

Egyetlen cikk elég a halhatatlansághoz avagy Polányi Mihály elektrokémiai kirándulásairól



INZELT GYÖRGY

*Eötvös Loránd Tudományegyetem
TTK Fizikai Kémiai Tanszék
Kémiai Tanszékcsoport
1117 Budapest,
Pázmány Péter sétány 1/A.
inzeltgy@para.chem.elte.hu*

© Polanyiana 2003/1 – 2: 75-90

ABSTRACT

The achievements of Michael Polányi in the field of electrochemistry are discussed. Although Polányi's activity regarding other areas of physical chemistry such as chemical kinetics (potential-energy surfaces, Polányi's rule, transition-state theory), adsorption, third law of thermodynamics, luminescence, structure of metals and other solid materials etc. is well known and recognized, his electrochemical results have practically escaped the attention of historians of chemistry. On the other hand, his seminal paper with his pupil, J. Horiuti that appeared in *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 2 (1935) 505–532 is cited and discussed in every electrochemistry textbook and in many research papers. This work was a milestone in the road that led to the modern theory of electrochemical kinetics. This contribution and its impact are analyzed in detail in this paper.

I. BEVEZETŐ GONDOLATOK

Polányi Mihály nem volt elektrokémikus. Ezt úgy kell érteni, hogy tudományos tevékenységének csak egy rendkívül kis része sorolható az elektrokémia szorosan vett tárgykörébe. A kategorizálással persze óvatosan kell bánni, hiszen Michael Faraday, Hermann Walter Nernst, Otto Hahn és még sok más tudós esetében is zavarba kerülhetünk. A természettudósok besorolása a XX. század terméke, amikor egyre inkább jellemzővé vált az, hogy egy-egy kutató egész pályája során csak egy szűkebb szakterületen vizsgálódik. Polányi esetében még az is bonyolítja a képet, hogy az adszorpció vagy a katalízis területén elért eredményeit az elektrokémikusok is jól hasznosították, hiszen az adszorpció, a kemisorpció számos esetben részei az elektródfolyamatnak, a folyadékfázisú heterogén katalitikus oxidáció és redukció, illetve az elektrokatalízis esetében pedig lényegileg azonos folyamatokról van szó. Az sem mérvadó, hogy egy cikk hol jelenik meg, hiszen Polányi a *Zeitschrift für Elektrochemie* folyóiratban is publikált 11 cikket¹⁻¹¹, de ezek jobbára adszorpciós és reakciókinetikai munkák. (Egyébként Einstein is itt közölte két híres munkáját a Brown-féle mozgással kapcsolatban^{12, 13}.)

Wigner Jenő Polányi Mihályról írt visszaemlékezésében¹⁴ az elektrokémia szót csak a Haber-féle intézet nevének említésekor írja le.

Polányi Mihály munkáinak bibliográfiája¹⁴ viszont arról tanúskodik, hogy foglalkozott kifejezetten elektrokémiai problémákkal is, így az elektrolitos disszociációval¹⁵, a vezetéssel¹⁶, az ionreakciókkal¹⁷, nehézhidrogén elektrolízissel való előállításával¹⁸, a hidrogén ionizációjával¹⁹ és a túlfeszültséggel^{20, 21}. Ezeket a dolgozatokat az elektrokémiától némileg távol álló Wigneren kívül az *Akadémiai Kislexikon*²² szócikkének írója is elhanyagolhatónak véli Polányi adszorpciós, szilárdtestfizikai és reakciókinetikai kutatásai mellett, hiszen nem is említi ezirányú tevékenységét. Ami persze még szomorúbb, más lexikonaink²³, sőt hazai kémia történeti könyveink^{24, 25} meg sem említik Polányi Mihályt! Igaz, hogy az egyikben²⁴ akkor még élő tudós csak kivételesen szerepelt, a másik²⁵ pedig a fizikai kémiát annyiban tárgyalja, hogy néhány Nobel-díjasról emlékezik csak meg. A várpalotai Vegyészeti Múzeum sem érdemesítette őt arra, hogy bemutassa korszakalkotó fizikai-kémiai munkásságát. Természetesen a hazai fiziko-kémikusok mindig is nagyra értékelték Polányi tevékenységét, szerepel a mindmáig meghatározó tankönyvben²⁶, és az MTA Kémiai Tudományok Osztálya is róla nevezte el a fizikai-kémiai díját (*Akadémiai Értesítő* 1992. március 10.). Nemzetközi elismertségét pedig mi sem jelzi jobban, mint az, hogy életrajzát és főbb munkáit részletesen is-

merteti a fizikai kémia történetének legújabb összefoglalása²⁷. Ez utóbbi könyvre még visszatérünk, mert a mű szerzője – noha Polányi Mihály eredményeit többé-kevésbé korrekten ismerteti – éppen tárgyunk tekintetében a legfontosabb munkák vonatkozásában részrehajló, sőt azt az alapcikket, amelyet a továbbiakban ismertetünk, ki is felejt. A részrehajlás és a feledékenység oka egyszerű; a könyv szerzője Keith J. Laidler, aki Henry Eyring és Samuel Glasstone társaságában dolgozott ugyanezen a témán.

Kanyarodjunk vissza az elektrokémiához. Ha egy mérvadó elektrokémiai tankönyvet^{28, 29} vagy szakkönyvet^{30, 31} felütünk, biztosan szerepel benne Polányi Mihály Juro Horiutival írt egyik cikke, amely 1935-ben az *Acta Physicochimica U.R.S.S.* folyóiratban³² jelent meg. E közleményben, amelynek címe „Egy protonátlépési elmélet vázlata”, elméleti magyarázatát adták az aktiválási energia potenciálfüggésének, és értelmezni tudták az átlépési (szimmetria) tényező (α) mibenlétét. Az α tényezőt Erdey-Grúz Tibor és Max Volmer vezette be 1930-ban abban a közleményükben³³, amely paradigmátikus változást hozott az elektródfolyamatok kinetikája tárgykörében. Míg Erdey-Grúz és Volmer az áramsűrűség-potenciál függvény reakciókinetikai leírását dolgozták ki, túllépve ezzel a Nernst-féle egyensúlyi elektrokémia szűk keretein^{29, 34-36} és értelmezve J. Tafel empirikus összefüggését³⁷, addig Polányi és Horiuti a kulcsfontosságú α tényező szemléletes magyarázatával járultak hozzá az új elektrokémiai felfogás kialakításához.

E munkájával Polányi Mihály kétségkívül beírta a nevét az elektrokémia történetébe is. L. Dunsch: *Geschichte der Elektrochemie* című könyvében³⁸ mindössze öt magyar elektrokémikus szerepel³⁵, és az egyik közülük – amint azt bizonyítani fogjuk megérdemelten – Polányi Mihály.

II. AZ ELEKTRÓDFOLYAMATOK KINETIKÁJÁNAK HELYZETE POLÁNYI ÉS HORIUTI 1935-ÖS KÖZLEMÉNYE ELŐTT

A Nernst-féle egyensúlyi elektrokémia még szilárdnak tűnő építményén Erdey-Grúz és Volmer közleménye³³ ütötte a legnagyobb részt³⁶. Alap gondolatuk az volt, hogy az elektródfolyamatokat a reakciókinetika törvényei alapján kell értelmezni. Felismerték azt, hogy az elektrolitikus hidrogénfejlődés túlfeszültségét a hidrogénionok semlegesítődésének gátolt volta okozza, ami a nagy aktiválási energiára vezethető vissza. Az aktiválási energia viszont a túlfeszültség ($\eta = E - E_e$, ahol E az alkalmazott, míg E_e az egyensúlyi elektródpotenciál) révén csökkenthető.

Ily módon magyarázatot tudtak adni a Tafel-egyenletre

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

ahol j az áramsűrűség, a és b állandók. Nagy túlfeszültségre, amelyre a Tafel-egyenlet is vonatkozik, a következő egyenletet vezették le:

$$j = -k_{red} F c_{H^+} \exp \left[-\frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right] \quad (2)$$

ahol k_{red} a redukciós folyamat sebességi állandója, F a Faraday állandó, c_{H^+} a hidrogénionok koncentrációja, R a gázállandó, T a hőmérséklet, míg α_c az általuk bevezetett átlépési tényező (a c alsó index a katódos reakcióra utal.) Az (1) és (2) egyenletek összehasonlításából azonnal szembetűnik, hogy logaritmizálva és átrendezve (2)-ből az (1) egyenlet adódik.

Ugyanekkora jelentőségű volt az, hogy egyensúly közeli állapotokra vonatkozó egyenlethez – amely az elektródreakciók kinetikájának alap-egyenlete - is eljutottak és az egyensúlyi potenciál első kinetikai (nem termodinamikai) magyarázatát is meg tudták adni:

$$j / F = -k_{red} c_{ox} \exp \left[-\frac{\alpha_c n F (E - E^0)}{RT} \right] + k_{ox} c_{red} \exp \left[-\frac{\alpha_a n F (E - E^0)}{RT} \right] \quad (3)$$

ahol k_{ox} az anódfolyamat (oxidáció) sebességi állandója, c_{ox} és c_{red} az oxidált illetve redukált alak, jelen esetben a hidrogénionok illetve az adszorbeált hidrogénatomok koncentrációja, α_a az anódos folyamatra vonatkozó átlépési tényező, E^0 a formális (standard) elektródpotenciál, míg n a cellareakció töltésszáma, jelen esetben $n = 1$. Egyensúlyban $j = 0$, $E = E_e$ és ekkor az egyensúlyra, ha $\alpha_a = \alpha_{c,a'}$ vonatkozó Nernst egyenlethez jutunk.

$$\exp \left[-\frac{n F (E - E^0)}{RT} \right] = c_{ox} / c_{red} \quad (4)$$

Ez óriási eredmény volt, de az α átlépési tényező tulajdonképpen teljesen formálisan került az egyenletbe abból a célból, hogy a kísérleti adatokkal összhangba kerüljenek, nevezetesen a b tényező értékét jól becsüljék ($b = 2.3 RT / \alpha_c n F$). Azt felismerték, hogy az aktiválási energia (ΔG^\ddagger) csökkenésénél jelentkezik ez az arányossági tényező:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_e^\ddagger + \alpha_c z_{ox} F E \quad \text{vagy} \quad \Delta G_a^\ddagger = \Delta G_e^\ddagger - \alpha_a z_{red} F E \quad (5)$$

(katódos folyamatoknál $E < 0$, míg anódosnál $E > 0$, z a reagáló részecske töltése) és $\alpha < 1$, általában $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$.

III. AZ ELEKTRÓDFOLYAMATOK KINETIKÁJA ELMÉLETÉNEK KITELJESÍTÉSE

A híres 1935-ös cikk³² egy 27 oldalas tanulmány, amely a szerzők lábjegyzete szerint csak egy rövid kivonata a teljes munkának. Az egyik kiindulópontja az ionreakciók nem sokkal korábban kidolgozott elmélete¹⁷. A legfontosabb összefüggés - amit ma Polányi-szabálynak nevezünk - a következőképpen hangzik: azonos típusú reakciók esetén az aktiválási hő (energia), Q csökken a reakcióhő, χ növekedésével.

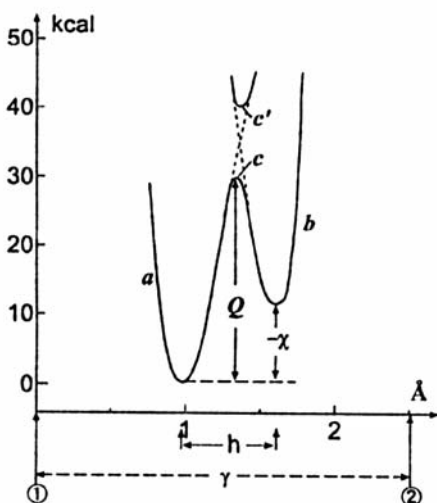
$$\Delta Q = -\alpha \Delta \chi, \quad (6)$$

vagy mai írásmóddal

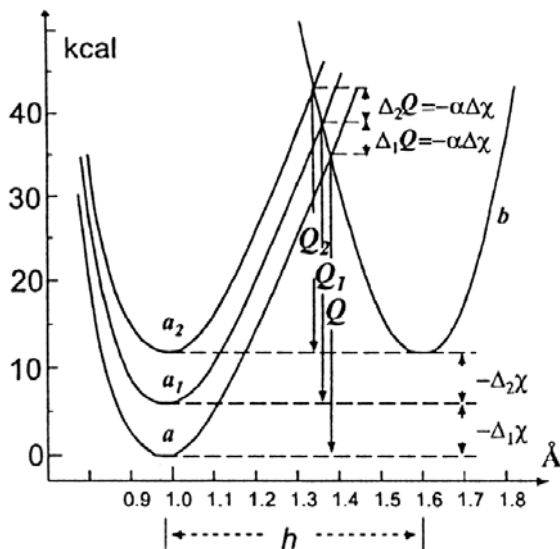
$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G, \quad (7)$$

ahol ΔG a reakció szabadentalpia-változása, míg ΔG^\ddagger az aktiválási szabadentalpia-változás. ΔG önként végbemenő reakció esetén mindig negatív, míg ΔG^\ddagger mindig pozitív érték. Az arányossági tényező, $\alpha < 1$.

Horiuti és Polányi a viszonyokat a következőképpen illusztrálták:



1. ábra. Két centrum (1 és 2) közötti protonátmenet energiasémája.
(Az eredeti közlemény 1. ábrája alapján.)



2. ábra. A reakcióhő és az aktiválási hő közötti összefüggés, $\Delta Q = -\alpha \Delta \chi$; $\alpha < 1$, illusztrálása. (Az eredeti közlemény 3. ábrája alapján.)

Ma már az ilyen típusú ábrák minden tankönyvben megtalálhatók, de a potenciális energiafelületek alkalmazása kémiai reakciókra ekkor még újdonság volt és ez is Polányi (és Eyring) nevéhez fűződik³⁹. H. Eyring 1 évet töltött Polányi berlini laboratóriumában, mint US National Research Fellow, és két közleményt publikáltak együtt^{39,40}. Az ő nevükhöz fűződik az átmeneti állapot elmélete⁴¹ illetve az aktivált komplexum elméletének⁴² kidolgozása is, amely mérőföldkőnek bizonyult a kémiai kinetika fejlődésében.

Az 1. ábra egy egyszerű protonátmenetre vonatkozik például két, egymástól γ távolságban lévő oxigénatom ((1) és (2)) között:

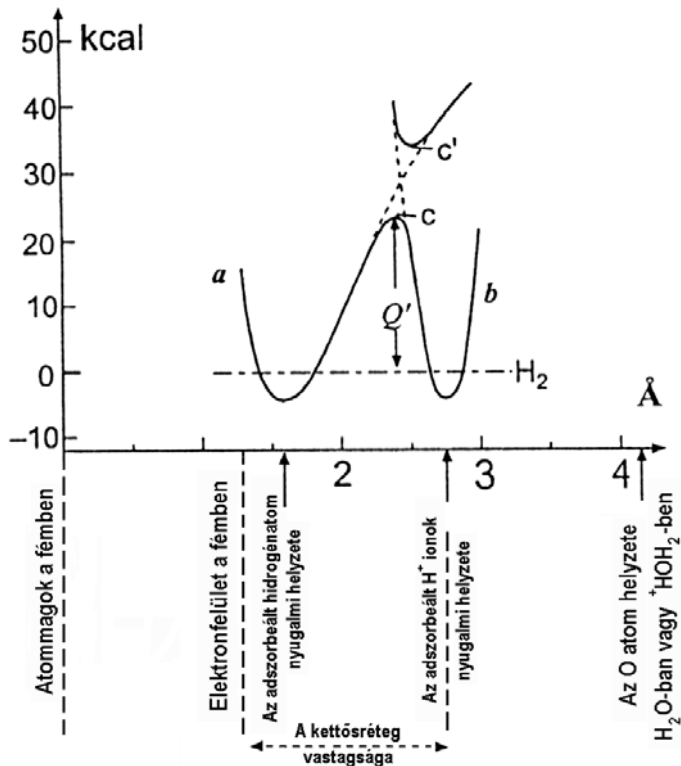


Az a és b görbe az ROH illetve a ${}^+\text{HOH}_2$ kiindulási illetve termékvegyületre vonatkozik, ahol a minimum helyek a H atom kezdeti nyugalmi és a ${}^+\text{HOH}_2$ komplexben való végállapotát jelölik. A proton (H^+) teljes elmozdulásának távolsága, h , melynek értéke Polányiék számítása szerint $0,43 \text{ \AA}$, vagyis a hidroxilcsoportban az O-H távolság ($0,97 \text{ \AA}$) és a ${}^+\text{H-OH}_2$ távolság ($1,4 \text{ \AA}$) különbsége. A c és c' felhasadás tetszőlegesen került ábrázolásra, a későbbiekben ezzel nem is foglalkoznak. A reakció az O-H kötés megnyúlásával kezdődik, az energia a c pontig nő, majd önként, energia felszabadulásával kerül a H a végállapotba. A c pont eléréséhez Q aktivá-

lási energiát kell befektetni. Az O^- és $^+HOH_2$ közötti elektrosztatikus vonzást elhanyagolták.

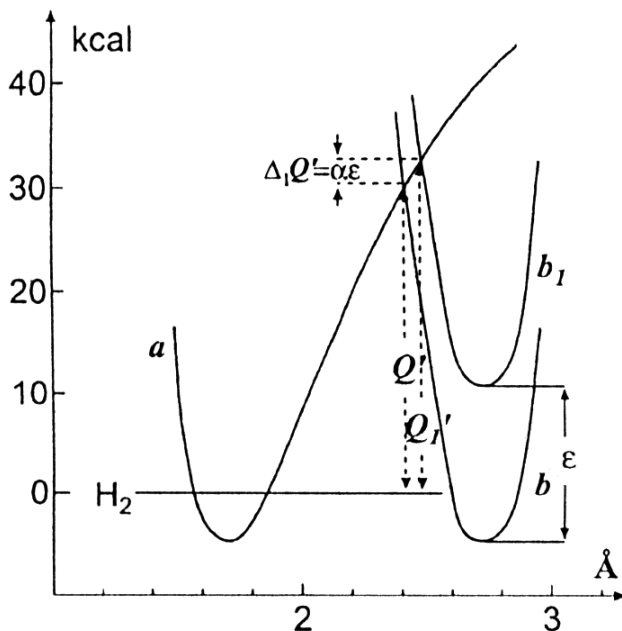
A cikk következő részében a hidrogénkötés természetét elemzik és kimutatják, hogy a hidrogén két lehetséges állapota ez esetben gyakorlatilag egybeesik ($h = 0,1 \text{ \AA}$). A 2. ábra azt az esetet mutatja be, amikor az ROH vegyület változik. Ez azt jelenti, hogy például különböző savakat vizsgálunk miközben az oldószer ugyanaz. Nem jelentene különbséget az sem, ha ugyanazt a savat oldanánk különböző oldószerekben, akkor a b görbe tolna el. Kimutatják azt is, hogy ha a metszéspontnál a és b iránytangense ugyanaz, akkor $\alpha = 0,5$. (Ezért nevezik ma egyszerű töltésátlépési reakcióra α -t szimmetriatényezőnek is, mert α értéke a potenciálgörbék szimmetriájával van összefüggésben.) Innen már csak egy lépés a hidrogén elektrolitikus oxidációjának (ionizációjának) illetve leválásának tárgyalása, amivel a közlemény 3.3. fejezete foglalkozik. Három évtizeddel később R. A. Marcus (Nobel-díj 1992.) az elektronátlépés esetében kezeli együtt az oldatbeli és az elektródreakciókat hasonló megfontolások alapján⁴³. Polányi és Horiuti elképzelése az volt, hogy a hidrogén ionizációja lényegében azonos módon történik az elektródon, illetve az oldatban az elektrolitikus disszociáció esetén. Ennek alátámasztására Frumkin⁴⁴ hasonló nézetét is megemlíti. Elfogadják Erdey-Grúz és Volmer elképzelését³³ arról, hogy az elektrokémiai kettősrétegbeli potenciálesés határozza meg a hidrogén ionizációjának illetve leválásának sebességét. Példának a vizes oldatba merülő nikkelelektrodot veszik és az adszorbeált hidrogénatomra, azaz a Ni-H kötésre a 3. ábrán látható potenciális energia görbét rajzolják fel.

A Ni-H nyugalmi távolságot $1,56 \text{ \AA}$ -nek, a kötés disszociációshőjét 55 kcal -nak vették. A $^+HOH_2$ -ben kötött proton távolságát a fém elektronfelületéről a kettősréteg vastagságából számították, ehhez Frumkin⁴⁵ elektrokémiai adatait vették figyelembe, amely szerint ez közelítőleg $1,5 \text{ \AA}$. A Ni atom sugarát a rácsadatokból számolták és így becsülték a Ni atommag távolságát az elektronfelületről ($1,25 \text{ \AA}$). Új elem a 3. ábrán a „H₂” jelzésű vízszintes vonal, amely a gázállapotú hidrogén energiaszintjét jelöli. Innen kell számolni ugyanis a folyamat nettó aktiválási energiáját akkor, ha a fémfelület hidrogénnel való borítottsága csekély. Már korábbi munkájukban²¹ kimutatták, hogy ez jó közelítés. Számításaink szerint $Q \sim 24 \text{ kcal}$, ami az elhanyagolásokat figyelembe véve jól egyezik a kísérleti értékkel. Az elhanyagolt tényezők között elemzik az alagúthatás jelentőségét, amelyet korábban Polányi maga is felhasznált a hidrogénizotópok elektrolízissel való szétválasztásának magyarázatára¹⁸.



3. ábra. A hidrogén ionizációja (és deionizációja) egy fém felületén.
(Az eredeti közlemény 4. ábrája alapján.)

Meg kell említenünk, hogy e tárgyban Polányi elképzelése hibás volt. Nehésvízből a hidrogén főként a nagyobb hidratációs energia miatt fejlődik csak nagyobb túlfeszültségnél. (E kísérleteknek egyébként nem sokkal később nagy jelentősége lett, az atomkísérletekhez a nehézvizet ugyanis elektrolízissel állították elő. A norvég ellenállók akciója a 2. világháborúban, amely megsemmisítette a németek nehézvízkészletét nagymértékben hozzájárult a német atomprogram kudarcához.) Polányiék feltételezik, hogy a teljes potenciálkülönbség, polarizációs feszültség (ϵ) a fém elektronfelülete és az adszorbeált hidrogén ionok által képzett rétegbe esik és az elektromos tér homogén. Tisztában voltak azzal, hogy híg oldatok esetén nem ez a helyzet és hivatkoznak is Frumkin vonatkozó munkájára⁴⁶. A viszonyokat a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra. Az elektródpotenciál és az ionizációs / deionizációs folyamatok aktíválási hői közötti összefüggés, $\Delta_1 Q' = \alpha \varepsilon$ és $\Delta_2 Q' = -(1 - \alpha) \varepsilon$ (5. ábra az eredeti közleményben).

Ez az ábra azóta minden elektrokémiai tankönyv és szakkönyv egyik alapábrája sematikus és sajnos gyakorta némileg rontott változatban. Polányiéék magyarázata a következő volt. Ha a Ni-H kötés dipólus jellegétől eltekintünk az elektromos tér változtatása a H⁺-ion energiájának növekedését, illetve csökkenését vonja maga után, ami a b parabola függőleges irányú eltolódásával jár, a vízszintes eltolódás minimális és elhanyagolható. Így írható, hogy

$$\Delta_1 Q' = \alpha \varepsilon , \quad (9)$$

illetve

$$\Delta_2 Q' = -(\varepsilon - \alpha \varepsilon) = -(1 - \alpha) \varepsilon \quad (10)$$

Itt Horiuti és Polányi kissé lazán bánik a mennyiségekkel, hiszen Q energia, míg ε elektromos potenciál. ε lehetne elektromos energia is, de ők világossá teszik, hogy ez elektródpotenciál, illetve polarizációs feszültség. Helyesen és mai írásmóddal lásd. (5) egyenletet. Ebből következően az áram (i) a két, anódos és katódos részáram különbsége:

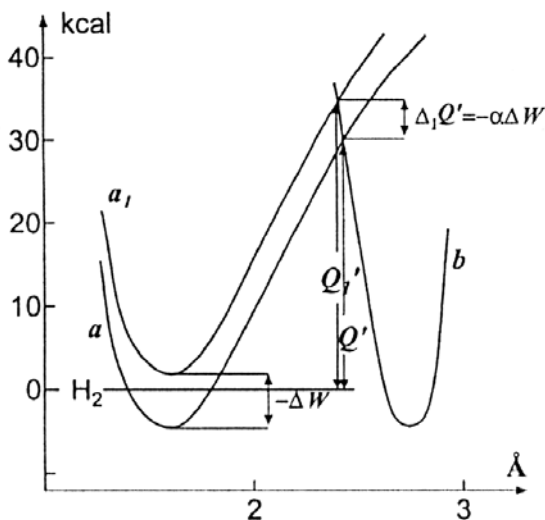
$$i = i_1 - i_2 = \text{const}(e^{-(\alpha\varepsilon)/FRT} - e^{-((1-\alpha)\varepsilon)/FRT}) . \quad (11)$$

Nagy ε esetén, az előjeltől függően az egyik tag elhanyagolható, például a kisütési áramra

$$\log i = \frac{(1-\alpha)\varepsilon}{FRT} + \text{const} , \quad (12)$$

ami a Tafel-egyenlettel azonos. Polányiék nem adják meg F jelentését, de így már abban az időben is a Faraday állandót jelölték ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). Ekkor viszont nyilvánvalóan elírásról van szó, hiszen F -nek a számlálóban kell szerepelni ($F\varepsilon$ ad energiadimenziójú mennyiséget), ha ε viszont elektromos munka, akkor az F -fel való osztás felesleges. A helyes összefüggést a (3) egyenletben már korábban megmutattuk. Még egy kísérleti tapasztalatra is magyarázatot tudtak adni, nevezetesen arra a megfigyelésre, hogy különböző fémek esetén más és más az aktiválási energia, következésképpen a hidrogénfejlődés túlfeszültsége.

Az 5. ábra bemutatja azt, hogy ennek oka a H atom eltérő adszorpciós energiája (W), a H^+ ionok e folyamatban nem játszanak szerepet.



5. ábra. A hidrogénatomok adszorpciós energiája (W) és az aktivációs hő közötti összefüggés, $\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$. (Az eredeti közlemény 6. ábrája alapján.)

Polányiék által adszorpciós potenciálnak nevezett W adszorpciós energia Q lineáris változását vonja maga után, tehát adott túlfeszültségnél az áram az alábbi módon függ W -től:

$$\log i = \frac{\alpha W}{RT} + \text{const} . \quad (13)$$

Ez az egyenlet jól leírja azt a tapasztalatot, amely szerint a hidrogénleválás, illetve – oxidáció túlfeszültsége kisebb azon fémeknél, melyek erősen adszorbeálják a hidrogént (W értéke nagy).

A közlemény e fejezetében még elemzik az oldószercseré hatását, majd a cikket a savkatalizált észterhidrolízis hasonló felfogású értelmezése zárja. Az 1935-ös részletesen elemzett cikk csodálatos munka, amely paradigmaváltást hozott az elektrokémiában. Hatása nem kisebb, mint az átmeneti állapot elméletének megalkotása a kémiai kinetikában. Túlzás és részrehajlás nélkül kijelenthetjük, hogy Polányi Mihály Nobel-díjat érdemelt volna, amint arra történt is kezdeményezés⁴⁷. A Nobel-díj bizottságnak nem az egyetlen tévedése, hogy ez nem valósult meg. Ebben közrejátszhatott az, hogy mire munkáját igazán, történelmi távlatban értékelni tudták, az 1960-as években, már két évtizede nem foglalkozott kémiával. Szép elégtétel viszont fia, John Charles Polanyi 1986-os kémiai Nobel-díja ugyanazon a tudományterületen, aminek elméleti és kísérleti alapjait Polányi Mihály fektette le. Sajnos Polányi Mihály ezt már nem érte meg.

IV. NÉHÁNY KIEGÉSZÍTÉS A SZEREPLŐKRŐL, A KÖZLEMÉNY MEGJELENÉSI HELYÉRŐL ÉS MÁS DOLGOKRÓL

Említettem azt, hogy Laidler²⁷ kémiatörténeti könyvében éppen arról a munkáról³² nem szól, amelyet részletesen elemeztünk, sőt az elektród folyamatok hasonló értelmezését a könyv 228. oldalán maguknak tulajdonítja⁴⁸. A dolog képtelensége nyilvánvaló, hiszen az ő cikkük 1939-es, tehát szó sem lehet prioritási vitáról. A részrehajlás oka a konkrét esetben is az, hogy Laidler Eyring munkatársa volt, és igyekezett Eyring érdemeit kiemelni. Ez még megbocsátható, de az már nem, hogy ezzel párhuzamosan – ahol lehetett – Polányi Mihályét kisebbíteni. Jellemző az, hogy Eyring fényképes, egész oldalas szakmai életrajzát (egyébként J. C. Polanyiét is) tartalmazza a könyv, míg Polányi Mihály rövid életrajza – igaz, hogy a legnagyobb tudósok társaságában – csak a mű végén kerül ismertetésre. Azt persze kénytelen megemlíteni, hogy Polányi Mihálynál

(1891-1976) 10 évvel fiatalabb Henry Eyringet (1901-1981) tulajdonképpen Polányi indította el^{39, 40} azon az úton, amelyen azután tényleg kiválót alkotott. Ő a Nobel-díj bizottság nagy hibájának tartja, hogy Eyring nem kapta meg a díjat, de a mellőzöttek között csak G. N. Lewist említi (247. old.), pedig a tisztesség azt kívánná, hogy itt bizony Polányi szerepeljen Eyring mellett. Sajnos nem ez az egyetlen eset, amikor kémia-történeti munkák felfogásával, adataival óvatosan kell bánni. Persze Polányi Mihály jelentősen csökkentette esélyeit a pályamódosításával, és ez volt az ok, amiért Wigner Jenő (1902-1995, Nobel-díj 1963.) is vonakodott ajánlani Polányit Nobel-díjra⁴⁷. (Wignernek Polányi volt a doktori témavezetője. Doktori disszertációját egyébként egyik szereplőnk, Max Volmer bírálta. Wignernek van egy fontos közleménye – társszerzője H. Pelzer – amellyel jelentősen hozzájárult az átmeneti állapot elméletének kidolgozásához⁴⁹. Érdekes, hogy mind Eyring, mind Wigner az 1930-as években az Egyesült Államokban a Princeton Egyetemen lett professzor.)

Kötelességünk még megemlékezni a nevezetes közlemény társszerzőjéről, Juro Horiutiról (1901-1978). Horiuti (Horiuchi) Sapporoban született és rövid kitérők után (University of Tokyo, Himeji College, Chemical and Physical Research Institute) a Hokkaidoi Egyetemen foglalkozott katalízissel és elektród-folyamatok tanulmányozásával. 1932-1933-ban a Göttingeni Egyetemen tanult fizikai kémiát és kvantumkémiai. Itt olyan kiválóságokkal vitathatta meg a fizika és a kémia aktuális kérdéseit, mint W. Heitler, G. Herzberg, Wigner Jenő és Teller Ede (vele egy házban is lakott), de Polányit is sokszor meglátogatta Berlinben. 1933-ban követte Polányit Manchesterbe. Itt Polányi irányításával dolgozott és az ottani katalízis és elektrokémia kutatások határozták meg későbbi pályáját. 1935-ben tért vissza Japánba, addig Polányival 10 kitűnő cikket publikált együtt. Nevezetes közleményük volt, a már említetteken kívül, a hidrogén-deutérium kicserélődési reakciót tárgyaló munka⁵⁰. A nehézhidrogénnel végzett reakciókinetikai kutatások azért is figyelemreméltóak, mert H. Urey a deutériumot nem sokkal korábban, 1931-ben fedezte fel. Horiuti talán legnevezetesebb munkája a több mint 200 közlemény és könyv közül az általunk ismerttetett alapmű. Horiuti nemcsak Japán elismert tudósa lett, de tevékenységének értékelését mi sem mutatja jobban, hogy születése 100. évfordulójára a *Journal of Molecular Catalysis* folyóirat különszámot jelentetett meg.

Végezetül szóljunk arról, ami talán feltűnt a tisztelt olvasónak: a közlemény megjelenésének helye. Ennek okát legkevésbé kereshetjük abban, hogy Polányi édesanyja orosz származású volt. Az *Acta Physicochimica U.R.S.S.* folyóiratban, amelyet a Szovjetunió Tudományos Akadémiája

jelentetett meg az 1930-as években, németül és angolul lehetett publikálni. Rendkívül színvonalas folyóirat volt, olyan szerkesztőbizottsági tagokkal, mint J. Frenkel, A. Frumkin, N. Kurnakov, P. Reh binder, N. Szemjonov (ő kémiai Nobel-díjat kapott reakciókinetikai kutatásaiért 1956-ban), M. Tyomkin (Temkin). Polányi, aki jól ismerte Frumkin és a többiek eredményeit, tudta, hogy értő olvasókhoz jut el munkája. A rövid életű folyóirat, amely 1934. és 1939. közötti enyhülési, nyitási időszakban jelent meg, külföldön is hozzáférhető volt. Polányi más szovjet folyóiratokban (pl. *Uspekhi Himii, Phys. Z. Szovjetunión*) is publikált az 1930-as években, főleg szovjetunióbeli útja után.

A szovjet kémikusokkal és a fizikusokkal, különösen Frumkinnal és Szemjonovval – akik akkor még szintén utazhattak külföldre – ápolott jó kapcsolat mellett, érdeklődött az ottani események iránt, sőt az első nem kémiai munkája is a Szovjetunió gazdaságáról jelent meg 1935-ben Manchesterben¹⁴. (Mivel e munkájában nem túl barátságosan írt a szovjet gazdaságpolitikáról komoly gondot okozott orosz barátainak. Mind Frumkin, mind Szemjonov levélben kérte őt, hogy ne folytassa a szovjet gazdaságpolitika bírálatát.) Mindezekre figyelemmel jobban érthetővé válik az, hogy miért az *Acta Physicochimica U.R.S.S.*-ban publikálta az elektrokémia fejlődéséhez nagymértékben hozzájáruló munkáját.

Polányi Mihály tanítványával Juro Horiutival írt 1935-ös közleménye mindmáig az elektrokémia egyik legtöbbet idézett cikke. Ha Polányi nem lenne a fizikai kémia egyik legnagyobb alakja reakciókinetikai, felületi kémiai munkái jogán, neve akkor is fennmaradna az elektrokémia történetében ezen egyetlen közleménye alapján is.

Aki figyelmesen elolvassa a nevezetes munkát, azt bizonyosan rabul ejti az abban kifejeződő szellemi teljesítmény, és megérinti az a ritkán adódó élmény, amikor egyszercsak feltárják előtte a folyamatok mibenlétét, okát meghatározó rejtett törvényeit bonyolult világunknak.

IRODALOM

1. Polányi, M.: Reaktionisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik. *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 49.
2. Polányi, M.: Über absolute Absättigung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Anziehungskräfte. *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 161.
3. Polányi, M.: Zum Problem der Reaktionsgeschwindigkeit. *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 228.
4. Polányi, M.: Berichtigung zu meiner Notiz: „Reaktionisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik“ *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 231.
5. Polányi, M.: Neuere über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte. *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 370.
6. Polányi, M.: Über Adsorptionskatalyse. *Z. Elektrochem.* 27 (1921) 142.
7. Polányi, M.: Verfestigung von Einzellkristallen durch mechanische Bearbeitung. *Z. Elektrochem.* 28 (1922) 16.
8. Polányi, M.: Erwiderung an Herrn A. Eucken auf seine Arbeit: „Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge“. *Z. Elektrochem.* 28 (1922) 110.
9. Polányi, M.: Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption. *Z. Elektrochem.* 35 (1929) 431.
10. Polányi, M.: Betrachtung über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen. *Z. Electrochem.* 35 (1929) 561.
11. Beck P., M. Polányi: Recovery of recrystallising ability by reformation. *Z. Elektrochem.* 37 (1931) 521.
12. Einstein, A.: Theoretische Bemerkungen über die Brownsche Bewegung. *Z. Electrochem.* 13 (1907) 41.
13. Einstein, A.: Elementare Theorie der Brownschen Bewegung. *Z. Elektrochem.* 14 (1908) 235.
14. Wigner, J., R. A. Hodgkin: „Polányi Mihály élete, *Polanyiana* Vol. 11., 2002/1-2, 19-62. old.
15. Bergmann, E., M. Polányi: Autoracemisierung und Geschwindigkeit der elektrischen Dissoziation. *Naturwissenschaften* 21 (1933) 378.
16. Polányi, M., Mándoki, L.: A caseinoldatok vezetőképeségeinek okairól. *Magyar Chemiai Folyóirat* 25 (1919) 33.
17. Ogg, R.A., M. Polányi: The mechanism of ionogenic reactions. *Mem. Proc. Manchester Lit. Philos. Soc.* 78 (1933-34) 41. Mechanism of ionic reactions. *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 604.

18. Polányi, M.: Bemerkung zu der elektrolytischen Isolierung des schwereren Wasserstoffisotops durch G. N. Lewis. *Naturwissenschaften* 21 (1933) 316.
19. Horiuti, J., M. Polányi: On the mechanism of ionisation of hydrogen at a platinum electrode. *Mem. Proc. Manchester Lit. Philos. Soc.* 78 (1933-34) 47.
20. Horiuti, J., M. Polányi: Catalyzed reaction of hydrogen with water, and the nature of over-voltage. *Nature, London* 132 (1933) 931.
21. Horiuti, J., M. Polányi: Catalytic hydrogen replacement, and the nature of over-voltage. *Nature, London* 133 (1934) 142.
22. *Akadémiai Kislexikon*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990. II. kötet, 443. old.
23. *Magyar Larousse Enciklopédia*, Librairie Larousse, Paris 1979-, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1994.
24. Szabadváry, F., Szőkefalvi Nagy Z.: *A kémia története Magyarországon*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.
25. Balázs L.: *A kémia története I-II.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1996.
26. Erdey-Grúz T., Schay G.: *Elméleti fizikai kémia I-III.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1962.
27. Laidler, K. J.: *The World of Physical Chemistry.* Oxford University Press, Oxford, New York, Toronto 1993.
28. Damaszkin, B. B., O. A. Petrij: *Vvegyeniye v elektrohimicseszkuju kinetiku.* Moszkva, Vüszsaja skola, 1975.
29. Inzelt Gy.: *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I-II.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
30. Erdey-Grúz T.: *Az elektródfolyamatok kinetikája.* Akadémiai Kiadó, 1970.
31. Bockris, J. O'M., S. U. M. Khan: *Surface electrochemistry.* Plenum Press, New York, London, 1993.
32. Horiuti, J., M. Polányi: Grundlinien einer Theorie der Protonübertragung. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 2 (1935) 505. (Az eredeti német szöveg angol fordítása: *Outlines of a theory of proton transfer. J. Molecular Catalysis A* 199 (2003) 185.
33. Erdey-Grúz, T., M. Volmer: Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. *Z. phys. Chem. A* 150 (1930) 203.
34. Horányi Gy.: Egy téves modell szerepe a fizikai kémia és az elektrokémia kialakulásában. *Kémiai Közl.* 71 (1990) 73.
35. Inzelt Gy.: *Kalandozások a kémia múltjában és jelenében.* Vince Kiadó, 2003.

36. Inzelt Gy.: Erdey-Grúz Tibor, mint az elektródfolyamatok kinetikájának úttörője és hatása az elektrokémia fejlődésére. *Magyar Kém. Lapja* 58 (2003) 260.
37. Tafel, J.: Über dem Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. *Z. phys. Chem.* 34 (1900) 187.
38. Dunsch, L.: *Geschichte der Elektrochemie*. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985.
39. Eyring, H., M. Polányi: Über einfache Gasreaktionen. *Z. phys. Chem. B* 12 (1931) 279.
40. Eyring, H., M. Polányi: Zur Berechnung der Aktivierungswärme. *Naturwissenschaften* 18 (1930) 914.
41. Polányi M., M. G. Evans: Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 875.
42. Eyring, H.: The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107.
43. Marcus, R. A.: On the theory of electron-transfer reactions VI. Unified treatment of homogeneous and electrode reactions. *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 679.
44. Frumkin, A.: Bemerkung zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. *Z. phys. Chem. A* 160 (1932) 116.
45. Frumkin, A.: cím nélkül *Szov. Fiz.* 4 (1933) 243.
46. Frumkin, A.: Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelsicht. *Z. phys. Chem. A* 164 (1933) 121.
47. Palló G.: Kép a falon. A Wigner-Polányi kapcsolat. *Fizikai Szemle* (2002) 293.
48. Eyring, H., S. Glasstone, K. H. Laidler: Application of the theory of absolute reaction rates to overvoltage. *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1053.
49. Pelzer H., E. Wigner: Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen. *Z. phys. Chem. B* 15 (1932) 445.
50. Horiuti, J., Polányi M.: Direct introduction of deuterium into benzene. *Nature, London* 134 (1934) 847.