

A HIDROGÉN TÚLFESZÜLTSGE HIGANYKATÓDON.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN-tól.

Tudvalevő, hogy a hidrogénelektrod megfordítható (egyensúlyi) potenciálját valamely oldattal szemben a NERNST-képlet adja meg, amely szerint egy atm. nyomásnál és T abszolút hőfokon

$$E_H = E_o + \frac{RT}{F} \ln f_H m \quad (1)$$

ahol E_o a hidrogén abszolút potenciálja, R a gázállandó, $F = 96,494$ coulomb, f_H az oldat hidrogénionaktivitási együtthatója, végül m az oldat molaritása. Megegyezés szerint E_o értékét 0-nak tekintjük.

Ezzel a képlettel a megfordítható hidrogénelektrod potenciálja egyensúly esetére egyértelműleg meg van határozva. Azonban természetesen nem áll fenn többé egyensúly akkor, ha az elektródon áram halad át, akár pozitív, akár negatív irányban.

Abban az esetben, ha valamely elektródon hidrogént választunk le elektrolízis útján, a katód potenciálja különbözni fog a megfordítható hidrogénelektrod potenciáljától, még pedig minden esetben negatívabb (kevésbé nemes) lesz annál.

Azt a különbséget, amely a hidrogénfejlesztő elektrod potenciálja és a megfordítható hidrogénpotenciál közt mutatkozik, túlfeszültségnek nevezzük. Tekintettel arra, hogy áram áthaladása esetén az elektrod közelében a hidrogénionaktivitás ($f_H m$) megváltozik, ennek következtében fellép az ún. koncentrációs polarizáció; a túlfeszültség azonban a legtöbb esetben ennél lényegesen nagyobb. Méréseknél a túlfeszültséget a koncentrációs polarizációval össze szokták foglalni.

Eltekintve a túlfeszültség jelenségének általános elméleti fontosságától, — amely az elektrolízis jelenségével kapcsolatban nyilvánvaló — gyakorlati szempontból is igen lényeges a túlfeszültség kutatása. Nagyon sok technikai elektrolízisnél fejlődik hidrogén; elég itt csak a vízelektrolízisre és az alkáliloridelektrolízisre rámutatni. Ezeken kívül azonban minden elektrolites redukáló folyamat (pl. organikus redukciók stb.), továbbá a fémkorrózió gazdasági szempontból súlyos jelentőségű kérdése, végül a katalizátor-probléma a legszorosabban összefüggenek a túlfeszültséggel, melynek ismerete tehát a tiszta és alkalmazott elektrokémia több területén fontos.

A túlfeszültséget először PIRANI (1884) (1) és CASPARI (1899) (2) vizsgálták. Megállapították, hogy platinázott platinakatódon hidrogénfejlesztésnél csak igen csekély feszültségtöbblet lép fel a megfordítható hidrogénelektróddal szemben, viszont más fémből készült katódokon a túlfeszültség nagyobb és lényegesen függ a katód anyagától. Az általuk és még számos későbbi szerző által használt módszer az ú. n. minimális túlfeszültség mérésére irányult, amely alatt az ép még látható buborékképződésnél fellépő potenciált értették. Újabb vizsgálatok alapján azonban kétségtelenül kiderült, hogy *minimális túlfeszültség nem létezik*, t. i. akármilyen csekély feszültségtöbbletet alkalmazunk is hidrogénelektrodon az egyensúlyi potenciállal szemben, fejlődik hidrogén, éspedig a FARADAY-törvény által előírt mennyiségben. Ezek szerint minimális túlfeszültségről beszélni nem lehet, viszont egészen egyértelműleg megállapítható, hogy a túlfeszültség a katódos áramsűrűséggel együtt nő. Meg kell tehát adni a túlfeszültség és az áramsűrűség összefüggését. A mérés két különböző módszerrel történhet: direkt vagy indirekt (kommutátoros) módszerrel. Direkt mérésnél elektrolízis közben mérjük a katódpotenciált egy segédelektróddal szemben, melynek összekötő csöve lehetőleg közel van a katód-felülethez, hogy ily módon az elektrolízis közben előálló ohmikus feszültségesezt ne mérjük hozzá a katódpotenciálhoz, illetve hogy az ily módon keletkező kísérleti hiba elhanyagolható legyen. Könnyen belátható, hogy az áramsűrűség növekedésével a velemért ohmikus feszültségese is nő, így tehát a mérés pontossága csökken. Nagy áramsűrűségeknél azonban még egy, igen lényeges körül-

mény is közrejátszik: t. i. a beálló, mind rohamosabb buborékképződés folytán a katódfelületnek az elektrolízisben szerepet játszó része mindinkább csökken, másszóval a valódi áramsűrűség nagyobb, mint az egész katódfelületre vonatkoztatott áramsűrűség. Azonban a valódi áramsűrűség nem is mérhető, így tehát a mérésbe mind több bizonytalanság kerül. Az eddigi szerzők, valamint saját tapasztalataim alapján a direkt mérések felső határa a 10^{-3} Amp/cm² nagyságrendnél van. Régebbi szerzők ennél jóval nagyobb áramsűrűséggel is végeztek kísérleteket, eredményeik azonban csak közelítő értékeknek tekinthetők.

Indirekt vagy kommutátoros módszernél az áramsűrűséget közvetlenül az áram megszakítása után mérjük. Kiderült azonban, főleg KNOBEL (3) kutatásai alapján, hogy a túlfeszültség az áram megszakításának pillanatában rohamosan esik és így a mérések nem adnak használható eredményeket. Ennek oka főleg az, hogy a katódnak mint hidrogénelektroádnak, igen csekély elektrokémiai kapacitása van.*

Már LEBLANC (4) vizsgálataiból kitűnt, hogy az elektródpotenciál elektrolízisnél erősen függ az áramsűrűségtől. Teljesen általános az a jelenség, hogy nagyobb áramsűrűség alkalmazása esetén a katódpotenciál negatívabbá, az anódpotenciál pedig pozitívabbá lesz.

A hidrogén túlfeszültségét szabatosabb vizsgálat tárgyává először TAFEL (5) tette (1905). Megállapította azt a ma is érvényes összefüggést, hogy a túlfeszültség (η) az áramsűrűség logaritmusával egyenes arányban változik

$$\eta = a + b \log I/q, \quad (2)$$

ahol I az intenzitás, q a katódfelület (tehát I/q az áramsűrűség), a és b állandók. Az a állandó értéke minden fémnél más és más; ez felelne meg többé-kevésbé a minimális túlfeszültségnek, bár a képlet természetesen nem érvényes igen kis áramsűrűségeknél

* Nagy elektrokémiai kapacitás esetén, pl. amalgámoknál, a kommutátoros mérés helyes eredményt ad. Egyes szerzők még TAFEL után is ragaszkodnak a minimális túlfeszültség fogalmához, pl. THIEL és HAMMERSCHMIDT (6) (1923).

(ha $\eta < 0.030$ volt), ahol a logaritmus igen nagy negatív értékeket vesz fel.

Ha összehasonlítjuk az irodalmi adatokat, igen sokszor egymással ellentmondó állításokat találunk. Egészen eltekintve a minimális túlfeszültség látszólagos értékeitől, az áramsűrűség-túlfeszültség görbék sem egyeznek eléggé az egyes kutatóknál. Ez annak tulajdonítható, hogy kevésbé ismert körülmények rendkívül nagy mértékben befolyásolják a túlfeszültség értékét, amiáltal a reprodukálhatóság igen romlik. Egyensúlyi elektródpotenciálok a megfelelő körülmények gondos betartásával század, sőt néhány ezred millivolt pontossággal mérhetők; a túlfeszültség reprodukálhatósága azonban a legkedvezőbb esetben sem haladja túl az egy millivoltot, legtöbbször azonban ez sem érhető el.

Bár a kísérleti adatok nem voltak eléggé megbízhatóak és egyértelműek, számos «fizikai» és «kémiai» elméletet alkottak a túlfeszültség jelenségeinek megmagyarázására, melyek mind abból a közös alapgondolatból indulnak ki, hogy a túlfeszültség oka a hidrogénleválás folyamatának, illetve valamely részfolyamatnak véges sebessége. TAFEL (5) volt az első, aki meg tudta magyarázni a túlfeszültség-áramsűrűség görbe logaritmikus lefolyását, sőt a 2) egyenletben fellépő b állandó értékét is kiszámította, mely szerint 25° -on 0.029 volt.

A kísérletek azonban a legtöbb esetben ennél nagyobb b -értékeket mutattak, leginkább 0.100 — 0.140 közt. Kétségtelen, hogy az újabb és gondosabb mérések eredményei közt kevesebb az eltérés, de korántsem mondható, hogy a b független az elektród anyagából, már pedig ez TAFEL egyenletében nem szerepel.

Ilyen körülmények közt kíváncsúnak látszott megbízható kísérleti anyagot szerezni annak az eldöntéséhez, hogy a lehető legnagyobb tisztaság mellett hogyan alakul a túlfeszültség értéke. Ebből a célból higanyt választottam katódnak, mert ez a fém aránylag könnyen állítható elő igen tiszta állapotban anódikus kezelés útján.* Ezenkívül felülete folyékony állapotban ideálisan síma és az elektrolízis folyamán sem változik, ami igen nagy előny más fémekkel szemben. Ugyancsak nagy gondot fordítottam az elektrolit

* BRUMMER u. NÁRAY-SZABÓ: Z. f. Elektrochem. 31, 95 (1924).

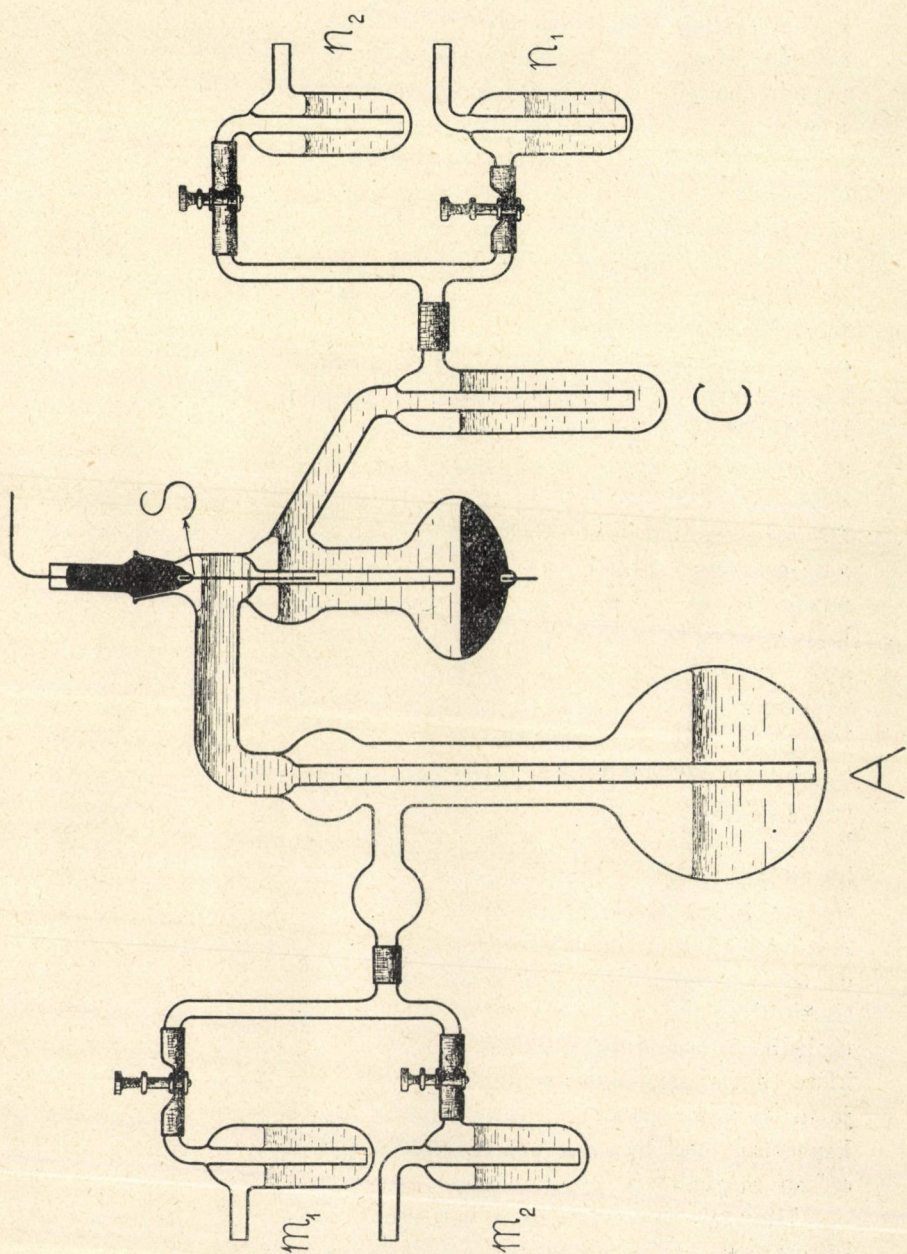
tisztaságára. Többször desztillált «vezetőképesség-víz» készítettem oldataimat MÉRCK pro analysi kénsav, illetve sósavból. Maga az elektrolizáló készülék pedig jénai üvegből készült és olyan berendezésű volt, hogy az elektrolit kizárólag csak üveggel érintkezhetett. Csapokat mellőztem, hogy a zsír nyomait is kizárjam. Az elektrolit oxigénmentesítése, ami nagyon lényeges, magában a készülékben történt. Hosszabb használat után feltehető volt, hogy az edény üvegfalából már nem oldódnak ki olyan szennyezések, amelyek a katódon leválva a túlfeszültséget befolyásolhatták volna. Ezek az óvatossági rendszabályok igen fontosak, tekintettel arra, hogy pl. alkálifém nyomait tartalmazó oldatból elektrolízisnél amalgám keletkezhetnék a katódon, amiáltal a túlfeszültség is megváltoznék.

Igen nagy gondot kell fordítani arra is, hogy az anódtérből ne juthassanak depolarizáló anyagok (Cl , O_2 , $HgCl$ stb.) a katódterbe. Ezeknek «depressziót» előidéző, vagyis a túlfeszültséget csökkentő hatását már TAEFEL (5) is észrevette, de nem gondoskodott a kiküszöböléséről. Megjegyzendő, hogy TAEFEL nagy áramsűrűségekkel dolgozott (egészen 200 mA/cm^2 -ig), amikor ez a hatás kevésbé lényeges, mint kis áramsűrűségeknel. Újabb szerzők rámutattak az elektrolit oxigénmentesítésének fontosságára is. Érthető, hogy nagy áramsűrűségnél az elnyelt oxigén hatása is csekélyebb, mert a katódon fejlődő nagymennyiségű hidrogént nem tudja érezhető módon csökkenteni; igen kis áramsűrűségeknel azonban teljesen meghamisíthatja az eredményt. Teljesen azonos hatású a klór is; higannyal végzett kísérleteknél pedig rendkívül fontos a higanyoxid és a merkuroklorid távoltartása.

TAEFEL, továbbá BOWDEN (7) és más szerzők kétségtelenül megállapították, hogy a túlfeszültség savas oldatokban független a hidrogénionaktivitástól, ha csak nem túlságosan híg (0.01 n), vagy túlságosan tömény oldatokkal dolgozunk. Az elektrolit befolyásának ellenőrzésére kénsavas oldatok mellett sósavval is dolgoztam.

Kísérleti rész.

Több előzetes kísérlet után az 1. rajzon látható készüléket konstruáltam, amely teljesen jénai üvegből készült. Ez a készülék



három részből áll: *A* az elektrolit előzetes oxigénmentesítésére szolgáló üveggömb, *B* a katódtér, mely az *S* segédelektrodot is magában foglalja, *C* egy mosó, mely anódtérül szolgál. Segédelektrod a sósavas kísérleteknél ezüstkloriddal bevont ezüstdrót, a kén-savas kísérleteknél platinázott platinadrót volt; utóbbi a készülék elrendezése folytán tiszta hidrogénnal érintkezett, tehát mint normál hidrogénelektrod szerepelt. Az $Ag/AgCl$ elektrod potenciálját $2\ n$ sósavban $E_H = +0.188$ Voltnak vettem.

Kísérlet előtt a készüléket jól kimosva tökéletesen kiszáritottam. Ezután a MERCK pro analysi savakból többször desztillált «vezetőképeség-víz» készült kétszer normál sósavat, illetve kén-savat a 300 cm^3 térfogatú *A* lombik baloldali csövén át öntöttem be. Majd a becsiszolt segédelektrodot kiemelve beöntöttem az erélyes anódikus tisztítással és kétszeri, vákuumban való desztillálással megtisztított higanyt, melynek felszíne mindig 20 cm^2 volt. Most a segédelektrodot visszatéve, az *A* lombik bevezető csövéhez, valamint a *C* anódtér kivezető csövéhez két-két kis mosót (m_1 és m_2 , n_1 és n_2) kapcsoltam ellentétes irányban, úgy-hogy egyikén bevezetni, a másikon kivezetni lehetett a gázt. Ekkor a *C* anódtérhez kapcsolt n_1 mosón át izzó rézkályhán, kén-savon és nátronlúgon való átáramoltatással tisztított hidrogént vezettem be egy-két óráig, mely az elektroliten átbuborékolva a benne oldott oxigént tökéletesen kiűzte, és m_1 mosón át távozott (e közben n_2 és m_2 szorítócsapjai zárva voltak). Ezután m_1 és n_1 szorítócsapjait lezárva, m_2 -be vezettem hidrogént és egyszersmind n_2 csapját is kinyitottam, mire a hidrogén az oxigénmentes elektrolitot átszorította a *B* katódtérbe, majd innen a *C* anódtérbe (l. az 1. rajzot). A folyadék legnagyobb részét átáramoltattam a katódtéren, azután az n_1 és n_2 mosókat eltávolítva a *C* anódtér oldalcsövén egy frissen tisztított ezüstdrótot vezettem be, amely az elektrolizisnél anódul szolgált és az áram áthaladásánál fejlődő csekély mennyiségű klórt tökéletesen lekötötte, miáltal a depolarizáció lehetősége teljesen ki volt zárva. A higanyfelületet már előre katódnak kell kapcsolni, mert ha csak pillanatig polarizálódik anódikusan, már erősen megváltozik a túlfeszültség.

Hidrogén helyett néha a leírt módon tisztított nitrogént is használtam; ez az eredményt egyáltalában nem befolyásolta.

A kénsavas kísérleteknél anódul platinázott platinadrót szolgáltat. Így természetesen fejlődik az anódtérben oxigén, de az elrendezés olyan, hogy a kísérlet ideje alatt nem juthatott be a katódtérbe.

A tulajdonképpeni kísérlet megkezdése előtt legalább 15 perccel igen kis áramsűrűséggel (0.0005 mA/cm^2) katódosan polarizáltam a higanyt, ezután DIESELHORST-féle kompenzátorral mértem a potenciálkülönbséget a segédelektród és a higany közt, majd nagyobb áramsűrűséget beállítva ismételtam a mérést. A legnagyobb áramsűrűséghez tartozó túlfeszültség lemerése után csökkentettem az áramsűrűséget és ugyanazon áramsűrűségekre lefelé haladva is megmértem a túlfeszültségeket. Árammérésre egy sorbakapcsolt HARTMANN & BRAUN-féle Multavi-műszer és egy M. KOHL-gyártmányú mutatós Deprez-műszer szolgáltak, utóbbinak egy osztályrésze 0.01 mA -nek felelt meg (nagyobb áramerősségeknél ezt a műszert rövidre zártam).

Kísérleteimből kiderült, hogy a túlfeszültség a különböző kísérleti körülményektől igen nagy mértékben függ. Nemcsak a túlfeszültség abszolút értéke, hanem az áramsűrűséggel való változása is rendkívül érzékenyen reagál minden legkisebb szennyezésre. Ennek következtében ugyanazon kísérlet közvetlen megismétléssel is csak akkor reprodukálható, ha igen gondosan ügyelünk arra, hogy közben minden körülmény változatlanul maradjon. Az analitikailag semmiképpen ki nem mutatható szennyezések kiküszöbölésére igen hatásosnak bizonyult a gyenge árammal (0.01 mA) való hosszabb elektrolízis. E nélkül a kapott görbe nem felelt meg a TAFEL-egyenletnek, viszont huzamosabb elektrolízis folytán mindig jobban közeledett hozzá.

Kísérleteim eredményét az I. Táblázatban foglaltam össze. Ebből mindenekelőtt azt láthatjuk, hogy a TAFEL által megadott logaritmikus összefüggés igen jól teljesül. Az egyenestől való eltérések csekélyek és rendszertelenek, amint ezt $\eta_{\text{mért}}$ és $\eta_{\text{számít.}}$ különbségeiből látjuk; ezek a kis eltérések csak a kísérleti hibáknak tulajdoníthatók. Megjegyzendő, hogy egyenes diagrammokat csak olyan kísérleteknél kapunk, amelyeknél előzetesen hosszabb elektrolízist végeztünk árammal; egyébként a logaritmikus görbék hajlást mutatnak.

I. Táb-
Mért és számított túlfeszültségek (η) higany-

I/q 10 ⁻⁶ Amp/cm ²	1. kísérlet		2. kísérlet		3. kísérlet		4. kísérlet		5. kísérlet	
	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
	mV									
0.5	447	449	454	460	489	515	—	—	523	534
2.5	534	530	540	546	589	593	610	615	582	575
5	570	565	590	584	618	615	643	640	608	596
10	605	600	625	621	646	642	668	665	625	618
25	644	646	674	670	678	681	699	698	645	647
50	675	681	705	707	706	710	721	721	665	668
100	712	715	739	745	734	739	743	746	685	690
250	763	762	—	—	775	778	772	779	714	719
500	—	—	—	—	—	—	797	804	738	741
250	763	762	—	—	775	778	—	—	712	716
100	710	712	739	745	736	744	—	—	682	683
50	674	674	704	707	706	708	—	—	661	659
25	637	636	669	670	672	672	—	—	632	634
10	584	586	625	621	623	622	—	—	594	601
5	547	548	589	584	585	588	—	—	579	576
2.5	509	510	546	546	552	552	—	—	544	552
0.5	—	—	452	460	462	468	—	—	482	494
Elektrolit :	2nHCl		2nHCl		2nHCl		2nHCl		2nHCl	
Előzetes elektrolízis tartama óra :	24 óra		29 óra		53 óra		2 óra		6 óra	
TAFEL-egyenlet együtthatói :										
a	—0.484V		—0.497		—0.544 (fel), —508 (le)		—0.582		—0.546	
b (fel)	—0.116		—0.124		—0.097		—0.083		—0.072	
b (le)	—0.126		—0.124		—0.120		—		—0.082	

lázat.

katódon, mV-okban (az előjel mindig negativ).

6. kísérlet		7. kísérlet		8. kísérlet		9. kísérlet		10. kísérlet	
η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	b m.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
mV									
1003	1017	1106	1127	—	—	482	490	496	494
1072	1071	1166	1166	1860	332	532	536	550	555
1094	1091	1183	1179	1980	312	556	556	576	581
1114	1111	1198	1195	2074	397	576	576	602	607
1137	1138	1218	1217	2232	528	597	602	637	642
1154	1158	1235	1234	2406	850	622	622	670	668
1175	1178	1255	1250	2662		642	642	707	694
1207	1205	1289	1272	—		—	—	—	—
—	—	—	—	—		—	—	—	—
1207	1205	1289	1272	—		—	—	—	—
1172	1178	1254	1247	2662	864	642	642	707	694
1152	1156	1232	1228	2402	578	612	617	668	661
1136	1133	1212	1208	2228	397	587	592	634	628
1107	1103	1188	1183	2070	279	557	559	584	584
1187	1081	1170	1164	1976	325	532	534	550	551
1062	1058	1146	1144	1878		502	509	517	518
991	1006	1072	1099	—		462	451	449	440
$2nH_2SO_4$		$2nH_2SO_4$		$2nH_2SO_4 +$ $+0.4 \text{ mg } As_2O_3$		$2nHCl +$ $+0.035 \text{ mg } PtCl_4$ ($5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$)		$2nHCl +$ $0.014 \text{ mg } PtCl_4$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$) kevés oxigént is tartalmaz	
8 óra		6 óra		24 óra		4 óra		4 óra	
—1.044		—1.044		—		—0.510		—0.520	
—0.067		—0.055		—		—0.066		—0.087	
—0.075		—0.064		—		—0.083		—0.110	

TAFEL egyenletében két állandó szerepel: a és b . Ezek közül a b értéke, mint azt már többen megállapították, független a hidrogénionaktivitástól ($p_H = 0.9—6.6$ közt). Az irodalomban alig foglalkoznak az a értékével, mert ennek reprodukálhatósága nem a legjobb és eddig még ismeretlen módon függ számos mellékkörülménytől. Ebben a tekintetben kísérleteim érdekes eredményre vezettek: $2n$ sósavban az a értéke lényegesen kisebb, és pedig $0.484—0.582$ Volt közt változott, míg $2n$ kénsavban értéke 1.044 Volt (az áramsűrűséget 10^{-6} Amp/cm² egységben mérve). A kénsavra vonatkozó adat jó egyezésben van BOWDEN és RIDEAL (8) munkájával, akik a értékét $2n$ kénsavban 1.040 Voltnak találták (ez az érték sajnos nincs táblázatban megadva, csak a közölt grafikonból olvasható le). BOWDEN (7) 1.00 Voltot talált, ugyancsak grafikonból véve. TAEFFEL (5) és GLASSTONE (9) adatai nehezen hasonlíthatók össze, mert ezek a kutatók sokkal nagyobb áramsűrűségekkel dolgoztak.

Az irodalomban inkább a b meghatározására vetnek nagyobb súlyt, kísérleti és elméleti szempontból egyaránt. Az eredmények itt meglehetősen különbözők. TAFEL higanyon 0.111 -et mért, BOWDEN 0.105 körül, BAARS (10) 0.147 -et. Ezeket az eltéréseket részben megmagyarázza az a tény, hogy a túlfeszültség függ a katód görbületétől is — bizonyára az áramsűrűség asszimmetrikus megoszlása következtében. Ennekfolytán csak olyan értékek hasonlíthatók össze, melyeket síkfelületű katódon mérünk (eltekintve a széleken elkerülhetetlen meniszkusztól, melynek befolyása azonban nagyobb felületű katód esetén elhanyagolható). BAARS mérései jól mutatják, hogy mennyire függ a és b értéke a higanykatód görbületétől; pl. 9.08 cm² felületű Hg katódon $100 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² áramsűrűségnél 0.930 Volt, ugyanazon áramsűrűségnél, de 0.09 cm² felületű Hg katódon $—0.680$ Volt. A b értéke 9.08 cm² felületnél 0.147 , viszont 0.09 cm² felület esetén 0.210 . Az általam használt 20 cm² felület esetében a szélek görbületének befolyása már nem jön számításba, egyébként pedig a felület mindig ugyanakkora volt.

A túlfeszültség-áramsűrűség-görbe lefolyására különböző, látszólag csekély körülményeknek nagy hatása van. Oxigén vagy klór nyomainak jelenlétében a logaritmikusan ábrázolt függvény-görbületet mutat (másszóval b értéke változó). Nagyon érdekes

az a megfigyelés, hogy ha a higanyfelület csak egy pillanatra is anódnak volt kapcsolva, b értéke erősen növekedett. Ennek magyarázatára feltehető, hogy az anódikus polarizáció következtében a higanyfelületen igen vékony kalomelréteg képződött. Ez a réteg depolarizátorként működik, de csekélysége folytán csak igen kis áramsűrűségeknél fejt ki számbavehető hatást, mely annál nagyobb, minél kisebb az áramsűrűség. Így tehát érthető, hogy ez a réteg a túlfeszültség görbáját meredekebbé teszi. Tudvalevő, hogy a legtisztább higany felületén is lehet láthatatlan, vékony oxidréteg; észrevehető ez arról, hogy a higany néha kissé tapad a száraz üveghez. Az ilyen oxidréteg teljesen hasonló szerepet játszhat, mint a kalomel.

Mindkét esetben feltehetjük, hogy kis áramsűrűséggel való hosszabb elektrolízis a depolarizáló réteget többé-kevésbé redukálja, tehát hatását csökkenti. Az elektrolitban esetleg jelenlevő csekély mennyiségű depolarizáló anyagok ugyancsak redukálódhatnak az elektrolízis folyamán. Így tehát érthető, hogy hosszás elektrolízis által a higanyfelület tisztul és b értéke mindinkább csökken.

ERDEY-GRUZ és VOLMER (11) eredeti elmélete szerint a b állandó értékének $2RT/F$ -nek kellene lenni, vagyis 25° -on 0.118 -nak, függetlenül a katód anyagától. Valóban elég sok esetben találtak ezzel jól egyező értékeket, így BAARS aranyon 0.123 , ezüstön 0.120 , rézen 0.105 , BOWDEN és RIDEAL higanyon 0.120 , GLASSTONE higanyon 0.130 — 0.140 stb. Vannak azonban olyan mérések is, mégpedig elég nagy számban, amelyek ettől erősen eltérő értékeket adtak. Így platinán BAARS $b = 0.085$ -öt mért. Viszont GLASSTONE (13) ólmon ($n NaOH$ -ban) 0.180 -at, ERDEY-GRUZ és WICK (12) ólmon $b = 0.198$ -at, tantálon pedig $b = 0.210$ -et mértek. Szélen BOWDEN és RIDEAL $b = 0.850$ -et találtak, ezt az értéket később ERDEY-GRUZ és WICK 0.115 -re helyesbítették. Mindezekből látszik, hogy a b értéke nem független a katód anyagától, amit ERDEY-GRUZ és VOLMER eredetileg feltételeztek. Igen tanulságosan mutatja ezt az ötvözetek esete. Már TAFEL rámutatott arra, hogy az ötvözeteken (amalgámokon) mutatkozó túlfeszültség eltér a komponenseken észlelhetőtől. Frappánsan igazolja ezt RAEDER és BRUN (14) vizsgálata, akik az ezüst-antimonötvözeteken mutat-

kozó túlfeszültséget vizsgálták. Az összetétel függvényeként felrajzolt túlfeszültség két erős változást mutatott olyan helyeken, ahol még nem ismertek megfelelő metallográfiai fázisokat. Ebből következtetve a szerzők rámutattak arra, hogy ezeken a helyeken új metallográfiai vegyületeknek kell jelen lenniök. WESTGREN, HÄGG és ERIKSSON (15) csakugyan meg is találták ezeket a fázisokat.

Mint hogy az ionok leválásával összefüggő túlfeszültség *par excellence* felületi jelenség, érthető, hogy a felület állapota nagymértékben befolyásolja. MARIE és LEJEUNE (16) kimutatták, hogy kolloidok általában növelik a túlfeszültséget. Tekintettel arra, hogy a kolloidoknak is elektromos töltése van, érthető, ha egyes negatív töltésű részecskék a katódra kerülnek és annak felületét közelebb még nem ismert módon megváltoztatva, a túlfeszültségre is hatással vannak. GLASSTONE (17) egyébiránt kimutatta, hogy különböző alkoholok kis mennyisége is hasonló hatást gyakorol.

Lényegesen nagyobb hatása van azonban bizonyos specifikus anyagoknak, amelyeket röviden mérgeknek nevezhetünk, mert biológiai értelemben is mérgesek. VOLMER és WICK (18) végeztek ilyen kísérleteket, de előttük már ATEN, BRUIN és De LANGE (19) is rámutattak az arzéntrioxid, szublimát stb. (továbbá oxigén) nagy hatására. VOLMER és WICK kimutatták, hogy már igen kismennyiségű (10^{-4} mg nagyságrendű) As_2O_3 hozzáadása lényegesen módosítja a nyugalmi potenciál értékét, de még inkább a túlfeszültséget. Ezek a kísérletek nem alkalmasak határozott kvantitatív összefüggések megállapítására, már csak azért sem, mert a b értékei felfelé és lefelé való mérésnél igen erősen eltérnek egymástól. A szerzők úgy értelmezik eredményeiket, hogy az elektród felületén arzén válik ki és ezen az aktiválási energia eltér a tiszta elektródon észlelhetőtől. A b értékek több esetben 0.077—0.087 közt változtak, egy esetben pedig 0.058-at is találtak (mindvégig platina-elektrodon). Kétségtelen, hogy ezek az értékek már nem egyeztetethetők össze ERDEY-GRUZ és VOLMER eredeti elméletével. VOLMER és WICK szerint a mérgező anyagok annyira késleltetik a hidrogénatomok rekombinációját, hogy ez a folyamat is befolyásolhatja a túlfeszültséget; ily módon TAFEL elméletéhez közelednek. Saját kísérleteim (1. táblázat, 8. kísérlet) szintén azt mutatják, hogy

néhány tized mg As_2O_3 hozzáadására a túlfeszültség rendkívül erősen emelkedik és nem felel meg többé a TAFEL-egyenletnek ($b = 0.279 - 0.864$).

ŠLENDYK és HERASYMENKO (20) az ú. n. polarográffal vizsgálatot csöpögő Hg-elektrodon fejlődő hidrogén túlfeszültségét. Eredményeik nem hasonlíthatók össze a jelen dolgozatban közöltekkel, mert a változó felületű és erősen (de különbözőképpen) görbült növekedő, majd leszakadó higanycseppen a túlfeszültség nem lehet állandó. A szerzők azonban egy igen nagyjelentőségű megállapításra jutnak, mely az összes eddigi eredményeket kétségbe vonja. Szerintük ugyanis az elektrolitban már 10^{-7} *n* $PtCl_4$ jelenléte erősen befolyásolja a túlfeszültséget (az elektrolit $n/20$, illetve $n/2$ HCl volt). Rhodium hatása hasonló a platináéhoz, viszont feltűnő, hogy palládiumnak nincs ilyen hatása, ugyancsak hatástalanok *Au*, *Ag*, *Cu*, *Ni*, *Fe* és *Co*. Ez az eredmény azt jelentené, hogy a túlfeszültség összes addigi mérései hamisak, mert egy ezredmilligramm platina literenként minden vegyszerben lehet jelen, a nélkül, hogy a szokásos módszerekkel észrevehető volna. Ezért fontosnak láttam ezt a tényt is megvizsgálni oly módon, hogy egy kísérletet teljesen azonos körülmények közt megismételtem, de 200 cm^3 elektrolithoz 0.035 mg platinakloridot adtam (ismert mennyiségű *Pt* feloldása és megfelelő koncentrációjú HCl -ban való hígítása útján); ezután éppúgy végeztem a leírt műveleteket, mint a többi kísérleteknél. Mint a táblázatban közölt 9. kísérlet adatai mutatják, az eredmény negatív volt, bár a platina koncentrációját jóval nagyobbra ($5 \cdot 10^{-7}$ *mol*) állítottam be, mint az említett szerzők. Viszont a 10. kísérlet, amelyet oly módon végeztem, hogy néhány cm^3 , összesen 0.014 mg *Pt*-t tartalmazó sósavas oldatot előzetes oxigénmentesítés nélkül szívattam be óvatosan a katódtérbe, erős túlfeszültség-emelkedést mutatott. Feltehető ennél fogva, hogy ŠLENDYK és HERASYMENKO kísérleteiben az elégtelen oxigénmentesítés okozhatta az általuk felfedezni vélt és a platinának tulajdonított hatást.

Elméleti következtetések.

Jelenleg két felfogás áll előtérben a túlfeszültség magyarázatára. Egyik a régi TAFEL-féle felfogás, amely szerint a hidrogén

leválásánál az atomoknak molekulákká való egyesülése a késleltetett folyamat; tekintettel arra, hogy ezt különböző fémek különbözőkép katalizálhatják, mód nyílik, legalább is elvileg, a katód fém befolyásának értelmezésére is. Az újabb, termodinamikai alapon SMITS, (21) ERDEY-GRUZ és VOLMER, hullámmechanikai alapon GURNEY (22), továbbá FOWLER (23) által képviselt felfogás szerint nem az atomok egyesülése, hanem a hidrogénion kisülése (vagy, ami jelenleg még meg nem különböztethető, a dehidratációja) késleltetett bizonyos aktiválási energia szüksége folytán. Mindkét felfogás alapján levezethető TAFEL empirikus egyenlete, vagyis a túlfeszültségnek az áramsűrűség logaritmusától való lineáris függése; a b értékére TAFEL 25° -on 0.029-et kap, ERDEY-GRUZ és VOLMER ellenben 0.116-ot. A sok esetben észlelt, 0.100—0.120 körüli értékeken kívül azonban kétségtelenül fellépnek lényegesen kisebb értékek is, mint pl. VOLMER és WICK-nél Pt -n 0.058, saját kísérleteimnél Hg -on 0.054 stb. Ezek még összehangba volnának hozhatók az ERDEY-GRUZ-VOLMER elmélettel, mert a 0.116 érték úgy adódik, ha feltesszük, hogy a hidrogén leválásának és feloldásának aktiválási energiái egyenlő módon befolyásolódnak a katódikus kettősréteg potenciálja által.

Ha viszont ezt a feltevést elejtjük, akkor csak az állapítható meg, hogy a két aktiválási koeficiens összege $\alpha + \beta = 1$. Tehát

α felső határa 1, amiből $b = \frac{RT}{\alpha F}$ alsó határa 0.058, felső határa

ellenben nincs. Így tehát a 0.116-nál nagyobb értékek megmagyarázhatók. Platinán és palládiumon azonban újabban ennél is lényegesen kisebb b -értékeket mértek, így KNORR és SCHWARTZ (24) palládiumon 0.027—0.047 közt; RADER és NILSEN (25) platinán 0.025—0.026-ot. KNORR és SCHWARTZ megállapítása szerint, ellentétben VOLMER és WICK-kel, épp a legtisztább fémfelületeken a legkisebb a túlfeszültség abszolút értéke és a b maga; a felület fokozódó «megmérgezésével» azután a b és a túlfeszültség erősen nőnek. Ez a megállapítás saját kísérleteimmel is teljesen egyezik, l. a 8. kísérletet.

Mindezeket összevetve megállapíthatjuk, hogy mai ismereteink alapján nem adható meg egy olyan univerzális b állandó, amely bárminő katódra érvényes volna. A felületnek legminimálisabb, semmi egyéb módon ki nem mutatható szennyezései már nagy-

mértékben befolyásolhatják a túlfeszültséget. Ilyenkor esetleg már a TAFEL-féle egyenlet sem érvényes.

Még kevésbé lehet a kvantitativé nagyobb szerepet játszó α állandó értékéről biztosat mondani. Igen valószínűnek látszik az a felfogás, hogy ez a konstans szorosan összefügg a katódfelületnek a $H + H \rightleftharpoons H_2$ reakciót katalizáló képességével. BONHOEFFER (26) kimutatta, hogy a különböző fémek a következő sorrendben katalizálják a hidrogénatomok rekombinációját (balról jobbra menve csökkenő hatás)

Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb.

Ugyanebben a sorrendben viszont növekvő túlfeszültséget észlelünk a felsorolt fémeken.

BUTLER (27) legújabban hullámmechanikai számítások alapján kimutatta, hogy adszorbeált hidrogén jelentékenyen kevésbé negatív katódpotenciál mellett is keletkezhet, mint aminő GURNEY számítása szerint a szabad hidrogén képződéséhez szükséges. Ebből az következik, hogy a katódfém adszorbeálóképessége nagy szerepet játszik, egyszersmind tehát hidrogénnel való telítettségének foka is. Így megérthető, hogy az elektrolízis kezdetén, amikor a katódfelület még távol áll a telítettségtől, miért kisebb a túlfeszültség és miért kell hosszabb ideig folytatni az elektrolízist, hogy stationer helyzet álljon be és reprodukálható értékeket kapjunk.

Az elmondottak alapján meg kell állapítani, hogy a túlfeszültség kisülési elméletével szemben több tény az eredeti TAFEL-féle felfogást vagy BUTLER felfogását teszi valószínűbbé. Viszont azonban a végzett sok kísérlet ellenére még távolról sincs elegendő, igazán megbízható anyagunk ahhoz, hogy a túlfeszültség végleges elméletét meg lehessen alkotni. Ehhez még különböző, igen tiszta fémeken és minden szennyeződést kizáró körülmények közt végzett mérésre van szükségünk.

Hálás köszönetemet fejezem ki a Rockefeller-Alapnak, a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottságnak és a Széchenyi Tudományos Társaságnak kutatásaim támogatásáért. A kísérletek végzésében nagy segítségemre volt dr. SZABÓ ZOLTÁN úr, kinek e helyen is őszinte köszönetet mondok.

Összefoglalás.

1. Teljesen jénai üvegből készült berendezéssel mértem a hidrogén túlfeszültségét igen tiszta, 20 cm³ felületű higanykatódon, oxigénmentes tiszta sósav- és kénsavoldatokban.

2. A túlfeszültség menete tiszta higanykatódon hosszabb kezdeti elektrolízis után megfelel TAFEL egyenletének. A b állandó értékei a higanyfelület állapotától függnnek; a talált értékek 0.054 és 0.126 közt mozogtak, ugyanazon kísérletnél azonban nem változnak.

3. Az a állandó értéke a sósavas kísérleteknél 0.484—0.582 Volt közt mozgott, a kénsavas kísérleteknél pedig 1.044 Voltot tett ki.

4. Csekélymennyiségű As_2O_3 hozzáadására (0.3—0.4 mg) a túlfeszültség abszolút értéke és hajlása emelkedik. Ebből az tűnik ki, hogy a túlfeszültség a tiszta felületű katódon a legkisebb; szennyezés, illetve mérgezés hatására növekszik.

5. Kismennyiségű platina ($2-5 \cdot 10^{-7}$ mol) sósavas oldatokban nem befolyásolja a túlfeszültséget; ŠLENDYK és HERASYMENKO polarográfus mérései állandó felületű higanykatódon nem igazolhatók.

Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

Irodalom.

1. PIRANI: Ann. d. Phys. 3, 21, 68 (1884).
2. CASPARI: Z. phys. Chem. 30, 89 (1899).
3. KNOBEL: J. Am. Chem. Soc. 46, 2613 (1924).
4. LEBLANC: Z. phys. Chem. 8, 299 (1891), 12, 382 (1893).
5. TAFEL: Z. phys. Chem. 50, 641 (1905).
6. THIEL u. HAMMERSCHMIDT: Z. anorg. Chem. 132, 15 (1923).
7. BOWDEN: Trans. Faraday Soc. 24, 473 (1928). Proc. Roy. Soc. A 126, 107 (1930).
8. BOWDEN and RIDEAL: Proc. Roy. Soc. A 120, 80 (1928).
9. GLASSTONE: J. chem. Soc. 125, 2414 (1924).
10. BAARS: Ber. Marburg. Akad. 63, 213 (1928).
11. ERDEY-GRUZ u. VOLMER: Z. phys. Chem. A 150, 203 (1930).
12. ERDEY-GRUZ u. WICK: Z. phys. Chem. A 162, 53 (1932).
13. GLASSTONE: J. Chem. Soc. 125, 250 (1924).

14. RAEDER u. BRUN: Z. phys. Chem. **133**, 15 (1928).
 15. WESTGREN, ERIKSSON u. HÄGG: Z. phys. Chem. *B* **4**, 453 (1929).
 16. MARIE et LEJEUNE: C. r. **179**, 1400 (1924).
 17. GLASSTONE: Trans. Faraday Soc. **21**, 36 (1925).
 18. VOLMER u. WICK: Z. phys. Chem. *A* **172**, 429 (1935).
 19. ATEN, BRUIN et De LANGE: Rec. trav. chim. **46**, 417 (1927).
 20. ŠLENDYK u. HERASYMENKO: Z. phys. Chem. *A* **162**, 223 (1932).
 21. SMITS: Z. f. Elektrochem. **30**, 214 (1924).
 22. GURNEY: Proc. Roy. Soc. *A* **134**, 137 (1931).
 23. GURNEY, FOWLER: Proc. Roy. Soc. *A* **136**, 378 és 391 (1932).
 24. KNORR u. SCHWARTZ: Z. phys. Chem. *A* **176** (1936).
 25. RAEDER u. NILSEN: Norges Teknisk Høiskole Avhandlinger til 25 års Jubileet, 235 (1935), idézve KNORR és SCHWARTZ után.
 26. BONHOEFFER: Z. phys. Chem. **113**, 199 (1924).
 27. BUTLER: Proc. Roy. Soc. *A* **157**, 423 (1936).
-

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1936. nov. 23-án tartott üléséből.)

DIE ÜBERSPANNUNG DES WASSERSTOFFES AN QUECKSILBER.

Von St. v. NÁRAY-SZABÓ.

Die Wasserstoffüberspannung wurde an sehr reinen Quecksilberkathoden in einer Apparatur aus Jenaer Geräteglas unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff gemessen. Es wurden 2 *n* Salzsäure und 2 *n* Schwefelsäure benutzt, beide analysenrein und in mehrfach destilliertem Leitfähigkeitswasser gelöst. Alle Verunreinigungen waren ferngehalten.

Der Gang der Überspannung η entspricht an reinen Quecksilberoberflächen der TAFEL'schen Gleichung $\eta = a + b \log I/q$. Die Werte von *a* und *b* wurden bestimmt (s. Tabelle); *a* beträgt in 2 *n* Salzsäure —0.484 bis —0.582 Volt, in 2 *n* Schwefelsäure —1.044 Volt. Die Neigung der Geraden *b*, wechselte in Salzsäure zwischen 0.072 und 0.126, in Schwefelsäure zwischen 0.055 und 0.075 (wenn I/q in 10^{-6} Amp/cm² angegeben wird).

Einige Zehntel mg Arsentríoxýd verursachten sehr starke Steigerung der Überspannung und die steile Kurve bleibt nicht mehr gerade. Schon sehr geringe Spuren von Giftstoffen, bzw. Verunreinigungen erhöhen die Überspannung, welche an den reinsten Kathoden am geringsten ist.

Spuren von Platin ($2-5 \cdot 10^{-7}$ mol) haben dagegen gar keinen Einfluss auf die Überspannung; die polarographischen Messungen von ŠLENDYK und HERASYMENKO konnten an konstanten und grossen Quecksilberoberflächen nicht bestätigt werden.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 23. November 1936.)