

AZ AMMONIUM-AMALGÁM POTENCIÁLJA.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN- és SZLATINAY LÁSZLÓ-tól.

Majdnem minden fém képes arra, hogy higannyal amalgámokat alkosson. A fém egyszerűen oldódhat a higanyban ; gyakran azonban szilárd vegyületek is képződnek. Jól ismertek az alkálifémek amalgámjai; ezek kis koncentrációnál folyékonyak, emelkedő koncentrációnál mind sűrűbbek, majd szilárd halmazállapotba mennek át. Így pl. az 1 %-os nátriumamalgám még nehezen folyós, az 1·25 %-os pépszerű, azon felül szilárd.

Tudvalevő, hogy az alkálifémek vegyületeihez nagyon hasonlóak az ammoniumgyök (NH_4) vegyületei. Meglepő dolog, hogy az ammonium annyira hasonló módon viselkedik az alkálifémekhez, hogy amalgámja is előállítható elektrolitikus úton, amint ezt több mint 100 éve SEEBECK¹ és BERZELIUS² felfedezték. BÖTTGER³ telített NH_4Cl oldatba dobott nátrium- vagy káliumamalgámot, amire NH_4 -amalgám váltott ki, az alkálifém pedig oldatba ment.

Tisztábban állítható elő az NH_4 -amalgám úgy, hogy az NH_4 -sók oldatát higanykatóddal elektrolizáljuk,⁴ ekkor a katódon leváló NH_4 gyökök a higannyal amalgámot alkotnak, amelybe így idegen anyag nem kerül.

Az NH_4 -amalgám szürke színű, lágy, könnyű anyag, mely rohamosan bomlik olymódon, hogy tézstaszerűen felfúvódik, miközben ammónia és hidrogén keletkezik 2:1 térfogatarányban: $2NH_4=2NH_3+H_2$. Ez a gyors bomlás nehezíti meg az NH_4 -amalgám vizsgálatát, melyről egy ideig vita is folyt, hogy valóban amalgámnak tekinthető-e. LE BLANC⁴ ammoniumsók oldatainak bom-

¹ Gehlens Ann. 5, 482.

² Gilberts Ann. 6, 260.

³ Journal f. pr. Chemie 3, 278 (1834).

⁴ Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 299 (1891).

lási feszültségeit tanulmányozta és kimutatta, hogy azok a megfelelő nátrium- és káliumsók oldatainak bomlási feszültségei közé esnek. Kísérleti adatai azonban nem voltak jól reprodukálhatók. COEHN¹ kimutatta, hogy lehűtött NH_4 -amalgám, mely lassabban bomlik, nehézfémek sóinak oldataiból kiválasztja az illető fémeket, így pl. rezet, de azonkívül cinket és kadmiumot is, melyeket hidrogénnel kiválasztani nem lehet. Ezek alapján nem lehet kétség a felől, hogy az NH_4 -amalgám valóban teljesen beilleszthető az alkálifémek amalgámjainak sorába.

Az NH_4 -amalgám azért érdekelt bennünket, mert egészen kivételes eset, hogy két gáz vegyülete egy teljesen fémes természetű gyököt alkosson, amely szabad állapotban higanyban oldva, fizikailag is fémes tulajdonságokat mutat. Összetett gyökök néha előállíthatók szabad állapotban is, ezek alkotóelemeiktől többé-kevésbé különböző jelleműek. Lehetséges, hogy két azonos, egy vegyértékű gyök egyesül, ilyen a cián, $NC-CN$, mely bizonyos mértékig a halogénekhez hasonlít. Újabban szabad vegyértékkel bíró gyököket is előállítottak, mint pl. a metilt, CH_3 . Ez kémiailag nagyon aktív, a fémeket fémmetilek keletkezése közben megtámadja, így tehát maga a CH_3 nem mondható fémes jelleműnek. Vannak olyan ammonium-gyökök is, melyekben egy vagy több hidrogén alkilgyökökkel van helyettesítve; ezekből ugyancsak előállíthatók a megfelelő szubsztituált ammoniumamalgámok,^{2,3} melyek még bomlékonyabbak az NH_4 -amalgámnál. Az NH_4 -hoz hasonló, de még sokkal bomlékonyabb a foszfónium, PH_4 , melynek amalgámját még nem állították elő.

Mindaddig, amíg az amalgám egyfázisu, elektrolites oldódási tenziója a higanyban oldott fém koncentrációjával (helyesebben aktivitásával) emelkedik, feltéve, hogy az oldott fém a higagnál elektrokémiailag negatívabb (kevésbé nemes). Az NH_4 -amalgám képződésének és bomlásának vizsgálatára tehát legalkalmasabbnak látszott elektródpotenciáljának mérése különböző kísérleti körülmények között.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 348 (1900). Berichte **37**, 811 (1904).

² Mc Coy and Moore, J. Am. Chem. Soc. **33**, 273 (1911).

³ Mc Coy and West, J. phys. Chem. **16**, 261 (1912).

Előkísérletek.

Elsősorban mértük az NH_4 -sók higanykatóddal való elektrolízisének a katód potenciálját. A potenciálmérés FEUSSNER-féle kompenzátorral történt, nullműszernek ZEISS-féle Schleifengalvanometert használtunk. Normál kalomel-elektrodot használva, telített KCl -os agar összeköttetéssel mértük az elektromótoros erőt, 2 normál NH_4Cl oldatban elektrolízis alatt és közvetlenül az áram megszakítása után. Kiderült, hogy közönséges hőfokon az eredmények nem voltak jól reprodukálhatók; a megszakítás után a katódpotenciál -1.655 — -1.715 Voltot tett ki. A kísérletet erős lehűtéssel megismételve, -8° -on egészen -1.775 voltig emelkedő értéket kaptunk, annak jeléül, hogy alacsonyabb hőfokon az NH_4 -amalgám bomlása lassúbb és így koncentráltabban állítható elő. A mérések reprodukálhatósága azonban így is kívánni valót hagyott hátra. Ezért kommutátoros módszerhez folyamodtunk. Hangvilla-szagatóval dolgozva, az intenzitást nem tudtuk állandó értéken tartani, ez pedig a méréseket teljesen lehetetlenné tette. Nagyon megfelelőnek bizonyult egy erre a célra készített forgó kommutátor, mely az amalgám-elektrodot az egyik félfordulat alatt az áramforrás negatív sarkával, a másik félfordulat alatt a potenciométer negatív sarkával kötötte össze. Ezt a kommutátort elektromótorral percenként 3000 fordulattal járattuk, tehát felváltva 0.01 mp-ig állt áram alatt az elektród és ugyanannyi ideig árammentes állapotban; a potenciálmérés természetesen mindig árammentesen történt. Ilymódon az eredmények sokkal jobban reprodukálhatók, csak a polarizáló áram erősségével változnak, de sokkal kisebb mértékben. Néhány mérést mutat a következő táblázat, melyből a potenciál bomlás okozta ingadozása is látható a pár percnyi időközben egymásután történt mérésekből.

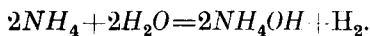
1. tábla.

2 n NH_4Cl oldat. $(NH_4)Hg_x | 2n NH_4Cl | cc KCl | n KCl, Hg_2Cl_2, Hg$ 20° -on.

Polarizáló áram intenzitása mA	Elektrodpotenciál ϵ_h Volt
10	-1.731
	1.741
20	1.761
	1.775
	1.771
Ugyanaz, -9.5° -on	
12	-1.815
15	1.835

a kísérleti mérések mintegy 8—10 mV hibával reprodukálhatók. Mindezek a mérések azonban meggyőztek bennünket arról, hogy ha pontosabban reprodukálható értékeket akarunk kapni, amelyekből esetleg a szabad NH_4 normálpotenciáljára is lehetne határozott következtetéseket vonni, változtatni kell az eljárásan és pedig az NH_4 -amalgám bomlását kell megakadályozni, vagy legalábbis lehetőleg csökkenteni.

Az NH_4 -amalgám bomlása két okból is végbemegy: 1. szétesés folytán, l. fent; 2. vízbontás következtében, mert az NH_4 , mint alkálifém, vízből hidrogént fejleszt és NH_4OH keletkezik:



A szétesés reakciósebessége állandó nyomáson az amalgám NH_4 -koncentrációjától és a hőmérséklettől függ. Ha ennek a reakciónak a sebességét csökkenteni akarjuk, elsősorban is csökkenthetjük a hőfokot, ami tapasztalat szerint lassítja a bomlást. Végezhetünk azonban kísérleteket nagyobb nyomás alatt is, mert a szétesés igen nagy térfogatnövekedéssel jár, ha tehát a rendszert összenyomjuk, akkor a alapján a szétesés lassubbodni fog. Ugyancsak lassítani fogja a nyomás emelése az amalgám vízbontását is, mert ez is gázfejlődéssel jár. A vízbontás csökkentésére még egy másik eszközt is alkalmazhatunk, t. i. dolgozhatunk hidrogénionmentes oldószerral vagy legalább is olyannal, melynek disszociációja csekélyebb, mint a vízé. Végeztünk néhány előzetes kísérletet nemvizes oldatokban, ezek azonban mind azt mutatták, hogy a bomlás nem csökken jelentékenyen. Így tehát járható útnak csak a nyomás növelése mutatkozott.

Kísérleti berendezés.

Mint hogy az NH_4 -amalgámot elektrolizissal állítjuk elő, ügyelni kell arra, hogy az anódon keletkező termék bajt ne okozzon. Nyomás alatt csak zárt térben végezhető mérések; klorid- vagy szulfát-oldatnál a fejlődő klór, ill. oxigén, mely a rendszerből eltávolítható nem volna, teljesen megzavarná a folyamatot. Ezért tehát bromid-oldattal dolgoztunk a reakcióedényt olyan alakúra készítve, hogy a képződő bróm, mely aránylag csekély térfogatú

és lassan diffundál, a kísérlet időtartama alatt ne juthasson a katód közelébe.

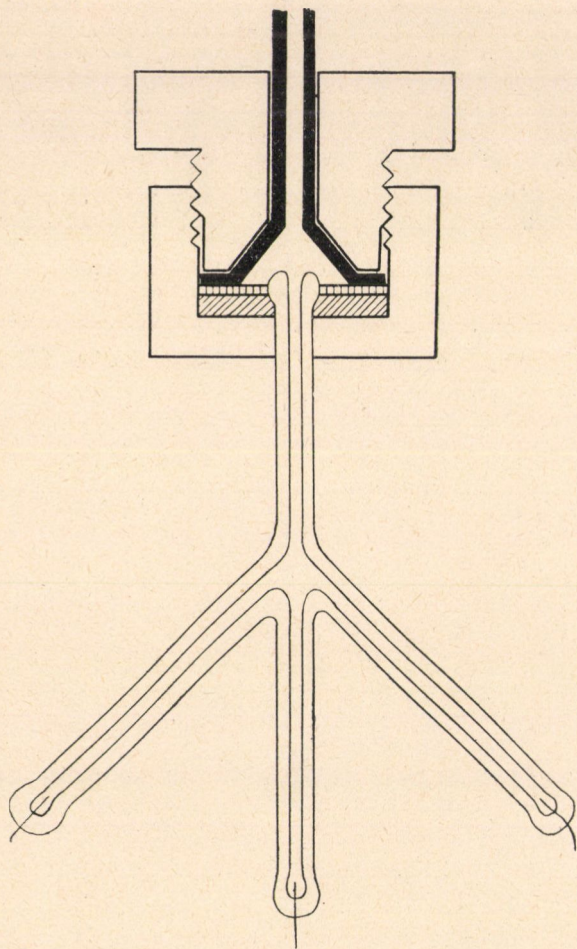
Normálelektrodnak sem lehetett a szokásos kalomelelektrodot használni, már csak az összekötés nehézségei miatt sem. Ezért egyfolyadékos galvánláncsal dolgoztunk a normálelektrod, melyet külön e célra szerkesztettünk, a következő: Higany-merkurobromid-ammoniumbromid-oldat. Ez az elektrod teljesen állandónak bizonyult kalomelektroddal szemben. Elektrodpotenciáljait más helyen közöljük, itt ezen eredményeket csak felhasználjuk.

Magát az NH_4 -amalgám előállítására és potenciáljának mérésére szolgáló készüléket vastagfalú üvegapillárisból készítettük, melynek mindhárom ága alul Pt elektrod beforrasztással volt ellátva. Kapillárisunk belső átmérője 2·7 mm, keresztmetszete tehát 5·72 mm² volt; beforrasztott végén kissé kiöblösödött. Ebbe a kiöblösödésbe került a higany és pedig minden kísérletnél 0·8 g. Tapasztalataink szerint elegendő volt a higany mennyiségét pár cgr-a állandónak tartani a különböző kísérleteknél. A kapillárist megfelelő tömítéssel (vulkánfibre és gumi) egy bronztartóba illesztettük, melyhez hollandi csavaranyával gázvezető vörösrézkapilláris csatlakozott. Ezt a gázvezetékét egy hidrogénbomba redukáló szelepéhez lehetett kapcsolni, melynek segítségével szabályozhatóan, egészen 60 atmoszféráig terjedő túlnyomást tudtunk a készülékben előállítani (l. az 1. rajzot). További javítás volt a forgó kommutátor helyettesítése egy váltóárammal polarizált automatikus átkapcsolóval; ez mp-enként 42-szer kapcsolta az amalgám-elektrodot először az áramforráshoz, azután pedig a kompenzátorhoz. Kontaktusai sokkal megbízhatóbbak voltak, így a polarizáló áramot teljesen állandónak tudtuk tartani.

A szaggyűjtő eljárások mellett azonban végeztünk olyan kísérleteket is, amelyeknél a polarizáló áram állandónak haladt át, csak a potenciálmérés pillanatában szakítottuk meg egy telegráfkapcsolóval egészen rövid időre, mely becsülésünk szerint legfeljebb egytized másodperc lehetett. Készülékünkkel áram alatt nem lehetett az elektrodpotenciált mérni, mert a nagy áramsűrűség folytán igen nagy lett volna a velemért ohmikus feszültségesés.

Ázáltal, hogy az NH_4 -amalgámot nyomás alatt állítottuk elő, méréseink reprodukálhatósága nagymértékben megnövekedett. Sok

esetben 1—2 mV különbséggel tudtuk eredményeinket reprodukálni, ami már teljesen kielégítőnek mondható, tekintettel a mérés



1. ábra.

különböző nehézségeire. Az átlagos kísérleti hiba sohasem haladta felül a 4—5 mV-ot; ez még mindig jónak tekinthető, hisz itt egy változó összetételű, bomlékony elektróddal van dolgunk.

A kísérletek menete.

Miután a háromágú kapillárist a megfelelő koncentrációjú NH_4 -bromidoldattal megtöltöttük, középső ágába megfelelő mennyiségű higanyt, föléje pedig merkurobromid-pasztát helyeztünk, mely a szokásos kalomelelektrod mintájára készült. Egyik szélső ágba 0.8 g higany került. Minden kísérletünket 0° -on végeztük, olvadó jégbe helyezve az egész kapillárist. Ezután a gázvezetőcsőhöz kapcsolva a készüléket, a redukáló szelep segítségével hidrogént bocsátottunk a kapilláris fölé és a levegőt kiszorítva, a nyomást fokozatosan felemeltük a kívánt értékre, melyet a kísérlet ideje alatt állandóan tartottunk. Most bekapcsoltuk az áramot (a szaggyatós kísérleteknél előbb a szaggyatót indítottuk meg) az intenzitást pedig állandóan tartottuk mindaddig, amíg az elektródpotenciál állandósult. Ez 4 mA áramerősségnél mintegy 40–50 percig tartott, ekkor még 20–25 percig vártunk. Kisebb áramerősséggel is lehet a kísérletet kezdeni, ez azonban sokkal hosszadalmasabb eljárás. Az állandósulás után az áramerősséget csökkentve, újra mértük a potenciált, mely kis idő múlva újra állandósult az alacsonyabb intenzitásnak megfelelő értéknél és így lementünk egészen 0.5 vagy 0.2 mA-ig. Egy kísérlet kb. 2–3 óráig tartott. Minthogy az intenzitással alulról felfelé haladva sokkal hosszabb időre van szükség, azért mindig a leírt eljárást alkalmaztuk.

Az áram bekapcsolásánál az első percben a higany felülete nem változott észrevehető módon, bizonyára azért, mert a levált NH_4 teljesen feloldódott benne. A keletkezett amalgám térfogata azonban állandóan nőtt, még 50–60 atm. nyomás alatt is, úgy hogy a katód térfogata a kísérlet végéig hozzávetőlegesen 4–5-szörösére is felment. Az NH_4 amalgám nagyon összenyomható. Lehetséges ugyan, hogy gázbuborékokat is tartalmazott, azonban bizonyos, hogy maga az amalgám is erősen kompresszibilis, mert a gázbuborékok mindenesetre csak kis részét teheték a térfogatnak. Ha pl. a nyomást kísérlet közben 40 atm.-ról 50 atm.-ra emeltük fel, az amalgám igen jól láthatóan összenyomódott.

Amint az NH_4 -amalgám képződött, a felület színe ezüstfehérből mind sötétebb szürkébe ment át, a viszkozitás rohamosan nőtt és az amalgám teljesen tézstaszervé vált. Legtöbbször ugyan sík

felületű volt az amalgám, de néha kinövések keletkeztek rajta és «karfiolszerű» alakot öltött. Ha ezek a kinövések túlságosan kiemelkedtek (pl. gombaszerű képződmény jött létre), az eredmények nem egyeztek a síkfelületű NH_4 -amalgámon mért adatokkal, az elektródpotenciál nehezen vagy sehogy sem állandósult és 10 mV-ig terjedő eltérések mutatkoztak. Ez az eltérés egyszerűen az áramsűrűség változásával magyarázható. Kísérleteink egyébként is bizonyítják, hogy az áramsűrűségnek döntő befolyása van az elektródpotenciálra (l. alább). Méréseink közül természetesen csak azokat vettük figyelembe, amelyeknél az NH_4 -amalgám felülete sík volt.

Ugyanakkor az anódon bróm váltott le, mely az elektrolitban símán feloldódott. Csak egyszer vettük észre, hogy egy hosszabban elhúzódó kísérletnél nagyon sok bróm kiválása után szilárd, vörösbarna réteg lepte be az anódot, és az áram leesett. Ez a szilárd termék valószínűleg brómhidrát volt. Kapillárisunk alakja olyan volt, hogy a bróm csak egészen lassan diffundált benne fölfelé és így a katódpotenciált nem zavarta.

Kísérleti eredmények.

2. tábla.

Kísérletek mp-ként 42-szer szaggatott egyenárammal.

C	Patm	I mA	EME Volt	ϵ_h Volt
1 n	30	4	1.9780	—1.8195
		3	1.9630	—1.8045
		2	1.9380	—1.7795
		1	1.9040	—1.7455
		0.5	1.8606	—1.7021
1 n	40	4	1.9728	—1.8143
		3	1.9530	—1.7945
		2	1.9266	—1.7681
		1	1.8848	—1.7263
		0.5	1.8348	—1.6763
1 n	50	4	1.9760	—1.8181
		3	1.9640	—1.8055
		2	1.9340	—1.7755
		1	1.8928	—1.7343
		0.5	1.8620	—1.7035
1 n	58	4	1.9620	—1.8035
		3	1.9408	—1.7823
		2	1.9158	—1.7573
		1	1.8750	—1.7165
		0.5	1.8320	—1.6735

3. tábla.

Kísérletek csak a mérés pillanatában szagztatott egyenárammal.

C	Patm	I mA	EME Volt	ε_h Volt
1 n	30	3	1.9526	—1.7941
		2	1.9324	—1.7739
		1	1.8906	—1.7321
		0.5	1.8540	—1.6955
1 n	40	3	1.9566	—1.7981
		2	1.9352	—1.7767
		1	1.9008	—1.7423
		0.5	1.8690	—1.7105
1 n	50	4	1.9638	—1.8053
		3	1.9530	—1.7945
		2	1.9210	—1.7625
		1	1.8770	—1.7185
		0.5	1.8380	—1.6795
2 n	40	4	1.9282	—1.7877
		3	1.9090	—1.7685
		2	1.8920	—1.7515
		1	1.8542	—1.7137
2 n	50	0.5	1.8138	—1.6733
		6	1.9444	—1.8039
		5	1.9288	—1.7883
		4	1.9190	—1.7785
		3	1.8962	—1.7557
		2	1.8754	—1.7349
		1	1.8446	—1.7041
		0.5	1.8196	—1.6791
3 n	30	3	1.9018	—1.7707
		2	1.8746	—1.7435
		1	1.8460	—1.7149
		0.5	1.8140	—1.6829
3 n	40	5	1.9210	—1.7899
		4	1.9086	—1.7775
		3	1.8884	—1.7573
		2	1.8670	—1.7359
		1	1.8330	—1.7019
		0.5	1.7944	—1.6633
3 n	50	5	1.9300	—1.7989
		4	1.9160	—1.7849
		3	1.8990	—1.7679
		2	1.8708	—1.7397
		1	1.8380	—1.7069
		0.5	1.8060	—1.6749

Mérési adatainkat két táblázatban foglaljuk össze: a 2. táblázat tartalmazza a szagztatós kísérleteket, a 3. táblázat pedig az

(csak a mérés pillanatában megszakított) egyenárammal végzett kísérleteket.

A végbemenő folyamatok a következők:

1. Elektrolízis következtében NH_4 -gyökök válnak le a katódon.
2. A levált NH_4 -gyökök oldódnak a higanyban és abba be-diffundálnak.
3. A képződött NH_4 -amalgám részben szétesik ammóniára és hidrogénre.
4. Az NH_4 -amalgám bontja a vizet ammóniumhidroxid és hidrogén keletkezésével.
5. Ha katódpotenciál bizonyos értéken felülemelkedik, a katódon hidrogén is fejlődhet.

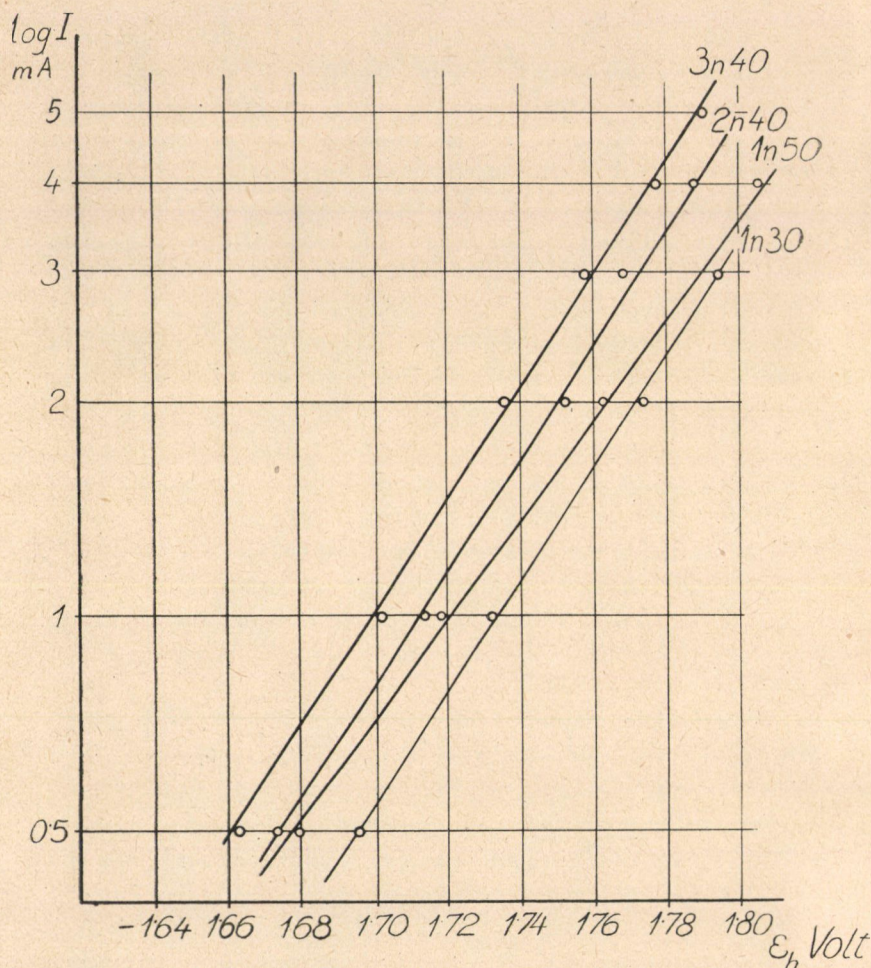
Alkáli-fémek leválasztása higanykatódon azért lehetséges vizes oldatban is, mert egyrészt a higanyban való oldódás erősen depolarizáló hatású, másrészt a hidrogén leválásának túlfeszültsége ezen az elektródon igen nagy. Az amalgám NH_4 -koncentrációjának növekedésével nő a katódpotenciál is, de mindaddig, amíg a hidrogénleválás túlfeszültségének megfelelő értéket el nem érte, hidrogéngáz nem fog elektrolitikusan leválni. A 3. és 4. folyamatok igen nagy mértékben csökkenthetők a nyomás emelésével, mert mindkét folyamat nagy térfogatnövekedéssel jár. Egy idő múlva beáll az egyensúly a következő módon: Az 1. folyamat állandóan növeli az amalgám NH_4 -koncentrációját. Viszont a 3. és 4. folyamatok ezt a koncentrációt csökkentik, de minél nagyobb a koncentráció, annál gyorsabbak. El kell tehát érkezni egy olyan NH_4 -koncentrációnak, melynél az időegységben leváló NH_4 mennyisége éppen egyenlő a széteső és oldatba menő NH_4 -mennyiséggel. Így tehát egy dinamikus egyensúly áll elő és az NH_4 -amalgám koncentrációja ezután konstans lesz. Szükséges természetesen az is, hogy az oldat koncentrációja, helyesebben aktivitása, szintén állandó maradjon. Ez a körülmény csak közelítőleg valósítható meg, hisz az elektrolízis folyamán az oldatból NH_4 válik ki, viszont a 3. és 4. folyamatok következtében NH_4 oldatba is megy. A potenciál értékének szempontjából azonban ez a koncentrációs polarizáció csekélyebb jelentőségű. Az egyensúly beálltával a katód közelében stacionárius diffúziós réteg alakul ki, tehát az oldat aktivitása a katód közelében állandó lesz.

Eredményeink szerint az elektrolit aktivitásának emelkedésével az elektródpotenciál kevésbé negatív lesz; ezt a NERNST-képlet értelmében várhatjuk is. Kvantitatív egyezés azonban az aktivitásnak a katód közvetlen közelében való ismerete nélkül nem is várható. Az elektrolizáló áram intenzitásával, vagyis az áramsűrűség emelkedésével a katódpotenciál negatívabb lesz; ezt ugyancsak várhatjuk, mert így nagyobb NH_4 -koncentrációjú amalgám keletkezik. Rendkívül érdekes, hogy az intenzitás (vagy ami ezzel arányos, az áramsűrűség) logaritmus és az elektródpotenciál között lineáris összefüggés áll fenn, melyet a 2. rajzon látunk az egyenáramú kísérletekre vonatkozólag. Hasonló az eset a szaggható kísérleteknél is, mint ez a 3. táblázatból látható.

Ebből a logaritmikus összefüggésből máris világos az, hogy az amalgám nem lehet kétfázisú. Az utóbbi esetben ugyanis az összetételtől független és majdnem mindig az oldott kevésbé nemes fém potenciáljához egészen közel álló elektródpotenciál jön létre, míg folyékony, homogén oldat esetében az elektródpotenciál az összetétel függvénye. Látható tehát, hogy esetünkben a higany nem volt telítve NH_4 -mal. Az egyenesek hajlásszöge csak közelítőleg egyezik.

Az 5. folyamatot, a hidrogén leválását a katódon, gondosan figyeltük. Nagyobb, 30—40 atm., nyomásnál gázfejlődést nagyítóval sem vettünk észre, ha az áramsűrűség nem ment túl egy határon. Ezen az áramsűrűségen felül azonban az oldat a katód közelében annyira kimerül NH_4 -ionokban, hogy hidrogén válik le. Ilyenkor rövid időközökben buborékok hagyják el az amalgám felületét. A keletkezett gáz felkavarja az elektrolitot, miáltal újra elegendő NH_4 ion kerül a katód közelébe, melyek átveszik az elektromosság szállítását; a hidrogénfejlődés megszűnik és a katódpotenciál csökken. Mire az elektrolit a nagy áramsűrűség következtében újra kimerül, a fenti jelenség megismétlődik. Természetesen ez a jelenség csak oly nagy áramsűrűségnél áll be, amelynél az NH_4 -ionok diffúziója már elégtelen a leválás pótlására. Táblázatainkban csak ezen a határon alul maradó áramsűrűségek szerepelnek, a kedvező áramsűrűség az elektrolitkoncentráción kívül még a nyomástól is függ.

Nehezebb volna megmagyarázni, hogy a potenciálok miért



2. ábra.

lineáris függvényei az az áramsűrűségnek. Itt több folyamatot kell tekintetbe venni: az NH_4 leválását, bomlását (mely valószínűleg bimolekuláris reakció), azután az NH_4 vízbontó hatását, mely függ az amalgám felületi koncentrációjától, amely viszont az NH_4 -nak a higanyban való diffúziójával csökken. Feltehető az alkáliamalgámok analógiájára, hogy az oldódási tenzió az amalgám koncentrációjával arányos. A fenti lineáris összefüggés megmagyarázására

ismerni kellene, hogy az amalgámkoncentráció milyen függvénye az áramsűrűségnek. Ha feltesszük, hogy ez az összefüggés egyszerű arányosság $P=kc=k'I$ (ahol P = oldódási tenzió, c koncentráció, I intenzitás, k és k' állandók), akkor is hátramarad még az elektrolit felületi koncentrációjának és az esetleg fellépő kémiai polarizációnak, valamint a bomlás mechanizmusának pontos ismerete. Mindez a kérdést annyira komplikálja, hogy az további vizsgálatokat igényel.

E helyen is köszönetünket fejezzük ki a Rockefeller Alapnak, a Széchenyi Tudományos Társaságnak és a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottságnak kutatásaink segélyezéséért.

Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

Összefoglalás.

1. Elektrolites úton előállított NH_4 -amalgám elektródpotenciálját mértük vizes és nemvizes oldatokkal szemben. A kapott értékek nem jól reprodukálhatók, mert az amalgám még alacsony hőfokon is erősen bomlik.

2. Megfelelő készüléket szerkesztettünk NH_4 -amalgám nyomás alatt való előállítására (50 atmoszféráig) és potenciáljának mérésére. Az így kapott értékek jól reprodukálhatók.

3. Mértük a potenciált 0° -on különböző nyomások alatt és különböző koncentrációjú NH_4Br -oldatokkal szemben. Az eredmények táblázatokban vannak összefoglalva.

4. Áram alatt mérve a potenciált, az elektródpotenciál az áramsűrűség logaritmusával egyszerűen arányos. Ezen jelenség elméleti diszkusszióját adjuk.

DAS POTENTIAL DES AMMONIUMAMALGAMS.

Von STEFAN v. NÁRAY-SZABÓ und LADISLAUS SZLATINAY.

1. Auf elektrolytischem Wege dargestelltes Ammoniumamalgam wird elektrochemisch untersucht. Die Elektrodenpotentiale sind infolge der Zersetzlichkeit nicht gut reproduzierbar.

2. Ein entsprechendes Apparat wurde konstruiert zur Darstellung des Amalgams unter Druck (bis 50 Atm.) und Messung des Elektrodenpotentials. Die so erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar.

3. Das Elektrodenpotential ε_h wurde bei 0° unter verschiedenen Drucken und gegen NH_4Br -Lösungen verschiedener Konzentration gemessen. Ergebnisse s. in den Tabellen.

4. Die Potentiale unter Stromdurchgang (bei der Messung momentan unterbrochen) ändern sich linear mit dem Logarithmus der Stromdichte. Eine theoretische Diskussion dieser Beziehung wird gegeben.

Szeged, Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 12. November 1934.)