

Színuszáram hatása elektródfolyamatokra, XIV.

Váltóáram által a kettős réteg kapacitásának változása következtében előidézett elektródpotenciál-változás számítása

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF és MÉSZÁROS LAJOSNÉ

Korábbi vizsgálatainkban¹⁻⁵ megállapítottuk, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram megváltoztatja az elektródpotenciált, ha az elektród polarizálhatósága aszimmetrikus, vagyis adott elektródpotenciálból kiindulva a pozitív és negatív potenciálok felé különböző nagyságú a polarizálhatóság. E potenciálváltozás annak a következménye, hogy a váltóáram hatására létrejövő periódikus potenciálingadozások a pozitív és negatív irányban nem egyenlők, s ezáltal eltolódik az elektródpotenciál időbeli középértéke. Arra az esetre, ha a polarizációs görbe a Tafel-egyenlettel írható le (vagyis a potenciál az áramintenzitás logaritmusával változik lineárisan) és az elektród kettős rétegének állandó (potenciáltól független) a kapacitása, kiszámítottuk a váltóáram okozta potenciálváltozást⁶⁻⁷. Az elméletileg levezetett összefüggés jól leírja a higany- és platina-katódokon fellépő túlfeszültség-változásokat⁴.

Az eddigi eredményekből kiindulva indokolt a váltóáram által okozott potenciálváltozás kiszámítása abban az esetben is, ha a potenciál az áramintenzitással lineárisan változik és az elektród felületén kialakult kettős réteg kapacitása állandó, illetve ha a polarizációs görbe lineáris és a kettős réteg kapacitása lineárisan változik a potenciállal.

I. A potenciálváltozás, ha a polarizációs görbe lineáris és a kapacitás állandó

Az elektród viselkedése az 1. ábrán vázolt helyettesítő kapcsolással írható le: C az elektród kettős rétegének (feltételezésünk szerint az elektródpotenciáltól és a váltóáram frekvenciájától független) kapacitását, R pedig az elektródfolyamatnak megfelelő (feltételezésünk szerint az elektródpotenciáltól és a frekvenciától szintén független) ellenállását jelképezi.

A helyettesítő kapcsolásnak megfelelően az összes áramerősség (i) két részre oszlik: egyik része a C kettősréteg-kondenzátor töltését változtatja meg, másik része pedig az R ellenállás által jelképezett elektródfolyamatot idézi elő.

¹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 244. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 30. 29. 1962.

² Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 384. 1961.

³ Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R. és Vajasy I.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 512. 1961.

⁴ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Vajasy I.: Magyar Kém. Folyóirat, 68. 185. 1962.

⁵ Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy. és Vajasy I.: Magyar Kém. Folyóirat, 68. 373. 1962.

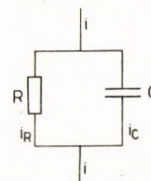
⁶ Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 30. 431. 1962.

⁷ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I., Horányi Gy. és Mészáros L.: Magyar Kém. Folyóirat, 67. 446. 1961.

Az R ellenálláson a túlfeszültségnek (η) megfelelő potenciálesés jön létre, amely lineárisan függ a rajta átfolyó i_R áramerősségtől, az összefüggés tehát

$$\eta = a + bi_R \quad (1)$$

típusú, ahol a és b konstansok.



1. ábra

Ugyanakkor a kondenzátoron átfolyó áram (i_C) pillanatnyi értéke

$$i_C = C \frac{d\eta}{dt} \quad (2)$$

hol t az idő.

Az elektródon átfolyó összes áram intenzitása az egyen- (i_0) és váltóáram intenzitásainak az összege

$$i = i_0 + i_m \sin \omega t \quad (3)$$

ahol i_m a váltóáram csúcsértéke, ω pedig a körfrekvencia ($\omega = 2\pi f$, ahol f a frekvencia). Minden időpillanatban érvényes ezenkívül a következő összefüggés:

$$i = i_C + i_R \quad (4)$$

Az (1) egyenletből i_R -et kifejezve:

$$i_R = \frac{\eta - a}{b} \quad (5)$$

Ezt, valamint (2)-t és (3)-at (4)-be helyettesítve, kapjuk:

$$i_0 + i_m \sin \omega t = C \frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta - a}{b} \quad (6)$$

illetve átrendezve:

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = \frac{1}{C} \left[i_0 + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t \right] \quad (7)$$

Ezen inhomogén, lineáris, állandó együtthatós differenciálegyenlet megoldása céljából keressük először a

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = 0 \quad (8)$$

homogén egyenlet megoldását. Átrendezve

$$\frac{d\eta}{\eta} = -\frac{1}{Cb} dt \quad (9)$$

amely egyenlet megoldása

$$\ln \eta = -\frac{1}{Cb}t + K \quad (10)$$

vagyis

$$\eta = e^{-\frac{1}{Cb}t + K} = K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \quad (11)$$

ahol K és K_1 konstansok.

Ezután keressük meg a (7) egyenlet egy partikuláris megoldását, és feltételezzük, hogy a megoldás

$$\eta = A + B_1 \sin \omega t + B_2 \cos \omega t \quad (12)$$

alakú, ahol A , B_1 és B_2 konstansok. (12)-t deriválva:

$$\frac{d\eta}{dt} = B_1 \omega \cos \omega t - B_2 \omega \sin \omega t \quad (13)$$

(12)-nek és (13)-nak ki kell elégítenie a (7) egyenletet:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Cb}A + \left(\frac{B_1}{Cb} - B_2 \omega\right) \sin \omega t + \left(\frac{B_2}{Cb} + B_1 \omega\right) \cos \omega t = \\ = \frac{1}{C} \left[i_m + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Ebből az egyenletből az együtthatók összehasonlításával az állandók meghatározhatók:

$$\frac{1}{Cb}A = \frac{1}{C} \left(i_m + \frac{a}{b} \right) \quad (15)$$

amiből

$$A = b i_m + a \quad (16)$$

és

$$\frac{B_1}{Cb} - B_2 \omega = \frac{1}{C} i_m \quad (17)$$

$$\frac{B_2}{Cb} + B_1 \omega = 0 \quad (18)$$

(18)-ből

$$B_1 = -\frac{B_2}{Cb\omega} \quad (19)$$

Ezt (17)-be helyettesítve

$$-B_2 \left(\frac{1}{C^2 b^2 \omega} + \omega \right) = \frac{1}{C} i_m \quad (20)$$

Ebből

$$B_2 = -\frac{\frac{i_m}{C}}{\frac{1}{C^2 b^2 \omega} + \omega} = -\frac{Cb^2 \omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \quad (21)$$

Ezt (19)-be helyettesítve:

$$B_1 = \frac{b i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \quad (22)$$

Ezzel tehát az A , B_1 és B_2 konstansokat meghatároztuk.

A (7) típusú differenciálegyenletek megoldása a homogén egyenlet általános megoldásának és az inhomogén egyenlet egy partikuláris megoldásának összege. Ezek szerint (11), (12), (16), (21) és (22)

felhasználásával

$$\begin{aligned} \eta = K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} + b i_m + a + \frac{b i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \\ - \frac{Cb^2 \omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \end{aligned} \quad (23)$$

A K_1 konstans meghatározására nincs szükség, mert a jobb oldal első tagja az áramok (egyen- és váltóáram) bekapcsolódását követő, igen rövid ideig tartó, átmeneti (tranzienst) jelenséggel kapcsolatos. Ezt az állandósult állapot vizsgálatában elhagyjuk, mivel

$$\frac{1}{Cb} > 0, \text{ így ha } t \rightarrow \infty \text{ akkor } K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \rightarrow 0.$$

Így az állandósult állapotra vonatkozó megoldás

$$\begin{aligned} \eta = b i_m + a + \frac{b i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \\ - \frac{Cb^2 \omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \end{aligned} \quad (24)$$

Ez az egyenlet írja le a túlfeszültség időbeli periodikus ingadozását. Ebből a túlfeszültség időbeli középértékét ($\bar{\eta}_{\sim}$) úgy kapjuk, hogy η -t a periódusidőre (T) integráljuk, és osztjuk a periódusidővel:

$$\bar{\eta}_{\sim} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta dt \quad (25)$$

A (24) egyenlet jobb oldalának második és harmadik tagja az integrálásnál eltűnik, tehát

$$\bar{\eta}_{\sim} = b i_m + a = \eta \quad (26)$$

vagyis a váltóáram időbeli átlagban nem okoz túlfeszültség-változást az elektródon.

2. A potenciálváltozás, ha a polarizációs görbe lineáris és a kapacitás lineárisan változik a potenciállal

Az elektród viselkedését ebben az esetben is az 1. ábrán látható helyettesítő kapcsolással írhatjuk le: R az elektródfolyamatot jelképező (az elektródpotenciáltól és a váltóáram frekvenciájától független) ellenállás, C pedig az elektród kettős rétegének a potenciáltól függő, de a frekvenciától független kapacitása.

Ha a kapacitás lineárisan függ az elektródpotenciáltól (a túlfeszültségtől), akkor

$$C = C_0 (1 + \alpha \eta) \quad (27)$$

típusú egyenlettel írható le, ahol C_0 és α állandók.

A kondenzátort töltő pillanatnyi áramintenzitás

$$i_c = \frac{dQ}{dt} \quad (28)$$

ahol dQ a kondenzátor töltésének megváltozása. Esetünkben a kondenzátor töltése két tényezőtől függ: a túlfeszültségtől és a kondenzátor önmagában is túlfeszültségtől függő kapacitásától:

$$Q = f \{ \eta(t), C[\eta(t)] \} \quad (29)$$

Állítsuk elő ebből (28) figyelembevételével a teljes differenciálhányadost:

$$i_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dt} + \frac{\partial f}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{d\eta}{dt} \quad (30)$$

Ebből (29) és (27) felhasználásával:

$$\begin{aligned} i_C &= C \frac{d\eta}{dt} + \eta C_0 \alpha \frac{d\eta}{dt} = (C + \eta C_0 \alpha) \frac{d\eta}{dt} = \\ &= [C_0(1 + \alpha\eta) + \eta C_0 \alpha] \frac{d\eta}{dt} = \\ &= C_0(1 + 2\alpha\eta) \frac{d\eta}{dt} \end{aligned} \quad (31)$$

Az itt is érvényes (1), (3) és (4) egyenlet, valamint (31) felhasználásával:

$$\begin{aligned} i_- + i_m \sin \omega t &= \frac{\eta - a}{b} + C_0(1 + 2\alpha\eta) \frac{d\eta}{dt} \quad (32) \\ \frac{d\eta}{dt} &= \eta' \text{ és } \frac{a}{b} + i_- + i_m \sin \omega t = A_1 \end{aligned}$$

jelölés bevezetése után (32)-t átalakítjuk:

$$A_1 = C_0(1 + 2\alpha\eta) \eta' + \frac{\eta}{b} = C_0 \eta' + 2\alpha\eta\eta' + \frac{\eta}{b} \quad (33)$$

Ebből:

$$\eta = \frac{A_1 - C_0 \eta'}{2 C_0 \alpha \eta' + \frac{1}{b}} \quad (34)$$

A túlfeszültség a bekapcsolást követő tranzienst jelenség lejátszódása után periodikusan változik, tehát egy

$$\eta = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t\} \quad (35)$$

típusú Fourier-sorral írható le.

Ebből

$$\eta' = \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n n \omega \sin n\omega t + b_n n \omega \cos n\omega t\} \quad (36)$$

Ezt (34)-be helyettesítve:

$$\eta = \frac{A_1 - C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n n \omega \sin n\omega t + b_n n \omega \cos n\omega t\}}{\frac{1}{b} + 2 C_0 \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n n \omega \sin n\omega t + b_n n \omega \cos n\omega t\}} \quad (37)$$

Az egyenletet A_1 értékének behelyettesítése után alakítsuk át ($\Sigma\{\dots\}$ -val jelölve a fenti összegezt):

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\frac{1}{2\alpha} - \left(\frac{a}{b} + i_- + i_m \sin \omega t\right) + C_0 \Sigma\{\dots\} + \frac{1}{2ab} - \frac{1}{2ab}}{\frac{1}{2ab} + C_0 \Sigma\{\dots\}} = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} \left[1 - \frac{\frac{a}{b} + i_- + \frac{1}{2ab} + i_m \sin \omega t}{\frac{1}{2ab} + C_0 \Sigma\{\dots\}} \right] = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} + \frac{a + b i_- + \frac{1}{2\alpha} + b i_m \sin \omega t}{1 + 2ab C_0 \Sigma\{\dots\}} = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} + \frac{a + b(i_- + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2\alpha}}{1 + 2ab C_0 \Sigma\{\dots\}} = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} + \left[a + b(i_- + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2\alpha} \right] \frac{1}{1 + 2ab C_0 \Sigma\{\dots\}} \end{aligned} \quad (38)$$

Mivel a fémek felületegységének kapacitása 10^{-5} F nagyságrendű, nem túlságosan nagy ω értéknél feltelezhetjük, hogy

$$|2ab C_0 \Sigma\{\dots\}| < 1$$

Így a (38) egyenlet jobb oldalán álló törtre az $\frac{1}{1+x}$ típusú kifejezés $|x| < 1$ esetében alkalmazható

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 \pm \dots$$

sorbafejtését elvégezhetjük:

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{1}{2\alpha} + \left[a + b(i_- + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2\alpha} \right] \cdot \left[1 - \right. \\ &\quad \left. - 2ab C_0 \Sigma\{\dots\} + (2ab C_0 \Sigma\{\dots\})^2 - \dots \right] = \\ &= a + b(i_- + i_m \sin \omega t) + \left[a + b(i_- + i_m \sin \omega t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\alpha} \right] \cdot \left[-2ab C_0 \Sigma\{\dots\} + (2ab C_0 \Sigma\{\dots\})^2 - \dots \right] \end{aligned} \quad (39)$$

A túlfeszültség időbeli középértékét (25)-höz hasonlóan kaphatjuk:

$$\begin{aligned} \bar{\eta} \sim &= \frac{1}{T} \int_0^T \eta dt = a + b i_- + \frac{1}{T} \int_0^T \left\{ b i_m \sin \omega t + \left[a + b(i_- + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2\alpha} \right] \cdot \left[-2ab C_0 \Sigma\{\dots\} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (2ab C_0 \Sigma\{\dots\})^2 - \dots \right] dt \end{aligned} \quad (40)$$

Utóbbi kifejezésből megállapítható, hogy $\bar{\eta} \sim$ eltér a tisztán egyenáramú elektrolízis esetében észlelt $\eta = a + b i_-$ túlfeszültségtől, mert az integrálás során a $\sin n\omega t$ és $\cos n\omega t$ páros hatványait tartalmazó tagok 0-tól különböző értékűek. Következésképpen a potenciállal változó kapacitású elektród lineáris egyenáramú polarizációs görbe esetén is megváltozik a túlfeszültség időbeli középértéke, ha a polarizáló egyenáramra váltóáramot szuperponálunk.

Összefoglalás

A polarizációs potenciál és az áramintenzitás közötti összefüggés matematikai vizsgálata alapján kimutattuk, hogy az elektródizáló egyenáramra szuperponált váltóáram lineáris polarizációs görbe és állandó (potenciáltól független) kapacitás esetén nem idéz elő potenciálváltozást, lineáris polarizációs görbe és a potenciállal lineárisan változó kapacitás esetén viszont túlfeszültség-változás lép fel.

Die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XIV. Die durch Wechselstrom verursachte Elektrodenpotentialänderung im Falle der Änderung der Kapazität des Doppelschichtes. T. Erdey-Grúz, J. Dévay und É. Mészáros

Es wurde durch der Untersuchung des mathematischen Zusammenhanges zwischen Strominten-

sítást und Elektrodenpolarisation gezeigt, daß der auf den Gleichstrom superponierte Wechselstrom im Falle einer linearen Polarisationskurve und konstanten Kapazität keine Potentialänderung verursacht. Dagegen wird im Falle einer linearen Polarisationskurve und mit dem Potential sich

linear verändernden Kapazität eine Überspannungsverschiebung hervorgerufen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. IX. 12.

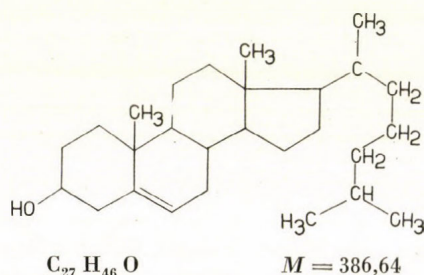
Koleszterin meghatározása bróm-klór-mérőoldattal

†TANAY ISTVÁN

A koleszterinmolekula szerkezeti képletében két analitikai-kémiai szempontból értékesíthető részt találunk: a C_3 szénatomon alkoholos hidroxilcsoport, a C_5 és C_6 szénatomok között kettős kötés van.

A koleszterin mennyiségi meghatározására számos módszer ismeretes:

1. Az alkoholos hidroxilcsoport reakciókészségén alapszik a Liebermann-¹ és a Burchard-reak-



ció². A kloroformban oldott koleszterinből ecetsav-anhidrid és tömény kénsav hozzáadása után keletkezett zöld színeződés felhasználható a koleszterin kolorimetriás meghatározására.

2. A gravimetriás koleszterinmeghatározás Windaus³ eljárásán alapszik. A koleszterint digitoninnal kicsapják, és a keletkezett koleszterin-digitonid-csapadékot mérik.

3. A nefelometriás koleszterinmeghatározási eljárást Mühlbock, Kaufmann és Wolff⁴ dolgozta ki. A koleszterinoldatból digitonin hozzáadására keletkezett csapadék okozta zavarosodást mérték.

4. Térfogatos koleszterinmeghatározási eljárások:

a) Az oxidációs eljárások Bang⁵ módszerére vezethetők vissza. Bang a szérumból kivont koleszterint kénsavas közegben kálium-bikromáttal oxidálta, és a bikromát feleslegét jodometriásan mérte.

b) Jodometriás koleszterinmeghatározási eljárást Rappaport és Klapholz⁶ dolgoztak ki. A kolesz-

terint ismert feles mennyiségben adagolt digitoninnal kicsapták, a koleszterin-digitonidot az oldatból kiszűrték. A koleszterin-digitonid-csapadék képződéséhez fel nem használt digitonint kénsavval hidrolizálták. A digitoninból hidrolízissel kihasított cukrot jodometriásan mérték.

5. Halogénaddíció alapultó koleszterinmeghatározási eljárást először Obermüller⁷ dolgozta ki. A szén-diszulfidban oldott koleszterint szén-diszulfidban oldott brómmal titrálta. A reakció végét a bróm maradandó sárga színe jelezte.

A koleszterin benzopersavval és ozonnal kvantitatív reagál, addíció útján két atom brómot köt meg. Brómaddícióval előállítható a koleszterin-dibromid, amely tű alakú kristályokban kristályosodik. A koleszterin-dibromid olvadáspontja: 109–111 °C. Ez a reakció felhasználható a koleszterin kimutatására is.

Ismeretes, hogy a koleszterin és más szterinek a szokásos jódszámmeghatározási eljárásokkal különböző, a teoretikus értéktől eltérő eredményeket adnak.

A koleszterin jódszámát először Lewkowitsch⁸ határozta meg. A meghatározásokat Hübl módszerével végezte. A koleszterin jódszámát 67,3–68,09-nak találta. Ez az érték közel esett a koleszterin akkor ismert szerkezeti képletéből számított 68,3-hez.

H. Dam⁹ a gyakorlatban leginkább bevált és alkalmazott Hübl-, Wijs-, Hanus-, Winkler- és a Rosenmund–Kuhnhen-féle jódszám-meghatározási eljárásokkal végzett sorozatos jódszám-meghatározásokat. Vizsgálatainak célja annak megállapítása volt, hogy mennyire változik a tiszta, vízmentes koleszterin jódszáma az alkalmazott halogén relatív feleslegétől és a reakcióidőtől. Az összes módszer azon az elven alapszik, hogy a koleszterin oldatához pontosan megadott kísérleti körülmények között feles mennyiségben adnak halogént és a meg nem kötött halogént mérik.

A Hübl módszerrel kapott eredmények 63% halogénfelesleg alkalmazásával 8 órás reakció mellett 68,5, 150% halogénfelesleg és 24 órás reakcióidő mellett 80 körüli jódszámértékeket adtak.

A koleszterin teoretikusan számított jódszáma: 65,65.

¹ C. Liebermann : Ber., 18. 1803. 1885.

² H. Burchard : Diss. Rostock. Ref. C. 1890. I. 25.

³ A. Windaus : Ber., 42. 238. 1909.

⁴ O. Mühlbock, C. Kaufmann und H. Wolff : Biochem. Z., 246. 229. 1932.

⁵ I. Bang : Mikromethoden der Blutuntersuchung. Verl. Bergmann. München. 6. Aufl. bearb. von G. Blix, 1927.

⁶ F. Rappaport und R. Klapholz : Biochem. Z., 267. 405. 1933.

⁷ K. Obermüller : Z. physiol. Chem., 16. 149. 1892.

⁸ J. Lewkowitsch : Ber., 25. 65. 1892.

⁹ H. Dam : Biochem. Z., 152. 101. 1892.