

LABORATORIJSKE BILJEŠKE

LABORATORY NOTES

CCA - 174

542.8

Aparatura za mjerenje kapaciteta električnog dvosloja kapajuće elektrode*B. Lovreček i V. Jendrašić**Zavod za fizikalnu kemiju Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*

Priljeno 27. veljače 1960.

Prikazana je konstrukcija aparature za mjerenja kapaciteta električnog dvosloja kapajuće živine elektrode.

Elektroda se polarizira konstantnom strujom, pri čemu se nabija električni dvosloj. Promjene potencijala s vremenom se pojačavaju preko jednostepenog istosmjernog pojačala i registriraju snimajući krivulje koje rezultiraju na zastoru katodnog oscilografa. Dani su primjeri određivanja kapaciteta dvosloja u otopini 0,1 N NaOH.

Svojstva električnog dvosloja ubrajaju se među najvažnija pitanja u elektrokemiji. Veličina kapaciteta električnog dvosloja predmet je stalnog istraživanja kao jedne od osnova za određivanje njegove strukture. Niz eksperimentalnih metoda, koje služe u tu svrhu, mogu se svrstati u indirektna i direktna (pregled tih metoda može se naći na pr. u literaturi citiranoj pod brojevima 1. i 2). Prva — indirektna metoda temelji se na mjerenjima elektrokapilariteta, dok se druga — direktna može sastojati od uspoređivanja s poznatim kapacitetom na mostu za izmjeničnu struju, ili od nabijanja dvosloja istosmjernom strujom. Oba spomenuta mjerenja direktnom metodom, izmjeničnom ili istosmjernom strujom, izvode se na mirujućim elektrodama, kao i na kapajućoj živi.

U ovom redu pošlo se od mjerenja Philpota³ i naročito Ilkoviča⁴, samo što se mjerenje brzih promjena električnih veličina na rastućoj živinoj kapi opažalo, preko elektronskog pojačala, na zaslonu katodnog oscilografa i registriralo fotografskim snimanjem.

EKSPERIMENTALNI DIO

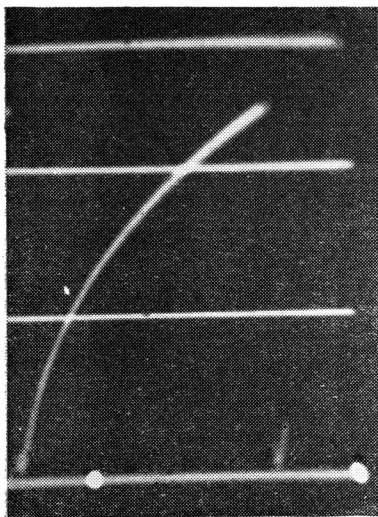
Aparatura

Aparatura je sadržavala:

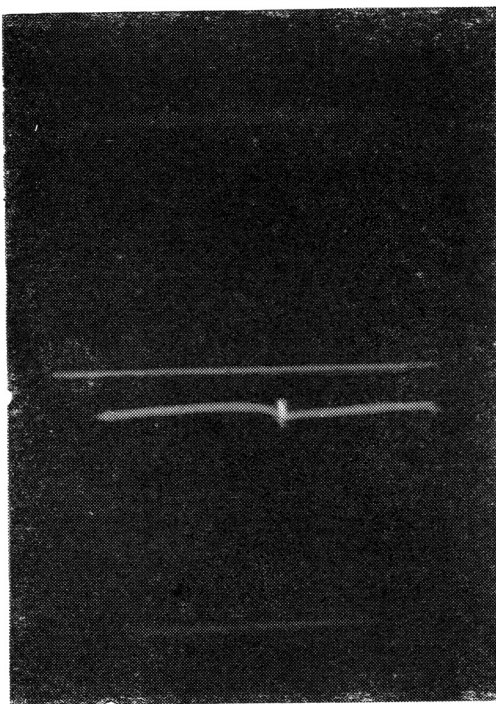
1. Elektrolitsku ćeliju sa kapajućom elektrodom. 2. Uređaj za polarizaciju živine kapi. 3. Uređaj za mjerenje potencijala — katodni oscilograf za pojačalom.

1. Elektrolitska ćelija bila je H-oblika. Elektrodni prostori mogli su se odvojiti zatvaranjem pipca na spojnem dijelu. Anoda je bila iz Pt-lima 1,5×1,5 cm. Donji dio katodnoga prostora ćelije bio je produžen i završavao je pipcem, koji je služio za otpuštanje, u tom nastavku, nakupljene žive. Na početku suženja nalazio se Pt-kontakt za predelektrolizu na živi. Kroz gumeni čep ulazila je kapilara i dvije staklene cjevčice za dovod dušika, jedna za provođenje plina kroz otopinu, a druga iznad otopine, te elektrolitski most za spoj s kalomel elektrodom. Most je bio

Na pojačalo (sl. 1.) postavljeni su u ovoj aparaturi visoki zahtjevi. S jedne strane traženo je veliko pojačanje, a s druge strane željelo se izbjeći svim eventualnim štetnim utjecajima pojačala na mjerni sistem. Struja polarizacije kapi bile su vrlo malene (počevši od oko 10^{-8} A), a struja rešetke u običnim elektronskim cijevima može dostići ovu vrijednost. Veličine toga reda pri upotrebljenim anodnim naponima mogu dostići i struje kroz slabiju izolaciju. Ispitani su razni izolacioni materijali



Sl. 2.



Sl. 3.

i izabran je celuloid. Na tom materijalu izvedeno je pojačalo i to tako, da su priključci direktno lemljeni na izvode elektronke. Izolirane žice su vođene tako, da se ne dodiruju ni međusobno, niti sa stjenkama kutije pojačala. Male količine prašine slegnute na aparaturu već dovode do neželjenih kontakata, dovoljnih da utječu na rezultate. Izvori napona (anodne baterije) postavljeni su na PVC-ploče. Struja rešetke izbjegnuta je naročitim radnim uvjetima pojačivačke elektronke (AF 100). Pri takvim uslovima ($V_a = 360$ V, $U_{g1} = -1,72$ do $-1,75$ V, $U_{g2} = 110$ V, $R_a = 205$ k Ω) maksimalno pojačanje je iznosilo 500 puta. Za baždarenje Y-osi mogao se umjesto elektrolitske ćelije ukopčati uređaj za baždarenje. Njime se na zaslonu katodne cijevi u smjeru Y-osi dobivaju horizontalne linije, koje odgovaraju poznatoj napetosti.

Postupak

Elektrolitska ćelija i svi ostali dijelovi, koji su dolazili u kontakt s otopinom, čišćeni su kromsumpornom kiselinom, dobro ispirani barem 2 sata vodom, zatim destiliranom vodom i otopinom. Cijevi za uvođenje plina i kapilara poslije uvlačenja u čep isprani su sa konc. HNO_3 , dest. vodom i otopinom. Kroz otopinu u katodnom prostoru provoden je tokom jednog sata čišćeni dušik. Zatim je iz kapajuće živine elektrode uz polarizaciju od 0,1 μ A dokapana živa do Pt-kontakta za predelektrolizu. U otopinu je tada dodan suhi Na_2SO_3 u količini da otopina bude 0,1 M s obzirom na Na_2SO_3 . Kad se otopio sulfid, započela bi predelektroliza, koja je dala najbolje rezultate, ako

je struja iznosila 70 μA . Za vrijeme predelektrolize dušik je prolazio samo iznad otopine. Predelektroliza vršila se 12—15 sati, a katodni i anodni prostori bili su odijeljeni zatvorenim staklenim pipcem. Na_2SO_3 je upotrebljen zato, jer odstranjivanje kisika iz otopine dušikom, čišćenim Cu-strugotinama, nije zadovoljilo. Ako se sulfid dodao nakon jednog sata ili više provođenja dušika i zatim provela predelektroliza, amplituda *nulte krivulje* (krivulje bez struje polarizacije, sl. 3) znatno je opala, odnosno poprimila je gotovo oblik pravca i to na potencijalu, koji odgovara elektrokapilarnom maksimumu u dotičnoj otopini^{5,6}. Kao standard elektroda služila je zasićena kalomel elektroda.

REZULTATI

Kapacitet električnog dvosloja na rastućoj kapi žive, a u izabranoj točki potencijala dan je, prema Ilkoviću⁴, izrazom

$$K = \frac{\frac{dQ}{dt}}{q \frac{dV}{dt} + V \frac{dQ}{dt}}$$

gdje Q označava količinu elektriciteta u coulombima, q površinu u cm^2 , a V potencijal u voltima. Pojedini članovi ovog izraza dobivaju se iz eksperimentalnih rezultata: $\frac{dQ}{dt} = i$ u amperima, jer je struja nabijanja konstantna, $\frac{dV}{dt} =$ diferencijalna promjena potencijala s vremenom u izabranoj točki krivulje potencijal—vrijeme, $\frac{dq}{dt} =$ diferencijalna promjena površine živine kapi u istoj točki.

U tabeli I dani su eksperimentalni podaci i rezultati niza pokusa s otopinom 0,1 N NaOH + 0,1 M Na_2SO_3 , pri visini stupca žive od 15 cm.

Dobiveni rezultati su u granicama vrijednosti dobivenih drugim metodama.

TABELA I

Pokus	1	2	3	4	5	6	7	8
Potencijal V^*	0,741	0,744	0,749	0,811	0,811	0,831	0,840	0,843
Struja polariz. $A \times 10^{-8}$	21,9	21,9	21,9	21,9	29,2	29,2	29,2	29,2
Kapacitet $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	27,3	26,8	25,5	27,8	27,4	20,3	20,3	21,2

LITERATURA

1. G. Kortüm i J. O'M. Bockris, *Textbook of Electrochemistry*, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1951.
2. J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen & Co. Ltd. London, 1951.
3. J. St. L. Philpot, *Phil. Mag.* (7) **13** (1932) 775.
4. D. Ilkovič, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **8** (1936) 170.
5. T. Erdey-Gruz i P. Szarvas, *Z. physik. Chem.* **A177** (1937) 277.
6. T. Erdey-Gruz i Kromrey, *Z. physik. Chem.* **157** (1931) 213.

* Potencijali navedeni u tabeli, odnosno oni kojim su izvršena izračunavanja kapaciteta, računani su od srednje vrijednosti amplitude *nulte krivulje*, t. j. krivulje dobivene snimanjem promjene potencijala nepolarizirane kapi.

SUMMARY**An Apparatus for Double Layer Capacity Measurements on Dropping Mercury***B. Lovreček and V. Jendrašić*

An apparatus is described for double layer capacity measurements on dropping mercury electrode. The charging of double layer proceeds with constant current during the growth of a drop, and the change of potential of the dropping electrode is followed. Using a simple one step electronic amplifier and a cathode ray oscillographe a curve potential — time has been obtained and photographed. With this curve, and knowing the differential change of the surface at selected potentials, the double layer capacity can be calculated. Measurements in 0.1 N NaOH + 0.1 N Na₂SO₃ solutions gave satisfactory results.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF ZAGREB
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received February 27, 1960