációval tiszta kén-savoldatban

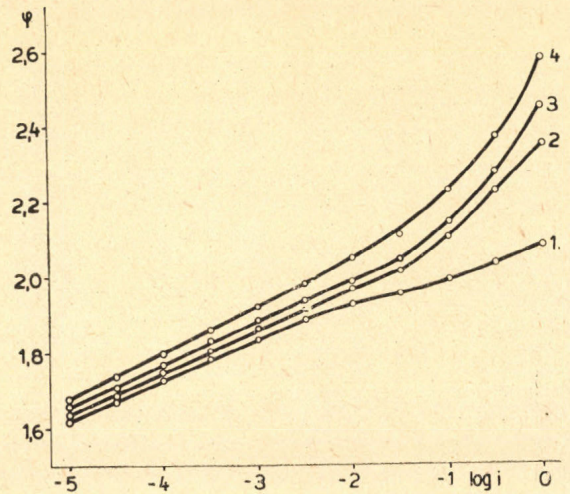
H ₂ SO ₄ koncentrációja, n	φ, Volt				b
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	
	A/cm ² áramsűrűségnél				
2	1,62	1,73	1,83	1,93	0,104
5	1,65	1,76	1,87	2,01	0,113
7	1,68	1,80	1,92	2,07	0,124
9	1,71	1,84	1,98	2,14	0,136

Az 1 + 1 n oldatokban (2. és 3. ábra) fémkationok jelenlétében pozitívabb az anód polarizációs potenciálja, mint tiszta kén-savoldatban azonos



2. ábra

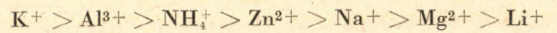
- 1. 2 n H₂SO₄ $b_1 = 0,106$
- 2. 1 n H₂SO₄ + 1 n Li₂SO₄ $b_2 = 0,118$
- 3. 1 n H₂SO₄ + 1 n Na₂SO₄ $b_3 = 0,125$
- 4. 1 n H₂SO₄ + 1 n (NH₄)₂SO₄ $b_4 = 0,128$
- 5. 1 n H₂SO₄ + 1 n K₂SO₄ $b_5 = 0,135$



3. ábra

- 1. 2 n H₂SO₄ $b_1 = 0,106$
- 2. 1 n H₂SO₄ + 1 n MgSO₄ $b_2 = 0,108$
- 3. 1 n H₂SO₄ + 1 n ZnSO₄ $b_3 = 0,112$
- 4. 1 n H₂SO₄ + 1 n Al₂(SO₄)₃ $b_4 = 0,123$

áramsűrűségnél. Az ionok polarizációs potenciált növelő hatásának sorrendje :



A polarizációs potenciál változása a tiszta kén-savoldatban észlelthez képest a lineáris részen 0,07—0,02 volt (1. 2. táblázatot), nagy áramsűrűségeknél azonban 0,6 voltig nő. Az (1) egyenlet b koeficiense (ami az adott körülmények között a Tafel-féle egyenlet b koeficiensének felel meg) nagyjában annál nagyobb (vagyis a polarizációs görbe lineáris része annál meredekebb), minél nagyobb a polarizációt növelő hatás. 10⁻²—10⁻¹ A/cm² áramsűrűségtől fémkationok jelenlétében a polarizációs potenciál lényegesen nagyobb mértékben növekszik az áramsűrűséggel, mint tiszta kén-savban.

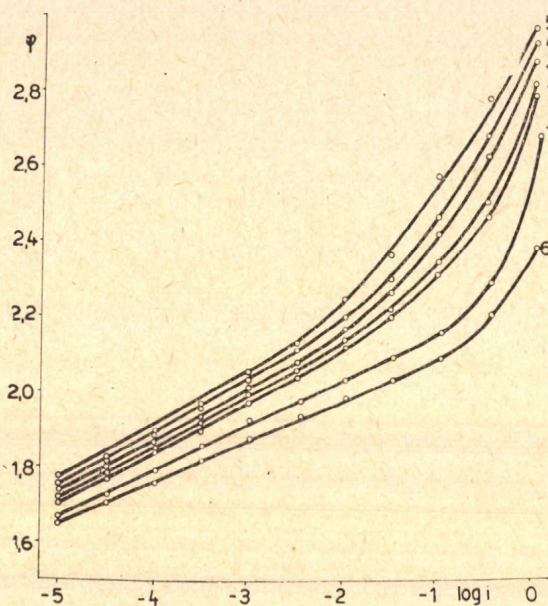
A 9 + 1 n oldatokban a fémkationok hasonlóan, de valamivel kisebb mértékben növelik a polarizációs potenciált, mint a hígabb oldatokban (1. 4. és 5. ábrát, valamint a 2. táblázatot). b értéke a töményebb oldatokban nagyobb, mint a hígabbakban, a fémkationok hatására bekövetkező növekedése

2. táblázat

Kationok polarizációt növelő hatásának és rádiuszának sorrendje

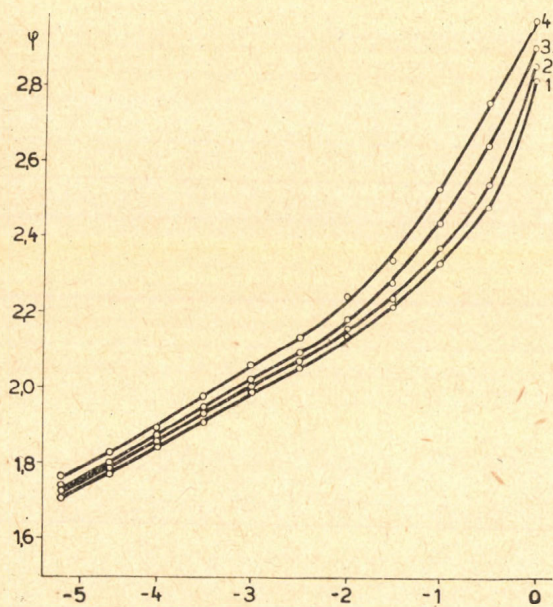
(A polarizáció-különbségek i = 10⁻⁴ A/cm² áramsűrűségekre vonatkoznak)

1 n H ₂ SO ₄ + 1 n sóoldatban	Δφ tiszta 2 n H ₂ SO ₄ -oldathoz viszonyítva, volt	b	9 n H ₂ SO ₄ + 1 n szulfát-oldatban	Δφ tiszta 9 n H ₂ SO ₄ -oldathoz viszonyítva, volt	b	Tiszta 1 n szulfát-oldatban	Δφ tiszta 1 n H ₂ SO ₄ -oldathoz viszonyítva, volt	b	Ion	Rádiusz, Å
K ⁺	0,073	0,135	K ⁺	0,060	0,147	K ⁺	0,030	0,139	NH ₄ ⁺	1,43
Al ³⁺	0,068	0,123	Al ³⁺	0,055	0,151	Al ³⁺	0,020	0,147	K ⁺	1,33
NH ₄ ⁺	0,048	0,128	NH ₄ ⁺	0,047	0,147	NH ₄ ⁺	0,000	0,127	Na ⁺	0,95
Zn ²⁺	0,046	0,112	Zn ²⁺	0,030	0,140	Zn ²⁺	-0,020	0,138	Zn ²⁺	0,74
Na ⁺	0,028	0,125	Na ⁺	0,030	0,148	Na ⁺	-0,020	0,123	Mg ²⁺	0,65
Mg ²⁺	0,022	0,108	Mg ²⁺	0,015	0,139	Mg ²⁺	-0,045	0,133	Li ⁺	0,60
Li ⁺	0,018	0,118	Li ⁺	0,015	0,143	Li ⁺	-0,040	0,119	Al ³⁺	0,50
Tiszta sav	—	0,106	Tiszta sav	—	0,141					



4. ábra

- | | |
|---|------------------------|
| 1. 9 n H ₂ SO ₄ | b ₁ = 0,141 |
| 2. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n Li ₂ SO ₄ | b ₂ = 0,143 |
| 3. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n Na ₂ SO ₄ | b ₃ = 0,148 |
| 4. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n (NH ₄) ₂ SO ₄ | b ₄ = 0,147 |
| 5. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n K ₂ SO ₄ | b ₅ = 0,147 |
| 6. 2 n H ₃ PO ₄ | b ₆ = 0,115 |
| 7. 1 n H ₃ PO ₄ + 1 n KH ₂ PO ₄ | b ₇ = 0,125 |



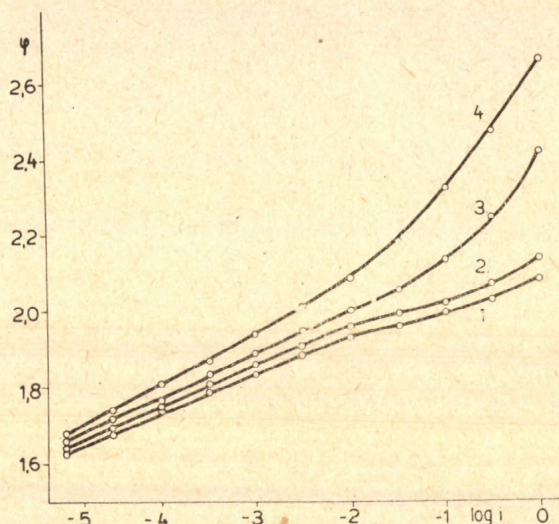
5. ábra

- | | |
|---|------------------------|
| 1. 9 n H ₂ SO ₄ | b ₁ = 0,140 |
| 2. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n MgSO ₄ | b ₂ = 0,139 |
| 3. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n ZnSO ₄ | b ₃ = 0,140 |
| 4. 9 n H ₂ SO ₄ + 1 n Al ₂ (SO ₄) ₃ | b ₄ = 0,151 |

viszont kisebb. Mintegy 10⁻² A/cm² áramsűrűségtől kezdve φ ezekben az oldatokban is a lineáris összefüggésnek megfelelően nagyobb mértékben nő, de a kationok hatása e területen lényegesen kisebb, mint a hígabb oldatokban (pl. a K⁺-ionok 1 A/cm² áramsűrűségnél csak 0,2 voltal növelik φ értékét, a hígabb oldatokban észlelhető 0,6 voltal szemben).

Első tájékozódásként megvizsgáltuk a K⁺-ionok koncentrációjának hatását az anód polarizációs

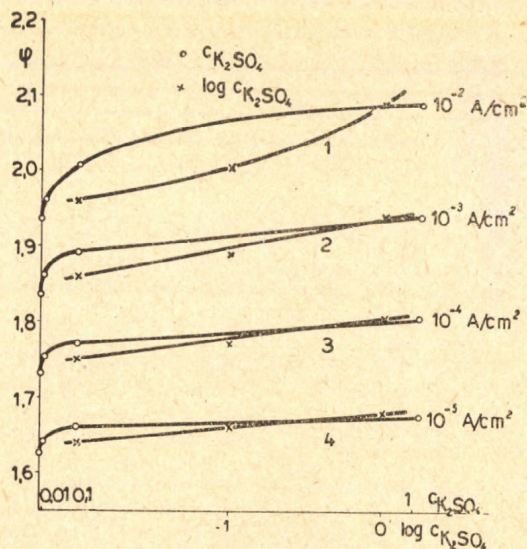
potenciáljaira. A 6. ábrából látható, hogy a koncentráció növekedtével pozitívabbá válik az azonos áramsűrűségeen mért anódpotenciál, s ezzel pár-



6. ábra

- | | |
|---|------------------------|
| 1. 2 n H ₂ SO ₄ | b ₁ = 0,104 |
| 2. 1 n H ₂ SO ₄ + 0,01 n K ₂ SO ₄ | b ₂ = 0,106 |
| 3. 1 n H ₂ SO ₄ + 0,1 n K ₂ SO ₄ | b ₃ = 0,116 |
| 4. 1 n H ₂ SO ₄ + 1 n K ₂ SO ₄ | b ₄ = 0,132 |

huzamosan növekszik b értéke is. Úgy látszik (7. ábra), hogy az anód polarizációs potenciálja (azonos, de 10⁻² A/cm²-nél kisebb áramsűrűségeen) lineárisan növekszik a fémion-koncentráció logaritmusával, s a $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\log c_{K^+}}$ hányados értéke annál nagyobb, minél nagyobb az áramsűrűség. A kationok koncent-



7. ábra

- 1 n H₂SO₄ + c n K₂SO₄

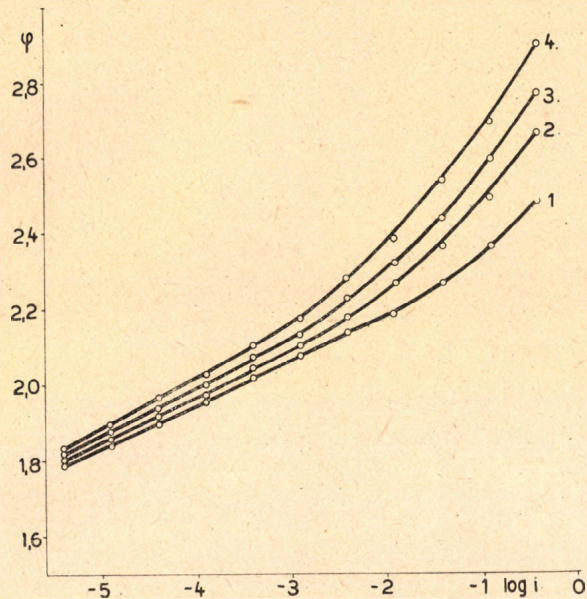
2. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\log c} = 0,040$

3. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\log c} = 0,027$

4. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\log c} = \frac{0,040}{2} = 0,020$

rációjának hatását azonban behatóbban kell még tanulmányozni.

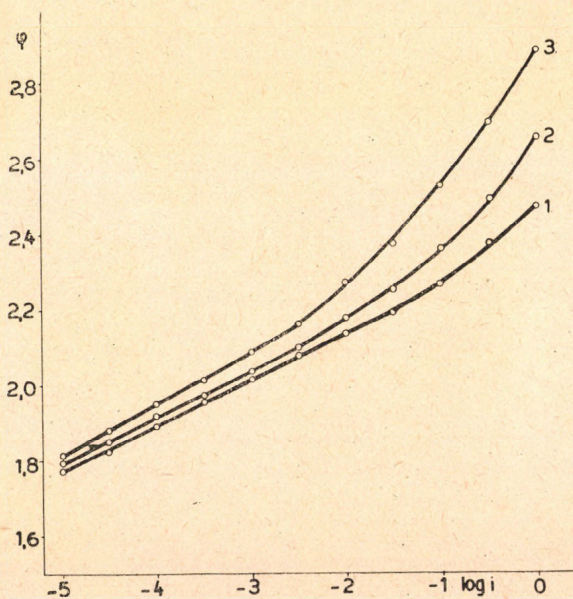
Megvizsgáltuk a polarizációs görbét a tanulmányozott fémkationok tiszta (kénsavmentes) szulfátjainak 1 n oldataiban is. A 8. és 9. ábrából ki-



8. ábra

1. 1 n Li_2SO_4	$b_1 = 0,119$
2. 1 n Na_2SO_4	$b_2 = 0,123$
3. 1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$b_3 = 0,127$
4. 1 n K_2SO_4	$b_4 = 0,139$

tűnik, hogy kis áramsűrűségeknel savmentes oldatokban is lineáris a féllogaritmikus polarizációs görbe, s b értéke az egy vegyértékű kationok jelenlétében a kísérleti hibák határain belül azonos a kénsavas oldatban mért értékkel (l. 2. táblázatot).

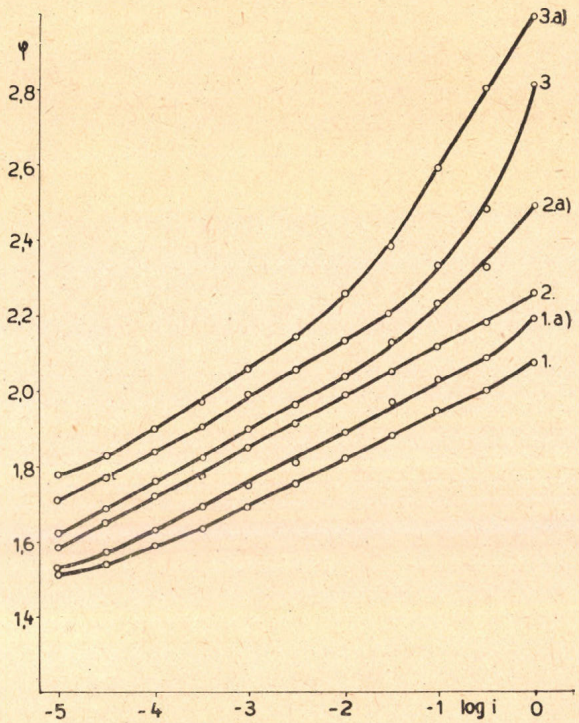


9. ábra

1. 1 n MgSO_4	$b_1 = 0,133$
2. 1 n ZnSO_4	$b_2 = 0,138$
3. 1 n $\text{Al}_1(\text{SO}_4)_3$	$b_3 = 0,147$

A többértékű kationok tiszta sóoldatában azonban lényegesen nagyobb, mint 1 n kénsav jelenlétében, közelítőleg akkora, mint a fémkation 9 n koncentrációjú kénsavas oldatában.

Tájékoztató kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan is, hogy a kationok polarizációt növelő hatását a sima platina elektród felületi sajátságai szabják-e meg. Ezért megmértük a polarizációs görbét platinázott platina, valamint nikkell elektródon tiszta 9 n H_2SO_4 -oldatban és 1 n K_2SO_4 jelenlétében. A 10. ábrán összefoglalt eredményekből



10. ábra

1.	9 n H_2SO_4	} platinázott Pt elektród	$b_1 = 0,135$
1. a)	9 n $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ n K_2SO_4		$b_{1/a} = 0,132$
2.	9 n H_2SO_4	} Ni elektród	$b_2 = 0,141$
2. a)	9 n $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ n K_2SO_4		$b_{2/a} = 0,137$
3.	9 n H_2SO_4	} sima Pt elektród	$b_3 = 0,105$
3. a)	9 n $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ n K_2SO_4		$b_{3/a} = 0,089$

látható, a K^+ -ionok nikkell elektródon is növelik a polarizációs potenciált. A féllogaritmikus polarizációs görbe nikkell elektródon is közelítőleg egyenes kis áramsűrűségeknel, s a b együttható értéke (tiszta savban $b = 0,137$, K^+ -ion jelenlétében $b = 0,141$) alig tér el a sima platina elektródnak megfelelő értéktől. A polarizációs potenciál természetesen nikkell elektródon kisebb, mint platinán, annak az ismert ténynek megfelelően, hogy az oxigénleválás túlfeszültsége nikkelen kisebb, mint platinán.

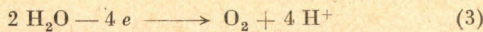
A K^+ -ionok anódpolarizációt növelő hatása platinázott platina elektródon is fellép (l. 10. ábrát). Mivel a platinázott elektród áramsűrűségét csak a látszólagos felület nagysága alapján számíthattuk, nem lehet eldönteni, hogy a polarizációs potenciál csökkenése pusztán a valódi felület megnövekedésére vezethető-e vissza, vagy a felület minőségének megváltozása is hatással van. Tény azonban,

hogy a K^+ -ionok platinázott felületen is növelik a polarizációt. A $\varphi \sim b \log i$ függvény azonban kis áramsűrűségeknél is észrevehetően eltér az egyenestől, amiben valószínűleg szerepet játszik az elektród körüli rétegek diffúziós viszonyainak bonyolódottabbá válása a felület szivacsossága folytán.

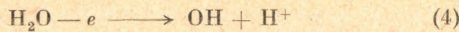
A K^+ -ion anódpolarizációt növelő hatása nincs szulfátionok jelenlétéhez kötve. K^+ -ionok jelenlétében foszforsavoldatban is megnő a polarizációs potenciál (4. ábra 6. és 7. görbe) a tiszta savban észlelhető értékhez képest. A polarizációs potenciál egyébként foszforsavoldatban közel ugyanakkora, mint kénsavoldatban (vö. 2. és 4. ábrát), b értéke azonban tiszta foszforsavban valamivel nagyobb ($b = 0,115$), mint ugyanolyan normalitású kénsavban.

Az eredmények diszkusziója

A polarizációs görbék alakja arra mutat, hogy a vizsgált körülmények között az anódfolyamat reakciómechanizmusa a polarizáció növekedtével megváltozik. Az (1) polarizációs görbe — kis áramsűrűségeknél észlelhető — lineáris része a vízmolekulákból bekövetkező oxigénfejlődésnek felel meg, a



bruttó folyamat értelmében. A sebességmeghatározó lépés feltehetően az elektronátmenet az elektród felületére adszorbeált vízmolekulákról az elektródra:

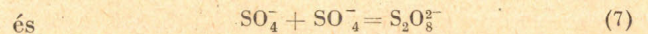
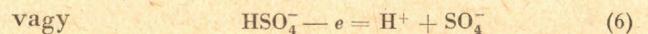


Az igen reakcióképes hidroxil-gyökök gyorsan tovább reagálnak — esetleg az elektród felületi oxidjának közreműködésével — oxigénfejlődés közben.*

Nagyobb áramsűrűségeknél, mintegy $\varphi = 1,9$ — $2,0$ volt anódpotenciáltól kezdve, a polarizációs görbe meredekebbé válik. Ez arra mutat, hogy az eddigi reakciómechanizmus már nem képes az adott áramsűrűségnek megfelelő reakciósebességet biztosítani, s nagyobb aktiválási energiát igénylő reakcióút is megnyílik, amit a potenciál emelkedése tesz lehetővé. Külön meg kell vizsgálni, hogy az új út szintén oxigénfejlődéshez vagy más végtermékekhez vezet-e. A töményebb kénsavoldatokban ezen az úton perszulfát-ionok képződnek. A hígabb oldatokban e kérdés még tisztázásra szorul.

A reakciómechanizmusnak az áramsűrűség, illetve anódpotenciál növekedése folytán bekövet-

kező megváltozásában szerepe van annak, hogy a pozitív töltésű elektródfelületen a víz molekuláin kívül szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok is adszorbeálódnak. Az anódos polarizáció növekedtével, vagyis az elektródpotenciál pozitívabbá válásával, a negatív töltésű szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok adszorpciója rohamosan növekszik, mint a dipólus természetű vízmolekuláké. Ennek következtében a szulfát-ionok az anódos polarizáció növekedtével mindjobban kiszorítják a vízmolekulákat az elektródfelületről, s a kísérleti körülményektől függő elektródpotenciálon a vízmolekulák felületi koncentrációja már nem elégséges arra, hogy a (4) reakció a megfelelő áramsűrűség fenntartásához szükséges sebességgel menjen végbe. Az elektronátmenetnek az adott áramsűrűség által megkívánt sebessége az elektródon csak úgy biztosítható, ha a vízmolekulákból való oxigénfejlődés mellett új elektródfolyamat is megindul. Ilyen folyamat megfelelő körülmények között — *Frumkin* és munkatársai¹⁴, valamint *Efimov* és *Izgarüsev*¹⁵ és mások vizsgálatai alapján — az anionok közvetlen elektronátadása:



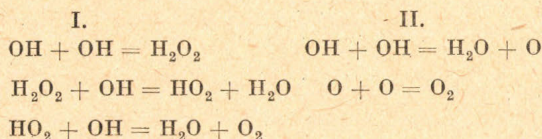
Az anionok oxidációja nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a vízmolekulák elbontása, vagyis adott áramsűrűség fenntartásához pozitívabb elektródpotenciál szükséges. Ilyen körülmények között az anód polarizációs potenciálja a lineáris összefüggésnek megfelelőnél rohamosabban növekszik.

A mondottak közvetlenül is igazolhatók: 2 n tiszta kénsavoldatot 1 A/cm² erősségű árammal elektrolizálva, az anóddat huzamosabb elektrolízis után sem választ ki KJ-oldatból jódot, jeléül annak, hogy ninesenek az oldatban pervegyületek. Ugyancsak nem válik ki jód 9 n kénsavoldatban, ha az elektrolízis a polarizációs görbe egyenes részének megfelelő körülmények között történik. Ha viszont 9 n kénsavoldatban az elektrolízis olyan körülmények között történik, melyek között a polarizációs potenciál pozitívabb a lineáris összefüggésnek megfelelő értéknél, ekkor a fenti módon kimutatható pervegyületek jelenléte.

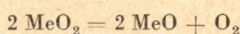
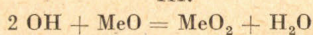
Az anód polarizációs potenciálja adott áramsűrűségnél annál pozitívabb, minél nagyobb a kénsav koncentrációja, vagyis minél kisebb a víz relatív mennyisége, ami megfelel annak, hogy a vízmolekulákból indult ki az anódfolyamat. Kis áramsűrűségeknél a polarizációs potenciál közelítőleg lineárisan növekszik a kénsav koncentrációjával, nagyobb áramsűrűségeknél a potenciál növekedése rohamosabb (I. II. ábrát).

Ha az oxigénfejlődés sebességmeghatározó (tehát leglassúbb) lépése az elektronátadás (4) szerint, akkor az elektródfolyamatok kinetikájának

* A hidroxil-gyökök által megindított reakciók mechanizmusa többféle lehet. Pl.:



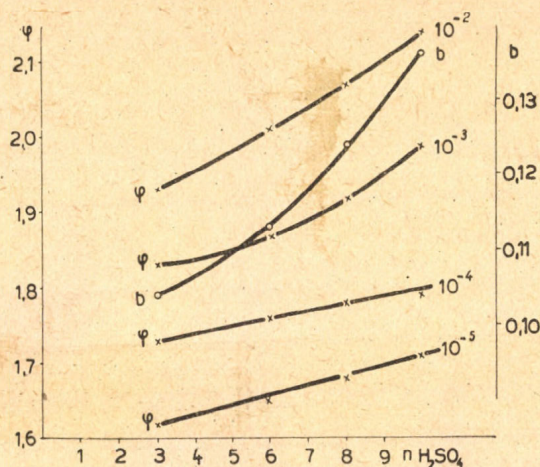
III.



(MeO az elektródon képződő felületi oxid)

¹⁴ A. H. Фрумкин, Р. И. Каганович, М. А. Терович и В. Н. Васильев: Доклады А. Н. СССР, 102. 981. 1955.

¹⁵ Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев: Доклады А. Н. СССР, 106. 1039. 1956.



11. ábra

elmélete értelmében¹⁶ a folyamat sebessége, vagyis az áramsűrűség az anódon

$$i = k c e^{\frac{\beta F(\varphi - \psi_1)}{RT}} \quad (8)$$

hol k , állandó, c az oldat azon alkatrészének koncentrációja az elektród felületén, amely az elektront közvetlenül átadja, φ az elektród potenciálja az oldat belsejéhez viszonyítva, ψ_1 a potenciálesés az elektródfelületen kialakuló kettősréteg diffúzió részében* (vagyis $\varphi - \psi_1$ a potenciálesés az elektródfelületen közvetlenül adszorbeált rétegben), β pedig az elektrónátmenettel kapcsolatos aktiválási energiának a potenciállal való összefüggését megszabó tényező ($0 < \beta < 1$)**. Fenti egyenletről az anód polarizációs potenciálja:

$$\varphi = a - \frac{RT}{\beta F} \ln c + \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i \quad (9)$$

a c -től, ψ_1 -től és i -től független tagot a -val jelölve. φ tulajdonképpen az elektródfém potenciálja az oldat belsejével szemben; mivel azonban csak φ változásai érdekelnek, az itt tárgyalt kérdések szempontjából a normál hidrogénelektroddal szemben mért anódpotenciált helyettesítjük φ helyébe. Tizes alapú logaritmusra átvérve szobahőmérsékleten

$$\varphi = a - \frac{0,058}{\beta} \log c + \psi_1 + \frac{0,058}{\beta} \log i \quad (10)$$

¹⁶ T. Erdey-Grúz und M. Volmer: Z. phys. Chem., 150. 203. 1930., 157. 165. 1931.

T. Erdey-Grúz und H. Wick: Z. phys. Chem., 162. 63. 1932.

A. N. Frumkin, Z. phys. Chem., 164. 121. 1933.

Összefoglalva l. pl. A. H. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов: Кинетика электродных процессов, Москва, 1952.

* ψ_1 Stern elmélete értelmében az elektródfelülettel átlag egy molekula-rádiusz távolságban levő réteg potenciálja az oldat belsejéhez képest. Ha nem hatnak specifikus adszorpciós erők, ψ_1 a vegyértéken kívül csak az elektrolyt összkoncentrációjától függ.

** A lassú elektródfolyamatok kinetikájá értelmében a sebességmeghatározó elektrokémiai stádium aktiválási energiája (w) és az elektródpotenciál között következő az összefüggés: $\Delta w = -\beta F \Delta(\varphi - \psi_1)$. β értékét a kettősréteg energetikai szerkezete vagyis lényegében az szabja meg, hogy az elektrónátmenet előtti és utáni állapot potenciális energiájának görbéje milyen alakú. Ha e két potenciálgörbe a metszéspontjuk közelében szimmetrikus, akkor $\beta = 0,5$.

Az anód polarizációs görbéjének hajlása

$$b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log i} = \frac{2,30 RT}{\beta F} = \frac{0,058}{\beta} \quad (11)$$

Ha az elektrónátmenet előtti és utáni állapot potenciális energiájának görbéje (az energia az elektródfelülettel való távolság függvényeként) metszéspontjuk közelében azonos hajlású (vagyis a kettősréteg ebből a szempontból energetikusan szimmetrikus), akkor $\beta = 0,5$ és $b = 0,116$. A felületi réteg energetikai megváltozása, jellegétől függően, β értékét csökkenti vagy növeli.

A polarizációs potenciálnak a sebességmeghatározó folyamatban aktív anyag koncentrációjától való függése szempontjából figyelembe kell venni, hogy c ezen anyag koncentrációja az elektród felületén, vagyis az adszorpciós rétegben. Minthogy ionok, illetve dipólusok adszorpciójáról és kiszorításáról van szó, a felületi koncentráció nemcsak ezen anyag oldatbeli koncentrációjától függ, hanem az elektródpotenciáltól, ill. a kettősréteg szerkezetétől is.

Tiszta kénsavoldatban a koncentráció növekedtével az anód azonos áramsűrűségknél mért polarizációs potenciáljával párhuzamosan b értéke is növekszik (l. 2. táblázatot), a 2 n tiszta kénsavoldatban észlelt $b = 0,104$ értéktől 9 n kénsavoldatnak megfelelő $b = 0,136$ -ra. Ez arra mutat, hogy a víz felületi koncentrációjának csökkenésével az adszorbeált anionok hatására (ami pl. a vízmolekulák deformációjával és egymással való kapcsolatuk megváltozásával is jár) megváltozik a kettősréteg energetikai szerkezete, s ezzel kapcsolatban $\beta = 0,50$ -ról $\beta = 0,43$ -ra csökken.

A fémkationokat tartalmazó oldatokkal végzett kísérleteinkben a polarizációs potenciál változása közel azonos a túlfeszültség változásával, mert e kísérleteink körülményei között az oxigénfejlődés reverzibilis potenciálja nem változik számottevően az egymással összehasonlított oldatokban.

A fémkationok polarizációt növelő hatásának okát főleg a kettősréteg oldatban levő fegyverzete szerkezetének megváltozásában kell keresni. A K^+ -ionok polarizációt növelő hatása egyaránt fellép sima és platinázott platina, valamint nikkell elektródon (l. 10. ábrát), noha az oxigénfejlődés túlfeszültsége a nikkelen kicsi, a platinán viszont aránylag nagy. Ez arra mutat, hogy a kationok hatásának oka nem a fémfelületben, hanem az oldatban keresendő.

Ni és platinázott Pt elektródon a K^+ -ionok valamivel nagyobb mértékben növelik a polarizációt, mint sima platinán. További kísérleteknek kell tisztázni, hogy ez az elektródfelület természetének hatása-e, vagy annak következménye, hogy az első két elektródon azonos áramsűrűségnél lényegesen kisebb az anódpotenciál. A polarizációs potenciál különbsége hatással lehet ugyanis a fémkationoknak a kettősréteg szerkezetét megváltoztató befolyásaira.

A túlfeszültség növekedését a fémkationok hatására nem okozhatja (10) szerint a ψ_1 -potenciál olyan változása, mely — Stern elmélete¹⁷ értelmében —

¹⁷ O. Stern: Z. Elektrochem., 30. 508. 1924.

csupán az elektrolit összkoncentrációjának változásától származik. A 2 n oldatokban végzett kísérleteinkben ugyanis az elektrolit összkoncentrációja azonos volt, s a vizsgált kationok az elektródokon specifikusan nem adszorbeálódnak. A töményebb oldatokban (a kettősréteg diffúz részének összehúzódása folytán) viszont ψ_1 kicsi, s esetleges változásának nem lehet számottevő hatása.

Az észlelt változást tehát a kettősréteg energetikai szerkezetének más jellegű megváltozásában kell keresni. Ezt bizonyítja, hogy a túlfeszültségnek a fémkationok okozta növekedésével együtt a b együttható is növekszik, 2 n oldatban a tiszta kénsavnak megfelelő $b = 0,103$ értékről a K_2SO_4 -tartalmú oldatnak megfelelő $b = 0,135$ értékre. Ez (11) értelmében azt jelenti, hogy a kettősréteg energetikai szerkezetétől függő β értéke $\beta = 0,56$ -ról $\beta = 0,43$ -ra csökken. Tiszta sóoldatokban a csökkenés még nagyobb, $Al_2(SO_4)_3$ -oldatban $b = 0,147$ értéknek megfelelően $\beta = 0,39$. A 9 n oldatokban β változása kisebb: a tiszta kénsavnak megfelelő $\beta = 0,41$ értékről K^+ , illetve Al^{3+} -ionok jelenlétében $\beta = 0,39$ -re csökken. Mindez azt bizonyítja, hogy a fémkationok megváltoztatják az anódfelületen kialakuló kettősréteg energetikai szerkezetét az elektronátadás aktiválási energiája szempontjából. Ez természetesen maga után vonhatja ψ_1 megváltozását is.

A fémkationoknak a polarizációt növelő hatásából arra kell tehát következtetni, hogy beépülnek a kettősrétegbe és megváltoztatják annak szerkezetét. Kísérleteink körülményei között az anódpotenciál aránylag nagy, s az elektródnak jelentős pozitív felületi töltése van. Ez valószínűtlenné teszi, hogy a fémkationok az elektródfelülettel közvetlenül érintkező rétegben adszorbeálódnak, ami csak olyan nagy kémiai adszorpciós erők hatására történhetne, amilyenre semmi adat sem mutat.

A fémkationok — úgy véljük — az anionok közvetítésével épülnek be a kettősrétegbe, melyek közvetlenül az elektródfelületen adszorbeálódtak. E kationok tehát nagyrészt a felülettől számított második vagy távolabbi rétegben, vagyis a kettősréteg diffúz részében foglalnak helyet. Hatásuk feltehetően főleg abban áll, hogy erősebben adszorbeálódnak az elektródfelületen adszorbeálódott szulfát-, illetve hidroszulfát-ionokon, mint a hidroxonium-ionok (ezt valószínűsíti a szulfátoknak a kénsavhoz viszonyítva kisebb oldhatósága is). A fémkationok jelenléte (illetve a hidroxonium-ionok egy részének a fémkationokkal való helyettesítése) megváltoztatja az adszorbeált vízmolekulák kapcsolatát a többi vízmolekulákkal (vagyis megbolygatja a víz szerkezetét az elektródfelület közelében) és előbbieket elektronjaira gyakorolt vonzás folytán megnehezíti az elektronok átmenetét a vízmolekulákból a fémre (amit az adott körülmények között az oxigénleválás sebességmeghatározó lépésének tartunk.) Ezáltal a kation természetétől függő mértékben megnő az elektronátmenet aktiválási energiája.

A fémkationok polarizációt növelő hatása nem vezethető vissza csupán elektromos töltésükre,

mert megmutatkozik akkor is, ha kénsavoldatban a hidroxonium-ionoknak mintegy felét alkálifém-ionokkal helyettesítjük, miáltal az ionok koncentrációja nem változik számottevően.* Hogy az iontöltés közvetlen nem az egyedüli domináló tényező, az kitűnik a K^+ - és Al^{3+} -ionok közel egyenlő nagy hatásából.

Azonos vegyértékű és hasonló felépítésű ionokat összehasonlítva, a polarizációt növelő hatás annál nagyobb, minél nagyobb az ion sugara (l. 2. táblázatot). Ezt arra vezethetjük vissza, hogy a kationok annál inkább nehezítik a felületen elbomlott vízmolekuláknak pótlását, illetve az elektródfolyamat termékeinek eldiffundálását, minél nagyobb a térfogatuk. A kis Al^{3+} -ion aránylag nagy hatását valószínűleg a többi vizsgált ionokhoz viszonyítva igen erős elektromos erőtere magyarázza. Ez a kérdés azonban még további tisztázásra szorul.

A különböző fémkationok hatásának viszonylagos nagysága, semleges sóoldatokban nem tér el számottevően a savanyú oldatokban észlelt hatástól. A hidrogénion-koncentráció igen nagy változása tehát nem befolyásolja lényegesen a vizsgált jelenség jellegét.

A fémkationoknak az elektrolitikus oxigénleválás kinetikájára gyakorolt hatása nincs szulfátionok jelenlétéhez kötve, mert K^+ -ionok foszforsavoldatokban is növelik a polarizációs potenciált. Ez, valamint a jelenség függetlensége az elektród anyagtól, szintén arra mutat, hogy a polarizáció növekedése a fémkationoknak az adszorbeált vízmolekulákra kifejtett deformáló és a víz szerkezetét fellazító hatásával áll összefüggésben.

A fémkationoknak az elektrolitikus oxigénleválás polarizációját növelő hatására vonatkozó eddigi vizsgálataink még nem elégségesek e jelenség okainak egyértelmű felderítésére. Különösen nincs még tisztázva a hígabb oldatokban nagyobb áram-sűrűségnél bekövetkező jelentékeny polarizációnövekedés oka. További vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy e jelenséget is felhasználhassuk az oxigénleválás bonyolított reakciómechanizmusának kvantitatív tisztázására.

Összefoglalás

1. Kénsavoldatba merülő Pt elektródot anódosan polarizálva kis áram-sűrűséggel a polarizációs potenciál (φ) lineárisan növekszik az áram-sűrűség (i) logaritmusával: $\varphi = A + b \log i$. Az anód körüli elektrolitban perszulfát, illetve peroxid huzamos elektrolízis után sem mutatható ki. E területen a vízből való oxigénleválás az elektródfolyamat, melynek sebességmeghatározó lépése feltehetően:



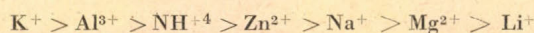
Az áram-sűrűséget 10^{-2} — 10^{-1} A/cm² fölé növelve (mintegy $\varepsilon_H = +2,0$ volt anódpotenciálnál), a polarizációs potenciál rohamosan növekszik, meg-

* Némely változást okoz a HSO_4^- -ion disszociációfokának változása. Ennek azonban már csak azért sem lehet döntő jelentősége az itt tárgyalt jelenségek szempontjából, mert a pozitív töltésű fémfelületre túlnyomórészt a kettős töltésű SO_4^{2-} -ionok adszorbeálódnak (legalábbis a hígabb oldatokban).

változik a reakció lefolyása, a töményebb oldatokban fokozatosan megindul a perszulfátképződés.

2. Az anód polarizációs potenciálja 2 n és ennél töményebb tiszta kénsavoldatban kis áramsűrűség-nél közelítően lineárisan növekszik a koncentrációval. A polarizációs potenciál növekedtével párhuzamosan $b = 0,104$ -ról (2 n oldat) $b = 0,136$ értékre nő 9 n kénsavoldatban.

3. Kénsavoldatban különböző fémek szulfátjait oldva, pozitívabbá válik az anód polarizációs potenciálja (azonos áramsűrűségnél összehasonlítva) akkor is, ha az elektrolit összkoncentrációja változatlan, és akkor is, ha a kénsav koncentrációja változatlan. A vizsgált fémkationok sorrendje a polarizációt növelő hatás szempontjából:



A polarizációs potenciál növekedtével b értéke is növekszik, 2 n oldatban 0,104-ről 0,135-re. 9 n kénsavoldatban a fémkationok hatása hasonló.

4. A vizsgált fémek tiszta sóoldataiban a polarizációs potenciál hasonlóan változik a kation minőségétől függően, mint kénsav jelenlétében.

5. A K^+ -ionok polarizációt növelő hatása sima és platinázott Pt, valamint Ni elektródon azonos jellegű.

6. A polarizációt növelő hatás (állandó kis áramerősségnél mérve) közelítőleg lineárisan változik a K^+ -koncentráció logaritmusával.

7. A polarizációs potenciál fémkationok által előidézett növekedésének magyarázatára feltetelezzük, hogy e fémkationokat azok a SO_4^{2-} , illetve HSO_4^- -ionok adszorbeálják a kettősréteg

diffúz részében, melyek közvetlenül az elektród-felületen vannak adszorbeálva. Az ily módon kötött fémkationok megváltoztatják az elektród-felületen adszorbeált vízmolekulák kapcsolatát a többi vízmolekulákkal és úgy deformálják azokat, hogy a vízmolekulákról az elektródra való elektronátmenet aktiválási energiája megnő. Ennek következtében meglassul az elektródfolyamat, illetve adott sebesség (áramsűrűség) fenntartásához nagyobb polarizációs potenciál szükséges.

The effect of cations on the polarisation potential of Pt-anodes and on the oxygen-overpotential. T. Erdey-Grúz and I. Safarik

The mechanism of the processes at the Pt-anode in H_2SO_4 -solutions of different concentrations was investigated by studying the effects of Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ions on the polarisation potential. It was found, that the presence of metallic ions in the H_2SO_4 -solutions resulted in increased polarisation at the Pt-anode and in increased slope of the Tafel-lines. The same effect of K^+ -ions was observed at platinised Pt- and Ni-electrodes. The effect on the anodic polarisation was directly proportional (at constant current density) to the logarithm of the K^+ concentration. The behaviour of the cations was explained with adsorption in the diffuse part of the double layer increasing the activation energy of the electrolytic oxygen evolution.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. XI. 15.

Adatok a cianokomplekxképző fémek brómcianon át történő meghatározásához

SCHULEK ELEMÉR, KÖRÖS ENDRE és KÉTHELYI JÓZSEF

A brómcianon át történő jodometriás eljárás néhány fémion mikromeghatározására is jól alkalmazható. A Schulek^{1, 2} által kidolgozott ezüst- és higánymeghatározás azon alapszik, hogy e két ion nagyon stabil cianokompleket képez ($p_K [Hg(CN)_4]^{2-} = 40,5$; $p_K [Ag(CN)_2]^- = 20,9$), és így a főlöslében adott cianidot formaldehiddel meg lehet kötni anélkül, hogy a cianokompleket akárcsak részben is megbontanánk. A komplexek brómozás hatására megbomlanak és az illető fém bromidja mellett képződő brómcian jodometriásan mérhető.

Higany esetében Schulek és Stasiák² csak az egyes gyógyszerkészítményekben előforduló higany-(II)cianid meghatározásánál használták a brómcianidos módszert. A közelmúltban azonban Szász, Bányai és Élő³ az ezüst meghatározásánál alkal-

mazott gondolatmenetet a higanyra is kiterjesztették, és számos gyógyszerként használt szerves higanyvegyület higanytartalmát tudták meghatározni jó eredménnyel.

A fenti két fémionon kívül még egyéb cianokomplekxképző kationok is ismeretesek. Felmerült tehát a gondolat, hogy vajon milyen feltételek mellett lehetne más kationok brómcianon át történő meghatározását elvégezni és a komplexstabilitásokban levő különbségeket esetleg a fémionok egymás melletti meghatározására felhasználni. Előnyösnek látszott ez annál is inkább, mert e módszerrel a kedvező egyenértéksúly miatt nagyon kis mennyiségű fémion is mérhető.

E célból behatóan megvizsgáltuk a cink, kadmium, réz és nikkal cianokomplexeinek viselkedését.

A fémionok brómcianon át történő meghatározásának egyik előfeltétele, hogy a képződött cianokomplekx ne legyen reverzibilis, mert különben a cianidfelesleg elvételekor a fémcianokompleket is

¹ Schulek E.: Mikrochem. Sonderband Emich-Festschrift, 260. 1930.

² Schulek E. és Stasiák A.: Arch. Pharm., 226. 638. 1928.

³ Szász Gy., Bányai V. és Élő Gy.: Acta Pharm. Hung., 25. 145. 1955.