



KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

A Tafel-egyenlet

Julius Tafel mérései alapján nagyon egyszerű egyenletet állított fel arra vonatkozóan, hogy a túlfeszültség milyen összefüggésben van az áramsűrűséggel [1–4]. Ezt hívjuk ma Tafel-egyenletnek [5–7]:

$$\eta = a - b \lg |j| \quad (1)$$

ahol η a túlfeszültség, vagyis az alkalmazott (E) és az egyensúlyi elektródpotenciál (E_e) különbsége, j az áramsűrűség, a és b állandók egy adott oxidációs vagy redukciós folyamatra bizonyos potenciálhatárok között. (Kis túlfeszültségnél az ellenkező irányú reakció miatt, nagy túlfeszültségeknél a diffúzió hatása miatt az (1) egyenlet nem érvényes.) Ha $\eta - t \lg |j|$ függvényében ábrázoljuk, akkor az említett potenciálhatárok között egyenest kapunk. Ennek iránytangense a b , ezért ezt **Tafel-mereedségnek** hívjuk, ami jellemző az adott elektródreakcióra. A Tafel-egyenletre épül az **Erdey-Grúz-Volmer-egyenlet** (1930), amely egyúttal magyarázatot is ad az összefüggésre, és a b értékéből a reakció kinetikai paramétereire, illetve mechanizmusára lehet következtetni [8–9]. A reakciókinetika modern elméletének kidolgozója, Polányi Mihály (1891–1976) az átlépési tényező bevezetésével (1935) tette teljessé a képet [10, 11].

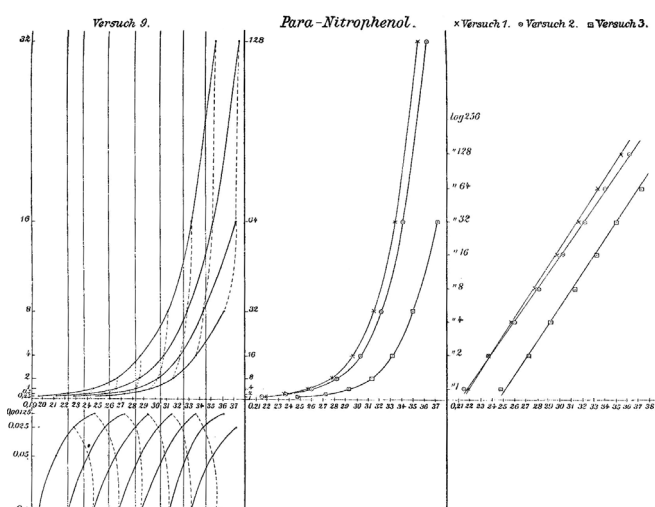
A 20. század első felében galvanosztátikus módszerrel mérték (állandó áramerősség mellett mérték a potenciált), mert az technikailag egyszerűbb volt, ezért a függvény így is ábrázolták.

Nem Tafel volt az egyetlen, aki ilyen ábrázolást mutatott be, de Tafel adta a legészérűbb magyarázatot a katódos hidrogénfejlődési reakció végbemenetelére, amely a következő évtizedekben – kémiai egyszerűsége miatt – a kutatás tárgya volt. Tafel maga és mások (például Fritz Haber (1863–1934, Nobel-díj 1918) is főleg szerves vegyületek elektrodredukciójával és -oxidációjával foglalkozott. Az 1. ábrán Haber és Russ egy mérési sorozatát mutatjuk be [12].

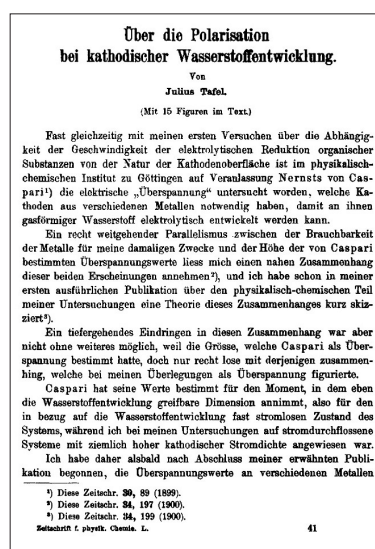
Tafel legismertebb közleményének címlapját mutatjuk be a 2. ábrán, míg a Tafel által különböző fémeken mért polarizációs görbék a 3. ábrán láthatóak.

A 2. ábrán bemutatott szövegben látható az angol William Augustus Caspari (1877–1951) neve, aki a túlfeszültség fogalmát és az η jelölést bevezette [13]. Caspari 1899-ben Walther Nernst (1864–1941, Nobel-díj 1920) laboratóriumában dolgozott Göttingenben.

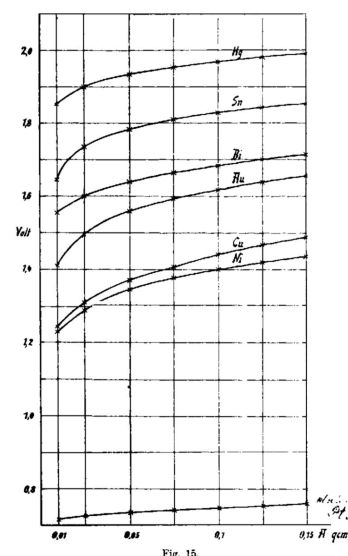
Noha általában Tafel-féle empirikus egyenletről beszélünk, ennél többről van szó, mert Tafel a „Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung” [2] cikkében le is vezette az egyenletét. A hidrogénfejlődés esetén a következő kinetikai egyenletből indult ki:



1. ábra. A p-nitrofenol elektrodredukciójának áram-potenciál görbéi és azok logaritmusos reprezentációi Haber és Russ 1904-es cikkéből [12]



2. ábra. Tafel hidrogénfejlődés magyarázó cikkének [2] első oldala



3. ábra. Tafel potenciál-áram mérései hidrogénfejlődéskor, különböző fémek esetén [2]



$$-\frac{dc_H}{dt} = kc_H^n \quad (2)$$

ahol k a sebességi együttható és c_H az adszorbeálódott hidrogén-atomok felületi koncentrációja. A reakciósebesség és az áramsűrűség (I) közötti kapcsolatot a következőképpen vette figyelembe:

$$kI = kc_H^n \text{ és } c_H = \sqrt[n]{I} \quad (3)$$

ahol K állandó.

A Nernst-egyenlet szerint a hidrogénelektrod potenciálja és a koncentráció között az alábbi kapcsolat áll fenn:

$$E = RT \ln \frac{c_H}{c_H^\circ} \quad (4)$$

ahol R a gázállandó és T a hőmérséklet.

Tíz alapú logaritmust használva és feltételezve, hogy a hidrogénionok koncentrációja (c_{H^+}) állandó marad

$$\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log I + a \quad (5)$$

ahol ε a katód potenciálja és a egy állandó.

Higany- vagy ólomkatódot használva a kísérleti eredményeket az alábbi egyenlettel lehet leírni:

$$\varepsilon = a + 0,107 \log I \quad (6)$$

Feltételezve, hogy $n = 2$:

$$\varepsilon = a + \frac{0,0570}{n} \log I \quad (7)$$

ahol n mindig nagyobb, mint 1.

Ebből az általánosított Tafel-egyenlet adódik:

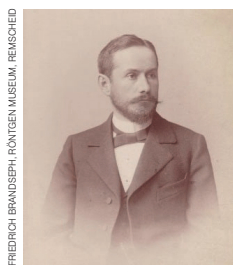
$$\varepsilon = a + b \log I \quad (8)$$

Azt a hidrogénfejlődési mechanizmust, amit Tafel elképzelt, ma **Tafel-féle mechanizmusnak** hívjuk. Ilyen esetben a felületi hidrogénatomok egyesülése a sebességmeghatározó folyamat. Az Erdy-Grúz-Volmer-mechanizmus szerint a hidrogénatomokat eredményező hidrogénionok kistülése a leggátoltabb folyamat. Mindkét mechanizmus és még további mechanizmusok (például a Heyrovský-féle) lehet aktuálisan érvényes, ami függ az oldat pH-jától, a túlfeszültségtől, a fém minőségétől és más tényezőktől.

A túlfeszültség ábrázolását az anódos és katódos áram logaritmusának (vagy az áram logaritmusát a potenciál) függvényében ma **Tafel-féle ábrázolásnak (grafikonnak)** hívjuk.

Meg kell jegyezni, hogy Haber és Russ [12] – szintén kinetikai levezetést használva – értelmezni tudta a logaritmikus potenciál-áram görbét, de ők azt feltételezték, hogy egyensúly áll fenn minden potenciálnál, míg Tafel helyesen állapította meg, hogy irreverzibilis elektrodreakciónál a Nernst-féle egyensúlyi termodinamikai megfontolások nem alkalmazhatók.

Julius Tafel



4. ábra. Julius Tafel 1901-ben

Julius Tafel (Choindez, Jura kanton, Svájc, 1862. június 2. – München, 1918. szeptember 2.) (4. ábra) apja, akit szintén Julius Tafelnek hívtak, és szintén kémikusnak tanult, ekkor Svájcban dolgozott a vas- és acéliparban [14, 15]. 1875-ben visszatért Nürnbergbe, ahol megalapította az 1875-ig működő J. Tafel & Co. acélhengerművet. Tafel a stuttgarti realgimnáziumba járt, majd Zürichben, Münchenben és Erlangenben képezte magát vegyészre. Doktori fokozatát, amely az indazol izomerizációjával fog-

lalkozott, 1884-ben Emil Fischer (1852–1919) későbbi Nobel-díjas (1902) szerves kémikusnál szerezte meg 1884-ben. Követte Fischert Würzburgba, ahol vezető munkatársként a szénhidrát-szintézisekkel foglalkozott, 1888-ban habilitált. Mikor Fischer Berlinbe távozott, Tafel maradt Würzburgban, ami a kor egyik legjobb egyeteme volt. Ott dolgozott a későbbi Nobel-díjasok közül Wilhelm Röntgen, Eduard Buchner, Wilhelm Wien, valamint Friedrich Kohlrausch és Adolf Fick is. Tafel Arthur Rudolf Hantzsch (1857–1935) szerves kémikus tanszékére került, majd 1903 és 1910 között ő lett a tanszék vezetője. Tafel a sztrichnin, a purinok és az aminosavak reakcióival foglalkozott. Valószínűleg ebből a korszakból ered egészségiének fokozatos romlása, ami fenilhidrazin-mérgezésre vezethető vissza. Neki sikerült az addig redukálhatatlannak ismert sztrichnint elektrolitikusan redukálni ólomkatód használatával 1898-ban. Ekkortól kezdődött igazából elektrokémiai karrierje, és fizikai és általános kémiát kezdett oktatni szerves kémia helyett. Kísérleti eredményeiből számos fontos következtetést vont le, amelyekkel megelőzte korát, és megtermékenyítően hatottak később. Ilyen volt a kinetikai szemlélet bevezetése, beleértve az elektrokatalízist is, valamint az elektrolitban jelen lévő kis mennyiségű szennyezők meghatározó szerepének bizonyítása. Ez utóbbival kapcsolatban kimutatta, hogy a platina-ánód oldódik (amit még évtizedekkel később is oldhatatlannak tartottak), elér a katódhoz, ahol adszorbeálódik. Ezért például az ólomlektrod a szerves vegyületek elektrodredukciójára alkalmatlanná válik, mert a platinaleválás miatt hidrogén fejlődik. Ki is számította, hogy 0,2 nm vastagságú platinaréteg rakódott az ólomra. Javasolta és alkalmazta az előelektrolízis módszerét, vagyis elektrolitoldatát hosszú ideig elektrolizálta, hogy a szennyező fémionokat kivonja, illetve a szerves vegyületeket CO₂-gázzá oxidálja.

1910-ben rossz egészségi állapota miatt kénytelen volt nyugdíjba vonulni, de továbbra is segítette diákjait, és terjesztette az elektrokémia új, kinetikai elméletét, főleg amikor könyveket és cikkeket lektorált. Sokat szenvedett betegségeitől, álmatlanság gyötörte, ez vezetett oda, hogy 1918 őszén öngyilkosságot követett el. Felesége, akivel 1903-ban kötött házasságot, 50 évvel élte túl. Egykori főnöke, Emil Fischer a következő évben vetett véget életének. Ő is szenvedett a krónikus fenilhidrazin-mérgezés következményeitől (a fenilhidrazint ő fedezte fel és használta reagensként, miként Tafel is az ő laborjában), valamint más betegségektől, de a háború okozta kiábrándulás, két fia elvesztése is hozzájárulhatott végzetes elhatározásához.

Julius Tafel nem érthette meg, hogy a kinetikai szemlélet, amit ő kezdeményezett, teljes elfogadást nyerjen, mert a Nernst-féle egyensúlyi elektrokémiai elmélet dominált az 1950-es évekig. Az elektrokémikusok több mint egy évszázada használják a Tafel-egyenletet és a Tafel-ábrázolást. Kevés szó esik arról a kiváló tudósról, akiben a modern elektrokémia úttörőjét tisztelhetjük. Ezt a hiányt igyekeztünk ebben az írásban pótolni.

IRODALOM

- [1] J. Tafel, Über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. Zeitschrift für physikalische Chemie (1900) 34, 187–228.
- [2] J. Tafel, Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. Zeitschrift für physikalische Chemie (1905) 50, 641–712.
- [3] J. Tafel, K. Naumann, Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung. Zeitschrift für physikalische Chemie (1905) 50, 713–752.
- [4] J. Tafel (1906) Kathodenpotential und elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung. Zeitschrift für Elektrochemie (1906) 12, 112–122.
- [5] Inzelt Gy., Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei 1–2. kötet, Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999. 67–100.
- [6] Erdy-Grúz T., Elektrod folyamatok kinetikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.



- [7] Inzelt Gy., Milestones of the development of kinetics of electrode reactions. J. Solid State Electrochemistry (2011) 15(7–8), 1373–1389.
- [8] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. Zeitschrift für physikalische Chemie. (1930) A 150, 203–213.
- [9] Inzelt Gy, Erdey-Grúz T., mint az elektródfolyamatok kinetikájának úttörője és hatása az elektrokémia fejlődésére. Magyar Kémikusok Lapja (2003) 58, 260–264.
- [10] J. Horiuti, M. Polanyi, Grundlinien einer Theorie der Protonübertragung. Acta Physicochimica U.R.S.S (1935) 2, 505–532.

- [11] Inzelt Gy., Egyetlen cikk elég a halhatatlansághoz, avagy Polányi Mihály elektrokémiai kirándulása. Polanyiana (2003) 12, 75–90.
- [12] F. Haber, R. Russ, Über die elektrische Reduktion. Zeitschrift für physikalische Chemie (1904) 47, 257–335.
- [13] W. A. Caspari, Zeitschrift für physikalische Chemie (1899) 30, 89–97.
- [14] K. Müller, Julius Tafel – his life and science. Electrochemistry Encyclopedia (ed. Z. Nagy) 2010.
- [15] K. Müller, Who was Tafel? Journal of Research of Catalysis, Hokkaido University (1969) 17, 54–75.

Braun Tibor

Ínyenc ősi gasztronómia: a libamáj rövid története



Előszó

A libamájat (franciául és angolul: *foie gras*) általában Franciaországgal társítják. Valóban része az ország kulináris örökségének, és ennek megfelelően ünneplik is. De története lényegében i. e. 2500 körül Egyiptomban vette kezdetét, ahol sírokban féldomborműveket és rajzokat találtak, amelyeken jelenetek láthatók libák, kacsák és más madarak etetéséről. Meglehetősen meggyőző bizonyíték mutatja, hogy már az ősi egyiptomiak fogyasztották a madarak különböző részeit, különösen a májukat, és a szárnyasokat rendszeresen táplálták, hogy gyarapodjanak.

Bevezetés

A görögök és a rómaiak az egyiptomiaktól vették át, hogy az említett madarak emberi táplálékként fogyaszthatók, sőt húruk és májuk miatt érdemes őket hizlalni. *Kratinoszt*, az i. e. 5. századi görög költőt tekintik a libahizlalás és -fogyasztás egyik (új) béli kezdeményezőjének. [1,2]

Kratinosz életéről aránylag kevés ismeret maradt fenn. *Arisztophanész* kortársa volt, és ő is több színdarabot írt. Példaként említjük „A borosüveg” címűt, amely az italok és ételek fogyasztásának élvezetét ecsetelte. Hízott libákat és kacsákat gyakran ajándékoztak királyoknak és császároknak, *Néró* például kedvelte a libamájat, és azt is felszolgáltatta a bankettekén. A rómaiak is bevezették a libák és kacsák hizlalását, rájöttek a tömésükre, amitől megnőtt a májuk, és ínycsengővé vált. [3] A római császárkorban a libák tömését zsidó rabszolgákkal végeztették.

A libamáj Franciaországban

A rómaiak a libahizlalás gyakorlatát valószínűleg magukkal vitték Galliába, és továbbra is zsidó rabszolgákra bízta. Érdekes módon Dél-Franciaország még ma is a hízott libamáj előállításának egyik legfejlettebb központja. A libákat és a kacsákat elsősorban fügével hizlalták, és a tevékenységet *jecur ficatum* névvel illették. [3] Később a *jecur* elhagyták, és a füge nevéből származó *ficatum*ot tartották meg. A 7. században a *ficatum*ból, *figido*, majd *fedie*, a 12. században pedig *feie* lett. A máj neve a francia, olasz és spanyol nyelvben: *foie*, *fegato* és *hígado*.

Libamáj rabszolgamunkával

Aránylag kevés középkori írás maradt fenn a májról, de egyesek úgy vélik, hogy a libamáj azért élte túl ezt az időszakot, mert annak idején a zsidó lakosságot rabszolgaként kényszerítették arra, hogy libamájat állítson elő a rómaiaknak. A zsidó étkezési törvények tiltották a sertés fogyasztását. A középkorban a sertézsír volt a sütés-főzés fő forrása, de a zsidók alternatív zsírráfordást kerestek. Rabszolgaként szerzett ismeretei alapján a zsidó populáció folytatta a libák és más baromfik hizlalását, hogy zsiradékhhoz és húshoz jusson. Amikor a zsidó családoknak nem engedélyezték a földtulajdont, árusítani is kezdték a libákat, jövedelemszerzés céljából. Egy *Rási* nevű francia rabbi a 11. században azt írta, hogy már olyan méretűre hizlalják a libákat, hogy a tollukat is elvesztik. [3] A hízott libamájjal azonban csak a 16. század táján kezdtek kereskedni. Ez felkeltette az olyan emberek figyelmét, mint François Pierre de La Varenne, V. Pius pápa konyhafőnöke, aki 1651-ben kiadott *Le cuisinier françois* című könyvében mindezt leírta. Ez volt az az idő, amikor a libamáj fogyasztását a francia arisztokrácia is bevezette.

Fontos megemlíteni, hogy a libamájat nemcsak Franciaországban, hanem egész Európában fogyasztották, de egészen a 18. századig kellett várni arra, hogy Franciaországban kimondottan ínycsengőnek tekintsék. Úgy vélik, hogy a libamájat valódi ínycsengőként Franciaország Elzász tartományában fedezték fel. [4] *Jean-Pierre Clause* – tájékoztatása szerint – libamájat talált fel Elzász kormányzójának, aki ezt annyira megkedvelte, hogy 1780 körül Versailles-ba vitte, hogy megossza élvezetét a királyi családdal. [2] Feltételezik, hogy ez indította el a libamájat a francia konyha ünneplni kívánt ínycsengő felé vezető úton.

Jelenleg a libamájtermelés jelentősebb központja még mindig Elzász, valamint Périgord tartomány Délkelet-Franciaországban. [5]

A 18. század is hozott bizonyos fejlődést a libamáj termelésében és értékesítésében. A fejlettebb sterilizálási eljárások és a biztosabb szállítás lehetővé tették a termék romlás nélküli szállítását. Az Újvilágból hozott, importált kukorica bekerült a libák étrendjébe, és a libamájtermelés fő elemévé vált. A 17–19. században Franciaországban különösen a délkeleti régióban használtak egyre több a kukoricát a libahizlaláshoz. [4] A 20. században azonban a libák jelentős részét kacsákra, a libamájat kacsamájra cserélték.