

TARTU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

905

ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА
И АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ

Труды по химии XX

Элетрохимия

TARTU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
Alustatud 1893.a. VIHK 905 ВЫПУСК Основаны в 1893.г.

ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА И АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Труды по химии XX

Электрохимия

Посвящается памяти профессора
Тартуского университета У. Пальма

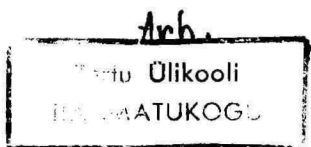
ТАРТУ 1990

Redaktsioonikolleegium: A.Alumaa, V.Past, J.Tamm,
T.Tenno, E.Lust

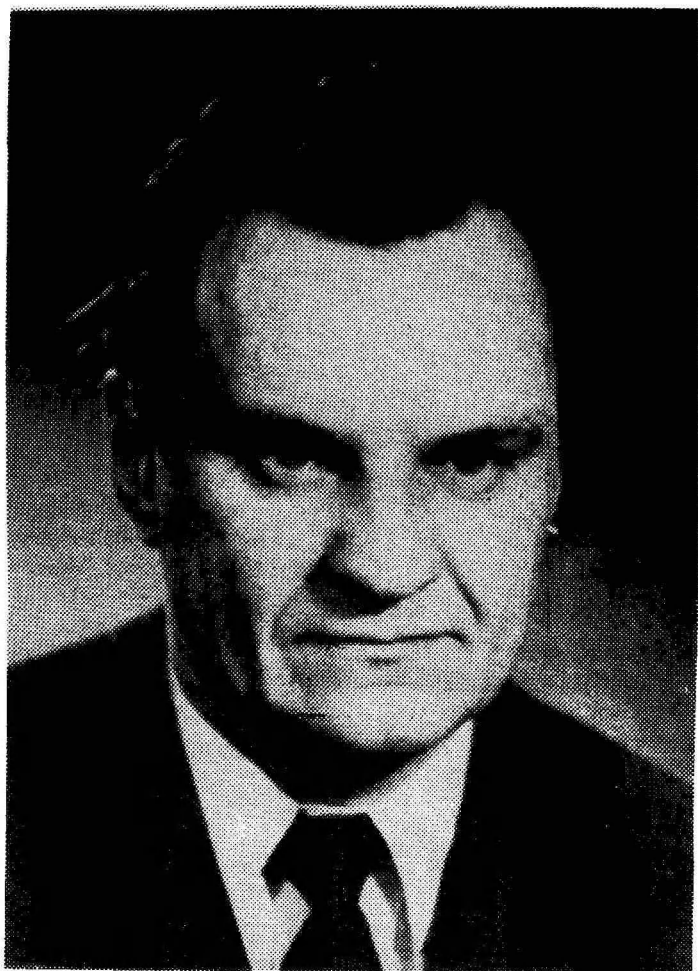
Vastutav toimetaja: A.Alumaa

Редакционная коллегия: А.Алумаа, В.Паст, Ю.Тамм,
Т.Тенно, Э.Луст

Ответственный редактор: А.Алумаа



10777



UNO PALM

1933 - 1989

О НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА У.ПАЛЫМА

Известный электрохимик, заслуженный деятель науки Эстонской ССР, доктор химических наук, профессор Уно Вольдемарович Палым родился 5 декабря 1933 г. В 1957 г. он окончил с отличием химическое отделение естественно-математического факультета Тартуского университета. Вся его дальнейшая трудовая деятельность до смерти 1 марта 1989 г. была тесно связана с университетом. Наряду с педагогической и обширной административной работой особое место в его деятельности заняла наука. Высоко эрудированный человек, он работал с широким охватом, его интересовали достижения теоретической мысли в области физической химии, в частности электрохимии, прикладные проблемы химии, а также вопросы истории науки.

У.Палым начал заниматься научной работой в студенческие годы. Уже его дипломная работа по изучению электрокапиллярных кривых на амальгаме меди, выполненная под руководством к.х.н. С.Николаевой, представляла собой серьезное научное исследование, основные результаты которого были опубликованы во всесоюзной научной печати. В дальнейшем он активно продолжал научную работу в области электрохимии на кафедре неорганической химии. В конце 50-х годов в Тартуском университете под руководством В.Паста было начато интенсивное экспериментальное изучение кинетики и механизма катодного выделения водорода на ряде твердых металлов с высоким и умеренным пере-напряжением водорода. Активно включился в эту работу и У.Палым, который в конце 1960 г. стал первым аспирантом В.Паста. Он проводил работы по исследованию состояния поверхности электродов из Pb, Cd и Bi в условиях катодной поляризации. Он сразу же проявил себя очень многогранным исследователем, которого прежде всего характеризовали высокое экспериментальное мастерство, самостоятельность и целеустремленность при решении научных вопросов. По его инициативе в экспериментальных мастерских университета за короткий срок были сконструированы и построены оригинальные приборы для автоматического снятия кривых спада перенапряжения водорода после выключения внешнего поляризующего тока, один из первых оригинальных потенциостатов в нашей стране, а также установка для автоматического снятия поляризационных кривых в полупериодических

координатах. Немалые заслуги У.Пальма в том, что в Тартуском университете нашел применение метод измерения кривых спада потенциалов, оказавшийся информативным нестационарным методом для изучения состояния поверхности электрода. В результате интенсивной научной работы была оформлена кандидатская диссертация "Исследование состояния поверхности свинца, кадмия и висмута в процессе катодного выделения водорода", успешно защищенная в Тарту в 1964 г. Достоверно было доказано, что на металлах с высоким перенапряжением выделение водорода осуществляется по механизму замедленного разряда без заметного накопления промежуточного продукта (атомарного водорода) на поверхности электрода. В диссертации был изложен ряд идей, которые нашли развитие в его дальнейшей научной работе. У.Пальмом высказано предположение, что висмут как полуметалл может служить интересным объектом для глубокого исследования строения двойного электрического слоя и электрохимической кинетики. Висмутом он занимался до конца своей жизни.

Исследование строения двойного электрического слоя на висмуте стало на долгое время одним из основных направлений научной работы кафедры неорганической химии и образованной в 1961 г. лаборатории электрохимии Тартуского университета. В середине 60-х годов Р.Пуллеритсом при активном участии У.Пальма была разработана оригинальная методика изготовления оплавленного каплевидного висмутового электрода с хорошо воспроизводимым кристаллографическим строением его поверхности, на которой преобладают относительно большие монокристаллические участки. В конце 60-х годов У.Пальм стал руководителем группы электрохимиков, ведущих интенсивные экспериментальные исследования методом измерения импеданса на этом очень интересном электрохимическом объекте. В этот период началось активное и плодотворное сотрудничество У.Пальма с Б.Дамаскиным на кафедре электрохимии Московского госуниверситета.

В течение многих лет висмутовый каплевидный электрод оставался основным источником данных о влиянии твердой поверхности электрода на строение межфазной границы раздела и адсорбционные явления. Аспирантами У.Пальма (Р.Пуллеритс, К.Кольк, Э.Юриадо, М.Вяэртнуу, М.Салве) были установлены основные характеристики висмутового электрода (потенциал нулевого заряда, границы идеальной поляризуемости, параметры двойного электрического слоя, лиофильность и др.) как в вод-

ной, так и в ряде неводных сред (алифатические спирты, диметилформамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид). На этом электроде аспирантами А.Алумаа и Ю.Эрлихом исследована также адсорбция многих алифатических и ароматических соединений. Данные по строению двойного электрического слоя на оплавленной поверхности висмута успешно были использованы также при теоретическом рассмотрении проблем катодного выделения водорода на висмуте. В работах У.Пальма и его аспиранта Т.Тенно установлено, что криволинейная форма поляризационных кривых выделения водорода на висмуте обусловлена изменением строения двойного электрического слоя при приближении к точке нулевого заряда висмута.

В результате плодотворной научной работы У.Пальмом была в 1974 г. представлена и защищена в Москве докторская диссертация "Строение двойного электрического слоя, явления адсорбции и перенапряжение водорода на висмутовом электроде". В этой диссертации был обобщен оригинальный и большой по объему экспериментальный материал и развиты теоретические представления о строении двойного электрического слоя и адсорбции на электроде с полуметаллическими свойствами.

Профессор У.Пальм был также инициатором исследований на монокристаллических висмутовых электродах, начатых в начале 70-х годов в сотрудничестве с электрохимиками Института электрохимии АН СССР и проводимых в Тартуском университете до настоящего времени. В этих исследованиях аспирантов М.Пярноя и Н.Некрасовой большое внимание было уделено выяснению специфических для разных граней монокристалла висмута закономерностей строения двойного электрического слоя, адсорбции ионов и органических молекул. Работы в этом направлении представляют особый интерес, так как на базе монокристалла висмута можно создавать электроды, на поверхности которых ненасыщенными оказываются разного типа связи поверхностных атомов. Было установлено, что электронная конфигурация орбиталей атомов на отдельных гранях в существенной мере налагает свой отпечаток на их электрохимическое поведение. Перспективными следует считать исследования роли природы растворителя на основные электрохимические характеристики рассматриваемой границы раздела грани монокристалла Вi с раствором. Проведенные в этом направлении работы в лаборатории электрохимии до сих пор являются единственными в своем роде в электрохимии.

Измерения на монокристаллических электродах висмута ле-

жали также в основе интерпретации разных эффектов, связанных с энергетической неоднородностью поверхности поликристаллического электрода, в частности, расщепление адсорбционно-десорбционного максимума на кривой дифференциальной емкости в растворе органического вещества, а также различные изменения формы изотермы адсорбции органического соединения. Следует отметить, что на каплевидном висмутовом электроде эти эффекты обнаружены как в водной, так и в спиртовой средах. Открытие описанных выше эффектов поликристалличности, в котором немалую роль сыграли и работы лаборатории электрохимии, научным руководителем которой проф. У.Пальм был с 1980 г., оказало значительное влияние на развитие теории двойного электрического слоя и адсорбции на твердом электроде. В этих работах, направленных на создание теории строения поликристаллической поверхности твердого электрода, разработаны основные положения макрополикристаллической модели, согласно которой поверхность электрода состоит из относительно больших по размерам монокристаллических областей с отдельными диффузными слоями. Было установлено, что эта модель относительно хорошо описывает электрохимическое поведение каплевидного висмутового электрода как типичного представителя макрополикристаллической поверхности с относительно небольшой дисперсией потенциала нулевого заряда.

Оригинальными являются работы аспиранта Э.Луста, проведенные под руководством проф. У.Пальма на разных модельных поликристаллических висмутовых электродах. Поверхность этих модельных электродов состоит из двух разных граней монокристалла висмута, электрохимические характеристики которых в отдельности известны. В этих работах определены границы применимости модели макрополикристаллической поверхности в растворах поверхностно-активных ионов и молекул, выяснены возможности использования принципа аддитивности вклада разных граней при анализе экспериментальных данных поликристаллической поверхности. Показано, что полученные на каплевидном висмутовом электроде с поликристаллической поверхностью двойно-слойные и адсорбционные параметры, в основном, не являются кажущимися и достаточно полно отражают сущность наблюдаемых эффектов.

Как научный руководитель лаборатории электрохимии проф. У.Пальм всегда интересовался новыми электрохимическими методами исследования и заботился об их внедрении. В последние годы был достигнут значительный успех и в применении неэлек-

трохимических методов исследования. Лаборатория приобрела автоматический эллипсометр (США) и к.х.н. Т.Сильком внедрил один из оптических методов исследования межфазной границы раздела. Сочетание эллипсометрического и импедансного методов позволило глубже проникнуть в сущность явлений на границе раздела фаз. По инициативе проф. У.Пальма начаты также квантовохимические работы по изучению адсорбционных явлений на электроде. Была разработана квантовохимическая методика для обобщения данных по адсорбции одноптипных частиц на висмутовом электроде.

Непосредственный вклад проф. У.Пальма в развитие электрохимии является весьма существенным. Он автор более 250 научных статей по электрохимии, преобладающая часть из них опубликована на страницах центральных всесоюзных и международных журналов. В значительной мере благодаря ему Тартуский университет приобрел известность научного центра, в котором изучают строение границы раздела и адсорбции на твердых электродах. Проф. У.Пальм вел также большую научно-организационную работу. Он являлся одним из главных организаторов восьми всесоюзных симпозиумов "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", проводимых в Тарту с 1968 г. На последних четырех симпозиумах он являлся председателем оргкомитета симпозиума. Долгие личные контакты со многими электрохимиками по всему Советскому Союзу (А.Фрумкин, Б.Дамаскин, В.Казаринов, В.Кравцов и др.), а также за рубежом (С.Трасатти, Г.Сундхолм, Т.Витанов, Л.Новотни, Л.Киш и др.), способствовали тому, что эти симпозиумы стали представительными форумами по своей тематике.

Проф. У.Пальм был членом Совета электрохимии АН СССР и Международного электрохимического общества.

Близкими к сердцу проф. У.Пальма были всегда вопросы истории науки, в частности, проблемы истории естественных наук в Тартуском университете. Он является автором свыше 30 статей о научной деятельности знаменитых ученых, профессоров Тартуского университета прошлого века (К.Шмидт, Г.Тамман, В.Оствальд и др.) и об их научных связях. Его работы в этом направлении создали целостную картину о развитии химии во второй половине 19-го века, а также о вкладе химиков того времени в завоевание позиций Тартуского университета как передового центра науки в России и вообще в Восточной Европе. Он тесно общался с историками науки в СССР (Я.Страдынь, А.Макареня, Ю.Соловьев и др.) и участвовал в организации научных

конференций по истории науки.

Многогранная научная деятельность проф. У. Пальма займет достойное место в истории Тартуского университета последних десятилетий. Его многочисленные научные труды еще долгое время будут представлять значительный интерес для многих электрохимиков и историков.

Редакционная коллегия

БИБЛИОГРАФИЯ НАУЧНЫХ РАБОТ ПРОФЕССОРА У.ПАЛЬМА
1959-1990

Составила М.Салве

1. Николаева С.А., Пальм У.В. Исследование электрокапиллярных кривых на ртути, содержащей небольшие количества примеси меди // Ж.физ.химии. 1959. Т.33. № 1. С.91.
2. Loodmaa V., Palm U., Past V. Armatuurraua korrosioonist silikaltsiidist // TRÜ Toimet. 1960. Vihik 95. Lk. 113.
3. Пальм У.В., Паст В.Э., Реэбен В.А. Установка для измерения спада катодного потенциала после прекращения поляризации // Ж.физ.химии. 1961. Т.35. №5. С.1136.
4. Пальм У., Паст В., Реэбен В. Усовершенствованная установка для измерения потенциала электрода после прекращения поляризации // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1962. Вып.127. С.3.
5. Пальм У.В., Паст В.Э. Определение емкости гладкого свинцового электрода методом измерения спада потенциала // Докл. АН СССР. 1962. Т.146. № 6. С.1374.
6. Лoodmaa В.Р., Пальм У.В., Паст В.Э., Лоог П.К., Реэбен В.А. Электронный потенциостат для электрохимических исследований // Ж.физ.химии. 1964. Т.38. № 5. С.1374.
7. Кукк Ю.А., Пальм У.В., Паст В.Э. О состоянии поверхности кадмиевого и свинцового электродов при катодном выделении водорода в щелочных растворах // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. 1964. Т.7. Вып.4. С.583.
8. Пальм У.В., Лоог П.К., Паст В.Э., Реэбен В.А. Установка для измерения катодного и анодного потенциалов после прекращения поляризации // Передовой научно-техн. и произв. опыт № 18-64-1039/33. М. 1964. С.13.
9. Пальм У.В., Калнин В.В. В конференции по истории науки в Прибалтике // Информ. бюллетень АН СССР. Советское нац. объедин. естествозн. и техн. 1964. Вып.1. С.42.
10. Пальм У.В. Роль Тартуского университета в развитии физической химии в конце прошлого столетия // Материалы в конференции по истории науки в Прибалтике. Тарту:Изд-во ТГУ, 1964. С.36.
11. Пальм У.В., Паст В.Э. О перенапряжении водорода на висмуте // Ж.физ.химии. 1964. Т.38. №3. С.773.
12. Пальм У.В., Паст В.Э. Исследование спада водородного перенапряжения после прекращения поляризации свинцового, кадмиевого и висмутового катодов // Электрохимия. 1965. Т.1. № 5. С.602.

13. Пальм У.В., Паст В.Э. Физическая химия в Тартуском университете в первой половине XX века // Материалы VI конференции по истории науки в Прибалтике. Вильнюс. 1965. С.51.
14. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Определение потенциала нулевого заряда висмута // Электрохимия.1966. Т.2. № 5. С.604.
15. Пальм У., Паст В. Исследование характера спада катодного потенциала на металлах с высоким перенапряжением водорода // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1966. Вып.193. С.76.
16. Пальм У., Паст В. О поведении свинца, кадмия и висмута при высоких катодных перенапряжениях в щелочных растворах // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1966. Вып.193. С.89.
17. Мяги М., Пальм У., Паст В. О катодном выделении водорода на меди в растворе серной кислоты // Учен.зап. Тартуск. гос.ун-та. 1966. Вып. 193. С.96.
18. Пальм У. Физическая химия в Тартуском университете в конце прошлого столетия // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та.1966. Вып. 193. С.182.
19. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Изучение специфической адсорбции ионов на каплевидном висмутовом электроде // Электрохимия. 1967. Т.3. № 3. С.376.
20. Пальм У. Об электрохимических исследованиях Г.Ф.Паррота // G.F.Parroti 200-ndale aastapäevale pühendatud teadusliku konverentsi materjale. Tartu, 1967. Lk. 93.
21. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Изучение адсорбции на висмуте амилового спирта методом измерения дифференциальной емкости // Электрохимия. 1968. Т.4. № 6. С.728.
22. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р. К изучению строения двойного слоя на твердом висмуте // Учен.зап. Тартуск.гос.ун-та. 1968. Вып. 219. С.63.
23. Мяги М., Пальм У., Пломм М. Состояние поверхности меди в процессе катодного выделения водорода в щелочных растворах // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1968. Вып.219.С.70.
24. Пальм У., Пэетс Э., Резбен В. Установка для автоматического снятия полудогарифмических поляризационных кривых // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1968. Вып.219. С.78.
25. Грюнер Г., Пальм У. Экспериментальное исследование кристаллизационного твердения цементного камня автоклавного силикатного бетона // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1968. Вып.219. С.88.
26. Грюнер Г., Пальм У. Исследование электропроводности рас-

- творов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 при повышенных температурах // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1968. Вып. 219. С. 97.
27. Паст В., Пальм У., Пальтс К., Пуллерите Р., Хага М. Изучение строения двойного электрического слоя на висмуте и сурьме в водных растворах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во ТГУ. 1968. С. 114.
 28. Пуллерите Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Изучение адсорбции алифатических спиртов на висмутовом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во ТГУ, 1968. С. 125.
 29. Паст В., Пальм У. Об определении характеристик коррозии и пассивности металлов электрохимическим методом // Сб. "Коррозия и защита металлов в химической и сланцевой промышленности. Таллинн. 1968. С. 9.
 30. Пальм У., Паст В. О некоторых направлениях развития теоретической химии в Тартуском университете // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1968. Вып. 219. С. 251.
 31. Пальм У.В. О связях Тартуских химиков с русскими и зарубежными научными центрами в XIX столетии // Сб. "Из истории естествознания и техники Прибалтики" I (VII). Рига: Зинатне, 1968. С. 25.
 32. Пальм У.В. Деятельность проф. К Шмидта в области физиологической химии // Материалы к конференции по истории естествознания в Прибалтике. Вильнюс, 1968. С. 148.
 33. Пуллерите Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Об адсорбции алифатических спиртов на висмутовом электроде // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 7. С. 886.
 34. Пуллерите Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. О теоретической интерпретации кривых дифференциальной емкости висмутового электрода // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 8. С. 1009.
 35. Алумаа А., Пальм У., Паст В. К изучению перенапряжения водорода на свинце в щелочных растворах // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1969. Вып. 235. С. 41.
 36. Пальтс К., Пальм У., Паст В., Пуллерите Р. Об адсорбируемости неорганических ионов на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1969. Вып. 235. С. 57.
 37. Пуллерите Р., Пальм У., Паст В. Изучение адсорбции этилового спирта на висмуте методом измерения дифференциальной емкости // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1969. Вып. 235. С. 73.
 38. Мяги М., Пярноя М., Пальм У. К влиянию галогенидных ионов на состояние поверхности меди в процессе катодного выделения водорода // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1969. Вып.

235. С.83.

39. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Пярноя М.П. Исследование закономерностей действия различных анионов на кинетику катодного выделения водорода на меди // Материалы Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси. 1969. С.505.
40. Паст В.Э., Пальм У.В., Кукк Ю.А., Пальтс К.А., Хага М.Э. Изучение кинетики выделения водорода и строения двойного электрического слоя на некоторых твердых металлах (Bi, Sb, Sn) // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси. 1969. С.509.
41. Пальм У., Николаева В. Исследование способов определения дисперсности извести-пушонки // Сб. трудов НИИ Силикатобетон. 1969. № 4. С.73.
42. Palm U.V., Butt J.M., Schmidt L.L., Larionova B.M., Volkov O.S., Garaschin V.R., Grüner G.P. Kinetik der Strukturentwicklung von Calciumhydrosilikaten in Dampfgehärteten Silikatmaterialen // Materialien der II Internationalen Symposium für Dampfgehärtete Kalziumsilikatbaustoffe. Hannover. 1969. Bd.2. S.1.
43. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Об адсорбции фенола на висмутовом электроде // Электрохимия. 1970. Т.6. № 4. С.580.
44. Пальм У., Пярноя М. О влиянии поверхностно-активных ионов на перенапряжение выделения водорода на меди // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1970. Вып. 265. С.34.
45. Алумаа А., Пальм У. Об адсорбционном поведении метилоксибензолов на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1970. Вып. 265. С.41.
46. Пальтс К., Пальм У. Изучение адсорбции на висмуте катионов щелочных и щелочноземельных металлов // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1970. Вып. 265. С.48.
47. Николаева В., Пальм У. Исследование влияния концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе твердеющих известково-песчаных смесей на кинетику процесса связывания песка и извести // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1970. Вып. 265. С.54.
48. Кооритс А., Пальм У. Микроэлектрофоретическое изучение электрокинетического потенциала коллоидных частиц в природных водах // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1970. Вып. 265. С.61.
49. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции диоксибензолов на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. II. Тарту: Изд-во ТТУ. 1970. С.64.
50. Пальтс К.А., Пальм У.В. Об адсорбции катионов на висмуто-

- вом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. II. Тарту: Изд-во ТГУ, 1970. С.282.
51. Тенно Т.Т., Слет В.А., Пальм У.В. Изучение катодного выделения водорода на висмуте в кислых растворах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. II. Тарту: Изд-во ТГУ, 1970. С.361.
 52. Алумаа А.Р., Сальве М.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции пиридина на висмутовом электроде // Материалы конференции "Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов". Днепропетровск, 1970. С.62.
 53. Кооритс А.Я., Пальм У.В. Микроэлектрофоретическое изучение электрокинетического потенциала частиц в некоторых природных водах ЭССР // Материалы конференции "Научные основы управления процессами, влияющими на качество воды в водоемах, являющихся основными источниками водоснабжения". Москва, 1970.
 54. Пальм У.В. Влияние деятельности К.Шмидта на развитие новых направлений в химии и смежных областях // Материалы VIII конф. по истории науки в Прибалтике. Тарту: Изд-во ТГУ, 1970. С.57.
 55. Пальм У.В. Значение научного наследия Карла Шмидта в развитии химии // Сб. "Из истории естествознания и техники Прибалтики" II (VIII). Рига: Зинатне, 1970. С.169.
 56. Пальм У.В., Пальте К.А. Изучение адсорбции щелочных катионов на висмуте из водных растворов // Электрохимия. 1971. Т.7. № 9. С.1312.
 57. Кольк К., Пальм У. О емкости висмутового электрода в растворах соединений лантана // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1971. Вып.289. С.14.
 58. Петъярв Э., Кольк К., Пальм У. О строении двойного электрического слоя висмутового электрода в среде метанола // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1971. Вып.289. С.22.
 59. Алумаа А., Пальм У. Изучение адсорбции анилина и толуидинов на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1971. Вып.289. С.41.
 60. Сальве М., Алумаа А., Пальм У. Об адсорбции пиридина на висмуте // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1971. Вып.289. С.54.
 61. Алумаа А., Пальм У. Об адсорбции фенилендиаминов на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1971. Вып.289. С.62.
 62. Пальм У.В., Кольк К.А., Петъярв Э.К. Строение двойного

- слоя и специфическая адсорбция ионов на висмуте в водных и метанольных растворах // Сб. "Современные аспекты теории двойного слоя и элементарного акта электрохимических реакций" М., 1971. С.27.
63. Palm U. Tartu University as an Important Centre of Chemistry in the Baltic Countries in Last Century. Items from History of Science in the Estonian S.S.R. Tartu. 1971. P.41.
 64. Пальм У.В. Роль Тартуских химиков в сближении химической мысли России и Западной Европы в XIX столетии //Сб. "XIII международный конгресс по истории науки". Секция №7. История химии (включая фармацию). М.: Наука, 1971. С.69.
 65. Пальм У.В. Электрохимические исследования Г.Ф.Паррота // Сб. "Из истории естествознания и техники Прибалтики" III Рига: Зинатне, 1971. С. 81.
 66. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции бензола и толуола на висмуте // Электрохимия. 1972. Т.8. № 3.С.471.
 67. Петъярв Э.К., Хийб К.П., Пальм У.В. Изучение адсорбции анионов SCN^- и OCN^- на висмуте в метаноле //Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III.Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.200.
 68. Петъярв Э.К., Кольк К.А., Пальм У.В. О специфической адсорбции анионов на границе раздела висмут/метанол //Электрохимия. 1972. Т.8. №1. С.100.
 69. Петъярв Э.К., Кольк К.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции катионов на висмуте в растворах метанола //Электрохимия. 1972. Т.8. №1. С.104.
 70. Алумаа А.Р., Пальм У.В. О закономерностях адсорбции ароматических соединений на висмуте // Сб."Применение органических добавок в техническом электролизе". Днепропетровск, 1972. С.36.
 71. Тенно Т., Пальм У. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику выделения водорода на висмуте в кислой среде // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1972. Вып. 302. С.28.
 72. Тенно Т., Пальм У. О катодном выделении водорода на висмуте в присутствии поверхностно-активных анионов в растворе // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1972. Вып. 302.С.34.
 73. Пуллеритс Р., Молдау М., Пальм У., Паст В. Сравнительное изучение адсорбции нормального и изопропилового спиртов на границах раствор/воздух и раствор/висмут // Учен.зап. Тартуск.гос.ун-та. 1972. Вып.302. С.41.

74. Адумая А., Пальм У. Изучение адсорбции бензилового спирта на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1972. Вып. 302. С.14.
75. Адумая А., Пальм У. Изучение адсорбции некоторых ароматических соединений на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1972. Вып. 302. С.21.
76. Тверьянович О.И., Макареня А.А., Пальм У.В. В.А.Бородовский и его роль в развитии отечественной химии // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1972. Вып. 302. С.123.
77. Адумая А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции ароматических соединений бензольного ряда на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.30.
78. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В., Паст В.Э. Сравнительное изучение адсорбции многоатомных алифатических спиртов на висмутовом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.211.
79. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В., Паст В.Э. Изучение адсорбции изовалериановой кислоты на висмутовом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.300.
80. Кольк К.А., Салве М.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции ионов на висмуте в метанольной и водной средах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.127.
81. Тенно Т.Т., Пальм У.В. Изучение влияния строения двойного электрического слоя на кинетику катодного выделения водорода на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту: Изд-во ТТУ, 1972. С.247.
82. Адумая А.Р., Пальм У.В. О закономерностях адсорбции бензойной и пентафторбензойной кислот на висмутовом электроде // Электрохимия. 1972. Т.8. № 12. С.1852.
83. Адумая А.Р., Пальм У.В. Сравнительное изучение адсорбции циклогексанола и фенола на висмутовом электроде // Электрохимия. 1972. Т.8. № 5. С.790.
84. Тенно Т.Т., Пальм У.В. О закономерностях катодного выделения водорода на висмуте // Электрохимия. 1972. Т.8. №9. С.1381.
85. Кольк К.А., Сальве М.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции анионов на висмутовом электроде в водных растворах // Электрохимия. 1972. Т.8. № 10. С.1533.

86. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. Adsorption Isotherm of Ions on Electrodes for Solution with Constant Ionic Strength // J. Electroanalyt. Chem. 1973. Vol. 47. P. 127.
87. Palm U., Tenno T. Kinetics of Hydrogen Evolution and Double Layer Structure on Bismuth // J. Electroanalyt. Chem. 1973. Vol. 42. P. 457.
88. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Об адсорбционной активности некоторых ароматических соединений на границах раздела раствор/висмут и раствор/воздух // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 3. С. 396.
89. Тенно Т.Т., Пальм У.В. К определению емкости висмутового электрода методом спада перенапряжения // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 3. С. 399.
90. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Адсорбция тиомочевины и строение границы раздела висмут/метанол // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 9. С. 1343.
91. Пальм У.В., Паст В.Э., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Изучение адсорбции алифатических жирных кислот на висмутовом электроде // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 9. С. 1399.
92. Тенно Т.Т., Пальм У.В. Перенапряжение водорода и специфическая адсорбция анионов на висмутовом электроде // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 10. С. 1545.
93. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Изучение строения двойного слоя на висмутовом электроде в среде диметилформамида // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 12. С. 1836.
94. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Эрлих Ю.И. Природа металла и поверхностная активность органических соединений // Тезисы докладов к научн. симп. "Ингибирование и пассивирование металлов". Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1973. С. 151.
95. Пальм У.В., Пуллеритс Р.Я., Алумаа А.Р., Эрлих Ю.И. Сравнительное изучение адсорбции органических соединений на различных границах раздела // Сб. "Новости электрохимии органических соединений". Рига: Зинатне, 1973. С. 177.
96. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Закономерности адсорбции кумарина на висмутовом электроде // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 2. С. 263.
97. Пальм У.В., Петъярв Э.К., Сальве М.А. О выборе изотермы при адсорбции ионов на висмутовом электроде // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 3. С. 452.
98. Пальм У.В., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Поверхностная активность жирных кислот на висмутовом электроде // Элект-

- рохимия. 1974. Т.10. №4. С.616.
99. Пальм У.В., Тенно Т.Т. Изучение кинетики выделения водорода на висмутовом электроде из метанольного раствора // Электрохимия. 1974. Т.10. №5. С.826.
100. Фрумкин А.Н., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя и потенциал нулевого заряда на грани (III) монокристалла висмута // Электрохимия. 1974. Т.10. №7. С.1130.
101. Пальм У.В., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Изучение адсорбции тиомочевины на висмутовом электроде // Электрохимия. 1974. Т.10. №8. С.1180.
102. Эрлих Ю.И., Пальм У.В. Изучение адсорбции алифатических кетонов на висмутовом электроде // Электрохимия. 1974. Т.10. №12. С.1866.
103. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция соединений нафталинового ряда на висмутовом электроде // Электрохимия. 1974. Т.10. №12. С.1871.
104. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Петъярв Э.К., Пярноя М.П., Салве М.А., Эрлих Ю.И. Строение двойного электрического слоя и явления адсорбции на висмутовом электроде // Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по электрохимии. I. М., 1974. С.265.
105. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. Comparison of Isotherms for Specific Adsorption of Ions from Constant Ionic Strength Solutions // J.Electroanalyt.Chem. 1974. Vol.51. P.179.
106. Тенно Т., Пальм У. К закономерностям катодного выделения водорода на висмуте при низких плотностях тока // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып. 332. С.46.
107. Пальм У. Расчет наклона поляризационных кривых выделения водорода на висмуте // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып.332. С.51.
108. Вяертнуу М., Петъярв Э., Пальм У. Изучение адсорбции катионов калия на висмуте методом смешанного электролита с постоянной ионной силой // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып.332. С.60.
109. Салве М., Пальм У. О границах идеальной поляризуемости висмута в водной среде // Учен.зап. Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып.332. С.71.
110. Алумаа А., Пальм У. Сравнительное изучение адсорбции соединений бензольного и нафталинового рядов // Учен.

- зап.Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып.332. С.77.
- III. Адумаа А., Пальм У. Адсорбция кумарина и модель трех параллельных конденсаторов // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1974. Вып.332. С.86.
- II2. Пальм У.В. Новые материалы к биографии Г.Таммана // История науки и науковедение. Рига: Зинатне, 1975. С.83.
- II3. Пальм У.В., Паст В.Э. Влияние природы металлической фазы на строение двойного электрического слоя и кинетику выделения водорода // Успехи химии. 1975.Т.44. С.2035.
- II4. Адумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение кинетики адсорбции некоторых органических соединений на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТГУ, 1975. С.6.
- II5. Эрлих Ю.И., Пярноя М.П., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Адсорбция органических соединений и кристаллографическое строение поверхности висмутового электрода // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТГУ, 1975. С.342.
- II6. Пярноя М.П., Пальм У.В., Григорьев Н.Б. Изучение адсорбции анионов I^- на грани (III) монокристалла висмута // Электрохимия. 1975. Т. II. № 4. С.575.
- II7. Пуллерите Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В. Изучение адсорбции метилового спирта на висмутовом электроде // Электрохимия. 1975. Т. II. №3. С.487.
- II8. Пальм У.В., Петъярв Э.К. Изучение строения границы раздела висмут/диметилформамид при адсорбции тиомочевины // Электрохимия. 1975. Т. II. №1. С.139.
- II9. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Адсорбция катионов на висмутовом электроде из растворов в диметилформамиде // Электрохимия. 1975. Т. II. №2. С.313.
- I20. Вяэртну М.Г., Петъярв Э.К., Пальм У.В. Изотерма адсорбции катионов рубидия на висмуте из метанольных растворов с постоянной ионной силой // Электрохимия. 1975. Т. II. №3. С.483.
- I21. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Изучение адсорбции сложных эфиров на висмутовом электроде // Электрохимия. 1975. Т. II. №6. С.1009.
- I22. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Изучение специфической адсорбции анионов на висмутовом электроде из растворов в диметилформамиде // Электрохимия. 1975. Т. II. №10. С.1584.
- I23. Пальм У.В., Вяэртну М.Г., Петъярв Э.К. Строение двойного электрического слоя на висмуте в среде этанола //

- Электрохимия. 1975. Т. II. № 2. С. 1849.
124. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б., Вязртну М.Г., Петъярв Э.К. Адсорбция тиомочевины и строение плотного слоя на висмуте в различных растворителях // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТТУ, 1975. С. 220.
125. Вязртну М.Г., Инно С.К., Сальве М.А., Пальм У.В. Закономерности специфической адсорбции ионов на висмуте при перезарядке поверхности электрода // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТТУ, 1975. С. 59.
126. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в среде ацетонитрила // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТТУ, 1975. С. 242.
127. Алумаа А., Пальм У. Адсорбция камфары на висмутовом электроде // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 61.
128. Вязртну М., Петъярв Э., Пальм У. Адсорбция анионов иодида на висмуте из этанольной среды // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 36.
129. Сальве М., Инно С., Пальм У. Адсорбция ионов I^- из растворов смешанного электролита с постоянной ионной силой на висмуте // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 53.
130. Петъярв Э., Янисоо Р., Пальм У. Изучение специфической адсорбции анионов на висмуте из растворов в ацетонитриле // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 44.
131. Алумаа А., Пальм У. Изучение кинетики адсорбции органических соединений на висмуте // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 68.
132. Пальм У.В., Сальве М.А., Пярноя М.П., Вязртну М.Г. О влиянии растворителя на коррозионную стойкость висмута // Тезисы докладов IX Пермской конференции по защите металлов от коррозии. Пермь, 1976. С. 22.
133. Вязртну М.Г., Петъярв Э.К., Пальм У.В. Адсорбция тиомочевины на висмутовом электроде из этанольных растворов // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 7. С. 1190 (Депонирована в ВИНИТИ, № 648-76).
134. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Изучение адсорбции алифатических аминов на висмутовом электроде // Элект-

- рохимия. 1976. Т.12. №7. С.1192 (Депонирована в ВИНТИ, № 655-76).
- I35. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M. Adsorption of Cl^- Ions on Bismuth from Ethanol // J. Electroanal. Chem. 1976. Vol.70. P.103.
- I36. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Сальве М.А. Адсорбция диполей воды и строение плотной части двойного слоя на ртутном, висмутовом и кадмиевом электродах // Электрохимия. 1976. Т.12. № 2. С.232.
- I37. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции камфары на границе фаз висмут/раствор электролита // Электрохимия. 1976. Т.12. №2. С.293.
- I38. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Специфическая адсорбция анионов и строение плотной части двойного слоя на границе висмут/диметилформамид // Электрохимия. 1976. Т.12. №4. С.621.
- I39. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Потенциал нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на висмуте в среде диметилформамида // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 5. С.806.
- I40. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции диметилформамида и ацетонитрила из водных растворов на висмуте // Электрохимия. 1976. Т.12. № 10. С.1595.
- I41. Пальм У.В. Материалы к биографии Густава Таммана // Из истории естествознания и техники Прибалтики. Рига: Зинатне, 1976. С.134.
- I42. Palm U. Tartu Ülikooli keemiaprofessor Gustav Tammann Teaduse ajaloo lehekülgi Eestis. II. Tallinn: Valgus, 1976. Lk.174.
- I43. Palm U. Gustav Tammanni ja Svante Arrheniuse kirjavahetusest // Tartu Ülikooli ajaloo küsimusi. V. Tartu: TRÜ Rotaprint, 1977. Lk.97.
- I44. Макареня А.А., Пальм У.В. Д.И.Менделеев и Густав Тамман // Тезисы докладов XI Прибалтийской конференции по истории науки и техники "Роль Тартуского ун-та в развитии отечественной науки в подготовке научно-пед.кадров". Тарту, 1977. С.123.
- I45. Пальм У.В. Переписка Густава Таммана со Сванте Аррениусом в период 1888-1903 гг. // Тезисы докладов XI Прибалтийской конференции по истории науки и техники "Роль Тартуского ун-та в развитии отечественной науки в подготовке научно-пед.кадров". Тарту, 1977. С.125.

- I46. Вязртнгу М.Г., Палым У.В. Адсорбция анионов SCN^- на висмуте из этанольной среды // Электрохимия. 1977. Т. I3. № I. С.110.
- I47. Вязртнгу М.Г., Палым У.В. Адсорбция катионов калия и натрия на висмуте из этанольной среды // Электрохимия. 1977. Т. I3. №2. С.221.
- I48. Юриадо Э.К., Палым У.В. Специфическая адсорбция ионов на висмутовом электроде из растворов в диметилсульфоксиде. I // Электрохимия. 1977. Т. I3. №3. С.454.
- I49. Палым У.В., Пярноя М.П., Салве М.А. Строение двойного электрического слоя на отдельных гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1977. Т. I3. №6. С.873.
- I50. Палым У.В., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б. О моделировании двойного электрического слоя на поликристаллическом электроде // Электрохимия. 1977. Т. I3. №7. С.1074.
- I51. Вязртнгу М.Г., Палым У.В. Строение плотного слоя на висмуте при специфической адсорбции анионов SCN^- из этанола // Электрохимия. 1977. Т. I3. №8. С.1211.
- I52. Адумаа А.Р., Палым У.В. Адсорбция органических соединений на висмуте из растворов в диметилформамиде // Электрохимия. 1977. Т. I3. №8. С.1216.
- I53. Палым У.В., Вязртнгу М.Г., Салве М.А., Юриадо Э.К. Учет ионной ассоциации и эффекта дискретности заряда в плотном слое при специфической адсорбции ионов // Электрохимия. 1977. Т. I3. №10. С.1454.
- I54. Вязртнгу М.Г., Палым У.В. Изучение строения двойного электрического слоя на висмуте в пропанолe // Электрохимия. 1978. Т. I4. №2. С.311.
- I55. Палтусова Н.А., Вязртнгу М.Г., Палым У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов // Электрохимия. 1978. Т. I4. №5. С.719.
- I56. Палым У.В., Салве М.А., Халлер Ю.Э. Закономерности катодного выделения водорода на висмуте в области низких перенапряжений // Электрохимия. 1978. Т. I4. №5. С.794.
- I57. Чагелишвили В.А., Вязртнгу М.Г., Палым У.В., Дианаридзе Дж.И. Строение двойного электрического слоя и адсорбция ионов на висмутовом электроде в среде этиленгликоля // Электрохимия. 1978. Т. I4. №6. С.890.
- I58. Палым У.В., Пярноя М.П. Адсорбция циклогексанола на сингулярных гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1978. Т. I4. №7. С.1070.
- I59. Пярноя М.П., Палым У.В. Адсорбция циклогексанола и н-

- пропанола на грани (211) монокристалла висмута // Электрохимия. 1978. Т.14. №8. С.1229.
- I60. Вязртну М.Г., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции неорганических катионов на висмуте из спиртовых растворителей // Электрохимия. 1978. Т.14. №11. С.1731.
- I61. Эрлих Ю.И., Анни К.Л., Пальм У.В. Изучение анодного окисления ионов NO_2^- на золотом электроде // Электрохимия. 1978. Т.14. №7. С.1066.
- I62. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция нафталина на границе раздела висмут/этанольный раствор // Электрохимия. 1978. Т.14. №9. С.1369.
- I63. Вязртну М.Г., Пальм У.В. Адсорбция анионов I^- и SCN^- на висмуте из I-пропанола // Электрохимия. 1978. Т.14. №10. С.1997.
- I64. Вязртну М., Салве М., Пальм У. Строение плотной части двойного электрического слоя на перезаряженной поверхности электрода // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та.1978.Вып. 44I. С.39.
- I65. Вязртну М., Палтусова Н., Пальм У. Адсорбция анионов бромидов на висмуте из этанольной среды // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.59.
- I66. Криадо Э., Пальм У. Специфическая адсорбция анионов на висмутовом электроде из растворов в диметилсульфоксиде // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.66.
- I67. Эрлих Ю., Эрлих Т., Пальм У. Свойства адсорбционных слоев и поверхностная активность алифатических соединений на висмутовом электроде // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.76.
- I68. Эрлих Ю., Эрлих Т., Пальм У. Адсорбционное поведение алифатических аминов на висмутовом электроде // Учен. зап.Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.87.
- I69. Алумаа А., Пальм У. Адсорбция органических соединений на границе раздела висмут/диметилформамид // Учен.зап. Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.96.
- I70. Эрлих Ю., Эрлих Т., Пальм У. Изучение анодного окисления нитрита на золоте // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1978. Вып.44I. С.105.
- I71. Алумаа А.Р., Кангур К.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции фторенолов на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. в. Тарту: Изд-во ТГУ, 1978. С.9.
- I72. Анни К.Л., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Температурная зависимость кинетики анодного окисления NO_2^- на

- золотом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В.Тарту: Изд-во ТТУ, 1978. С.13.
- I73. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Вяэртнну М.Г., Салве М.А. Новый метод изучения адсорбции ионов на твердых электродах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В. Тарту: Изд-во ТТУ, 1978. С.59.
- I74. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция камфары на базисной грани монокристалла висмута // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В. Тарту: Изд-во ТТУ, 1978. С.180.
- I75. Пальм У.В., Пярноя М.П., Ланг М.М. Адсорбция н-бутанола на гранях монокристалла висмута // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В. Тарту: Изд-во ТТУ, 1978. С.185.
- I76. Palm U., Väärtnõu M., Salve M. Model of Inner Part of Electrical Double Layer on a Recharged Electrode Surface // J.Electroanalyt.Chem. 1978. Vol.86. P.35.
- I77. Пальм У.В. Связи кафедры химии Тартуского университета с Петербургской Академией наук в XIX столетии. Петербургская Академия наук и Эстония. Таллин: Валгус, 1978. С.81.
- I78. Palm U., Alumaa A. Adsorption of Naphthalene on Bismuth Electrode from Ethanol // J.Electroanalyt.Chem.1978.Vol. 90. P.219.
- I79. Palm U., Past V., Keis H. Uurimusi elektrokeemiast. TRÜ keemiaosakond. Sissejuhatus erialasse. II. Tartu: TRÜ Rotaprint, 1978. Lk.22.
- I80. Palm U., Ilomets T. Uurimusi teaduse ajaloo alalt. ERÜ keemiaosakond. Sissejuhatus erialasse. II. Tartu: TRÜ Rotaprint, 1978. Lk.100.
- I81. Вяэртнну М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в алифатических спиртах // Электрохимия. 1979. Т.15. №4. С.591.
- I82. Палтусова Н.А., Вяэртнну М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов. Изучение адсорбции катионов тетраалкиламмония из метанола и катионов тетрабутиламмония из этанола // Электрохимия. 1979. Т.15. №8. С.1259.
- I83. Вяэртнну М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов. Определение параметров плотной части двойного слоя при адсорбции катионов тетраалкиламмония // Электрохимия. 1979.

- T.15. №9. C.I371.
184. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Адсорбция анионов Cl^- на висмуте из этанола при различных температурах // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №10. С.1568.
185. Эрлих Ю.И., Анни К.Л., Пальм У.В. Влияние температуры и рН раствора на реакцию анодного окисления NO_2^- на золотом электроде // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №10. С.1573.
186. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Температурная зависимость параметров плотной части двойного электрического слоя на висмуте в этанольных растворах // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №11. С.1719.
187. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция камфары на гранях монокристалла висмута. Микроструктура поверхности и фазовый переход в адсорбционном слое // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №11. С.1723.
188. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция камфары на гранях монокристалла висмута. Расчет параметров // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №12. С.1870.
189. Damaskin B.B., Kuznetsova L.N., Palm U.V., Väärtnõu M.G., Salve M.A. Specific Adsorption of Ions and Charge Distribution in an Electrical Double Layer // *J. Electroanalyt. Chem.* 1979. Vol.100. P.365.
190. Пальм У.В., Илометс Т.Я. Научная генеалогия в развитии химии в Тартуском университете (с начала XIX века до 1918 г.). Вопросы истории науки и техники Прибалтики. Вильнюс, 1979. С.136.
191. Palm U., Ilomets T. Teadusgenealoogia probleemidest keemia arengus Tartu ülikoolis. Teaduslugu ja nüüdisaeg. Tallinn, 1979. Lk.201.
192. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M., Salve M. Charge Dependence of Adsorption Energy of Ions of Electrodes // *J. Electroanalyt. Chem.* 1980. Vol.108. P.203.
193. Palm U., Aluma A. Electrosorption of Aromatic Compounds on Bismuth from Alcohols // *Extended Abstracts of 31st Meeting of International Society of Electrochemistry*. Italy, 1980. Vol.1. P.371.
194. Palm U., Väärtnõu M., Salve M. Specific Adsorption of Tetraalkylammonium Ions on Bismuth Electrode from Non-aqueous Solvents. *Proceedings of J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography*. Prague, 1980. P.134.
195. Palm U., Väärtnõu M. Structure of Aliphatic Alcohols in Electrical Double Layer on Electrode Surface // *Abs-*

- tracts of V International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interactions. Florence, 1980.
196. Вязртны М.Г., Пальм У.В. Определение термодинамических характеристик адсорбции анионов Cl^- на висмуте из этанольных растворов // Электрохимия. 1980. Т.16. №2. С. 179.
197. Вязртны М.Г., Пальм У.В. Модель состояния растворителя в плотной части двойного слоя на висмуте в этаноле // Электрохимия. 1980. Т.16. №2. С.184.
198. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. О методике расчета адсорбционных параметров в случае двумерной конденсации адсорбата на твердых электродах // Электрохимия. 1980. Т.16. №8. С.1249.
199. Пальм У.В., Пярноя М.П. Адсорбция иодида на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1980. Т.16. №11. С. 1599.
200. Вязртны М.Г., Пальм У.В. Адсорбция ионов и строение плотного слоя на висмуте в среде 1-бутанола // Электрохимия. 1980. Т.16. № 10. С.1603.
201. Вязртны М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в 2-пропаноле // Электрохимия. 1980. Т.16. № 12. С.1877.
202. Макареня А.А., Пальм У.В. Д.И.Менделеев и Г.Тамман // Из истории естествознания и техники Прибалтики. Рига: Зинатне, 1980. С.156.
203. Алумаа А.Р., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Адсорбционное поведение n-алканов на границе раздела этанол/висмут. Кривые дифференциальной емкости // Электрохимия. 1981. Т.17. №1. С.144.
204. Алумаа А.Р., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Адсорбционное поведение n-алканов на границе раздела этанол/висмут. Расчет адсорбционных параметров // Электрохимия. 1981. Т.17. №2. С.311.
205. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция ароматических углеводородов на границе раздела висмут-этанол // Электрохимия. 1981. Т.17. № 9. С.1413.
206. Вязртны М.Г., Пальм У.В. Исследование границы раздела висмут/2-пропанол в присутствии поверхностно-активных ионов // Электрохимия. 1981. Т.17. № 10. С.1567.
207. Karik H., Palm U., Past V. Üldine ja anorgaaniline keemia. Tallinn: Valgus, 1981. 416 lk.

208. Palm U., Väärtnõu M., Salve M. Specific Adsorption of Tetraalkylammonium Ions on Bismuth from Nonaqueous Solvents // Coll.Czech.Chem.Comm. 1981. Vol.46. P.2158.
209. Palm U., Ehrlich J., Silk T., Keis H. Electrochemical Determination of Some Gaseous Contaminants of Atmosphere // Euroanalysis-IV. Helsinki/Espoo. 1981. P.279.
210. Пальм У.В., Вяртныу М.Г., Салве М.А. Сравнительное изучение состояния протонных растворителей в двойном электрическом слое на электроде // Рефераты докладов и сообщений XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1981. С.344.
211. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В. Достижения и перспективы в области исследования двойного электрического слоя // Рефераты докладов и сообщений XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1981. С.275.
212. Анни К.Л., Эрлих Ю.И., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на базисной грани монокристалла висмута в среде этанола // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ, 1981. С.5.
213. Вяртныу М.Г., Пальм У.В. Модель состояния молекул спиртовых растворителей в плотной части двойного электрического слоя // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ, 1981. С.66.
214. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И., Дяткина С.Л., Салве М.А. Кривые дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов. Модельное описание // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ, 1981. С.97.
215. Луст Э.И., Пярноя М.П., Пальм У.В. Зависимость адсорбции циклогексанола на монокристаллах висмута от температуры // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ, 1981. С.228.
216. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Кривые дифференциальной емкости монокристаллических висмутовых электродов в растворах кумарина // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ. 1981. С. 274.
217. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Изучение адсорбции аденида на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТТУ, 1981. С.280.
218. Пюттсепс Т.Х., Паст В.Э., Пальм У.В. Изучение строения двойного электрического слоя на свинцовом электроде //

- Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тарту: Изд-во ТГУ, 1981. С.297.
219. Пальм У.В., Пярноя М.П. Изучение адсорбции тиомочевины на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1982. Т.18. №4. С.471.
220. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция анилина на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1982. Т.18. №4. С.475.
221. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция кумарина на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1982. Т.18. №11. С.1546.
222. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Вязртныу М.Г., Салве М.А. Зависимость энергии адсорбции ионов от заряда электрода // Электрохимия. 1982. Т.18. №3. С.427 (Цепонирована в ВИНИТИ, № 428-81).
223. Damaskin B., Karpov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. Differential Capacity Curves at Adsorption of Organic Ions. Model Approach. I. // J.Electroanalyt.Chem.1982. Vol.136. P.217.
224. Кейс Х.Э., Сильк Т.Х., Эрлих Ю.Й., Прукс А.А., Пальм У.В. Использование электрохимических процессов с участием некоторых газов и разработка амперометрических датчиков // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. Москва, 1982. Т.1. С.89.
225. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Вязртныу М.Г., Салве М.А., Анни К.Л., Палтусова Н.А., Паст У.Э., Луст Э.Й. Влияние природы растворителя и кристаллографической структуры электрода на адсорбцию органических соединений и ионов // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. Москва, 1982. Т.2. С.76.
226. Пальм У.В. Амперометрические методы контроля загрязненности окружающей среды // Тезисы докладов IV научной конференции по аналитической химии Прибалтийских респ., Белорусской ССР и Калининградской обл. Таллин. 1982. Т.2. С.194.
227. Страдынь Я.П., Пальм У.В. Связи химиков Тарту и Риги в XIX-XX вв. // Тезисы докладов конференции "Тартуский государственный университет. История развития, подготовка кадров, научные исследования". Вып. II(2). Точные и естественные науки. Тарту, 1982. С.144.
228. Крючок Л.Н., Макареня А.А., Пальм У.В. Роль ученых Тарту и Риги в формировании и развитии учения о периодично-

- сти и свойств химических элементов // Тезисы докладов конференции "Тартуский государственный университет. История развития, подготовка кадров, научные исследования". Вып. II(2). Точные и естественные науки. Тарту, 1982. С.149.
229. Пальм У.В. Роль Тартуского университета в развитии науки XIX в. Химия. Развитие науки в университете (1890-1918). Химия. История Тартуского университета 1632-1982. Таллин: Валгус, 1982. С.114; С.189.
230. Palm U. Teaduse areng Tartu Ülikoolis XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul. Keemia. Tartu Ülikooli ajalugu. II. Tallinn: Eesti Raamat, 1982. Lk.358.
231. Palm U. Õppe- ja kasvatustöö ülikoolis 1945 - 1982. Tartu Ülikooli ajalugu. III. Tallinn: Eesti Raamat, 1982. Lk.212.
232. Адумаа А.Р., Юриадо Э.К., Пальм У.В. Адсорбция ароматических углеводородов на границе раздела висмут/метанол // Электрохимия. 1983. Т.19. №1. С.126.
233. Пальм У.В., Вяэртну М.Г., Салве М.А. Сравнительное изучение состояния протонных растворителей в двойном электрическом слое на электроде // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С.310.
234. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Температурная зависимость строения плотного слоя и адсорбции анионов SCN^- на висмуте в среде 2-пропанола // Электрохимия. 1983. Т.19. №3. С.390.
235. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Модельное описание адсорбции на поликристаллическом электроде типа висмутовой капли в спиртовых растворителях. Неорганические катионы // Электрохимия. 1983. Т.19. №11. С.1579.
236. Адумаа А.Р., Луст Э.Й., Палтусова Н.А., Пальм У.В. О энергетической неоднородности оплавленного висмутового электрода // Электрохимия. 1983. Т.19. №11. С.1582.
237. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Модельное описание адсорбции на поликристаллическом электроде типа висмутовой капли в спиртовых растворителях. Неорганические анионы // Электрохимия. 1983. Т.19. №12. С.1678.
238. Palm U. Crystallographic Effects in Double Layer and Adsorption Studies // Kemia-Kemi. 1983. №11. P.785.
239. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Модельное описание адсорбции на поликристаллическом электроде типа висмутовой капли в спиртовых растворителях. Тиомочевина // Электрохимия.

1984. Т.20. №2. С.282.
240. Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Модельное описание адсорбции на поликристаллическом электроде типа висмутовой капли в спиртовых растворителях. Катионы тетраалкиламмония // Электрохимия. 1984. Т.20. №6. С.842.
241. Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Адсорбция тиомочевины на висмутовом электроде в среде 2-пропанола // Электрохимия. 1984. Т.20. №7. С.985.
242. Алумаа А.Р., Луст Э.Й., Пальм У.В. Адсорбция n-алканов на границе раздела висмут/метанол // Электрохимия. 1984. Т.20. №7. С.989.
243. Алумаа А.Р., Юриадо Э.К., Салумаа Т.П., Пальм У.В. Адсорбционное поведение α -нафтола на границах раздела висмут/спирт // Электрохимия. 1984. Т.20. №11. С.1516.
244. Эрлих Ю., Анни К., Эрлих Т., Пальм У. Влияние состояния поверхности золотого электрода на анодное окисление нитрита // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1984. Вып.682. С.17.
245. Салве М., Пальм У. Об адсорбционном поведении ионов тетраалкиламмония на висмуте // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1984. Вып.682. С.131.
246. Луст Э., Пярноя М., Пальм У. Зависимость адсорбции циклогексанола на монокристаллах висмута от температуры // Учен. зап. Тартуск. го. ун-та. 1984. Вып.682. С.169.
247. Palm U., Silk T. Ellipsometric Analysis of the Surface Layer of Bismuth // Abstracts of European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis-V". Poland, Crakow. 1984. P. IV-4.
248. Palm U. Fundamentals of the Electrochemical High Sensitivity Sensore for the Detection of Various Contaminants in Atmosphere Modern Trends in Analytical Chemistry. P A. Chemical Detection in Flow Analysis. Budapest. 1984. P.121.
249. Пальм У.В., Сильк Т.Х., Рауд Т.А. Эллипсометрия на гранях монокристалла висмута // Тезисы докладов международной конференции "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбционных слоях и пленках". Телави. 1984. С.307.
250. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Паст У.Э., Луст Э.Й. Влияние природы растворителя и кристаллографии поверхности на адсорбцию органических соединений // Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума "Электрохимия и коррозия метал-

- лов в водно-органических и органических средах". Ростов-на-Дону, 1984. С.119.
251. Пальм У.В., Вязртныу М.Г., Салве М.А. Моделирование строения поверхности поликристаллического электрода на примере адсорбции ионов // Тезисы докладов всесоюзного симпозиума "Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических и органических средах". Ростов-на-Дону. 1984. С.120.
252. Пальм У. Связи Д.И.Менделеева с Тартуским университетом // Изв. АН Эст.ССР. 1984. Т.33. С.199.
253. Алумаа А.Р., Паст У.Э., Пальм У.В. Анализ изотермы адсорбции органических соединений на электродах с неравномерно неоднородной поверхностью // Электрохимия. 1985. Т.21. №8. С.1129.
254. Луст Э.Й., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя и потенциалы нулевого заряда на сингулярных гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1985. Т.21. №9. С.1256.
255. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Иванова Р.В., Салве М.А. Определение адсорбционных параметров в модели Грэма-Парсонса для смешанных растворов с постоянной ионной силой // Электрохимия. 1985. Т.21. №9. С.1262.
256. Луст Э.Й., Пальм У.В. Адсорбция циклогексанола на сингулярных гранях (001), (101) и (011) монокристалла висмута // Электрохимия. 1985. Т.21. №10. С.1381.
257. Анни К.Л., Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на гранях (111), (011) и (211) монокристалла висмута в этанольных растворах LiClO_4 // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.17.
258. Вязртныу М.Г., Салве М.А., Пальм У.В. Расчет величины и параметров адсорбции ионов в условиях умеренной поверхностной активности // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.75.
259. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Салве М.А. Сопоставление модельных теорий ионной адсорбции на идеально поляризуемых электродах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ. 1985. С.94.
260. Луст Э.Й., Пальм У.В. Сравнительное изучение адсорбции циклогексанола, трегичного бутилового спирта и бутилацетата на модельных поликристаллических электродах висмута // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах.

- VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.205.
261. Луст Э.Й., Салве М.А., Пальм У.В. Двойной электрический слой на модельной поликристаллической поверхности висмута // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.210.
262. Паст У.Э., Некрасова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Анализ кривой дифференциальной емкости электрода с неравномерно неоднородной поверхностью в растворе органических соединений // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.250.
263. Сильк Т.Х., Рауд Т.А., Пальм У.В. Оценка измерения шероховатости висмутового электрода эллипсометрическим методом // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1985. С.296.
264. Damaskin B., Karpov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. Differential Capacity Curves at Adsorption of Organic Ions. Model Approach. II. // J. Electroanalyt. Chem. 1986. Vol. 189. P.183.
265. Датк Ю.В., Макареня А.А., Пальм У.В., Соболева Е.В. Взаимодействие научных школ химиков Тарту и Петербурга и их роль в создании новых научных направлений // Тезисы докладов XIV Прибалтийской конференции по истории науки "Становление науки и научных коллективов Прибалтики". Рига: Зинатне, 1985. С.107.
266. Луст Э.Й., Пальм У.В. Изучение адсорбции третичного бутилового спирта на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1986. Т.22. №3. С.407.
267. Луст Э.Й., Пальм У.В. Адсорбция циклогексанола на модельных поликристаллических электродах висмута // Электрохимия. 1986. Т.22. №3, С.411.
268. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Уточнение параметров адсорбции катионов калия на висмуте из спиртовых растворителей // Электрохимия. 1986. Т.22. №4. С.561.
269. Луст Э.Й., Пальм У.В. Анализ строения двойного электрического слоя на модельной поликристаллической поверхности висмута // Электрохимия. 1986. Т.22. №4. С.565.
270. Луст Э.Й., Эрлих Ю.Й., Пальм У.В. Исследование адсорбции бутилацетата на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1986. Т.22. №5. С.695.
271. Анни К.Л., Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на гранях (III), (OII) и (2II) монокристалла висмута в этанольных растворах // Электро-

- химия. 1986. Т.22. №7. С.992.
272. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. VII Всесоюзный симпозиум по двойному слою и адсорбции на твердых электродах // Электрохимия. 1986. Т.22. №8. С.1147.
273. Анни К.Л., Вяэртнгу М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов цезия на различных гранях монокристалла висмута в этанольной среде // Электрохимия. 1986. Т.22. №9. С.1269.
274. Анни К.Л., Вяэртнгу М.Г., Пальм У.В. Адсорбция анионов Cl^- на гранях (111), (011) и (211) монокристалла висмута в этанольной среде // Электрохимия. 1986. Т.22. №12. С.1673.
275. Damaskin B., Palm U., Salve M. Criteria of Choice of Adsorption Parameters in the Grahame-Parsons Model. Cesium Adsorption on Bismuth // J. Electroanal. Chem. 1986. Vol.209. P.233.
276. Damaskin B., Palm U., Salve M. Comparison of Experiments with Calculations Using Double-Layer Models. Specific Adsorption of Cs^+ on Bismuth // J. Electroanal. Chem. 1986. Vol. 219. P.1.
277. Palm U., Alumaa A., Anni K., Väärtnôu M., Lust E., Nekrassova N., Past U., Pärsimägi P. Influence of Crystallographic Structure of the Electrode Surface on Adsorption of Ions and Molecules from Various Solvents // Extended Abstracts of 37th Meeting of International Society of Electrochemistry. U.S.S.R., Vilnius, 1986. Vol. III. P.309.
278. Palm U., Anni K., Väärtnôu M., Lust E., Pärnoja M., Raud T., Salve M., Silk T. Experimental Verification on the Model Theories of Electrochemical Properties of Electrodes with Polycrystalline Surface // Extended Abstracts of 37th Meeting of International Society of Electrochemistry. U.S.S.R., Vilnius, 1986. Vol. III. P. 312.
279. Пальм У. Развитие электрохимических исследований в Тартуском государственном университете // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1986. Вып. 757. С.3.
280. Алумаа А., Паст У., Пальм У. Адсорбция ароматических соединений на висмуте из протонных растворителей // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1986. Вып. 757. С.56.
281. Дамаскин Б., Пальм У., Анни К., Вяэртнгу М., Салве М. Компьютерное моделирование при сопоставлении теорий ионной адсорбции на границе электрод/раствор // Учен.

- зап.Тартуск.гос.ун-та. 1986. Вып.757. С.73.
282. Луст Э., Пальм У. Адсорбция циклогексанола, трегичного бутилового спирта и бутилацетата на поликристаллической поверхности висмутовых электродов // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1986. Вып.757. С.105.
283. Пальм У., Вяэртнуу М., Салве М., Анни К., Юриадо Э., Пярноя М., Луст К. Закономерности адсорбции неорганических ионов на висмутовом электроде в различных растворителях // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та.1986. Вып.757. С.125.
284. Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э., Анни К.Л., Пальм У.В. Возможности применения золотого электрода для определения концентрации NO_2 и NO_2^- // Тезисы докладов республ.конференции "Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды". Тарту: Изд-во ТГУ, 1986. С.81.
285. Анни К.Л., Вяэртнуу М.Г., Пальм У.В. Метод расчета заряда специфической адсорбции ионов из растворов смешанного электролита при слабой поверхностной активности иона сравнения // Электрохимия. 1987. Т.23. №4. С.526.
286. Луст Э.Й., Салве М.А., Пальм У.В. Двойной электрический слой на модельной и каплевидной поликристаллической поверхностях висмута // Электрохимия. 1987. Т.23. №4. С.561.
287. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Сопоставление адсорбционных параметров различных изотерм // Электрохимия. 1987. Т.23. №4. С.568.
288. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Адсорбция тиофена и тиодифениламина на висмуте // Электрохимия. 1987.Т.23. №4. С.571.
289. Damaskin B., Pankratova I., Palm U., Anni K., Väärtnôu M., Salve M. Comparison of the Ionic Adsorption Theories for the Electrode/Solution Interface by Computer Simulation // J.Electroanalyt.Chem. 1987. Vol.234. P.31.
290. Palm U. Polycrystalline Effects on the Double Layer Structure and Adsorption Phenomena //Acta Polytechnica Scandinavica. Ser. Chemical Technology and Metallurgy. Helsinki. 1987. N° 17. P.9.
291. Palm U., Lust E. Theoretical and Experimental Simulation of the Polycrystalline Electrode Surfaces// Abstracts of 31st International Congress of Pure and Applied Chemistry. Sofia, 1987. Posters 3. P.7.94.
292. Palm U., Silk T., Raud T. Adsorption Studies on the

- Bismuth Single Crystal Planes by Simultaneous Impedance and Ellipsometric Measurements // Abstracts of 31st International Congress of Pure and Applied Chemistry. Sofia, 1987. Posters 3. P.7.95.
293. Пальм У.В., Сильк Т.Х., Рауд Т.А. Оптико-импедансное исследование адсорбции ПАВ на гранях монокристалла висмута // Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции "Применение поверхностно-активных веществ при электрокристаллизации металлов". Днепропетровск, 1987. С.18.
294. Пальм У.В., Луст Э.И., Луст К.К. Модельное описание поликристаллической поверхности электродов при адсорбции ПАВ // Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции "Применение поверхностно-активных веществ при электрокристаллизации металлов". Днепропетровск, 1987. С.20.
295. Пальм У.В. М.В. Ломоносов и Эстония (К 275-летию со дня рождения) // Изв. АН Эст.ССР. сер. Химия. 1987. Т.36. С.78.
296. Луст Э.И., Пальм У.В. Изучение кинетики адсорбции циклогексанола на гранях монокристаллического висмутового электрода // Электрохимия. 1988. Т.24. №2. С.243.
297. Юридо Э.К., Вяртну М.Г., Пальм У.В. Определение параметров плотного слоя и изотермы при адсорбции анионов на висмуте из растворов в диметилсульфоксиде // Электрохимия. 1988. Т.24. №3. С.390.
298. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. Сопоставление емкостных и эллипсометрических измерений на базисной грани монокристалла висмута // Электрохимия. 1988. Т.24. С.394.
299. Вяртну М.Г., Пальм У.В. Потенциал нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на висмутовом электроде в бутиловых спиртах // Электрохимия. 1988. Т.24. №4. С.553.
300. Луст Э.И., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на двугранных модельных электродах из висмута // Электрохимия. 1988. Т.24. №4. С.557.
301. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. Проблемы количественной обработки результатов эллипсометрического исследования адсорбции камфары на грани (011) висмута // Электрохимия. 1988. Т.24. №5. С.709.
302. Анни К.Л., Вяртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимические

- свойства грани (001) монокристалла висмута в этанольных растворах // Электрохимия. 1988. Т.24. №6. С.846.
303. Анни К.Л., Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Адсорбция анионов Γ^{III} на отдельных гранях монокристалла висмута из этанольных растворов // Электрохимия. 1988. Т.24. №6. С.858.
304. Алумаа А.Р., Паст У.Э., Пальм У.В. О переносе заряда при адсорбции электронейтральных ароматических соединений на границе раздела $\text{Ві}/\text{раствор}$ // Электрохимия. 1988. Т.24. №11. С.1558.
305. Damaskin B., Polyanovskaya N., Palm U., Salve M. On the Theory of Ionic Adsorption from Binary Electrolyte Solutions at Electrodes // J. Electroanalyt. Chem. 1988. Vol.246. P.247.
306. Palm U., Alumaа A., Past U. Adsorption of Alkanes on a Bismuth Electrode from an Alcoholic Medium // J. Electroanalyt. Chem. 1988. Vol.239. P.333.
307. Palm U., Silk T., Raud T. Impedance-ellipsometric Method for Analyses of Particles Adsorbed on Interface // Scientific Programm and Abstracts of International Conference "ElectroFinnAnalysis". Turku, 1988. P.73.
308. Palm U., Silk T., Raud T. Evaluation of the Adsorption Parameters of Organic Molecules from Ellipsometric Measurements on Electrodes // Extended Abstracts of the International Conference "Chemistry and Physics of Electrified Interfaces Solid/Electrolyte and Biological Systems". Bologna. 1988. P.103.
309. Palm U., Lust E., Lust K., Salve M. Polycrystalline Effects in the Double Layer Structure and Adsorption on Solid Electrodes // Extended Abstracts of the International Conference "Chemistry and Physics of Electrified Interfaces Solid/Electrolyte and Biological Systems". Bologna, 1988. P.397.
310. Palm U., Lust E. Model Approach of the Polycrystalline Electrode Surface // The Proceedings of 6th USSR-Japanese Seminar on Electrochemistry "The Fundamental Problems of Interface Structure and Electrochemical Kinetics". Hokkaido Univ. Press, 1988. P.82.
311. Пальм У.В., Луст Э.Й., Алумаа А.Р., Вяэртну М.Г., Луст К.К., Паст У.Э., Салве М.А., Сильк Т.Х. Связь электронных свойств с адсорбционными характеристиками отдельных граней монокристалла висмута // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Черновцы, 1988.

Т. II. С. 20.

312. Алумаа А.Р., Паст У.Э., Некрасова Н.А., Пальм У.В. Перенос заряда при адсорбции ароматических соединений на границе раздела висмут/раствор // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.10.
313. Вязртныу М.Г., Юриадо Э.К., Пярсимяги П.В., Пальм У.В. Определение адсорбции иона сравнения в методе смешанного электролита с постоянной ионной силой // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.89.
314. Луст К.К., Луст Э.И., Пальм У.В. Адсорбция анионов брома на гранях монокристалла висмута из водной среды // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.245.
315. Луст Э.И., Луст К.К., Молдау М.Э., Пальм У.В., Пуллерите Р.Я. Сравнительное сопоставление границ идеальной поляризуемости висмутового и сурьмяного электродов // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.249.
316. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б., Салве М.А. Специфическая адсорбция из бинарных растворов галогенидов на висмуте на примере различных моделей ионной адсорбции // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.296.
317. Пальм У.В., Луст Э.И., Витанов Т., Конов А. Сопоставление кристаллографических и электрохимических характеристик граней монокристалла висмута и серебра // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.299.
318. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Вязртныу М.Г., Карельсон М.М., Пальм У.В. Квантовохимический анализ адсорбционного поведения серосодержащих органических соединений на висмуте // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.307.
319. Рауд Т.А., Лепик М.М., Сильк Т.Х., Пальм У.В. Изучение азимутальной анизотропии граней монокристалла висмута эллипсометрическим методом // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.334.
320. М.Г. Вязртныу М.Г., Салве М.А., Пальм У.В. Распределение заряда и потенциала в двойном электрическом слое на по-

- ликристаллическом электроде типа висмутовой капли при адсорбции неорганических ионов // Электрохимия. 1989. Т. 25. №4. С.507.
321. Луст К.К., Луст Э.И., Салве М.А., Пальм У.В. Закономерности адсорбции неорганических ионов на висмуте. Адсорбция анионов Cl^- на гранях монокристалла // Электрохимия. 1989. Т.25. №4. С.510.
322. Луст К.К., Луст Э.И., Салве М.А., Пальм У.В. Параметры двойного электрического слоя при адсорбции анионов Cl^- на гранях монокристалла висмута // Электрохимия. 1989. Т.25. №11. С.1578.
323. Palm U., Lust E., Lust K., Salve M. Adsorption of Ions at Single Crystal Planes of Bismuth Electrode//Extended Abstracts of 40th Meeting of International Society of Electrochemistry. Japan, Kyoto, 1989.
324. Palm U., Silk T., Raud T. Evaluation of Adsorption Parameters of Organic Compounds by Use of Spectroellipsometric Method on Electrodes // Extended Abstracts of 40th Meeting of International Society of Electrochemistry. Japan, Kyoto, 1989.
325. Lust E., Palm U. Double-Layer and Adsorption Properties of Bismuth Single Crystal Planes and Polycrystalline Electrodes //Abstracts of Fourth International Symposium of Frontiers of Electrochemistry (Science and Technology). India, Madras, 1989.
326. Palm U. Elektrokeemia arengust Tartu Ülikoolis läbi aegade TRÜ keemiaosakond 1977-1987. Tartu: TRÜ trükikoda, 1989. Lk.10.
327. Palm U. Klassikalise füüsikalise keemia areng ja Tartu Ülikool // Tartu ülikooli ajaloo küsimusi.XXIII. Tartu: TÜ trükikoda, 1989. Lk.66.
328. Луст Э., Пальм У.О вкладе емкости металлической фазы в суммарную емкость контакта грань монокристалла висмута/раствор // Учен.зап.Тартуск.ун-та.1990.Вып.905. С.40.
329. Вяэртнюу М., Пальм У. Адсорбция анионов Br^- и Cl^- на висмутовой капле в среде 2-пропанола.// Учен.зап. Тартуск.ун-та. 1990. Вып.905. С.82.
330. Некрасова Н., Алуmaa А., Пальм У. Адсорбция нафталина на гранях монокристалла висмута // Учен. зап. Тартуск. ун-та. 1990. Вып.905. С.91.
331. Паст У., Алуmaa А., Пальм У. Об адсорбции фенилтиомочевины на висмуте //Учен.зап.Тартуск.ун-та. 1990. Вып. 905. С.99.

О ВКЛАДЕ ЕМКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
В СУММАРНУЮ ЕМКОСТЬ КОНТАКТА
ГРАНЬ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА/РАСТВОР

Э.Луст, У.Пальм

Лаборатория электрохимии

На основе экспериментальных данных для граней монокристалла висмута в растворах поверхностно-неактивных электролитов обсуждены возможности применения существующих теоретических моделей для описания коллективных поляризационных свойств контакта металл/раствор электролита. Установлено, что вклад емкости металлической фазы в суммарную емкость контакта электрод/раствор зависит от кристаллографической структуры граней монокристалла висмута. Найдено, что распределение потенциала на межфазной границе раздела электрод/раствор поверхностно-неактивного электролита существенно зависит от диэлектрических свойств растворителя, а также от электронной структуры и диэлектрических свойств металла.

В классических моделях двойного электрического слоя /I-4/ использовалась идеализированная модель системы металл/растворитель, т.е. металл рассматривался как область постоянного потенциала и не учитывалось распределение электронной плотности металла вблизи поверхности. Однако подобная трактовка находится в несоответствии с современными представлениями о распределении электронной плотности вблизи поверхности металла /5,6/ и поэтому в теории двойного слоя требуются уточнения модели металл/растворитель.

Впервые внимание на вклад металлической обкладки в суммарную емкость двойного слоя обращено в работах /7-10/, а более систематические исследования проведены в работах /II-17/. В работе Райса /7/ предположено, что полная емкость контакта металл/раствор складывается последовательно из металлического и Гуи-Чапменского вкладов. Для емкости металлической обкладки C_M и обратной длины Томаса-Ферми k_{TF}^0 в приближении Томаса-Ферми можно написать

$$C_M = \frac{\sqrt{\epsilon_M \cdot k_{TF}^0}}{4\pi} \quad (1)$$

и

$$k_{TF}^0 = \sqrt{\frac{6\pi e^2 n_0}{E_F}}, \quad (2)$$

где n_0 — средняя концентрация свободных электронов в объеме металла; E_F — энергия Ферми; ϵ_M — диэлектрическая проницаемость металлической фазы.

На основании интерференции волн, прошедших через тонкий образец висмута, получены величины диэлектрической постоянной перпендикулярно тригональной оси $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{\perp} = 100$, и вдоль тригональной оси $\epsilon_{33} = \epsilon_{\parallel} = 76 / 18,19/$. На основе этих ϵ_M в приближении Томаса-Ферми при $(k_{TF}^0)^{-1} = 0,38$ нм по ур. (1) получим для емкости металлической фазы граней (011), (211) и (111) монокристалла висмута значения $1/4\pi C_M$, представленные в таблице I.

Таблица I

Параметры двойного слоя в водных и этанольных растворах поверхностно-неактивных электролитов для граней монокристалла висмута

Электрод	C_M , мкФ·см ⁻²	$1/4\pi C_M$, нм	0,1 M LiClO ₄ (H ₂ O)		0,1M LiClO ₄ (C ₂ H ₅ OH)	
			C_T , мкФ·см ⁻²	$1/4\pi C_T$, нм	C_T , мкФ·см ⁻²	$1/4\pi C_T$, нм
(111)	20,5	0,043	27,2	0,033	15,0	0,059
(001)	-	-	29,5	0,030	16,1	0,055
(011)	23,5	0,038	28,6	0,031	13,0	0,068
(101)	-	-	27,4	0,033	-	-
(211)	23,5	0,038	28,0	0,032	14,3	0,062

В этой же таблице приведены также значения обратной емкости плотного слоя, рассчитанные на основе экспериментальных данных работы /20/. Согласно данным таблицы I, в случае водных растворов измеряемая обратная емкость плотного слоя граней монокристалла висмута заметно меньше обратной емкости металлической обкладки. Следовательно, наблюдается парадокс Райса /16/. Однако на основе данных работы /20/ необходимо отметить, что в приближении Томаса-Ферми парадокс Рай-

са не наблюдается при контакте граней монокристалла висмута с этанольными растворами поверхностно-неактивных электролитов. Этот результат свидетельствует о том, что диэлектрические свойства растворителя (поляризация среды) оказывает существенное влияние на профиль скачка потенциала на границе металл/раствор электролита, т.е. влияют на характерную глубину проникновения электронной плотности металла в растворитель, эффективную диэлектрическую проницаемость приэлектродного слоя, характерную длину пространственной дисперсии вблизи границы раздела металл/растворитель и на расстояние ближайшего подхода ионов к поверхности электрода.

Согласно теоретическим представлениям работы /16/, при выполнении модели резкой границы для емкости контакта металл/электролит получено выражение

$$(4\pi C)^{-1} = (\epsilon \kappa)^{-1} + l_M + l_p + L/\epsilon, \quad (3)$$

где κ - обратная дебаевская длина (длина Дебая) в растворе электролита; l_M и l_p - вклады в суммарную емкость от металлической фазы и от растворителя; L/ϵ - вклад от ионного двойного слоя, где L - эффективное расстояние ближайшего подхода ионов к электроду. При выполнении модели резкой границы разность значений обратной емкости плотного слоя в двух различных растворителях на одном и том же электроде

$$\Delta_{s_1 s_j}^M = \left\{ I/4\pi C_{\Gamma}^{\text{экс}} \right\}_{s_1}^M - \left\{ I/4\pi C_{\Gamma}^{\text{экс}} \right\}_{s_j}^M \quad (4)$$

не должна зависеть от природы металла (s_1, s_j - разные растворители). Рассчитанные для различных граней монокристалла висмута величины $\Delta_{s_1 s_j}^M$ для водных (s_1) и этанольных (s_j) растворов поверхностно-неактивных электролитов представлены на рис. I. Рис. I показывает, что при $q = \text{const}$ величина $\Delta_{s_1 s_j}^M$ относительно мало зависит от индекса грани. Однако практическое совпадение значений $\Delta_{s_1 s_j}^M$ не является однозначным доказательством справедливости модели резкой границы, так как это совпадение может быть связано и с близостью влияния различных граней монокристалла висмута на состояние приповерхностных слоев растворителя. Величина $\Delta_{s_1 s_j}^M$ все же заметно зависит от заряда поверхности электрода и этот результат указывает на то, что отклик системы поверхность грани монокристалла висмута/раствор поверхностно-неактивного электролита на заряджение существенно зависит от диэлектрических свойств растворителя.

В работах /14, 16/ в рамках "диэлектрического формализма"

были предложены новые методы проверки применимости модели Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма (ГЧШГ). Согласно [4, 16], характерный интеграл (характерная длина l) выражен в виде

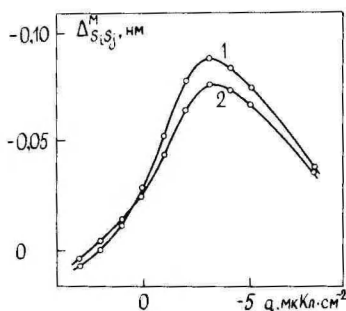
$$l = \frac{I}{4\pi K_T} = \frac{I}{q} \cdot \int_0^q \frac{dq}{4\pi C_T} \quad (5)$$

где K_T и C_T - интегральная и дифференциальная емкости плотного слоя. Для величины C_T в уравнении (5) допущено, что

$$I/4\pi C_T \approx I/4\pi C_M + I/4\pi C_{пл.с.} \quad (6)$$

где $C_{пл.с.}$ - истинная емкость плотного (ионного) слоя.

Рис.1. Зависимость разности значений обратной емкости плотного слоя в водном и этанольном растворах $\Delta_{S_1 S_2}^M$ от заряда электрода q для граней (111) - 1 и (001) - 2 монокристалла висмута.



На рис.2 приведены зависимости величины l от q для грани (111) монокристалла висмута, откуда видно, что при $q > -4$ мкКл·см⁻² величина l практически не зависит от концентрации электролита (от величины дебаевской длины экранирования в диффузном слое). Следовательно, экспериментальные данные для монокристаллических электродов из висмута в хорошем приближении описываются последовательным соединением емкостей диффузного и плотного слоев в области умеренных концентраций электролита ($0,002 < c_{KF} < 0,5$) и зарядов электрода ($|q| \leq 4$ мкКл·см⁻²). Согласно данным рис.3, величина характерного интеграла зависит от кристаллографической структуры поверхности, т.е. от диэлектрических свойств граней, а также от дискретной трансляционной инвариантности системы плоскости раздела. Величина l увеличивается по мере роста ретикулярной плотности граней.

На рис.4 сопоставлены кривые зависимости емкости плотного слоя в водном растворе KF для граней монокристалла висмута и серебра. Из рисунка следует, что химическая природа

и диэлектрические свойства металлической фазы существенно влияют на отклик контакта металл/раствор на зарядание, т.е.

Рис.2. Зависимость характерного интеграла 1 от заряда электрода q для грани (III) монокристалла висмута при c_{KF} , M:I - 0,002; 2 - 0,01; 3 - 0,1.

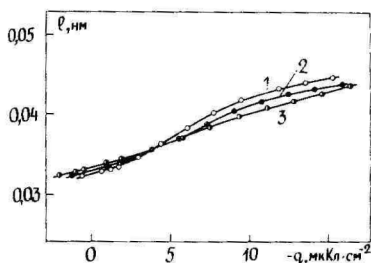
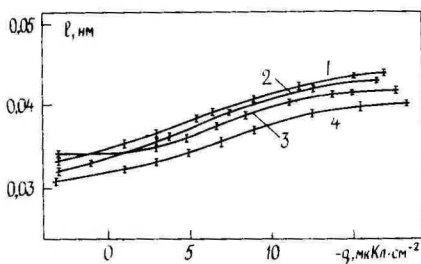


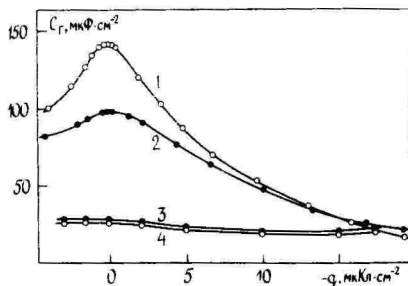
Рис.3. Зависимость характерного интеграла 1 от заряда электрода q в 0,1 M водном растворе KF для граней монокристалла висмута: 1 - (III); 2 - (2 $\bar{1}\bar{1}$); 3 - ($\bar{1}0\bar{1}$); 4 - (001).



при отрицательных зарядах поверхности грани монокристалла Bi и Ag имеют приблизительно одинаковые величины емкости плотного слоя, а при $q=0$ наблюдаются заметные расхождения. Кроме того, если у монокристаллических электродов из Ag наблюдается значительная зависимость C_T от q и от индекса грани, то в случае граней монокристалла висмута величина C_T относительно мало зависит от q и форма C_T, q -кривых мало чувствительна к индексу грани. Необходимо отметить, что кристаллическая структура Bi представляет собой лишь слабое искажение простой кубической монокристаллической решетки Браве, в которой кристаллизуется серебро. Сопоставление электрохимических свойств отдельных граней Ag и Bi показывает, какое важное значение в определении свойств металла, а также электрохимических свойств граней металла имеют кристаллическая и электронная структуры элемента.

Для определения вклада емкости металлической фазы в суммарную емкость контакта металл/электролит в работах /II, I2/ предположено, что скачок потенциала на границе раздела

Рис. 4. C_T, q -кривые в 0,1 М водном растворе КФ для граней (III) - 1 и (OOI) - 2 монокристалла серебра и граней (OOI) - 3 и (III) - 4 монокристалла висмута.



фаз может быть представлен в виде

$$\Delta \varphi = (\varphi^M - \varphi^D) = \varepsilon_{P, \text{ион}}^M + \varepsilon_{\text{дип}}^D + \varepsilon_{\text{дип}}^M, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{P, \text{ион}}^M$ - скачок потенциала, обусловленный свободными зарядами электрода; $\varepsilon_{\text{дип}}^M$ и $\varepsilon_{\text{дип}}^D$ - скачки потенциала в дипольных слоях в металлической фазе и растворителе, соответственно.

На основе уравнения (7) для емкости плотного слоя получаем

$$1/C_T = 1/C_{\text{ион}} + 1/C_{\text{дип}}^D + 1/C_{\text{дип}}^M. \quad (8)$$

Для расчета $1/C_{\text{ион}}$ в работе /I2/ было получено выражение

$$1/C_{\text{ион}} = [4\pi(d_2 - d_1)] / \varepsilon_1 + 4\pi d_1 + 4\pi q / \bar{n}_-, \quad (9)$$

где $(d_2 - d_1)$ и ε_1 - толщина и диэлектрическая проницаемость ориентированного слоя растворителя, d_1 - расстояние между ориентированным слоем растворителя и ионным профилем металла, \bar{n}_- - средняя электронная плотность металла. В традиционных моделях плотного слоя /I-4, 7-9/ электронный профиль $n(z)$ рассматривается как ступенька и, следовательно, $d_1 = 0$ и величина $(1/C_{\text{дип}}^M + 1/C_{\text{ион}})^{-1}$ равняется интегральной емкости плотного слоя $K_0 = \varepsilon_1 / 4\pi(d_2 - d_1)$. Если допустить, что $\varepsilon_1 = 6,0$ и $d_2 - d_1 = 0,3$ нм, и принять d_1 в первом приближении независимым от кристаллографической структуры поверхности грани монокристалла висмута, то при $d_1 = R_c = 0,06$ нм (R_c - кристаллографический радиус ионов висмута /I7/) уравнение (9) дает для висмута $C_{\text{ион}} = 8,03$ мкФ·см⁻².

Принимая, что

$$I/C_{\text{дип}}^P + I/C_{\text{дип}}^M = I/C_{\text{дип}} \quad (10)$$

на основе экспериментальных $C_{T,q}$ -кривых и $C_{\text{ион}} = 8,03 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ были рассчитаны значения $C_{\text{дип}}$ при $q=0$ $C_{\text{дип}}^{q=0}$ и при потенциале катодного минимума ($q \ll 0$) $C_{\text{дип}}^{q \ll 0}$, которые представлены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что значения $C_{\text{дип}}$ относительно мало зависят от кристаллографической структуры поверхности. Это может быть результатом того, что при расчетах величины $C_{\text{ион}}$ мы принимали ϵ_1 и d_1 независимыми от индекса грани. Однако необходимо отметить, что лишь существенные изменения d_1 и ϵ_1 приводят к значительным изменениям величины $C_{\text{ион}}$.

Таблица 2

Характеристики ДЭС граней монокристалла висмута для водной среды по модели работы /12/

Электрод	(111)	($\overline{10}\overline{1}$)	(001)	(01 $\overline{1}$)	(2 $\overline{1}\overline{1}$)	ПК-В	Hg	Ga
							/18/	/18/
$-C_{\text{дип}}^{q=0}$	11,7	11,7	11,2	11,4	11,5	11,5	10,1	8,7
$-C_{\text{дип}}^{q \ll 0}$	14,3	13,6	13,3	13,8	13,9	14,4	15,0	16,5
$-C_{\text{дип}}^P, q=0$	64,5	82,2	72,4	66,5	65,5	60,1	43,3	19,4

Например, при росте ϵ_1 от 6 до 8, величина $C_{\text{ион}}$ изменяется от 8,03 до 9,82 $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$, а при уменьшении d_1 от 0,06 нм (R_0) до 0,03 нм ($R_0/2$) величина $C_{\text{ион}}$ возрастает от 8,03 до 11,04 $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$. Однако такие большие изменения ϵ_1 и d_1 при переходе от одной грани монокристалла висмута к другой в рамках модели /11,12/ невозможны и в первом приближении можно принять $C_{\text{ион}}$ независимой от индекса грани.

Определенные по формуле (10) на основе экспериментальных $C_{T,q}$ -кривых для этанольных растворов граней монокристалла висмута /20/ значения $C_{\text{дип}}^{q=0}$ и $C_{\text{дип}}^{q \ll 0}$ представлены в таблице 3. При расчете $C_{\text{ион}}$ по уравнению (9) было принято, что $\epsilon_1 = 5,0$, $d_2 - d_1 = 0,59$ нм и $d_1 = 0,06$ нм. Сравнение данных таблиц 2 и 3 показывают, что значения $C_{\text{дип}}^{q \ll 0}$ для водной и этанольной сред совпадают относительно хорошо, что свидетельствует о применимости в первом приближении модели поверхностного слоя, предложенной в работах /11,12/.

Таблица 3

Характеристика ДЭС граней монокристалла висмута
для этанольной среды по модели работы /12/

Электрод	(111)	(001)	(011)	(211)	ПК-VI
$-C_{\text{дип}}^{q=0}$	7,4	7,2	8,1	7,6	6,5
$-C_{\text{дип}}^{q \ll 0}$	15,9	12,7	15,8	13,3	11,2
$-C_{\text{дип}}^{p, q=0}$	13,8	16,8	16,1	17,7	15,2

Предполагая, что $C_{\text{дип}}$ является аддитивной суммой $I/C_{\text{дип}}^M$ и $I/C_{\text{дип}}^p$ и учитывая, что при $q \ll 0$ отсутствует преимущественная ориентация молекул растворителя ($I/C_{\text{дип}}^p = 0$), получаем $-C_{\text{дип}}^{q \ll 0} = -C_{\text{дип}}^M, q \ll 0$. Если, кроме этого, в первом приближении допустить, что $C_{\text{дип}}^M$ не зависит от q , то определенные по уравнению (8) значения $-C_{\text{дип}}^{p, q=0}$ (при $q=0$) представлены в таблице 2, где они сопоставлены с соответствующими данными для Hg и Ga /18/.

Для определения дипольного скачка потенциала $g_{\text{дип}}^p$ в ориентированном слое растворителя можно использовать зависимость найденных значений $-C_{\text{дип}}^{p, q=0}$ для Hg и Ga от экспериментальных значений $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$, полученных методом сдвига $E_{q=0}$, обусловленного вытеснением молекул воды с поверхности металла молекулами бензола /17, 21/. Однако определенные на основе этого графика значения $g_{\text{дип}}^p$ для ПК-VI и граней монокристалла висмута существенно уступают экспериментальным значениям $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$ /22/. Несовпадение $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$ со значениями $g_{\text{дип}}^p$ свидетельствует, по всей вероятности, о том, что в случае висмута как полуметалла емкость металлической фазы зависит от q ($C_{\text{дип}}^M = f(q)$) и следовательно, неверно предположение, что $C_{\text{дип}}^{M, q \ll 0} = C_{\text{дип}}^M$.

В работах /17/ сделана попытка моделировать строение двойного электрического слоя, исходя из модели "желе" металла (без учета и с учетом псевдопотенциала) и модели жестких сфер для молекул растворителя и ионов электролита. Для обратной емкости плотного слоя было получено выражение в виде

$$I/4\pi C_F = I/4\pi C^M + I/4\pi C^p, \quad (II)$$

где

$$1/4\pi C^D = \epsilon_p/2\lambda + (\epsilon_{II} - \epsilon_p)/2 \quad (12)$$

В уравнении (12) ϵ_p и ϵ_{II} - размеры молекул растворителя и ионов электролита, соответственно; параметр λ связан с макроскопическим значением диэлектрической постоянной ϵ соотношением $\lambda^2(1+\lambda)^4 = 16\epsilon$ (при 298К для водной среды $\lambda = 2,65$). При $\epsilon_p = 0,27$ нм и $\epsilon_{II} = 0,7$ нм для водного раствора $C^D = 14,9$ мкФ·см⁻².

Расчитанные на основе $C_{1,q}$ -кривых и C^D значения C^M при $q=0$ ($C^M, q=0$) и при $q \ll 0$ ($C^M, q \ll 0$) представлены в таблице 4. Сравнение найденных значений $-C^M, q=0$ для граней монокристалла висмута с теоретически расчитанными значениями $-C^M, теор$ показывает, что экспериментальные значения относительно хорошо совпадают со значениями $-C^M, теор \sim 35$ мкФ·см⁻² (с учетом псевдопотенциала), в то время, когда значения $-C^M, теор$ без учета псевдопотенциала ($C^M, теор \sim 18$ мкФ·см⁻²) практически в два раза меньше, чем найденные экспериментальные значения $-C^M, q=0$.

Таблица 4

Емкость металлической фазы граней монокристалла висмута для водной среды по модели работы /17/

Электрод	(111)	($\bar{1}0\bar{1}$)	(001)	(01 $\bar{1}$)	(2 $\bar{1}\bar{1}$)	ПК-VI	Hg	Ga
							/17/	/17/
$-C^M, q=0$	35,8	35,4	31,7	33,4	33,7	34,9	30,8	16,8
$-C^M, q \ll 0$	78,4	66,6	59,4	70,5	73,4	82,3	121,0	121,0

В таблице 5 представлены значения C^M , найденные на основе экспериментальных данных для этанольных растворов /19/.

Таблица 5

Емкость металлической фазы граней монокристалла висмута для этанольной среды по модели работы /17/

Электрод	(111)	(001)	(01 $\bar{1}$)	(2 $\bar{1}\bar{1}$)	ПК-VI
$-C^M, q=0$	10,7	20,2	12,0	11,1	8,8
$-C^M, q \ll 0$	64,2	25,9	46,3	29,5	19,3

При расчете $C^D=6,23 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ для этанольных растворов было принято, что $\lambda=2,08$; $\epsilon_f=5,0$; $\delta_p=0,59 \text{ нм}$ и $\delta_{II}=0,9 \text{ нм}$. Сравнение значений C^M для водной и этанольной сред показывает, что рассчитанные на основе экспериментальных значений и уравнения (II) величины $C^{M,q \ll 0}$ заметно зависят от природы среды. По всей вероятности это является результатом того, что в модели /I7/ не учитываются эффекты, связанные со специфической адсорбцией молекул растворителя на поверхности электрода, а также с влиянием химической природы металла на характеристики приповерхностного слоя растворителя.

На основе проведенного анализа установлено, что в случае висмута как полуметалла существует дополнительное падение потенциала в металлической фазе, зависящее от заряда поверхности, а также от кристаллографической ориентации граней (сильная зависимость физических и кристаллографических характеристик от ориентации), теоретическая количественная интерпретация которого из-за сложной зонной структуры висмута в настоящее время не является возможной.

Л и т е р а т у р а

- I. Damaskin B.B., Frumkin A.N. // *Electrochim. Acta*. 1974. Vol. 19. P. 173.
2. Parsons R. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1975. Vol. 59. P. 229.
3. Damaskin B.B. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1977. Vol. 75. P. 359.
4. Fawcett W.R., Levine S., de Nobriga R.M., Mc Donald A.C. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1980. Vol. 111. P. 163.
5. Lang N.D. // *Solid State Phys.* 1973. Vol. 28. P. 225.
6. Партенский М.Б. // *Успехи физ. наук.* 1979. Т. 128. С. 69.
7. Rice O.K. // *Phys. Rev.* 1928. Vol. 31. P. 1051.
8. Mott M.F., Watts-Tobin R. // *Electrochim. Acta*. 1961. Vol. 4. P. 79.
9. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Сальве М.А. // *Электрохимия.* 1976. Т. 12. С. 232.
10. Фрумкин А.Н. *Потенциалы нулевого заряда.* М.: Наука. 1982. 260 с.
- II. Badiali J.R., Rosinberg M.L., Goodisman J. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1981. Vol. 130. P. 31.
12. Badiali J.P., Rosinberg M.L., Goodisman J. // *J. Electroanalyt. Chem.* 1983. Vol. 143. P. 73.
13. Kornyshev A.A., Schmikler W., Vorotyntsev M.A. // *Phys. Rev. B.* 1982. Vol. 25. P. 5244.
14. Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A. // *Canad. J. Chem.* 1981.

15. Воротынец М.А., Изотов В.Ю., Корнышев А.А., Шмиклер В. // Электрохимия. 1983. Т.19. С.295.
16. Воротынец М.А., Корнышев А.А. // Электрохимия. 1984.Т. 20. С.3.
17. Leiva E., Schmikler W. // J.Electroanalyt.Chem. 1986. Vol.205.P.323;J.Electroanalyt.Chem.1987.Vol.230.P.39.
18. Эдельман В.С. // Успехи физ.наук. 1972. Т.123. С.257.
19. Абрикосов А.А., Фальковский Л.А. //Ж.эксп. и теор.физи-ки. 1962. Т.43. С.1089.
20. Анни К.Л., Вяэртны М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1986. Т.22. С.992.
21. Valette G. // J.Electroanalyt.Chem. 1987.Vol.230.P.189.
22. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия.1972.Т.8.С.471.

CONTRIBUTION OF METAL TO THE DIFFERENTIAL CAPACITANCE OF
INTERFACE OF BISMUTH SINGLE CRYSTAL PLANE / ELECTROLYTE

E.Lust, U.Palm

S u m m a r y

In this paper the direct contribution of the metal to the differential capacitance of the bismuth single crystal planes in the absence of ionic specific adsorption is examined. The basic ingredients which enter into the different model are established and analysed. It has been found that the metal itself makes an important contribution to the interfacial capacity, but the contribution of the metal depends essentially on the crystallographic structure of planes and electrodes.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ
НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

К. Луст, Э. Луст

Лаборатория электрохимии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция галогенид-анионов на гранях монокристалла висмута из водных растворов с постоянной ионной силой $0,1m$ М КА + $0,1(1-m)$ М КФ. Методом Гурвица-Парсонса-Дуткевича рассчитаны заряды специфической адсорбции ионов Cl^- , Br^- и I^- . Установлено, что дисперсия адсорбционных свойств отдельных граней увеличивается с ростом поверхностной активности анионов.

В течение многих лет в лаборатории электрохимии широко изучена адсорбция неорганических ионов и органических молекул из водных и неводных растворов на кристаллографически и энергетически неоднородной поверхности каплевидного висмутового электрода (КВЭ) /1-3/. Теоретической обработкой экспериментального материала определены основные количественные характеристики адсорбции. Установлено, что адсорбционные данные для поликристаллических электродов являются усредненными и кажущимися /1, 2/. Относительно широко исследована также адсорбция органических молекул на энергетически однородной поверхности граней монокристалла висмута. Однако до сих пор крайне мало изучена адсорбция неорганических ионов на разных гранях монокристалла висмута /3-7/. Для детального выяснения закономерностей ионной адсорбции на кристаллографически однородных поверхностях, а также для более глубокого понимания физического смысла результатов, полученных на КВЭ, представляет существенный интерес исследовать адсорбцию различных анионов на отдельных гранях монокристалла висмута из различных растворителей.

Настоящая работа посвящена установлению общих закономерностей зависимости строения двойного слоя и адсорбции галогенид-ионов из водной среды от электронных и кристаллографических свойств граней монокристалла висмута.

Адсорбция анионов Cl^- , Br^- и I^- на гранях (001), ($\bar{1}0\bar{1}$),

(011̄), (211̄) и (111) монокристалла висмута была исследована методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E (относительно нас.к.э.) с помощью импедансного моста при температуре 298 К и основной частоте переменного тока 210 Гц в смеси электролитов с постоянной ионной силой

$$0,1m \text{ M KA} + 0,1(1-m) \text{ M KF}, \quad (I)$$

где m — доля поверхностно-активного аниона А в смеси. Методика измерений, подготовка и очистка реактивов описаны ранее в работах /1-7/.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены C, E -кривые для граней (001) и (111) монокристалла висмута в 0,1 М водных растворах KF, KCl, KBr и KI. Из рис. 1 видно, что в присутствии поверхностно-активных анионов в растворе полную кривую емкости можно условно разделить на три части: а) начиная с потенциала расхождения емкостных кривых при $E = -1,2$ В до области, где резко уменьшается подъем C, E -кривой; б) область

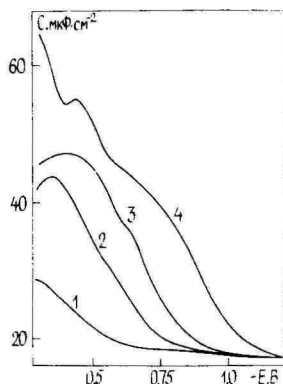
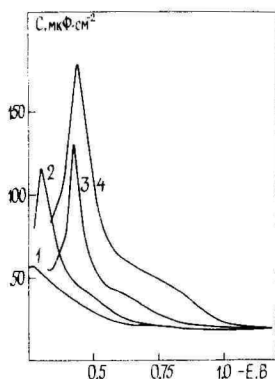


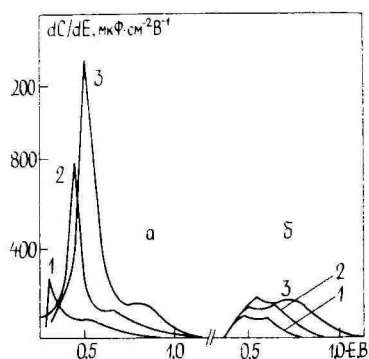
Рис. 1. C, E -кривые для грани (001) монокристалла висмута в 0,1 М водном растворе KF — 1; KCl — 2; KBr — 3 и KI — 4.

Рис. 2. C, E -кривые для грани (111) монокристалла висмута в 0,1 М водном растворе KF — 1; KCl — 2; KBr — 3 и KI — 4.

E от $-0,9$ В до $-0,2$ В, где наблюдаются высокие и острые максимумы на C, E -кривых. Между областями а и б вблизи потенциала нулевого заряда граней $E_{q=0}$ наблюдается переходный участок с наименьшей величиной подъема C, E -кривой. Для иллюстра-

ции этого эффекта на рис.3 представлены зависимости производной dC/dE от E для граней (001) и (111) в присутствии разных поверхностно-активных анионов (ПАА). Видно, что величина производной dC/dE возрастает при переходе от Cl^- к I^- , а также при переходе от (111) к (001). Можно предположить, что этим трем участкам C, E -кривой соответствуют различные адсорбционные состояния изучаемого аниона /3-5/. Например, в области a начинается разложение гидратной оболочки иона и в этой стадии адсорбции заметный вклад в адсорбционную связь гидратированного иона вносят еще молекулы воды, контактирующие с поверхностью. В названной области адсорбция галогенид-ионов на

Рис.3. Зависимость величины dC/dE от E для граней (001) - а и (111) - б монокристалла висмута в 0,1 М водном растворе KCl - 1; KBr - 2 и KI - 3.



гранях монокристалла висмута является полностью обратимой и на C, E -кривой нет гистерезисных явлений. В области $E = -0,4 + -0,2$ В ($q > 0$) в состоянии сильной адсорбции связь с поверхностью осуществляется непосредственно через орбитальное взаимодействие галогенид-иона и включается процесс переноса заряда от галогенид-иона на положительно заряженную поверхность висмута /4,7/. В этой области появляется гистерезис на C, E -кривой и при $E > -0,3$ В адсорбция становится необратимой. Отметим, что эти участки C, E -кривых в дальнейших расчетах не использовались.

На рис.4 приведены потенциодинамические кривые, снятые в растворе фоновго электролита и в присутствии ПАА. Согласно данным рис.4, наиболее глубокие изменения в энергетическом состоянии адсорбирующегося иона происходят в области $E > -0,4$ В.

Отмеченное выше относительно хорошо совпадает с выводами работ /8,9/, где на основе квантово-химического анализа установлено, что при адсорбции галогенид-ионов на ртути, по-

верхности грани (III) монокристалла меди и серебра реализуется два состояния адсорбции – состояние слабой и состояние сильной адсорбции. Согласно представлениям работ /8,9/, на кривой дифференциальной емкости ртутного, медного и серебряного электродов в водных растворах галогенид-ионов следует ожидать по крайней мере два пика адсорбционной псевдоемкости. Эти выводы согласуются с экспериментальными данными работ /10,11/.

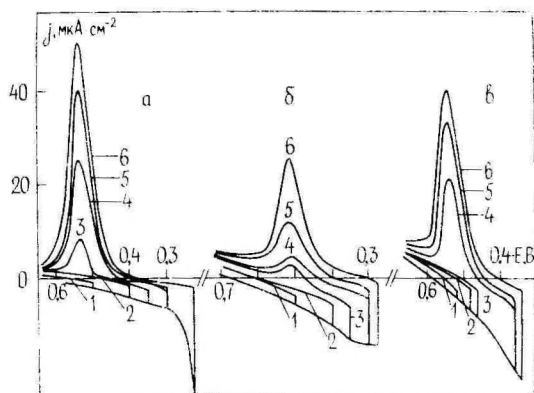


Рис.4. Потенциодинамические кривые для граней (100) - а, б и (111) - в в 0,1 М растворе KCl (а) и 0,1 М растворе KBr (б,в), снятые со скоростью развертки $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Электрод выдерживался при фиксированном потенциале E в течение 90 с - кривые 1,2,3,4,6 и в течение 300 с - кривая 5.

Согласно данным рис.1 и 2, при переходе от анионов Cl^- к анионам I^- значения потенциала расхождения емкостных кривых $E^{\text{ск}}$ закономерно смещаются в область более отрицательных потенциалов ($\Delta E^{\text{ск}} \sim 0,3-0,4 \text{ В}$). Максимумы на С,Е-кривых становятся более высокими и острыми, а потенциалы максимумов С, Е-кривых сдвинуты на $40 \pm 150 \text{ мВ}$ в направлении более отрицательных E . Следовательно, адсорбционная активность анионов возрастает в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, т.е. по мере уменьшения энергии гидратации анионов. Задержки на С,Е-кривых в присутствии анионов I^- выражены более ярко, чем в случае адсорбции анионов Br^- или Cl^- . Так как наиболее вероятной причиной резкого спада емкости при достижении определенных, достаточно положительных E является образование поверхностных

галогенидов висмута, то можно считать, что соответствующий иодид висмута образуется при более отрицательных E , чем бромид или хлорид висмута. Данные рис. 4 подтверждают этот вывод.

Согласно данным рис. 1 и 2, форма C, E -кривых в области слабой адсорбции (стадия а) практически не зависит от кристаллографической структуры поверхности и адсорбционная активность увеличивается в ряду граней $(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) < < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$. Наиболее заметные расхождения в форме C, E -кривых и в величинах емкости наблюдаются в области сильнейшей адсорбции (стадия б). Если в случае граней (001) , $(\bar{1}0\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1})$ и $(2\bar{1}\bar{1})$ обнаружены высокие максимумы псевдоемкости, высота которых уменьшается в приведенном ряду граней, то для грани (111) наблюдаются относительно низкие и расширенные максимумы, высота которых относительно слабо зависит от ПАА. Различное поведение граней обусловлено, по всей вероятности, различными поверхностными состояниями названных граней, т.е. у поверхностных атомов граней (001) , $(\bar{1}0\bar{1})$, $(2\bar{1}\bar{1})$ и $(0\bar{1}\bar{1})$ существуют ненасыщенные поверхностные связи (s^2p^3 -орбитали), а у поверхностных атомов грани (111) все ковалентные связи химически насыщены и они склонны к образованию связи при помощи гибридных sp^3d^2 -орбиталей /4,7/.

Количественной обработкой C, E -кривых по стандартной методике /12,13/ были получены величины q и $\Delta\xi$, где $\Delta\xi = \xi - \xi_0$; ξ - двумерное давление, ξ_0 - значение ξ при $m=0$. Значения q_1^- для анионов Cl^- , Br^- и I^- определили двумя различными способами. Во-первых, значения q_1^- были определены по общепринятой методике /12,13/, т.е. графическим или численным дифференцированием $\Delta\xi, \lg m$ -кривых. Во-вторых, значения q_1^- и остальные параметры адсорбции были рассчитаны по новой методике /14/, которая исключает из расчетов операцию графического дифференцирования, но однако предполагает точное подчинение рассматриваемой системы выбранной изотерме адсорбции и модели плотного слоя. Согласно данным расчета, оба метода приводят к весьма близким значениям q_1^- , и найденные по стандартной методике величины q_1^- в области $q \leq 3$ мкКл.см⁻² лишь на 0,05-0,15 мкКл.см⁻² выше, чем найденные по новой методике величины q_1^- . При повышении q максимальные различия в значениях q_1^- несколько увеличиваются, но не превышают 0,15-0,25 мкКл.см⁻².

На рис. 5 и 6 представлены соответствующие $q_1^-, \lg m$ - и q_1^-, q -зависимости для разных граней монокристалла висмута. Из

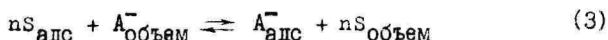
рис. 5 и 6 следует, что адсорбционная активность анионов возрастает при переходе от Cl^- к I^- . Адсорбция анионов Cl^- на гранях монокристалла висмута из водной среды является относительно слабой и не приводит к перезарядке поверхности электрода даже при высоких значениях m , как это наблюдается при адсорбции анионов Br^- из водной среды и анионов Cl^- из этанольной среды /3-7/. Адсорбция анионов I^- из водной среды является сильной и для всех изученных граней и зарядов электрода имеет место перезарядка поверхности электрода, т.е. $|q| > |q_0|$.

Согласно данным рис. 5 и 6, адсорбционная активность анионов Cl^- , Br^- и I^- возрастает в ряду граней:

Cl^-	$m=0,1$	$(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) \leq (0\bar{1}\bar{1}) < (2\bar{1}\bar{1})$
	$m=0,5$	$(\bar{1}0\bar{1}) < (001) \leq (111) \leq (0\bar{1}\bar{1}) < (2\bar{1}\bar{1})$
Br^-	$m=0,1$	$(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$
	$m=0,5$	$(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$
I^-	$m=0,1$	$(111) \leq (\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$
	$m=0,5$	$(111) < (\bar{1}0\bar{1}) \leq (001) < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$

т.е. в случае адсорбции анионов Cl^- и Br^- наибольшую адсорбционную активность проявляют грани с более плотной упаковкой атомов на поверхности электрода. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными работ /8,15/, а также с модельными квантово-химическими расчетами адсорбции анионов Cl^- на гранях монокристалла серебра и меди /8,9/. В случае анионов I^- наибольшую адсорбционную активность проявляет грань $(0\bar{1}\bar{1})$, поверхностные атомы которой имеют каждый по одной ненасыщенной ковалентной связи. Пониженная адсорбционная активность грани (111) может быть обусловлена, кроме более выраженной гидрофильности, также и менее активным поверхностным состоянием грани (111) .

Согласно данным рис. 5 и 6, в отличие от этанольной среды /4,5/, дисперсия адсорбционных свойств отдельных граней увеличивается с ростом поверхностной активности анионов. Различное поведение анионов в различных растворителях обусловлено тем, что процесс адсорбции анионов необходимо рассматривать как реакцию замещения молекул растворителя в плотной части двойного электрического слоя адсорбирующимися анионами по схеме /16/



(n - среднее число молекул растворителя, которое вытесняется

с поверхности одним ионом).

Следовательно, адсорбируемость анионов на поверхности металла определяется соотношением между свободной энергией взаимодействия ионов с металлом, свободной энергией сольватации ионов и энергией взаимодействия металла с молекулами растворителя.

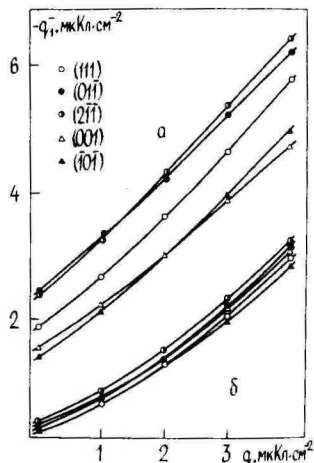
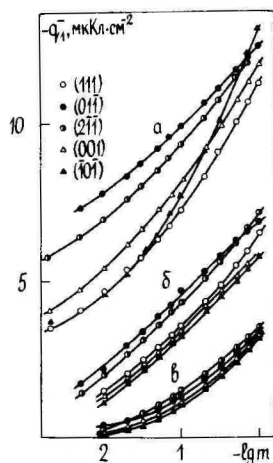


Рис. 5. q_1^- , lgm -кривые при $q=4$ мкКл·см⁻² для граней монокристалла висмута при адсорбции анионов I^- (а); Br^- (б) и Cl^- (в).

Рис. 6. q_1^- , q -кривые при $m=0,05$ для граней монокристалла висмута при адсорбции анионов Br^- (а) и Cl^- (б).

При переходе от водной среды к этанольной в первую очередь уменьшается энергия сольватации анионов, причем более существенно в случае анионов Cl^- ($H_2O - H_{Et}^- = 50$ кДж/моль), чем в случае анионов I^- ($H_2O - H_{Et}^- - OH^-$ Дж/моль) /17/. Кроме этого, уменьшается лиофильность поверхности электродов, а также дисперсия лиофильных свойств отдельных граней /1-7/. Изменяется и энергия взаимодействия частично десольватированных анионов с поверхностными атомами электрода. Совместное действие перечисленных выше факторов обуславливает несовпадающие адсорбционные свойства отдельных граней монокристалла висмута в различных растворителях.

В заключение отметим, что на проблемах выбора изотермы

адсорбции анионов мы остановимся более подробно в отдельной статье, где приводятся также количественные характеристики процесса адсорбции анионов Cl^- , Br^- и I^- на гранях монокристалла висмута.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1977. Т.12. С.99.
2. Пальм У. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1986. Вып. 757. С.3.
3. Пальм У., Вяэртны М., Салве М., Анни К., Юриадо Э., Пярноя М., Луст К. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1986. Вып. 757. С.125.
4. Пальм У.В., Пярноя М.П. // Электрохимия. 1980. Т.16. С.1599.
5. Анни К.Л., Вяэртны М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1986. Т.22. С.1673; 1987. Т.23. С.526.
6. Анни К.Л., Вяэртны М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т.24. С.858.
7. Луст К.К., Луст Э.Й., Салве М.А., Пальм У.В. // Электрохимия. 1989. Т.25. С.510, 1578.
8. Kuznetsov An., Reinhold J., Lorenz W. // J. Electroanalyt. Chem. 1984. Vol.164. P.167.
9. Кузнецов Ан.М., Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С. // Электрохимия. 1986. Т.22. С.776.
10. Щеглов А.В., Воротынец М.А., Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. // Электрохимия. 1985. Т.21. С.1126.
11. Valette G., Hamelin A., Parsons R. // Zeitschr. Phys. Chem. N.F. 1978. Bd.13. S.71.
12. Hurwitz H.D. // J. Electroanalyt. Chem. 1965. Vol.10. P.35.
13. Dutkiewicz E., Parsons R. // J. Electroanalyt. Chem. 1966. Vol.11. P.100.
14. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В., Пальм У.В., Салве М.А. // Электрохимия. 1985. Т.21. С.1282.
15. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Popov A. // J. Electroanalyt. Chem. 1983. Vol.145. P.225.
16. Anderson T.N., Bockris J.O'M. // Electrochim. Acta. 1964. Vol.9. P.347.
17. Dobos D. Electrochemical Data. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1975.

REGULARITIES OF HALIDES ADSORPTION ON SINGLE CRYSTAL
PLANES OF BISMUTH IN AQUEOUS SOLUTIONS

K.Lust, E.Lust

S u m m a r y

The specific adsorption of Cl^- , Br^- and I^- anions on various single crystal planes of bismuth in constant ionic strength solutions has been studied by the differential capacitance measurement method. The charge of specifically adsorbed halides has been calculated by the Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz method. It was established that there was a more notable dependence of the adsorption parameters on the single crystal plane index, with the surface activities of anions increasing.

ПАРАМЕТРЫ ПЛОТНОГО СЛОЯ ПРИ АДсорБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ
НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА

К. Луст, Э. Луст

Лаборатория электрохимии

Сопоставлением экспериментальных значений специфической адсорбции анионов Cl^- , Br^- и I^- на гранях монокристалла висмута с различными видоизменениями вириальной изотермы установлены основные характеристики адсорбции и плотной части двойного электрического слоя. Проанализированы причины, вызывающие зависимость этих параметров от природы иона и кристаллографической структуры электрода.

Для определения количественных характеристик взаимодействия анион-электрод и анион-анион величины специфической адсорбции $q_1^-/I, 2/$ были сопоставлены с вириальной изотермой /3,4/

$$\ln(q_1^-/z_i mc) = \ln \beta_v - 2B_v q_1^-/z_i \quad (1)$$

и дополненной вириальной изотермой /5-8/

$$\ln(q_1^-/z_i mc) + z_i F \psi_0 / RT = \ln \beta - 2B q_1^-/z_i, \quad (2)$$

где z_i - зарядовое число адсорбирующихся ионов (в случае анионов Cl^- , Br^- , $\text{I}^- z_i = -1$); ψ_0 - падение потенциала в диффузном слое; β_v и β - константы адсорбционного равновесия; B_v и B - вторые вириальные коэффициенты, характеризующие отталкивательное взаимодействие между адсорбированными частицами. Различие между изотермами (1) и (2) выражается дополнительным членом в левой части уравнения (2), учитывающим влияние диффузного слоя на адсорбцию анионов /5-8/. Физически наиболее обоснованной и согласованной с моделью плотного слоя Грэма-Парсонса /9/ следует считать изотерму (2), в которой

$$\psi_0 = \frac{2RT}{|z|F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{q + q_1^-}{2A \sqrt{c}} \right), \quad (3)$$

где $|z|$ - зарядовое число ионов, преобладающих в диффузном слое, $A = \sqrt{2 \varepsilon \varepsilon_0 RT}$, где ε и ε_0 - диэлектрическая постоянная раство-

рителя и вакуума, соответственно.

Построенные в координатах зависимости $[\ln(-q_1^-/mc)] \equiv \Phi_v$ от q_1^- и $[\ln(-q_1^-/mc) - \psi_0 F/RT] \equiv \Phi$ от q_1^- для изученных систем представлены на рис. I-3. Из рис. I видно, что при адсорбции анионов Cl^- Φ_v , q_1^- и Φ , q_1^- -зависимости для граней монокристалла висмута практически линейны. Следовательно, изотермы (1) и (2) в принципе описывают адсорбцию анионов Cl^- из водной среды на гранях монокристалла висмута. Определенные путем экстраполяции зависимости Φ_v от q_1^- и Φ от q_1^- на $q_1^- = 0$ значения $\ln \beta$ приведены в таблице, а $\ln \beta_v, q$ и $\ln \beta, q$ -зависимости представлены на рис. 4. В данном месте необходимо отметить, что константа $\ln \beta_v$ не является истинной термодинамической константой адсорбционного равновесия, а зависимость

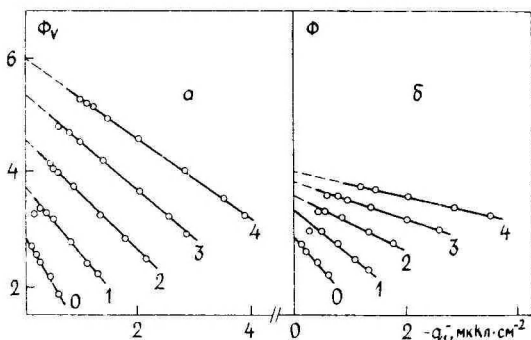


Рис. I. Зависимость вириальной изотермы адсорбции Φ_v (а) и дополненной изотермы адсорбции Φ (б) от q_1^- при адсорбции анионов Cl^- на поверхности грани (011). Заряд электрода указан цифрами у кривых в $мкКл \cdot см^{-2}$.

наклона Φ_v, q_1^- -кривых (т.е. B_v) от q не отражает действительного изменения с зарядом взаимодействия между адсорбированными частицами /5-8/. Однако при одних и тех же условиях ($q, c = const$) коэффициенты B_v все же могут быть использованы в качестве характеристики адсорбции при сравнении различных ионов. Согласно данным рис. 4, при адсорбции анионов Cl^- на гранях монокристалла висмута имеет место линейная зависимость $\ln \beta$ от q , т.е.

$$\ln \beta = a + bq, \quad (4)$$

где $a = \ln \beta|_{q=0}$ и $b = d \ln \beta / dq$.

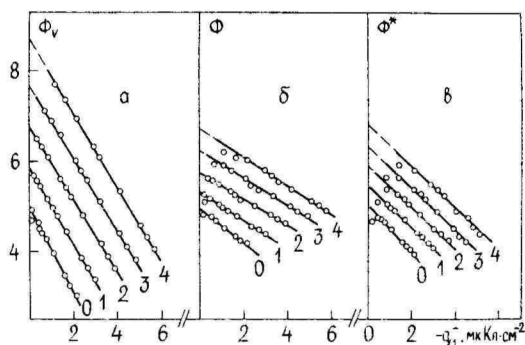


Рис.2. Зависимость Φ_v (а), Φ (б) и Φ^* (в) от q_1^- при адсорбции анионов Br^- на грани (001) (q указан цифрами у кривых в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$).

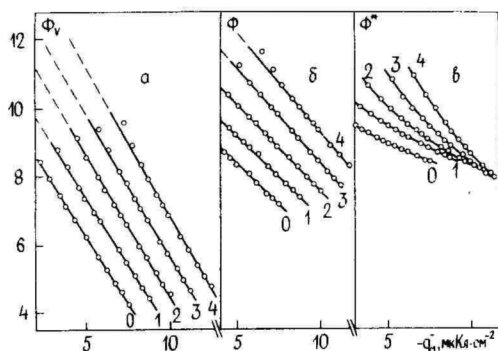


Рис.3. Зависимость Φ_v (а), Φ (б) и Φ^* (в) от q_1^- при адсорбции анионов I^- на грани (011) (q указан цифрами у кривых в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$).

Из рис.4 видно, что величина $d \ln \beta / dq$ относительно мало зависит от кристаллографической ориентации граней. Согласно формулам /7,8,10,11/

$$b = -z_1 F / RTK_{12} \quad (5)$$

$$b = z_1^2 \lambda F / 2RTK_{12} \quad (6)$$

слабая зависимость величины b от индекса грани свидетельст-

вует о незначительной зависимости интегральной емкости пространства между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца K_{12} от кристаллографической структуры поверхности (λ – коэффициент дискретности). Из рис. I видно, что наклон Φ, q -прямых уменьшается с ростом q и, следовательно, коэффициент B уменьшается с увеличением положительного заряда поверхности (рис. 5). Учитывая, что зависимость параметра B от q указывает на отклонение исследуемой системы от модели Грэма-Парсонса /12, 13/, то названное отклонение увеличивается в ряду электродов $(001) < (\bar{1}0\bar{1}) < (01\bar{1}) < (2\bar{1}\bar{1}) < (111)$, т.е. по мере возрастания адсорбционной активности граней.

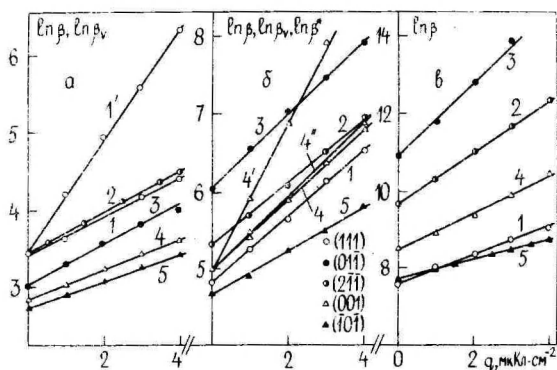


Рис. 4. Зависимость константы адсорбционного равновесия от заряда поверхности граней при адсорбции анионов Cl^- (а); Br^- (б) и I^- (в). Кривые 1–5 – $\ln\beta, q$ -зависимости; 1' и 4' – $\ln\beta_v, q$ -зависимости; 4'' – $\ln\beta^*, q$ -зависимости.

Согласно данным рис. 2, Φ_v, q_1^- -зависимости при адсорбции анионов Br^- на гранях монокристалла висмута в широком интервале зарядов практически линейны, и лишь при $m \leq 0,01$ и $q > 2$ мкКл.см $^{-2}$ наблюдается отклонение экспериментальных точек в направлении повышенных значений Φ_v . Такое отклонение может быть обусловлено тем, что при низких m с кривые емкости неравновесны и их обработка дает несколько завышенные значения q_1^- . Наличие диффузионных ограничений (при $m \leq 0,01$) обнаружено также и при адсорбции анионов Br^- на поверхности ртутного электрода /14/. Из рис. 2 видно, что на Φ, q_1^- -графиках имеются малозаметные скачки, обусловленные тем, что при

адсорбции Br^- происходит перезарядка поверхности электрода ($|q_1^-| > |q|$) и вследствие этого изменяется знак эффективного заряда поверхности. Однако в отличие от изотерм адсорбции анионов Cl^- из этанольной среды /10,15/, скачки на изотермах

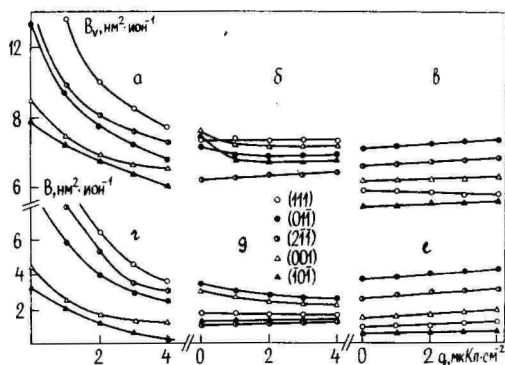


Рис.5. Зависимость величины V_v от q (а,б,в) и V от q (г,д,е) при адсорбции анионов Cl^- (а;г); Br^- (б;д) и I^- (в,г) на гранях монокристалла висмута.

адсорбции анионов Br^- из водной среды менее ярко выражены в связи с более высокой диэлектрической постоянной воды, чем этанола. Из рис.2 видно, что в области $|q_1^-| > |q|$ изотермы адсорбции анионов Br^- на гранях монокристалла линейны, определенные из этих линейных участков Φ, q_1^- -зависимостей параметры адсорбции представлены в таблице. Согласно приведенным данным, адсорбционная активность анионов Br^- возрастает в ряду граней $(101) \leq (111) < (001) < (211) < (011)$.

Ввиду того, что линейность зависимости Φ_v от q_1^- является экспериментально установленным фактом, причина физически необоснованной зависимости Φ от q_1^- является только результатом неприменимости классической теории диффузного слоя в условиях $|q_1^-| > 0$. Одной из причин неприменимости уравнения (3) является то, что при перезарядке поверхности электрода $|q_1^-| > |q|$ становится вероятным втягивание противоионов в плотный слой специфически адсорбированными ионами /10,11,15/. В этом случае изменяется распределение потенциала в двойном слое и Ψ_0^* -потенциал в изотерме (2) в первом приближении можно рассчитать по соотношению

$$\Psi_0^* = (zRT/\bar{F}) [\text{arcsinh}(q/2\sqrt{C}) + q_1^-/\sqrt{4\lambda^2 C + q_1^{-2}}]. \quad (7)$$

Построение в координатах зависимости $[\ln(-q_1^-/mc) - \psi_0^* F/RT] \cong \Phi^*$ от q_1^- для изученных систем представлены на рис.2. Из рис.2 видно, что Φ^*, q_1^- -зависимости практически линейны. Определенные путем экстраполяции зависимости Φ^* от q_1^- на $q_1^- = 0$ значения $\ln \beta^*$ (при $q=0$) совпадают с приведенными в таблице, а соответствующие $\ln \beta^*, q$ - и $\ln \beta_{v,q}$ -зависимости представлены на рис.4. Видно, что $\ln \beta_{v,q}$ - и $\ln \beta^*, q$ -зависимости сливаются при $q=0$, что указывает на применимость уравнений (2) и (7) для описания строения двойного слоя при адсорбции анионов Br^- из водной среды на гранях монокристалла висмута. Из рис.4 видно, что наклон $\ln \beta^*, q$ -зависимости возрастает по мере роста адсорбционной активности граней, т.е. величина K_{12} уменьшается в ряду граней $(\bar{1}0\bar{1}) > (\text{III}) > (00\bar{1}) > (2\bar{1}\bar{1}) > (0\bar{1}\bar{1})$. Согласно данным рис.1 и 2, в отличие от адсорбции анионов Cl^- , наклон Φ_{v,q_1^-} или Φ, q_1^- -графиков относительно мало зависит от заряда поверхности, что указывает на слабую зависимость коэффициента B_v и B от q (рис.5).

На рис.3 представлены изотермы адсорбции анионов Γ^- на гранях монокристалла висмута. Видно, что Φ_{v,q_1^-} и Φ, q_1^- -зависимости в широком интервале зарядов практически линейны, а наклон Φ_{v,q_1^-} -кривых практически не зависит от заряда поверхности (рис.5). Определенные путем экстраполяции зависимости Φ от q_1^- на $q_1^- = 0$ значения $\ln \beta$ для отдельных граней приведены в таблице, а $\ln \beta, q$ - и B, q -зависимости представлены на рис.4 и 5. Согласно приведенным данным, величина $\ln \beta$, т.е. адсорбционная активность, уменьшается в ряду граней $(0\bar{1}\bar{1}) > (2\bar{1}\bar{1}) > (00\bar{1}) > (\bar{1}0\bar{1}) > (\text{III})$. В этом же ряду граней уменьшается также наклон $\ln \beta, q$ -графиков. Следовательно, как и в случае адсорбции анионов Br^- и Cl^- , интегральная емкость K_{12} уменьшается по мере роста адсорбционной активности поверхности граней.

В данной работе были также построены Φ^*, q_1^- -зависимости при адсорбции анионов Γ^- на различных гранях монокристалла висмута (рис.3). Как следует из рис.3, в условиях сильной адсорбции анионов из водной среды изотерма (2) (с поправкой на ψ_0) оказывается неприменимой для описания адсорбции анионов Γ^- . Связано это с тем, что при сильной специфической адсорбции ионов в существенной мере изменяется строение плотной части двойного электрического слоя (втягивание противоионов в плотную часть двойного слоя, образование ионных ассоциатов и др.), что заметно затрудняет учет вклада диффузного слоя в энергию адсорбции и определение истинных адсор-

бионных параметров на основе формул (2) и (7) /8,10,11,15,16/. Поэтому значения адсорбционных параметров $\ln\beta^*$ и B^* были рассчитаны также на основе параметров изотермы (I) по формулам /8,10,11,15,16/

$$\ln\beta^* = \ln\beta_v + z_1 F \psi_0 / RT \quad (8)$$

и

$$B^* = B_v - [4A^2 c + (q + q_1^i / z_1)^2]^{-1/2}, \quad (9)$$

исправленным на вклад диффузного слоя при условии $q_1^- \rightarrow 0$, где можно пренебречь эффектом втягивания противоионов в плотный слой. Рассчитанные по формулам (8) и (9) параметры адсорбции удовлетворительно совпадают с определенными из графиков зависимости ϕ от q_1^- величинами B^* и $\ln\beta^*$.

Характеристики плотного слоя при адсорбции анионов Cl^- были определены на основе зависимости величины скачка потенциала в плотном слое $\psi_u = E - E_{q=0} - \psi_0$ от q_1^- , где величина ψ_u определяется в виде

$$\psi_u = q / K_{O2} + q_1^i / K_{12}, \quad (10)$$

где K_{O2} и K_{12} - интегральные емкости всего плотного слоя и пространства между плоскостями Гельмгольца, соответственно. В случае анионов Br^- и I^- был учтен также эффект втягивания противоионов в плотный слой, где скачок потенциала $\psi_u^* = E - E_{q=0} - \psi_0^*$ определяется в виде /10,11,15,16/

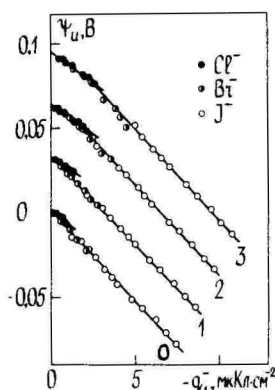
$$\psi_u^* = q / K_{O2} + q_1^- / K_{1-2} + q_1^+ / K_{1+2}. \quad (11)$$

В уравнении (II) K_{1-2} и K_{1+2} обозначают соответственно интегральные емкости пространств между внешней плоскостью Гельмгольца и плоскостями, где находятся специфически адсорбированные анионы и притянутые катионы; q_1^+ - заряд втянутых в плотный слой катионов. Поскольку последний член в уравнении (II) значительно меньше первых двух /10,11,15,16/, то вместо уравнения (II) с хорошим приближением можно использовать формулу (10), где q_1^i и K_{12} - значения q_1^- и K_{1-2} , определенные из эксперимента.

Определяемые путем экстраполяции прямой зависимости ψ_u от q_1^- или ψ_u^* от q_1^- на $q_1^- = 0$ значения K_{O2} приведены в таблице. Как и при адсорбции анионов Cl^- и Br^- из водной среды не КВЭ /7,8,10-15/, также и в случае граней монокристалла висмута емкость K_{O2} в области $0 < q < 4$ мкКл.см⁻² существенно на зависит от адсорбирующегося аниона и практически совпадает с

величиной K_{O_2} в растворе фонового электролита. Однако при адсорбции анионов Γ^- на поверхности химически активных граней (OOI), ($\bar{I}O\bar{I}$), (OI \bar{I}) и ($2\bar{I}\bar{I}$) наблюдается значительное понижение емкостей K_{O_2} и K_{I_2} , а также коэффициента В, что свидетельствует о существенном отклонении экспериментальной системы от модели Грэма-Парсонса /9/.

Рис.6. Зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ_u от q_1^- при различных $q = \text{const}$ (заряд указан цифрами у кривых в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$) при адсорбции анионов Cl^- , Br^- и Γ^- на поверхности грани (OOI) монокристалла висмута.



Из рис.6 видно, что при адсорбции анионов Cl^- наклон ψ_u , q -графиков несколько уменьшается по мере роста q (т.е. K_{I_2} повышается), а при адсорбции анионов Br^- и Γ^- наклон ψ_u , q_1^- -кривых практически не зависит от q . Значения K_{O_2} и K_{I_2} при $q=3 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ приведены в таблице).

Рассчитанные на основе модели Грэма-Парсонса /9/ и уравнения /10, II, I5, I6/

$$K_{O_2}/K_{I_2} = (x_2 - x_I)/x_2, \quad (12)$$

значения соотношения $(x_2 - x_I)/x_2$ представлены в таблице (x_2 и x_I - расстояния внешней и внутренней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода). Из таблицы следует, что увеличение адсорбции ионов в ряду граней ($\bar{I}O\bar{I}$) \leq (III) $<$ (OOI) $<$ ($2\bar{I}\bar{I}$) $<$ (OI \bar{I}) сопровождается повышением соотношения $(x_2 - x_I)/x_2$ и понижением интегральной емкости K_{I_2} .

На основе данных рис. I-6 и таблицы можно сделать вывод, что адсорбция анионов увеличивается с ростом заряда поверхности q и относительной концентрации m . В пределах одной и той же грани величина адсорбции, а также параметр $\ln \beta_{q=0}$ повышается в ряду анионов $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \Gamma^-$. Увеличение адсорбции галогенидов в приведенном ряду обусловлено в основном уменьше-

Таблица

Параметры адсорбции и характеристики плотного слоя
при адсорбции анионов Cl^- , Br^- и I^- на гранях монокристалла висмута ($q=3 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$)

88

Анион	Грань	$\ln\beta_{q=0}$	B , $\text{нм}^2/\text{ион}$	B^* , $\text{нм}^2/\text{ион}$	K_{12} , $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ по ур. (5)	K_{12} , $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ по ур. (10)	K_{02} , $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ по ур. (10)	$\frac{x_2-x_1}{x_2}$ по ур. (10)	$\Pi \cdot 10^{14}$, $\text{атом}\cdot\text{см}^{-2}$
Cl^-	(111)	3,4	4,5	-	164	115	28,3	0,25	5,6
	($\bar{1}0\bar{1}$)	2,7	0,5	-	173	158	31,6	0,20	4,5
	(001)	2,8	1,8	-	173	150	32,0	0,21	5,3
	(011)	2,9	2,6	-	130	86	30,3	0,34	6,4
	(211)	3,4	3,2	-	148	93	29,4	0,32	7,4
Br^-	(111)	4,8	1,6	3,6	115	102	27,5	0,27	5,6
	($\bar{1}0\bar{1}$)	4,7	1,1	2,0	125	104	28,0	0,28	4,5
	(001)	5,0	2,4	4,1	97	94	29,0	0,31	5,3
	(011)	6,0	2,6	2,9	91	81	29,0	0,36	6,4
	(211)	5,3	1,1	2,0	104	81	28,9	0,36	7,4
I^-	(111)	7,6	0,7	-	97	96	28,3	0,29	5,6
	($\bar{1}0\bar{1}$)	7,7	0,4	-	105	99	29,4	0,30	4,5
	(001)	8,4	1,6	-	78	91	28,6	0,32	5,3
	(011)	10,8	4,3	3,1	41	56	21,9	0,39	6,4
	(211)	9,6	2,8	2,1	56	65	23,4	0,36	7,4

нием энергии гидратации анионов и некоторым усилением адсорбционной связи частично десольватированный анион-металл в этой же последовательности. Увеличение адсорбции в вышеприведенном ряду анионов сопровождается повышением соотношения $(x_2 - x_1)/x_2$ и понижением интегральной емкости K_{12} . Следовательно, по мере усиления адсорбционной связи происходит уменьшение расстояния x_1 , а также понижение эффективной диэлектрической проницаемости плотного слоя ϵ_{02} /10-16/. Кроме этого, из таблицы и рис. 4 следует, что за исключением грани (III), независимо от адсорбирующего иона адсорбционная активность граней увеличивается с ростом ретикулярной плотности упаковки атомов на поверхности электрода, т.е. в ряду $(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1})$. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными работ /17,18/. Свообразное поведение грани (III) по сравнению с остальными гранями монокристалла висмута, по всей вероятности, обусловлено различными поверхностными состояниями грани (III) и граней $(\bar{1}0\bar{1})$, (001) , $(0\bar{1}\bar{1})$ и $(2\bar{1}\bar{1})$, т.е. у поверхностных атомов граней $(\bar{1}0\bar{1})$, (001) , $(0\bar{1}\bar{1})$ и $(2\bar{1}\bar{1})$ существуют ненасыщенные ковалентные связи (s^2p^3 -орбитали), а у поверхностных атомов грани (III) все ковалентные связи химически насыщены и они склонны к образованию связи при помощи гибридных sp^3d^2 -орбиталей.

В заключение необходимо отметить, что экспериментальные данные по специфической адсорбции анионов Cl^- , Br^- и I^- на границе раздела Bi/N_2O лишь в первом, довольно грубом приближении, описываются в рамках модели Грэма-Парсонса /9/ и поэтому необходимо провести дальнейшие расчеты по модели Алексеева-Попова-Колотыркина /12,13,19/, а также и по модели Воронцова /20/.

Л и т е р а т у р а

1. Луст К., Луст Э. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1990. Вып. 905. С. 51.
2. Луст К.К., Луст Э.И., Пальм У.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: изд-во ТТУ. 1987. С. 245.
3. Parsons R. // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 1518.
4. Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б., Северова Т.А. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 767.
5. O'Alkair C.V., Gonzales E.R., Parsons R. // J. Electroanal. Chem. 1971. Vol. 32. P. 57.

6. De Levie R. // J. Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118. P. 1850.
7. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. // J. Electroanalyt. Chem. 1973. Vol. 47. P. 127.
8. Сальве М., Инно С., Пальм У. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 53.
9. Grahame D.C., Parsons R. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 1291.
10. Пальм У.В., Дамскин Б.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1977. Т. 12. С. 99.
11. Palm U., Petyärv E., Salve M. // J. Electroanalyt. Chem. 1978. Vol. 86. P. 35.
12. Дамскин Б.Б., Пальм У.В., Иванова Р.В., Сальве М.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1262.
13. Damaskin B., Palm U., Salve M. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. Vol. 218. P. 65.
14. Дамскин Б.Б., Иванова Р.В. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1483.
15. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu E. // J. Electroanalyt. Chem. 1976. Vol. 70. P. 103.
16. Пальм У.В., Вяэртнуу М.Г., Сальве М.А., Юридо Э.К. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1454.
17. Пальм У.В., Пярноя М.П. // Электрохимия. 1980. Т. 11. С. 1599.
18. Анни К.Л., Вяэртнуу М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 858.
19. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 907.
20. Vorotyntsev M.A. // J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ. 1982. V. 30. P. 167.

ADSORPTION PARAMETERS OF HALIDES ON THE SINGLE
CRYSTAL PLANES OF BISMUTH

K. Lust, E. Lust

S u m m a r y

The charge of specifically adsorbed halides on the single crystal planes of bismuth, calculated by the Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz method, has been fitted to the virial isotherm including the potential of the outer Helmholtz plane. The parameters of the inner part of the elec-

trical double layer and virial isotherms have been calculated. It was established that the parameters of the adsorption isotherms and the characteristics of the inner layer significantly depend on the crystallographic structure of electrodes and on the hydration energies of anions.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДсорбЦИИ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВИСМУТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Т. Рауд, Т. Сильк

Лаборатория электрохимии

В работе приведены результаты эллипсометрического исследования адсорбции на различных гранях монокристалла висмутового электрода трех соединений: циклогексанола, камфары и тиомочевины. Синхронно с оптическими измерениями снимались и кривые дифференциальной емкости. Показано, что в случае отсутствия заметного специфического взаимодействия между адсорбатом и поверхностью электрода возможно построение изотермы адсорбции только по данным оптических измерений. Вычислены величины свободной энергии адсорбции камфары на гранях (111), (011) и (211) и тиомочевины на грани (111) монокристалла висмута. При адсорбции тиомочевины на грани (011) оптическими измерениями обнаружено сильное взаимодействие с металлом электрода, приводящее к аномальной зависимости эллипсометрического сигнала от потенциала электрода при очень малой степени заполнения электрода.

подавляющее большинство экспериментальных данных по адсорбции органических соединений получено емкостным методом, с помощью которого разработаны различные модели строения двойного слоя в присутствии органических соединений и теоретически обоснован ряд особенностей экспериментальных зависимостей емкости C от потенциала электрода E (C, E -кривые). Однако эта методика позволяет нам получить лишь общую картину адсорбционного процесса, причем ряд эффектов находит лишь косвенное подтверждение (процессы переориентации молекул адсорбата, образование конденсированной пленки и т.д.). Кроме того, емкостными измерениями не удается полностью описать различного типа взаимодействия адсорбат-электрод (специфическая адсорбция, хемосорбция, π -электронное

взаимодействие), которые могут в некоторых случаях играть заметную роль.

Для получения более полной картины о всех подробностях процесса адсорбции вплоть до молекулярного уровня необходимо получить дополнительные данные об изменениях физических параметров в пределах двойного электрического слоя. Такую возможность предоставляет нам эллипсометрия, позволяющая прямое определение как толщины адсорбционного слоя, так и оптических постоянных электрода и адсорбата. Степень изменения оптических постоянных связана с характером электронного взаимодействия электрод-адсорбат, касающегося только очень ограниченного поверхностного слоя металла. Таким образом, эллипсометрия может служить средством для обнаружения эффектов на атомно-молекулярном уровне.

Для выяснения возможностей применения эллипсометрии для описания адсорбции органических соединений и сопровождающих ее явлений нами проведены измерения в нейтральных растворах 0,1 М Na_2SO_4 в присутствии циклогексанола (ЦГ), камфары (К) и тиомочевины (ТМ). Выбор соединений основан на их разном адсорбционном поведении. При ЦГ преобладает физическая адсорбция, К образует на электроде двумерную конденсированную пленку, а ТМ склонна к специфическому взаимодействию с металлом электрода из-за наличия неподеленной электронной пары у атома серы.

Применяемая аппаратура и методика проведения эксперимента описана ранее /1/. Измерения проведены на следующих электрополированных гранях монокристалла висмута: (III) - ЦГ, К, ТМ; (OII) - К и ТМ и (2II) - К. Во всех случаях наряду с оптическими измерениями снимались и С, Е-кривые. Интервал потенциалов измерения составил от -1,55 В до -0,5 В (относительно нас.к.э.). Следует обратить внимание на то обстоятельство, что уже в растворе фона обнаружены различия во временном ходе оптических и емкостных параметров, измеренных сразу после погружения электрода в раствор при $E = -1,2 - -1,25$ В. Установлено, что при постоянном Е установление стационарного значения емкости происходит относительно быстро (~10 мин) и его изменение в течение 8 часов не превышает 2-3 %. Однако для достижения стационарных значений эллипсометрических углов Δ и φ требовалось гораздо более длительное время (до 2 часов). Естественно предположить, что это связано с какими-то изменениями на поверхности монокристалла на атомном уровне. Пока установить трудно, связано ли это с удалением незначительных

следов окислов или хемосорбированных частиц, образованных в ходе электрополировки электрода, или с изменением микро-рельефа поверхности из-за медленной перестройки поверхностных атомов при поляризации. Скорее всего причиной являются изменения в микрогеометрии поверхности, так как эллипсометрия является очень чувствительной в отношении рельефа отражающей плоскости. Однако учет или определение шероховатости является до последнего времени одним из затруднений в эллипсометрии. Тем не менее, обнаруженное различие во временной зависимости параметров Δ и C является экспериментальным фактом, свидетельствующим о том, что поверхность монокристаллического электрода может претерпевать достаточно большие изменения (Δ может уменьшаться на 0,1 градуса), не сказывающиеся на величинах дифференциальной емкости. Все дальнейшие результаты получены на таких электродах, где стационарное состояние поверхности достигнуто также по оптическим данным.

Измерения адсорбции ЦГ на грани (111) монокристалла W проведены при следующих концентрациях $c_{\text{ЦГ}} = 0,002; 0,005; 0,01$ и $0,05$ М. Во всех случаях наблюдалось уменьшение параметра Δ по сравнению с ее фоновым значением Δ_0 , начиная с потенциала формирования адсорбционно-десорбционного пика на C, E -кривой. Это позволяет однозначно связать уменьшение угла $\delta\Delta = \Delta_0 - \Delta$ с образованием адсорбционного слоя органического соединения на поверхности электрода. Согласно теоретическим основам эллипсометрии, величина $\delta\Delta$ зависит от толщины адсорбционного слоя, поэтому для области субмонослойных покрытий можно записать $\delta\Delta = k\theta_{\Theta=I}^2/d$, где k - постоянная, зависящая от условий эксперимента, θ - степень заполнения электрода адсорбатом, $d_{\Theta=I}$ - толщина адсорбционного слоя при $\Theta=I$. Для проверки указанного соотношения нами построен график в координатах $\delta\Delta - \theta_{\Theta=I}^2$ (рис.1), где $\theta_{\Theta=I}$ - заполнение поверхности молекулами ЦГ, определенное по депрессии емкости, а d - определенная по эллипсометрическим измерениям максимальная толщина адсорбционного слоя при $E > -1,1$ В и $c_{\text{ЦГ}} = 0,02; 0,05$ М, т.е. в условиях максимального заполнения. Решением обратной задачи эллипсометрии получено, что $d = 0,7 \pm 0,05$ нм, что отвечает геометрическим размерам молекул ЦГ при их вертикальной ориентации. Как видно из рис.1, предполагаемая линейная зависимость между $\delta\Delta$ и θ соблюдается в действительности достаточно хорошо, подтверждая возможность оптического определения степени заполнения

поверхности Θ_{Δ} . Таким образом, если известно предельное значение изменения эллипсометрического угла $\delta\Delta_M$ при $\Theta=I$, то при $E=\text{const}$

$$\Theta_{\Delta} = (\delta\Delta/\delta\Delta_M) E. \quad (I)$$

Δ_M может быть найдена путем экстраполяции аналогично определению C' .

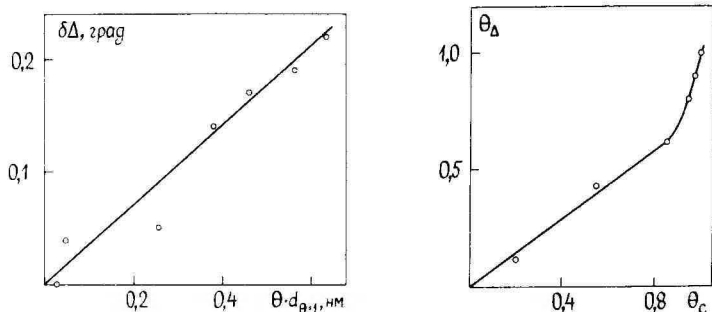


Рис.1. Зависимость между изменением эллипсометрического параметра $\delta\Delta$ и оптической толщиной адсорбционного слоя в случае адсорбции циклогексанола на грани (III) висмута.

Рис.2. Сопоставление емкостной (θ_C) и оптической (Θ_{Δ}) степени заполнения в случае камфары при потенциале максимальной адсорбции на грани (OII) висмута.

Прямое определение $\delta\Delta_M$ возможно лишь в случае таких соединений, которые образуют на поверхности конденсированную двумерную пленку (т.е. $\Theta=I$), например камфары, адамантана и его гомологов. При изучении адсорбции камфары обнаружено некоторое несоответствие между емкостными θ_C и оптическими степенями заполнения Θ_{Δ} при их сопоставлении при потенциале максимальной адсорбции ($E \approx -0,8$ В). Как видно из рис.2, при таких концентрациях K , где не происходит образования конденсированной пленки, $\Theta_{\Delta} = 0,75 \theta_C$. Такая ситуация сохраняется приблизительно до $\theta_C \approx 0,9$, после чего величина Θ_{Δ} быстро догоняет θ_C . Нам кажется, что это связано с различиями в расположении молекул K в адсорбционном слое в зависимости от плотности упаковки молекул. Такой эффект обнаружен на всех исследованных гранях монокристалла висмута.

Из экспериментальных Δ, E - и C, E -кривых (рис.3) видно, что с увеличением c_K в растворе происходит закономерное увеличение $\delta\Delta$ при $E = \text{const}$ и сдвиг начала уменьшения Δ в катодную сторону в полном соответствии с емкостными измерениями. При $c_K > 5 \cdot 10^{-4}$ М происходит резкое изменение $\delta\Delta$ от 0 до максимальной величины в узком интервале потенциалов, свидетельствующее об очень быстром изменении Θ . Сравнивая потенциалы, отвечающие величине $\delta\Delta/2$ с потенциалами пиков на C, E -кривой $E_{\text{дес}}$ и с потенциалами, соответствующими половине депрессии емкости $E_{\Delta C/2}$, обнаружено полное совпадение $E_{\delta\Delta/2}$ и $E_{\Delta C/2}$. Таким образом подтверждено экспериментально выдвинутое в [3] предположение о различии $E_{\text{дес}}$ и $E_{\Delta C/2}$ и о совпадении $E_{\Delta C/2}$ с $E_{\Theta=0,5}$. Все это дает нам основание вычислять Θ_{Δ} при различных E по уравнению (I) для построения изотермы адсорбции. Для всех исследованных граней получены прямые в полулогарифмических координатах, наклон которых практически не зависит от потенциала. Это обстоятельство свидетельствует о независимости аттракционной постоянной a от E .

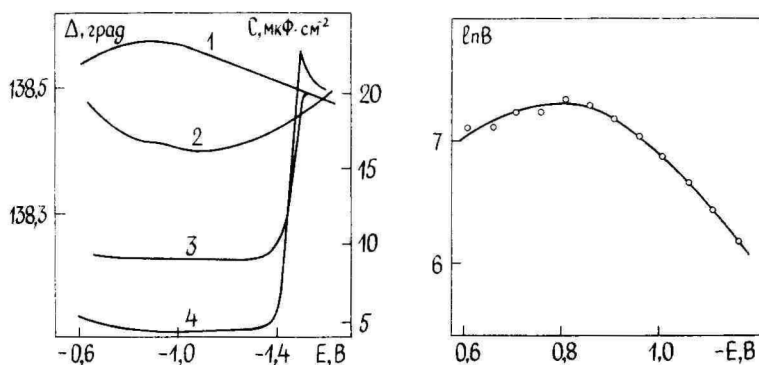


Рис.3. Сопоставление емкостных (2,4) и эллипсометрических (1,3) кривых на грани (011) висмута в фоновом растворе (1,2) и с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ М камфары.

Рис.4. Зависимость логарифма константы адсорбционного равновесия от потенциала электрода в случае адсорбции камфары на грани (011) висмута.

Однако, определенная таким образом величина аттракционной по-

стоянной ($a = 1,7 + 1,8$) оказалась заметно ниже критического значения (2,0), требуемого для объяснения двумерной конденсации. В то же время величины a , рассчитанные из C, E -кривых при $E = -0,8$ В, находятся в пределах 2,3–2,6. Приблизительно такое же значение a получается из величин вырожденного адсорбционно-десорбционного максимума. Можно считать, что противоречие связано в какой-то мере с неравновесностью состояния адсорбционного слоя в условиях образования двумерной конденсированной пленки. На основании построенных изотерм определена также формальная константа адсорбционного равновесия V при разных $E = \text{const}$, зависимость которой от потенциала электрода приведена на рис. 4. Эта зависимость оказалась для всех граней квадратичной и выражается уравнением /4/

$$\ln V = \ln V_M - \alpha (E - E_M)^2, \quad (2)$$

где V_M — значение V при E_M и $\alpha = (C_0 - C') / 2RT\Gamma_M$. В таблице приведены параметры уравнения (2) для исследованных граней.

Таблица

Грань	$\ln V_M$, л/моль	α	E_M , В	$E_{q=0}$, В
(III)	$6,38 \pm 0,11$	$12,20 \pm 4,10$	$-0,78 \pm 0,04$	$-0,655 \pm 0,005$
(2II)	$6,65 \pm 0,28$	$9,10 \pm 0,20$	$-0,75 \pm 0,03$	$-0,570 \pm 0,005$
(0II)	$7,20 \pm 0,10$	$8,60 \pm 1,30$	$-0,80 \pm 0,02$	$-0,590 \pm 0,005$

Учитывая, что

$$V_0 = V_M \exp(-\alpha E_M^2), \quad (3)$$

где E_M выражено в отношении потенциала нулевого заряда, получены для исследованных граней следующие усредненные значения V_0 : грань (III) — 486 ± 14 ; (2II) — 589 ± 28 и (0II) — 950 ± 50 л/моль. Из приведенных здесь значений V_0 по Фрумкинскому рассчитаны величины свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^{\circ, \Phi}$, равные $24,9 \pm 0,1$; $25,4 \pm 0,1$ и $26,6 \pm 0,2$ кДж/моль, соответственно, которые отличаются несколько от полученных по данным дифференциальной емкости величин /5/. Можно отметить сохранение ряда изменения величин $-\Delta G_A^{\circ, \Phi}$ в случае К для разных граней, установленный для адсорбции спиртов /6/. Определение Γ_M по C_0, C' и α дает для граней (III), (2II) и (0II) значения,

соответственно $2,6 \cdot 10^{-10}$, $3,1 \cdot 10^{-10}$ и $3,3 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Величины Γ_M увеличиваются в соответствии с установленным ранее рядом роста адсорбционной активности граней. В том же порядке увеличивается и предельное значение $\delta\Delta_M$: 0,26; 0,28 и 0,39°.

Несоответствие между "оптическими" и "емкостными" значениями параметров адсорбции может быть вызвано обстоятельством, что в случае адсорбции органического соединения на гранях с ненасыщенными поверхностными ковалентными связями (грани (OII) и (2II)) происходит более существенное изменение электронного распределения на поверхности электрода, причем, видимо, даже в случае преобладающей физической адсорбции. Это, в свою очередь, влияет на оптический отклик системы и, таким образом, также на вычисляемые по $\delta\Delta$ величины $\ln V_0$ и $-\Delta z_A^{\circ, \Phi}$.

Особенно наглядно следовало бы ожидать различия в оптическом поведении ТМ на гранях (III) и (OII), так как из-за наличия неподеленной электронной пары в молекуле ТМ имеет место специфическое взаимодействие ТМ с поверхностью электрода. Концентрацию ТМ варьировали в пределах от 0,0025 М до 0,5 М. Кривые дифференциальной емкости на обеих гранях внешне сходны: с увеличением c_{TM} начало плавного роста емкости смещается в катодную сторону и при $c_{TM} > 0,1$ М наблюдается горб при $E \approx -1,1$ В. На синхронно измеренных Δ, E -кривых обнаружен существенно различный ход этой зависимости для отдельных граней (рис.5). На грани (OII) необычным является образование минимума на Δ, E -кривой при $E \approx -(1,1 \pm 0,03)$ В, что формально противоречит увеличению адсорбции ТМ при сдвиге потенциала в положительную сторону. Если концентрация ТМ не превышает 0,02 М, то глубина минимума остается практически независимой от c_{TM} . При больших c_{TM} наблюдается качественное совпадение Δ, E -зависимостей на обеих гранях. Естественно предположить, что такое различие в поведении ТМ может быть вызвано особенностями в кристаллографическом строении соответствующих граней. Из кристаллографического строения висмута /7/ следует, что поверхность грани (OII) имеет ненасыщенные ковалентные связи из-за существования у поверхностных атомов незаполненных слабо гибридизированных s^2p^3 -орбиталей. Поверхность грани (III) не имеет орбиталей, способных образовывать новые ковалентные связи, атомы на ней образуют связь с помощью гибридных орбиталей sp^3d^2 . Учитывая, что молекула ТМ имеет свободную пару электронов у атома серы, то следует ожидать при адсорбции ТМ на грани (OII) более существенного перераспределения электронов на поверхности электрода. Это в

свою очередь вызывает изменение оптических постоянных электрода, чем и объясняется кажущееся уменьшение адсорбции (увеличение Δ) при сдвиге E в положительную сторону. Таким образом при существовании сильного специфического взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью электрода прямое получение количественных данных о величине адсорбции с помощью эллипсометрии не является возможным.

Из синхронно измеренных C, E -кривых на грани $(O\bar{I}\bar{I})$ рассчитаны также величины заряда электрода при потенциале минимума Δ, E зависимости. Оказалось, что в области C_{TM} , где имеет место аномальная зависимость Δ от E , заряд электрода при $E_{мин}$ сохраняет постоянное значение, равное $q \approx -11$ мкКл/см².

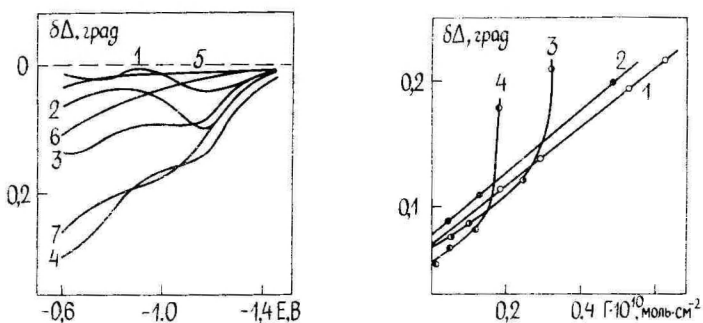


Рис. 5. Зависимость изменения параметра $\Delta\Delta$ от потенциала в случае адсорбции тиомочевины на гранях $(O\bar{I}\bar{I})$ — кривые 1-4 и (III) — кривые 5-7. Концентрация тиомочевины: 1 - 0,0025; 2, 6 - 0,005; 3 - 0,02 и 4, 7 - 0,5 М.

Рис. 6. Зависимость изменения параметра $\Delta\Delta$ от поверхностного избытка тиомочевины на грани (III) висмута. Заряд электрода: 1 - 0, 2 - -2, 3 - -4 и 4 - -6 мкКл/см².

Оценка количества TM на поверхности при $E_{мин}$ по зависимости двумерного давления от заряда электрода показывает, что поверхностный избыток Γ_{TM} не превышает в таких условиях $3 \cdot 10^{-12}$ моль/см², что дает для степени заполнения $\theta \leq 5 \cdot 10^{-3}$. Принимая во внимание плотность упаковки атомов висмута на грани $(O\bar{I}\bar{I})$ получаем, что при $E_{мин}$ соотношение атомов висмута и молекул TM на поверхности равно 300:1. Это указывает на очень существенное взаимодействие TM с поверхностью электрода.

Из емкостных данных на основе вириальной изотермы определены также изменения свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^{\circ, V}$, величины которых для граней (III) и (OII) равны соответственно $89 \pm 0,5$ и $91,8 \pm 0,5$ кДж/моль. Статистический анализ показал, что на уровне значимости 0,05 эти величины различаются. В работе /8/ получены для $-\Delta G_A^{\circ, V}$ значения, весьма хорошо совпадающие с нашими. Следует подчеркнуть, что если в случае К и ЦГ соблюдается хорошая линейная корреляция между $\delta\Delta$ и Θ (или Γ), причем $\delta\Delta, \Theta$ -прямая проходит через начало координат, то в случае ТМ имеется прямая зависимость в случае грани (III) лишь при $q > -2$ мКл/см² (рис.6), но и в этом случае прямая не проходит через начало координат. Разумно предположить, что существование некоторого $\delta\Delta \neq 0$ при $\Gamma=0$ свидетельствует об изменении оптических свойств поверхности электрода под действием ТМ. Чтобы построить изотерму Фрумкина, исходя из чисто эллипсометрических результатов, нами определено предельное значение $\delta\Delta_M$ для грани (III) экстраполяцией зависимости $\delta\Delta, \Gamma$ до Γ_M с вычетом $\delta\Delta'$. В результате получено $\delta\Delta_M = -1,36^\circ$. Из изотермы Фрумкина при $E = -0,69$ В получаем для логарифма константы адсорбционного равновесия $\ln B = 2,24$, чему соответствует $-\Delta G_A^{\circ, \Phi} = 15,2$ кДж/моль. Перерасчет этой величины в шкалу энергии адсорбции вириальной изотермы /9/ приведет к значению $88,0$ кДж/моль, что хорошо совпадает со значением, рассчитанным из С,Е-кривых.

Таким образом можно заключить, что оптические измерения позволяют в общем рассчитать различные параметры адсорбции, а также обнаружить ряд новых эффектов, связанных с взаимодействием адсорбата с поверхностью электрода и непосредственно не проявляющихся в емкостных измерениях.

Л и т е р а т у р а

1. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т.24. С.394.
2. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т.24. С.709.
3. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1980. Т.16. С.1249.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. С.102.
5. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1979. Т.15. С.1870.

6. Круузицаги А.Л., Луст Э.Й. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.198.
7. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. С.280.
8. Пярноя М.П. Канд.диссертация. Тарту, 1981.
9. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1987. Т.23. С.56.

ELLIPSOMETRIC STUDY OF ADSORPTION REGULARITIES OF SOME ORGANIC COMPOUNDS ON MONOCRYSTALLINE BISMUTH ELECTRODES

T.Raud, T.Silk

S u m m a r y

The adsorption of cyclohexanole, camphor and thiourea on the various crystallographic faces of bismuth single crystal electrodes has been studied by means of the ellipsometry. The synchronous measurements of differential capacity have been carried out.

It has been established that the estimating of the parameters of adsorption isotherm was only possible from the results of optical measurements, in the absence of significant specific interaction of adsorbed compounds with the electrode. The free energy values of the adsorption of camphor have been calculated in the case of faces (111), $(01\bar{1})$ and $(2\bar{1}\bar{1})$ and thiourea for the face (111). A strong interaction between the adsorbed thiourea and the $(01\bar{1})$ face of bismuth single crystal was detected from optical measurements at a very low coverage already.

АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ Br^- И Cl^- НА ВИСМУТОВОЙ КАПЛЕ
В СРЕДЕ 2-ПРОПАНОЛА

М. Вязртнью, У. Пальм

Лаборатория электрохимии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция анионов (А) Br^- и Cl^- на поликристаллическом каплевидном висмутовом электроде из 2-пропанольных растворов с постоянной ионной силой $0,1m \text{ M LiA} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$. Методом Гурвица-Парсонса-Дуткевича рассчитаны заряды специфически адсорбированных ионов и сопоставлены с вириальной изотермой. Определены параметры плотной части двойного слоя. Найдено, что характеристики адсорбции и плотного слоя в среде 2-пропанола, как спирта с разветвленной углеводородной цепью молекулы, заметно отличаются от соответствующих величин для первичных спиртов.

Исследование адсорбции анионов I^- и SCN^- на поликристаллическом каплевидном висмутовом электроде из различных спиртов /1-5/ показало, что структура углеводородной цепи в молекуле спиртового растворителя оказывает существенное влияние на параметры адсорбции и строение плотной части двойного электрического слоя. Для более детального выяснения влияния разветвления углеводородного радикала в молекулах спиртов на адсорбционные явления целесообразно продолжать исследование адсорбции ионов во вторичных спиртах, где соответствующих данных до сих пор значительно меньше, чем в первичных спиртах. В настоящей работе рассматривается адсорбция анионов Br^- и Cl^- из 2-пропанольных растворов с постоянной общей концентрацией электролита $c = 0,1 \text{ M}$.

Экспериментальные данные были получены путем измерения зависимости дифференциальной емкости C твердого каплевидного висмутового электрода от его потенциала E в 10 растворах с различной долей поверхностно-активного электролита m (от 0,01 до 1) при 25°C и основной частоте переменного тока 210 Гц. Фоновым электролитом служил LiClO_4 . Поскольку на висмутовой капле при адсорбции аниона наблюдается дисперсия ем-

кости с частотой переменного тока, то при некоторых E емкость электрода измеряли при разных частотах (от 80 до 510 Гц), а равновесные значения емкости получили путем экстраполяции измеренных емкостей на нулевую частоту. Измерение потенциала проводили относительно водного насыщенного каломельного электрода в цепи, аналогичной нашим предыдущим работам /5,6/.

Равновесные C, E -кривые изображены на рис. I. Они имеют характерную для спиртовых растворов форму. Из рисунка видно, что повышение емкости, обусловленное специфической адсорбцией анионов Cl^- и Br^- , меньше, чем в случае I^- /5/, а также не наблюдаются характерные для адсорбции I^- максимумы емкости /2,5/.

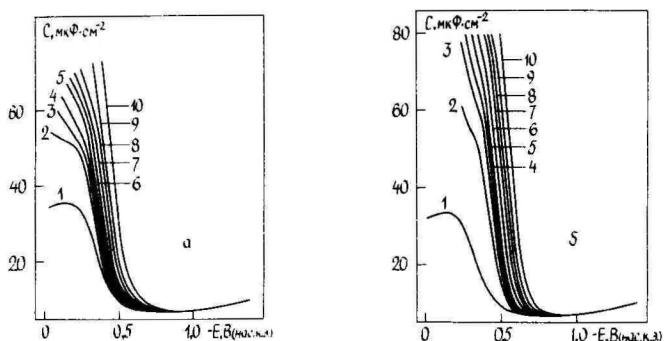


Рис. I. Кривые зависимости дифференциальной емкости висмута от потенциала электрода в системах $0,1m$ М $LiCl + 0,1(1-m)$ М $LiClO_4$ (а) и $0,1m$ М $LiBr + 0,1(1-m)$ М $LiClO_4$ (б) в 2-пропанолe при относительной концентрации m : 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,02; 4 - 0,03; 5 - 0,05; 6 - 0,1; 7 - 0,2; 8 - 0,3; 9 - 0,5; 10 - 1,0.

Численным интегрированием C, E -кривых определили заряд электрода q для раствора фона (q_{Φ})

$$q_{\Phi} = \int_{E_{q=0}}^E C dE \quad (1)$$

и для остальных растворов

$$q = q_{\Phi}(-1,2В) - \int_E^{-1,2В} C dE \quad (2)$$

Потенциал нулевого заряда висмута $E_{q=0}$ в 2-пропанолe равен $-0,42$ В /6/. Из полученных q, E -кривых путем интерполяции определили значения E при целочисленных значениях q и расчи-

тали при различных $q = \text{const}$ величины ΔE ($E_{\text{ф}}$ - значение потенциала в растворе фона)

$$E = E_{\text{ф}} - E. \quad (3)$$

Заряд специфически адсорбированных ионов q_1^- рассчитан по формуле /7/

$$q_1^- = (F/RT)(\partial \Delta \xi / \partial \ln mc)_q, \quad (4)$$

где

$$\Delta \xi = \int_{q_{\Delta E=0}}^q \Delta E dq. \quad (5)$$

Дифференцирование функции $\Delta \xi$ проводили путем выравнивания экспериментальных $\Delta \xi$, $\ln mc$ -кривых полиномом третьей степени с помощью метода наименьших квадратов и последующим нахождением производных в точках, соответствующих экспериментальным значениям mc . Все описанные расчеты были выполнены на ЭВМ "Электроника ДЗ-28" по составленным нами программам.

На рис.2. приведены зависимости q_1^- от q для адсорбции Br^- и Cl^- , а на рис.3 - зависимость q_1^- от $\lg mc$ для двух зарядов электрода. Для сравнения на этом же рисунке приведены q_1^- , $\lg mc$ -кривые для этанольных растворов. Поскольку адсорбция

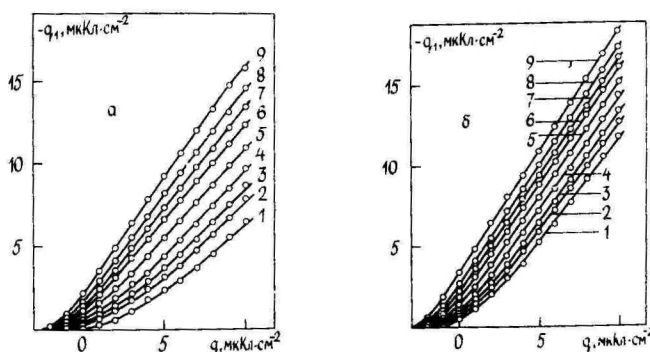


Рис.2. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов Cl^- (а) и Br^- (б) от заряда электрода при значениях m : 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,03; 4 - 0,05; 5 - 0,1; 6 - 0,2; 7 - 0,3; 8 - 0,5; 9 - 1,0.

Br^- и Cl^- в случае I-пропанола не была изучена, то в настоящей работе мы сравниваем все полученные результаты с данны-

ми для этанольных растворов. Отметим, что характеристики адсорбции ионов в этаноле и I-пропанол близки /I-3/. Из данных рис.2 и 3 и работы /5/ можно сделать вывод, что адсорбция анионов из 2-пропанола, как и из других спиртов, увеличивается в ряду $Cl^- < SCN^-, Br^- < I^-$, но закономерность изменения q_1^- с mc в 2-пропанол и этаноле заметно отличается. Переход от одного спирта к другому сопровождается прежде всего резким изменением величины $(\partial q_1^- / \partial \ln mc)_{q_1}$. При $mc \rightarrow 0, I^-$ адсорбция как Cl^- , так и Br^- -ионов сильнее в 2-пропанол, а при маленьких mc наблюдается обратная тенденция. Отношение q_1^- для различных спиртов зависит и от q .

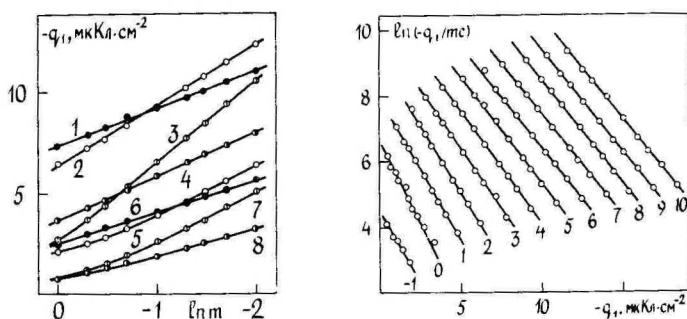


Рис.3. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов Cl^- (3,4,7,8) и Br^- (1,2,5,6) на висмуте из 2-пропанола (1,3,5,7) и этанола (2,4,6,8) при зарядах электрода 6 (1-4) и 2 мкКл/см² (5-8).

Рис.4. Зависимость величины $\ln(q_1/mc)$ от заряда специфически адсорбированных ионов Br^- при различных зарядах электрода (указаны цифрами у прямых в мкКл/см²).

Данные по адсорбции Cl^- и Br^- сопоставлены с вириальной изотермой:

$$F_v = \ln(-q_1/mc) = \ln \beta_v + 2B_v q_1^- \quad (6)$$

Зависимость F_v от q_1^- для Br^- -ионов показана на рис.4. Из семейств приведенных прямых определили соответственно уравнению (6) значения логарифма константы адсорбционного равновесия $\ln \beta_{q=0}$ и параметра взаимодействия адсорбированных ионов B_v . Отметим, что при $q=0$ $\ln \beta$ не зависит от модификации

вириальной изотермы, так как в этом случае отпадает поправка на диффузный слой (скачок потенциала в диффузном слое $\Psi_0 = 0$). Поэтому индекс "v" при $\ln \beta$ мы опустим. Результаты приведены в таблице.

Сравнение величин $\ln \beta_{q=0}$ различных ионов в этаноле и 2-пропаноле показывает, что энергия адсорбции на незаряженной поверхности висмута более сильно адсорбирующихся ионов (I^- , Br^-) выше в этаноле, а для Cl^- и SCN^- - в 2-пропаноле. На рис.5 сопоставлены абсолютные значения $\ln \beta_{q=0}$ этанола и значения $\Delta \ln \beta_{q=0} = \ln \beta_{q=0}^{\text{этанол}} - \ln \beta_{q=0}^{\text{2-пропанол}}$. Согласно этим данным можно сделать следующее обобщение: чем ниже $\ln \beta_{q=0}$ данного аниона, тем лучше адсорбируются эти анионы из 2-пропанола по сравнению с этанолом. Отсюда следует также, что разница между значениями $\ln \beta_{q=0}$ различных ионов в 2-пропаноле меньше, чем в этаноле. Так, для I^- и Cl^- разница значений $\ln \beta_{q=0}$ в этаноле составляет 5,9 единиц, а для 2-пропанола лишь 3,0. Возможно, что это связано с различиями в энергиях сольватации ионов в различных спиртах, но доказать это

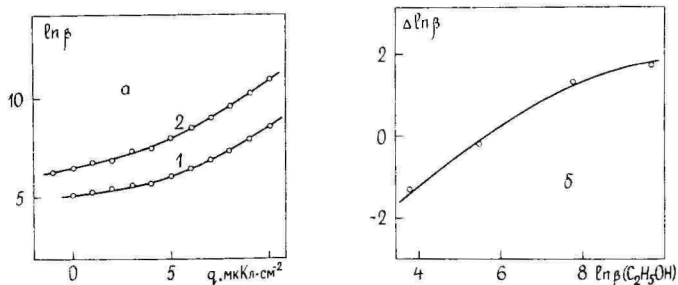


Рис.5. Зависимость величин $\ln \beta$ от заряда электрода (а) для адсорбции анионов Cl^- (1) и Br^- (2) из 2-пропанола и зависимость разницы величин $\ln \beta$ в 2-пропаноле и этаноле от $\ln \beta$ в этаноле (б) в случае различных ионов.

количественно трудно из-за отсутствия надежных данных по энергиям сольватации ионов в 2-пропаноле.

Значения коэффициентов V_y для анионов Cl^- и Br^- в 2-пропаноле значительно меньше, чем в этаноле. Таким образом, как и в случае ионов I^- и SCN^- /5/, разветвление углеводородного радикала в молекуле спиртового растворителя приводит к уменьшению взаимного отталкивания адсорбированных ионов в плот-

ном слое. Как было найдено в работе /5/, уменьшение отталкивания связано с повышением эффективной диэлектрической проницаемости в плотном слое.

Зависимость $\ln \beta = \ln \beta_{q=0} - (zF\Psi_0/RT)$ от заряда электрода, как и в случае адсорбции Γ^- и SCN^- из 2-пропанола, оказалась в данном случае нелинейной. В случае адсорбции неорганических ионов зависимость $\ln \beta$ от q определяется главным образом характером зависимости интегральной емкости между двумя плоскостями Гельмгольца K_{I2} от q . В работе /8/ показано, что в случае $K_{I2} \neq f(q_1^-)$ при данном q и $K_{I2} = f(q)$ при $q_1^- = 0$ имеет место соотношение

$$\ln \beta = \ln \beta_{q=0} + (F/RT) \int_0^q (dq/K_{I2}) . \quad (7)$$

Для выяснения, какую форму приобретает зависимость $\ln \beta$ от q в случае спиртовых растворителей, рассмотрим адсорбцию какого-либо аниона при условии $K_{O2}/K_{I2} = 0,5 = \text{const}$ для 1- и 2-пропанола (K_{O2} - интегральная емкость плотного слоя). Зависимость K_{O2} от q для этих растворителей известна из наших работ /3, 5/. Результаты численного интегрирования $1/K_{I2}, q$ -кривых приведены на рис. 6, откуда следует, что хотя в обоих случаях $K_{I2} \neq \text{const}$ /3, 5/, кривизну зависимости (1) практически невозможно обнаружить, в то время, когда во втором случае (2-пропанол) кривизна заметна. Таким образом, если имеет место не очень выраженная зависимость K_{I2} от q , зависимость $\ln \beta$ от q получается практически линейной. Этот случай и наблюдается в первичных спиртах /1-4/. Искривление этой зависимости становится заметным лишь при сильной зависимости K_{I2} от q , как это имеет место при адсорбции анионов из 2-пропанола /5/.

На рис. 7 приведена зависимость E_A от q_1^- (E_A - скачок потенциала в двойном слое; $E_A = E - E_{q=0}$) для адсорбции Br^- -ионов, а для некоторых q и для Cl^- -ионов. Как следует из рис. 7, зависимость E_A от q_1^- выражается прямыми линиями, причем экстраполяция этих прямых на $q_1^- = 0$ приводит практически к тем же значениям $E_A^{q_1=0}$, что были получены в случае Γ^- и SCN^- . Это можно сказать и при адсорбции Cl^- , если не учитывать точки, где поверхность сильно недозаряжена ($|q_1^-| \ll |q|$). Это значит, что значения $E_A^{q_1=0}$, определенные по точкам пересечения E_A, q_1^- -прямых с осью ординат, по всей вероятности отражают истинную емкость плотного слоя при отсутствии адсорбции ионов. Емкости K_{O2} и K_{I2} могут быть рассчитаны по данным рис. 7, ис-

пользуя соотношения /5/

$$K_{O_2} = q / (E_A - \psi_0)_{q_1^- = 0} \quad (8)$$

$$I/K_{I_2} = (\partial E_A / \partial q_1^-)' - (2RT/F)(4A^2 c + q^2)^{-1/2} \quad (9)$$

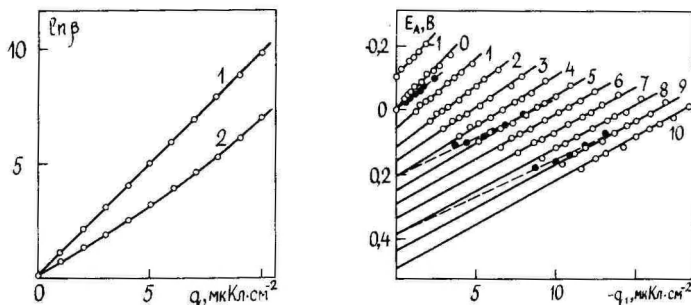


Рис.6. Зависимость рассчитанной по уравнению (7) величины $\ln \beta$ от заряда электрода в случае умеренной (1) и сильной (2) зависимости емкости плотного слоя от заряда электрода.

Рис.7. Зависимость скачка потенциала в двойном слое от заряда специфически адсорбированных ионов Br^- (сплошные линии) и Cl^- (пунктир.) при различных зарядах электрода (указаны цифрами у прямых).

Поскольку значения E_A при $q_1^- = 0$ для всех рассматриваемых ионов совпадают, то зависимость K_{O_2} от q в данном случае совпадает с $K_{O_2, q}$ -кривой, приведенной в работе /5/. Значения K_{O_2} и K_{I_2} , а также отношения $(x_2 - x_1)/x_2$ приведены в таблице (x_2 и x_1 - расстояния внешней и внутренней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода, соответственно). Последние величины, как и V_v , относятся к $q = 6$ мкКл/см².

Из таблицы следует, что значение емкости K_{I_2} , как и K_{O_2} , в среде 2-пропанола больше, чем в этаноле, а отношение $(x_2 - x_1)/x_2$ не изменяется практически при переходе от одного растворителя к другому. Примерно такая же закономерность была обнаружена для ионов I^- и SCN^- /3,5/. Наблюдаемое увели-

Таблица

Ион	Растворитель	$\ln \rho_{q=0}$	В, $\text{Å}^2/\text{ион}$	K_{O_2} ,	K_{I_2} ,	$\frac{x_2 - x_1}{x_2}$
				$\text{мкФ}/\text{см}^2$	$\text{мкФ}/\text{см}^2$	
Br^-	$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	6,5	500	35,8	50	0,72
Br^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} /9/$	7,8	950	28,0	39	0,71
Cl^-	$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	5,1	350	35,8	67	0,53
Cl^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} /10/$	3,8	680	28,0	57	0,49

чение характерных емкостей плотного слоя при постоянстве $(x_2 - x_1)/x_2$ свидетельствует о том, что при переходе от этанола к 2-пропанолу изменяется диэлектрическая проницаемость плотного слоя, причем его толщина остается практически неизменной (x_1 определяется в основном природой металла, а не растворителя). Таким образом, данные по адсорбции анионов из различных спиртов приводят к заключению, что переход от первичных спиртов к вторичным сопровождается ростом эффективной диэлектрической проницаемости плотного слоя, приводящим к заметному повышению K_{O_2} и K_{I_2} и соответствующему этому понижению коэффициента отталкивания адсорбированных ионов V_V .

Л и т е р а т у р а

1. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1977. Т.13. С. 110.
2. Вяэртну М., Петъярв Э., Пальм У. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1976. Вып.378. С.36.
3. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1978. Т.14.С. 1557.
4. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1980. Т.16. С. 1603.
5. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1981. Т.17. С. 1567.
6. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1980. Т.16. С. 1877.
7. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1969. Т.5. С.771.
8. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M., Salve M. // J. Electroanalyt. Chem. 1980. Vol.108. P.203.
9. Вяэртну М.Г., Палтусова Н., Пальм У. // Учен. зап. Тартуск.

РОС.УН-та. 1978. Вып.44I. С.59.

IO. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M. //J.Electroanalyt.Chem.
1976. Vol.70. P.103.

ADSORPTION OF Br^- AND Cl^- ANIONS ON BISMUTH
DROP ELECTRODE IN 2-PROPANOL

M.VÄÄRTNÕU, U.Palm

S u m m a r y

The adsorption of chloride and bromide ions on the polycrystalline bismuth drop electrode from constant ionic strength solutions 0.1 mM LiBr + 0.1(1-m)M LiClO_4 and 0.1 mM LiCl + 0.1(1-m)M LiClO_4 in 2-propanol has been studied by means of the differential capacity measurements. The charge of specifically adsorbed ions has been calculated by Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz method and fitted to the virial isotherms. The isotherms and inner layer parameters have been calculated. It was established that these parameters in 2-propanol and primary alcohols are highly different.

АДСОРБЦИЯ НАФТАЛИНА НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА

Н. Некрасова, А. Адумаа, У. Пальм

Лаборатория электрохимии

Методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода на гранях (III), (0II) и (2II) монокристалла висмута изучена адсорбция нафталина. По методике Фрумкина-Дамаскина рассчитаны основные адсорбционные параметры. Обнаружено изменение типичного для изученных ранее органических соединений ряда адсорбционной активности граней в случае адсорбции нафталина.

Адсорбция нафталина на оплавленном висмутовом электроде /I/ характеризуется сильным π -электронным взаимодействием адсорбата с поверхностью электрода, значительно превосходящим взаимодействие бензола и его монофункциональных производных с висмутом /2/. Поэтому несомненный интерес представляет на примере нафталина продолжить начатое в работах /3,4/ изучение основных закономерностей проявления π -электронного взаимодействия адсорбата в зависимости от кристаллографического строения поверхности электрода.

Адсорбция нафталина изучалась на гранях (III), (0II) и (2II) монокристалла висмута методом измерения дифференциальной емкости C от потенциала электрода E с помощью моста переменного тока Р-502I при частоте 210 Гц. Измерения проводились при температуре 25°C в 0,1 М растворе KF с добавками нафталина в интервале концентраций $c = 1 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ М. Примененный в опытах нафталин ("ч.д.а.") дважды перекристаллизовывался из этилового спирта и подвергался сублимации.

Изучение адсорбции проводилось на следующих гранях монокристалла висмута - (III), (0II) и (2II). При этом следует отметить, что изучаемые грани монокристалла висмута существенно различаются своим кристаллографическим строением. Структуру висмута можно представить как составленную из сдвоенных атомных слоев, атомы которых располагаются по вершинам правильной треугольной сетки. Каждый атом в сдвоенном слое связан с тремя ближайшими соседями ковалентными связями

(электронная конфигурация s^2p^3), а связи между собой - металлическими связями (sp^3d^2) /5/. Таким образом, на базисной грани (III), совпадающей с плоскостью совершенной спайности висмута, разорваны межслоевые связи, а на гранях (011) и (211) - прочные внутрислоевые связи с образованием ненасыщенных ковалентных связей у поверхностных атомов. Кроме того, грани (III) и (011) являются атомно-гладкими (сингулярными), а грань (211) - микроступенчатой (несингулярной).

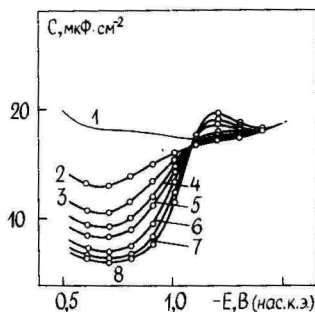
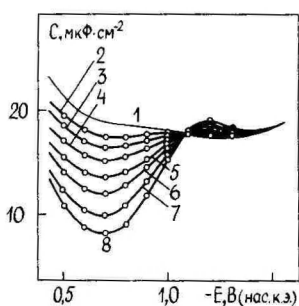


Рис. 1. С, Е-кривые грани (III) монокристалла висмута в растворах 0,1 М КФ с добавками нафталина: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-5}$; 3 - $3 \cdot 10^{-5}$; 4 - $7 \cdot 10^{-5}$; 5 - $1 \cdot 10^{-4}$; 6 - $1,5 \cdot 10^{-4}$; 7 - $2 \cdot 10^{-4}$; 8 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М.

Рис. 2. С, Е-кривые грани (211) монокристалла висмута в растворах 0,1 М КФ с добавками нафталина: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-5}$; 3 - $5 \cdot 10^{-5}$; 4 - $7 \cdot 10^{-5}$; 5 - $1 \cdot 10^{-4}$; 6 - $1,5 \cdot 10^{-4}$; 7 - $2 \cdot 10^{-4}$; 8 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М.

На рис. 1 и 2 приведены С, Е-кривые на гранях (III) и (211). Из рисунков следует, что емкостные кривые имеют обычную для органических соединений форму с минимумом вблизи потенциала нулевого заряда (п.н.з.) и с катодным максимумом адсорбции-десорбции. При этом высота максимума сильно подавлена в связи с тем, что в области адсорбции-десорбции С, Е-кривые носят в значительной степени неравновесный характер. Кинетическое сопротивление процесса адсорбции нафталина очевидно в общем имеет диффузионное происхождение /6/, так как растворимость нафталина в воде лишь $2,7 \cdot 10^{-4}$ М. Потенциалы максимальной адсорбции E_m на всех трех гранях находятся на 40-50 мВ отрицательнее п.н.з. граней в растворе фона и практически не зави-

сят от концентрации адсорбата. Это, однако, не указывает на устойчивость ориентации молекулы нафталина в области адсорбции, так как ее дипольный момент равен нулю. Депрессия емкости вблизи $E_{\text{н}}$ закономерно увеличивается с ростом концентрации адсорбата.

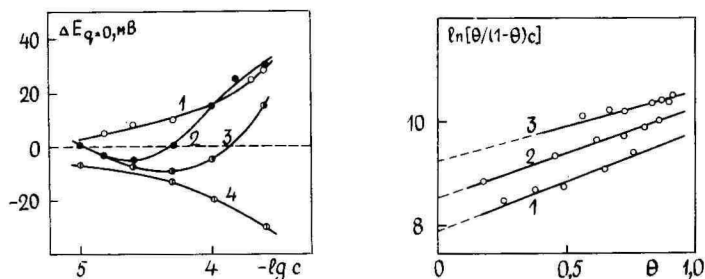


Рис.3. Зависимость сдвига потенциала нулевого заряда от логарифма концентрации нафталина для различных висмутовых электродов: 1 - Bi(III) ; 2 - $\text{Bi(OI}\bar{\text{I}})$; 3 - $\text{Bi(2I}\bar{\text{I}})$; 4 - оплавленный поликристалл /I/.

Рис.4. Изотермы адсорбции нафталина при $E_{\text{М}}$ на гранях монокристалла висмута: 1 - (III); 2 - (OI $\bar{\text{I}}$); 3 - (2I $\bar{\text{I}}$).

На рис.3 приведены адсорбционные скачки потенциала $\Delta E_{q=0}$ на незаряженной грани (III), (OI $\bar{\text{I}}$) и (2I $\bar{\text{I}}$) в зависимости от концентрации нафталина в растворе, которые определялись по смещению минимума C, E -кривой в 0,002 М растворе КФ. В случае адсорбции неполярного соединения на электродах адсорбционный скачок потенциала возникает в результате вытеснения с поверхности ориентированных определенным образом молекул растворителя. Формирование определенной ориентации молекул растворителя при $q=0$, как известно /7/, достигается вследствие их хемосорбции. В случае адсорбции нафталина как ароматического соединения кроме этого возникает дополнительный скачок потенциала, связанный с π -электронным взаимодействием, которому способствует плоская ориентация молекул адсорбата. Эти две составляющие адсорбционного скачка потенциала нафталина на висмуте при $q=0$ по знаку противоположны. Из рис.3 следует, что на грани (2I $\bar{\text{I}}$) адсорбционный скачок потенциала имеет отрицательные значения при $c < 1,5 \cdot 10^{-4}$ М, а на грани (OI $\bar{\text{I}}$) при $c < 5 \cdot 10^{-5}$ М. В то же время на базисной грани отрицательных

значений сдвига п.н.э. не достигается даже при самых низких концентрациях адсорбата. Это означает, что вытеснение хемосорбированных молекул воды с грани (III), а также в некоторой степени и с граней (OII) и (2II) имеет место уже при низких заполнениях электрода нафталином. Как следует из рис.3, при больших степенях заполнения адсорбционный скачок потенциала на всех трех гранях монокристалла висмута, в отличие от оплавленного поликристаллического электрода /1/ имеет положительное значение, что свидетельствует о преобладании вклада вытеснения хемосорбированных молекул воды над вкладом π -электронного взаимодействия в суммарный адсорбционный скачок потенциала. На оплавленном поликристаллическом висмутовом электроде наблюдается постоянное увеличение отрицательного значения адсорбционного скачка потенциала с ростом концентрации адсорбата. Аналогичная разница была выявлена при сравнении адсорбционных скачков потенциалов при адсорбции анилина на электрополированных монокристаллических и оплавленном поликристаллическом электродах /3/. Можно считать, что более положительные значения адсорбционных скачков потенциала на монокристаллических электродах по сравнению с оплавленным висмутовым электродом являются следствием более сильно выраженной гидрофильности полированной поверхности висмута.

Основные параметры адсорбции нафталина на изученных гранях монокристалла висмута были рассчитаны по методике Фрумкина-Дамаскина /8/. Приведенные в таблице адсорбционные параметры рассчитывались следующим образом. Предельная емкость электрода C находилась экстраполяцией обратного значения емкости в минимуме емкости C, E -кривой на $I/c=0$. Константа адсорбционного равновесия V_M при E_M рассчитывалась из изотермы Фрумкина

$$\ln[\theta/(1-\theta)c] = \ln V + 2a\theta$$

путем экстраполяции зависимости $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ от θ на $\theta = 0$ (рис.4). АATTRАКЦИОННАЯ ПОСТОЯННАЯ a_M при E_M находилась из наклона зависимости $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ от θ . Предельная адсорбция Γ_M находилась из уравнения состояния поверхностного слоя

$$\Delta G = -RT\Gamma_M [\ln(1-\theta) + 2a\theta^2] .$$

При этом для расчета понижения пограничного натяжения $\Delta G_C, E$ -кривые в присутствии нафталина были подвергнуты двукратному интегрированию с учетом поправки на их неравновесность /9/.

Полученные зависимости понижения обратимой поверхностной работы $\Delta\sigma$ от $\lg c$ на границах незаряженной поверхности раздела раствор/грань монокристалла висмута приведены на рис.5.

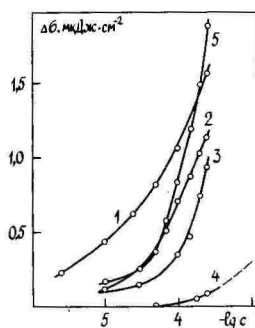


Рис.5. Изотермы двумерного давления нафталина на свободной поверхности раствора (4) /I/ и на незаряженной поверхности висмутовых электродов: 1 - $\text{Bi}(2\overline{\text{II}})$; 2 - $\text{Bi}(\text{O}\overline{\text{I}})$; 3 - $\text{Bi}(\overline{\text{III}})$; 5 - оплавленный поликристалл /I/.

Разница стандартной свободной энергии адсорбции нафталина и воды $-\Delta G_A^0$ рассчитывалась по формуле

$$-\Delta G_A^0 = RT \ln(55,5 B_0) .$$

Для непосредственного сравнения энергии адсорбции нафталина и других соединений, адсорбция которых иногда рассматривается по вириальной изотерме, проведен также пересчет значений $-\Delta G_A^0$ в рациональную шкалу энергии адсорбции /IQ/. При этом следует отметить, что рациональная шкала энергии адсорбции учитывает как насыщенность адсорбционного слоя молекулами адсорбата, так и концентрацию молекул растворителя в растворе. Расчет энергии адсорбции $-\Delta G_A^{0,*}$ в рациональной шкале проводился по значению константы адсорбционного равновесия B из изотермы Фрумкина по формуле /IQ/

$$-\Delta G_A^{0,*} = RT \ln B \Gamma_M c_p ,$$

где c_p - молярная концентрация растворителя и Γ_M - предельная адсорбция в молекулах на см^2 .

Приведенные в таблице значения S' , E_N , a_M и Γ_M свидетельствуют в пользу наклонной эффективной ориентации адсорбированных на гранях монокристалла висмута молекул нафталина в области адсорбции. При этом при более высоких заполнениях доля вертикально ориентированных молекул, видимо, превышает долю плоско ориентированных. Как известно из адсорбции дифункциональных производных бензола, для плоской ориентации характерны значительно более высокие значения S' и отрицательные значения a . Например, при адсорбции гидрохинона

на висмуте /I/, в случае которого нет сомнения в преимущественно плоской ориентации молекул адсорбата также при высоких Θ , эти величины равны соответственно 13,6 мкФ/см² и -0,5. Значения Γ_M нафталина на гранях монокристалла по сравнению с оплавленным поликристаллом висмута заметно понижены. Это связано, видимо, с повышенной гидрофильностью полированного монокристаллического электрода, на поверхности которого при отсутствии сильного взаимодействия между молекулами адсорбата остается невывесненным большее количество молекул воды.

Таблица

Адсорбционные параметры нафталина на гранях монокристалла висмута в области нулевого заряда

Элект- род	C' ,	a_M	E_N , В	V_M , л МОЛЬ	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, МОЛЬ см ²	$-\Delta G_A^0$,	$-\Delta G_A^{0,*}$,	$\Delta(-\Delta G_A)$,
	$\frac{\text{МКФ}}{\text{СМ}^2}$					$\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$
(III)	5,1	0,95	0,045	2700	4,4	29,5	111,6	6,2
(OII)	5,3	0,90	0,040	5100	4,1	31,1	113,0	8,2
(2II)	4,7	0,70	0,040	10800	4,0	32,9	114,8	13,4
Поли- крис- талл /I/	4,3	0,80	-0,030	5850	6,1	30,9	114,0	9,6

Как следует из таблицы, адсорбированные параметры, характеризующие поверхностную активность нафталина на отдельных гранях, довольно сильно отличаются. Значения константы адсорбционного равновесия и свободной энергии адсорбции возрастают в ряду граней (III) < (OII) < (2II). Повышение поверхностной активности нафталина в названном ряду подтверждается расположением изотерм поверхностного давления (рис.5). С выводом о повышенной адсорбционной активности грани (2II) в растворе нафталина согласуется также самое низкое значение аттракционной постоянной на данной грани. Пониженная адсорбционная активность грани (III) обусловлена, с одной стороны, ее повышенной гидрофильностью. С другой стороны, в отличие от граней (OII) и (2II), на поверхности грани (III) нет разорванных ковалентных связей, в результате чего она не является химически активной. Видимо, это является основной причиной ее пониженной адсорбционной активности, что подтверждается в случае всех изученных на гранях монокристалла органических

соединений /3,4,II-I4/. Сопоставление данного ряда адсорбционной активности граней монокристалла висмута с рядами активности в случае адсорбции других органических соединений (циклогексанол /I2/, n-гексанол /II/, анилина /3/) выявляет повышенную активность грани ($2\bar{1}\bar{1}$) относительно нафталина (рис.5), несмотря на то, что у граней ($0\bar{1}\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) в среднем на один поверхностный атом приходится одинаковое количество ненасыщенных ковалентных связей. Следует отметить, что в случае адсорбции спиртов и анилина наиболее активной является грань ($0\bar{1}\bar{1}$). Грань ($2\bar{1}\bar{1}$) проявляет наибольшую активность еще лишь в случае адсорбции кумарина при п.н.в. /I5/. По-видимому, повышенная адсорбционная активность грани ($2\bar{1}\bar{1}$) относительно нафталина и кумарина является результатом интенсивного π -электронного взаимодействия между молекулами адсорбата с поверхностными атомами, а также с атомами на краю выступа микроступеньки несингулярной грани ($2\bar{1}\bar{1}$). Выигрыш свободной энергии адсорбции $\Delta(-\Delta G_A)$ при переходе от свободной поверхности раствора к грани ($2\bar{1}\bar{1}$), характеризующий π -электронное взаимодействие нафталина с поверхностью, достигает 13,4 кДж/моль, в то время как на грани ($0\bar{1}\bar{1}$) эта величина лишь 8,2 кДж/моль. Это относительно большая разница, соответствующая, например, увеличению $\Delta(-\Delta G_A^0)$ при введении в молекулу нафталина функциональной группы. Возможно, что повышенная адсорбционная активность грани ($2\bar{1}\bar{1}$) именно относительно конденсированных ароматических соединений связана с какой-то дополнительной благоприятной для π -электронного взаимодействия ориентацией их молекул на несингулярной грани.

Л и т е р а т у р а

1. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1974. Т.10. С.1871.
2. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1973. Т.9. С.396.
3. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1982. Т.18. С.475.
4. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1982. Т.18. С.1546.
5. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. С.280.
6. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Тарту: Изд-во ТТУ, 1975. С.6.
7. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. // Electrochim.Acta. 1974. Vol.19. P.69.

8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968.
9. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. // Электрохимия. 1971. Т.7. С.260.
10. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. //Электрохимия. 1987. Т.23. С.568.
11. Тийдеберг М., Палтусова Н. //Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1984. Вып.682. С.151.
12. Пальм У.В., Пярноя М.П. //Электрохимия.1978. Т.14.С.1070.
13. Луст Э.Й., Пальм У.В.//Электрохимия. 1986. Т.22. С.407.
14. Луст Э.Й., Эрлих Ю.Й., Пальм У.В. // Электрохимия. 1986. Т.22. С.695.
15. Палтусова Н.А. Автореферат дис. канд.хим.наук. Тарту, 1984. 20 с.

ADSORPTION OF NAPHTHALENE ON BISMUTH SINGLE CRYSTAL FACES

N.Nekrasova, A.Alumaа, U.Palm

S u m m a r y

Adsorption of naphthalene on the bismuth single crystal faces (111) (01 $\bar{1}$) and (2 $\bar{1}\bar{1}$) has been studied by the differential capacitance measurement method. The adsorption parameters of naphthalene have been calculated by means of Frumkin-Damaskin adsorption theory. The change in the typical order of adsorption activities of faces for studied organic compounds in the case of naphthalene has been covered.

ОБ АДсорбЦИИ ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ НА ВИСМУТЕ

У.Паст, А.Алумаа, У.Палым

Лаборатория электрохимии

Путем измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода изучена адсорбция фенилтиомочевина на границе раздела висмута с этанолом и н-пропанолом. Выяснено, что введение фенильной группы в молекулу тиомочевина заметно повышает ее поверхностную активность и изменяет ориентацию молекулы в адсорбционном слое, определенную главным образом сильным взаимодействием атома серы с поверхностью электрода, более зависящую от заряда электрода. Определены основные адсорбционные параметры фенилтиомочевина на висмуте и сопоставлены с данными на ртути.

Сильное специфическое взаимодействие атома серы в молекуле тиомочевина (ТМ) и ее производных с поверхностью электрода рассмотрено на многих электродах /1-5/. При этом на ртути было показано, что адсорбционное поведение этой группы соединений значительно зависит от наличия и характера заместителей в молекуле ТМ. В настоящей работе эта проблема рассматривается на примере адсорбции фенилтиомочевина (ФТМ) на границе раздела висмута с этанолом и пропанолом, ФТМ является адсорбатом, молекула которого имеет два адсорбционных центра - атом серы и фенильную группу, причем в принципе оба центра преимущественно взаимодействуют с положительно заряженной поверхностью.

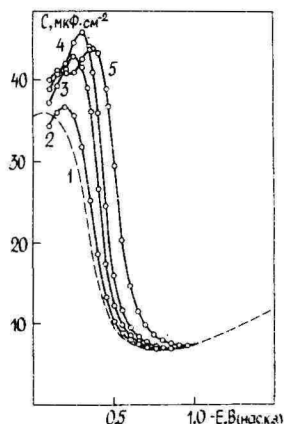
Изучение адсорбции ФТМ проводилось методом определения зависимости дифференциальной емкости C каплевидного висмутового электрода с поликристаллической поверхностью от потенциала E с помощью импедансного моста P-502I при частоте 210 Гц и температуре 25°C /6/. Оплавленный висмутовый электрод применялся в настоящей работе для решения поставленной задачи как электрод с несколько более широкой областью идеальной поляризуемости и несколько лучшей воспроизводимостью результатов измерения по сравнению с электрополированной поверхностью монокристалла. Каплевидный висмутовый электрод

имеет макроскопическую кристаллографическую гетерогенность поверхности с небольшим числом областей с экспериментально различаемыми поверхностными энергиями, причем на поверхности электрода преобладают менее поверхностно-активные грани /7/. Применяемая ФТМ была дважды перекристаллизована из этанола.

С,Е-кривые висмутового электрода в этанольных и пропанольных растворах ФТМ (рис.1) по форме близки к С,Е-кривым в растворах специфически сильно адсорбирующихся анионов. На кривых не наблюдается депрессии емкости вблизи потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$, а также отдельной области адсорбции при высоких положительных зарядах, характерной для ароматических соединений /8/. Емкостные кривые висмута в растворах ФТМ качественно не отличаются от кривых висмута в растворах ТМ /5/, что указывает на хемосорбцию ФТМ преимущественно через атомы серы.

Адсорбция ФТМ вызывает значительный сдвиг $E_{q=0}$ висмута в отрицательную сторону (рис.2), что говорит об ориентации

Рис.1. Кривые дифференциальной емкости висмута для 0,1 М пропанольных растворов $LiClO_4$ с добавками фенилтиомочевины, М: 1 - 0; 2 - $2 \cdot 10^{-4}$; 3 - $1 \cdot 10^{-3}$; 4 - $2,5 \cdot 10^{-3}$; 5 - $1 \cdot 10^{-2}$.



молекул адсорбата отрицательным концом диполя, т.е. атомом серы в сторону висмута, а также о частичном переносе заряда от молекулы адсорбата на электрод при ее сильном химическом взаимодействии с поверхностью.

Расчет адсорбционных параметров ФТМ проводился аналогично их расчету на ртути /3/ на основании виримальной изотермы

$$\ln(\Gamma/c) = \ln \beta - 2B_V \Gamma,$$

где Γ – поверхностный избыток адсорбата, c – его концентрация в растворе, β – константа адсорбционного равновесия и V_v – второй вириальный коэффициент, характеризующий отталкивание между молекулами адсорбата. На обеих изученных границах раздела наблюдается увеличение наклона $\ln(\Gamma/c)$, Γ – зависимости, равному второму вириальному коэффициенту V_v при отрицательных и низких положительных зарядах. Зависимости V_v от q для ФТМ, а также для ТМ приведены на рис. 3. Если в случае ТМ V_v в изученной области зарядов остается постоянным

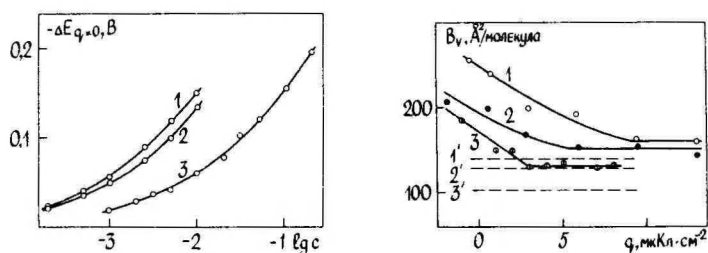


Рис. 2. Зависимость сдвига точки нулевого заряда $E_{q=0}$ V_i от концентрации фенилтиомочевины (1, 2) в пропанольных (1) и этанольных растворах $LiClO_4$ (2) и от концентрации тиомочевины (3) в этанольных растворах $LiClO_4$.

Рис. 3. Зависимость второго вириального коэффициента V_v от заряда электрода для фенилтиомочевины (1, 2, 3) и тиомочевины (1', 2', 3') на границах раздела висмут/н-пропанол (1, 1'), висмут/этанол (2, 2') и ртуть/н-пропанол (3, 3').

и уменьшается в ряду: висмут/н-пропанол > висмут/этанол > ртуть/пропанол, то для ФТМ наблюдается более сложная зависимость. При высоких положительных зарядах V_v в первом приближении остается постоянным в аналогичном для ТМ ряду. При умеренных положительных и при отрицательных зарядах V_v возрастает. Такой же характер зависимости V_v от q был получен также при адсорбции ФТМ на ртути /3/. Этот результат, видимо, связан с изменением ориентации адсорбированных молекул при умеренно положительных и при отрицательных зарядах. Второй вириальный коэффициент V_v в общем может быть представлен в виде двух слагаемых /1/, одно из которых обусловлено отталкивательным взаимодействием адсорбированных молекул, а другое, геометри-

ческое слагаемое, характеризует площадь, занимаемую адсорбированной молекулой. Увеличение V_v при переходе от ТМ к ФТМ, а также в случае адсорбции ФТМ при умеренных положительных и при отрицательных зарядах обусловлено возрастанием геометрического составляющего V_v , причем в последнем случае ввиду изменения ориентации молекул адсорбата в двойном слое. По-видимому, молекула ФТМ имеет устойчивую ориентацию отрицательным концом диполя к электроду только при высоких положительных зарядах. При уменьшении положительного заряда ослабевает связь между атомом серы и поверхностью электрода и более существенными становятся другие факторы адсорбции (структурное выжимание из объема раствора, взаимодействие бензольного кольца с электродом), вызывающие соответствующие изменения в ориентации молекул ФТМ. Аналогичное изменение ориентации молекулы адсорбата наблюдается при адсорбции аллилатиомочевины на ртути /9/.

Источником информации о структуре адсорбционного слоя ТМ на электродах служит зависимость падения потенциала Ψ_u в плотной части двойного электрического слоя от Γ . Согласно упрощенной модели Парсонса /1/

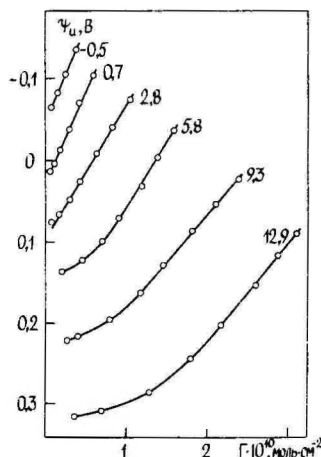
$$\Psi_u = q/K_{02} + \mu_{эф}^N N_A \Gamma / D D_{02},$$

где K_{02} - интегральная емкость пространства между поверхностью металла и внешней плоскостью Гельмгольца при $\Gamma = \text{const}$, $\mu_{эф}$ - эффективное значение дипольного момента молекулы адсорбата, D_{02} - диэлектрическая проницаемость плотного слоя, D_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, N_A - число Авогадро. Эта модель пренебрегает зависимостью $\mu_{эф}$ и D_{02} от Γ , а также вытеснением с поверхности металла дипольных молекул растворителя.

Как следует из рис. 4, зависимости Ψ_u от Γ при адсорбции ФТМ на границах раздела В1/этанол и В1/пропанол, в отличие от адсорбции ТМ на этих же границах раздела, не являются линейными во всей изученной области потенциалов. Зависимость Ψ_u от Γ является линейной только при отрицательных и умеренно положительных зарядах. Нелинейность этой зависимости в широком интервале Γ указывает на зависимость либо $\mu_{эф}^D$, либо K_{02} от Γ . Так как уменьшение наклона начальной части Ψ_u, Γ -зависимости наблюдается именно при высоких положительных зарядах в области устойчивой ориентации молекулы ФТМ, то столь большое изменение наклона не может быть связано с изменением

$\mu_{эф}$. При адсорбции ТМ на границах раздела Вi со спиртами было установлено значительное увеличение размеров плотной части двойного электрического слоя, особенно при $q > 0$ /5/. Гораздо сильнее должен этот эффект проявляться при адсорбции

Рис. 4. Зависимость падения потенциала в плотной части от поверхностного избытка фенилтиомочевины на границе раздела висмут/н-пропанол. Заряд электрода в мкКл/см² указан цифрами у кривых.



ФТМ, приводящий к зависимости K_{O_2} от Γ и в связи с тем также нелинейной зависимости Ψ_u от Γ . Для расчета интегральной емкости K_{O_2} при $\Gamma = \text{const}$ воспользовались формулой

$$K_{O_2} = q / (\Psi_u - \Psi_{u, q=0}) .$$

Полученные таким образом зависимости K_{O_2} от q и Γ , подтверждающие изменение параметров двойного электрического слоя, приведены на рис. 5. Основной причиной уменьшения K_{O_2} с Γ является раздвижение обкладок двойнослойного конденсатора при заполнении поверхности адсорбатом /3/.

Количественная характеристика адсорбционной активности ФТМ и ТМ на различных границах раздела приведена в таблице. Результаты расчета свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^{O, \#}$ при $q=0$ рассчитаны из вириальной изотермы и выражены в рациональной шкале /10/, учитывающей различия в значениях молярной концентрации растворителя при сравнении данных различных границ раздела.

Некоторое уменьшение $-\Delta G_A^{O, \#}$ для ФТМ при переходе от этанольных растворов к пропанольным можно связывать с увеличением лиофильности висмута, а также с уменьшением эффекта выжимания фенильной группы из объема раствора. В случае ТМ, ад-

сорбция которой полностью определяется взаимодействием молекул адсорбата с поверхностью электрода, различие в значениях $-\Delta G_A^{\circ, \mp}$ практически отсутствует. Из сравнения $-\Delta G_A^{\circ, \mp}$ можно заключить более прочную адсорбционную связь молекулы ФТМ со ртутью, чем с висмутом.

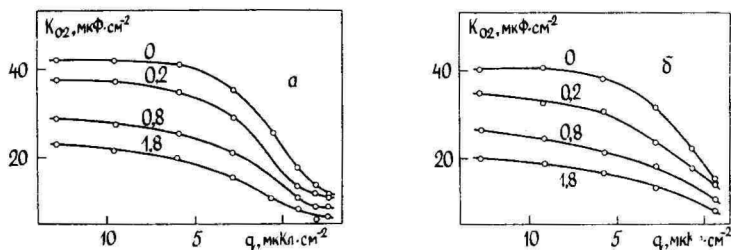


Рис. 5. Зависимость интегральной емкости плотного слоя на границах раздела висмут/этанол (а) и висмут/н-пропанол (б) от заряда электрода. Значения $\Gamma \cdot 10^{10}$ фенилтиомочевины в моль/см² указаны цифрами у кривых.

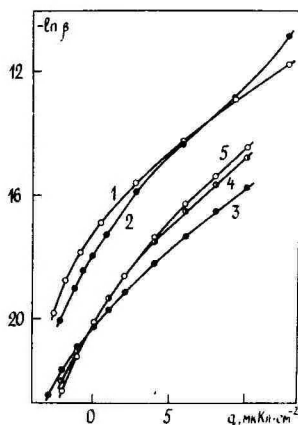
Таблица

Адсорбат	Граница раздела	$-\Delta G_A^{\circ, \mp}$, кДж/МОЛЬ
ФТМ	Bi/н-пропанол	96,9
ТМ	Bi/н-пропанол	93,1
ФТМ	Bi/этанол	99,4
ТМ	Bi/этанол	93,3
ФТМ	Hg/н-пропанол	101,7
ТМ	Hg/н-пропанол	95,0

Как следует из рис. 6, относительная адсорбционная активность ФТМ на исследуемых границах раздела зависит от q . Так, при высоких положительных зарядах ФТМ становится на границе раздела Bi/н-пропанолом более активной, чем на границе раздела Bi/этанол. Аналогичный эффект наблюдался также при адсорбции ТМ из спиртовых сред [5], причем изменение последовательности адсорбционной активности ТМ в области $E_{q=0}$ объяснено зависимостью $\mu_{\text{эф}}$ ТМ от природы растворителя. Так как диполи ТМ и ФТМ адсорбируются отрицательным концом диполя к

поверхности электрода, то можно считать, что при $q < 0$ адсорбция молекул ТМ и ФТМ происходит тем легче, чем меньше $\mu_{эф}$, и при $q > 0$, наоборот, чем больше $\mu_{эф}$. В случае адсорбции ТМ на Vi /5/ было установлено, что $\mu_{эф}$ увеличивается в ряду $C_2H_5OH < C_3H_7OH < C_4H_9OH$. Как следует из рис.6, $\ln \beta$ и, следовательно, свободная энергия адсорбции ФТМ при $q < 0$ также увеличивается при переходе от C_3H_7OH к C_2H_5OH , а при $q > 0$ в обратном направлении. Смещение точки пересечения $\ln \beta, q$ -кривых в случае ФТМ по сравнению с ТМ в сторону положительных зарядов объясняется большим эффектом выжимания ФТМ из этанольной среды по сравнению с н-пропанольной средой.

Рис.6. Зависимость $\ln \beta$ от заряда электрода при адсорбции на висмуте ФТМ из этанола (1) и н-пропанола (2), а также ТМ /5/ из метанола (3), этанола (4) и н-пропанола (5).



В заключение отметим, что введение в молекулу ТМ фенольной группы несколько увеличивает его адсорбционную активность на электродах. Причиной этого являются такие дополнительные адсорбционные факторы, как структурное выжимание фенольной группы из объема раствора, так и ее π -электронное взаимодействие с поверхностью электрода в области потенциала нулевого заряда. Сходство емкостных кривых для ТМ и ФТМ, а также значения $-\Delta G_A^{0, \#}$ позволяют сделать вывод, что введение фенольной группы в молекулу ТМ не приводит к существенному изменению характера адсорбции на границе Vi/спирт. Судя по значениям $-\Delta G_A^{0, \#}$, это изменение при адсорбции на Vi даже менее значительно, чем на границе н-пропанола со ртутью.

Л и т е р а т у р а

1. Parsons R. // Proc.Roy.Soc. 1961. Vol.261A. P.79.
2. Minc S., Jastrzebska J., Jurkiewicz-Herbich M. //J.Electroanalyt.Chem. 1983. Vol.152. P.223.
3. Процкая Е.Н., Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Герович В.М., Росоловский В.Я., Лемешева Д.Г. //Электрохимия. 1981. Т. 17. С.704.
4. Пальм У.В., Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э. //Электрохимия. 1974. Т.10. С.1180.
5. Вьяртнуу М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1978. Т.14.С. 662. Депонировано в ВИНТИ. 1977. № 4235-77.
6. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. // Электрохимия. 1968. Т.4. С.728.
7. Эрлих Ю.Й., Пярноя М.П., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту: Изд-во ТТУ, 1975. С.342.
8. Алумаа А.Р., Юриадо Э.К., Пальм У.В. // Электрохимия. 1983. Т.19. С.126.
9. Schuman D., Bennes R., Vanel P., Bellostas D. // J.Electroanalyt.Chem. 1979. Vol.101. P.73.
10. Паст У.Э., Алумаа А.Р., Пальм У.В. //Электрохимия. 1987. Т.23. С.568.

ADSORPTION OF PHENYL THIOUREA ON BISMUTH

U.Past, A.Alumaа, U.Palm

S u m m a r y

The adsorption of phenyl thiourea on the polycrystalline bismuth drop electrode from ethanol and n-propanol has been studied by means of the differential capacity measurements. The virial isotherms and compact layer parameters have been calculated. It was established that the adsorption activity of phenyl thiourea is higher and the orientation of its molecules by charge is more changeable than in case of thiourea.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ
КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес, Я.Арольд

Кафедра неорганической химии

Проведено систематическое исследование влияния Cl^- , Br^- и I^- -ионов на перенапряжение водорода и емкостные свойства границы металл-электролит на железе, кобальте и никеле. Установлено, что галогенид-ионы повышают перенапряжение в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, причем Br^- -ионы являются более чувствительными по отношению к различиям в энергетических свойствах поверхности электродов. Обнаружено, что Br^- и I^- -ионы вызывают существенное ослабление связи Me-H , в результате чего часть адсорбированного атомарного водорода вытесняется с поверхности электрода.

Влияние галогенид-ионов на закономерности катодного выделения водорода привлекает внимание электрохимиков уже в течение многих лет. Галогенид-ионы проявляют способность адсорбироваться на границе металл-электролит и таким путем влиять на процессы, которые протекают на этой границе. При этом влияние галогенидов зависит не только от их природы и концентрации, но и от химической природы металла. Наряду с теоретическим интересом влияние галогенид-ионов на скорость кислотной коррозии металлов придает рассматриваемому вопросу большую практическую ценность /1/.

Широко распространено мнение, что влияние галогенид-ионов на перенапряжение водорода η складывается из двух эффектов: понижение η из-за увеличения отрицательного значения ψ_1 -потенциала и повышение η из-за ослабления связи адсорбированного атомарного водорода с поверхностью металла. Тогда суммарный эффект $\Delta\eta$ является суммой этих величин

$$\Delta\eta = \Delta\eta_{\psi_1} + \Delta\eta_{\text{адс}} \quad (1)$$

Влияние галогенид-ионов существенным образом зависит от природы металла: на ртути доминирует $\Delta\eta_{\psi_1}$ и галогенид-ионы понижают η , на металлах группы железа большую роль играет

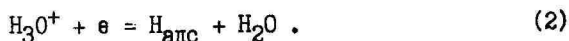
$\Delta \eta_{\text{адс}}$. В случае ртутеподобных металлов на основе результатов емкостных измерений можно рассчитать Ψ_1 -потенциал и таким образом оценить вклад $\Delta \eta_{\Psi_1}$ в общем значении $\Delta \eta$ /2/. Имеющиеся немногочисленные результаты емкостных измерений на металлах группы железа /3,4/ не дают надежды о возможности проведения аналогичных расчетов.

В настоящей работе излагаются результаты исследования влияния Cl^- , Br^- и I^- -ионов на величину η и на емкость C границы металл-электролит. Поляризационные измерения в растворах серной кислоты показали /5-8/, что перенапряжение катодного выделения водорода на металлах группы железа значительно зависит от чистоты и структуры металла и способа подготовки поверхности электродов. Поэтому представляет определенный интерес провести исследования влияния галогенид-ионов на различных электродах. Измерения выполнены на железе армо, высокой чистоты и монокристаллических "усах", на кобальте К-О, на поликристаллическом никеле с механически и химически полированной поверхностью и на отдельных гранях монокристаллического никеля. Методики подготовки электродов, очистки растворов и проведения электрохимических измерений не отличаются от описанных ранее /5-10/. Влияние галогенид-ионов изучали на фоне раствора серной кислоты.

Установлено, что галогенид-ионы повышают η в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, причем на величину $\Delta \eta$ влияют следующие факторы: природа и концентрация галогенида, природа и способ подготовки поверхности электрода, плотность поляризующего катодного тока. Некоторые типичные результаты поляризационных измерений приведены на рис. I. В большинстве случаев более существенное повышение η наблюдалось в области меньших плотностей катодного тока i . В таблице представлены величины $\Delta \eta$, определенные при $i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (при этой i $\Delta \eta$ имеет максимальную величину). Воспроизводимость $\Delta \eta$ зависела от электродов и растворов, но была не хуже $\pm 5 \text{ мВ}$.

Из таблицы видно, что $\Delta \eta$ значительным образом зависит от свойств электродов. Эти результаты показывают, что Br^- -ионы проявляют наибольшую чувствительность к изменениям в энергетических свойствах поверхности.

Рассмотрим несколько подробнее влияние галогенид-ионов на η в рамках механизма замедленного разряда протона из иона гидроксония



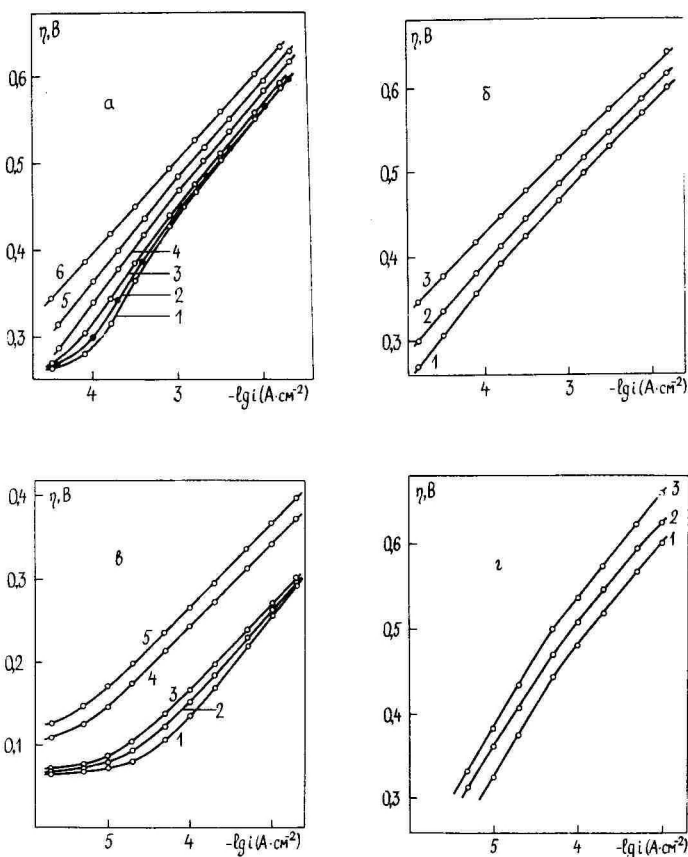


Рис. I. Поляризационные кривые.

а) железо высокой чистоты в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками I^- , М: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1 \cdot 10^{-4}$; 4 - $1 \cdot 10^{-3}$; 5 - $1 \cdot 10^{-2}$; 6 - $1 \cdot 10^{-1}$.

б) кобальт в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Br}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ M I}^-$.

в) никель поликристаллический с механически полированной поверхностью в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Br}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Br}^-$; 4 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ I}^-$; 5 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M I}^-$.

г) грань (III) монокристаллического никеля в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Br}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-4} \text{ M I}^-$.

Таблица

Повышение перенапряжения $\Delta \eta$ (мВ)
при добавлении галогенид-ионов

Электрод	Br^- , мол.дм $^{-3}$				I^- , мол.дм $^{-3}$				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Железо									
армо	35	23	12	5	94	69	47	27	12
выс.чист.	76	45	25	12	98	70	48	25	11
монокрис.	49	44	27	11	159	105	71	45	28
Кобальт	60	56	37	24	76	66	46	37	22
Никель									
механ.пол.	37	30	15	-	154	137	115	80	30
хим.пол.	30	16	8	-	60	46	37	23	18
грань (I00)	9	-	-	-	60	57	52	46	32
(I10)	18	6	-	-	35	28	22	16	11
(I11)	50	27	16	-	63	56	49	39	28

В этом случае перенапряжение водорода можно выразить следующим образом /11/

$$\eta = \ln k + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_{\text{адс}}] - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}}{F} - \frac{\epsilon_{\text{H}}}{F} - \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}{F} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{F} \ln i. \quad (3)$$

где α - коэффициент переноса, ϵ - специфическая энергия адсорбции соответствующего вещества. Сравнение (1) и (3) показывает, что

$$\Delta \eta_{\psi_1} = \Delta \left[\frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 \right], \quad (4)$$

$$\Delta \eta_{\text{адс}} = \Delta \left[\frac{RT}{F} \ln [\text{H}_{\text{адс}}] + \frac{\epsilon_{\text{H}}}{F} + \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}{F} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}}{F} \right]. \quad (5)$$

В ряде случаев $|\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}|, |\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}| \ll \epsilon_{\text{H}}$ и поэтому основной вклад в $\Delta \eta_{\text{адс}}$ дают изменение ϵ_{H} и $[\text{H}_{\text{адс}}]$. Однако, в случае металлов группы железа нет оснований ожидать таких же соотношений. Кро-

ме этого, не исключено, что и константа скорости может изменяться при адсорбции галогенидов. При этом могут измениться как расстояние и вероятность туннелирования протона, так и энергия реорганизации растворителя в приэлектродном пространстве. Все это существенным образом осложняет количественную интерпретацию наблюдаемых эффектов.

Если предположить, что при хемосорбции галогенида свойства поверхности изменяются в такой мере, что скорость выделения водорода на участках поверхности, где адсорбирован галогенид, существенно меньше по сравнению с соседними участками, где нет галогенида (блокировочный механизм /I/), то заполнение поверхности галогенидом Θ_{Γ} можно получить из соотношения

$$(I - \Theta_{\Gamma}) = (i'_k / i_k) , \quad (6)$$

где i'_k - плотность катодного тока при перенапряжении η в присутствии и i_k - в отсутствии галогенида. Рассчитанное таким способом Θ_{Γ} показывает эффективное заполнение галогенидом той части поверхности, на которой происходит процесс катодного выделения водорода /IO/. Установлено, что в большинстве случаев зависимость Θ_{Γ} от концентрации галогенида описывается логарифмической изотермой Темкина

$$\Theta_{\Gamma} = A + \frac{1}{f} \ln c . \quad (7)$$

Из наклона изотермы можно определить параметр f , который в случае Vg^{-} -ионов имел значение 15-23 и Γ^{-} -ионов 12-14. Параметр f в изотерме Темкина характеризует, в первую очередь, неоднородность поверхности. Однако, его можно рассматривать и как интегральную величину, которая отражает как неоднородность поверхности, так и отталкивание между адсорбированными частицами. Иодид-ионы адсорбируются прочнее и поэтому отталкивание имеет второстепенную роль. В случае бромид-ионов на неоднородность накладывается еще и отталкивание и f имеет большие значения. Ценные сведения о строении границы металл-электролит дают емкостные измерения. В настоящей работе емкость C определяли как импедансным методом, так и по кривым спада перенапряжения (КСП) после отключения катодной поляризации или по кривым переключения тока (КПТ) с одной величины на другую /I2/. Ранее было показано, что в растворах серной кислоты емкость имеет практически постоянное значение в широкой области катодных потенциалов /5, II/. Из этого следует,

что в этой области η не наблюдается существенного изменения заполнения поверхности адсорбированным атомарным водородом Θ_H . При введении галогенид-ионов C, η -зависимости приобретает более сложную форму (рис.2). Было установлено, что в большинстве случаев влияние галогенид-ионов зависит не только от природы металла и галогенида, но и от потенциала электрода. Оказалось, что определенная по КСП емкость в присутствии галогенидов, как правило, выше емкости в растворе фона. В некоторых случаях наблюдается очень существенное увеличение C . Поскольку в присутствии Γ^- -ионов емкость двойного электрического слоя уменьшается, а рассчитанная по КСП емкость,

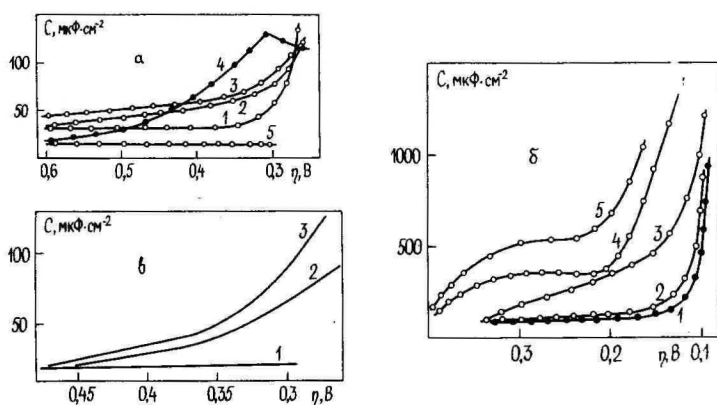


Рис.2. Зависимости емкости от перенапряжения.

а) железо высокой чистоты в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Cl}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Br}^-$; 4, 5 - $1 \cdot 10^{-1} \text{ M I}^-$, рассчитанные по КСП 1-4, по КСТ - 5.

б) никель с механически полированной поверхностью в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Br}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Br}^-$; 4 - $1 \cdot 10^{-3} \text{ M I}^-$; 5 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M I}^-$.

в) грань (111) монокристаллического никеля в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Br}^-$; 3 - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M I}^-$.

особенно при низких η , имеет существенно большее значение, то можно сделать вывод, что наблюдаемая псевдоемкость вызвана электрохимическим процессом. В [13] было выдвинуто предположение, что эта псевдоемкость обусловлена ионизацией адсорбированного атомарного водорода, который вытесняется с поверхности электрода адсорбирующимся галогенидом. В растворах

серной кислоты этот водород имеется на поверхности электрода и не проявляет электрохимическую активность. Во время снятия КСП по мере понижения перенапряжения усиливается адсорбция галогенид-ионов. Это вызывает ослабление связи атомарного водорода с металлом, и по крайней мере часть водорода приобретает электрохимическую активность и ионизируется в исследуемой области η . Из площади между C, η -кривыми в растворе фона и в присутствии галогенид-ионов можно определить количество электричества, которое связано с ионизацией вытесняемого водорода. Этому электричеству соответствует изменение заполнения поверхности адсорбированным водородом $\Delta \Theta_H$.

Установлена определенная связь между формой поляризационной кривой и определенной по КСП C, η -зависимостью: чем сильнее вводимый галогенид-ион изменяет (уменьшает) коэффициент наклона поляризационной кривой, тем больше псевдоемкость на C, η -зависимости. Это вполне понятно: чем больше изменяется прочность связи металл-галогенид при смещении потенциала в положительную сторону, тем сильнее изменяется наклон поляризационной кривой и количество вытесняемого атомарного водорода. Оказалось, что наибольшую величину имеет $\Delta \Theta_H$ в случае никеля с механически полированной поверхностью: $\Delta \Theta_H$ достигает 0,2 части монослоя. В случае железа $\Delta \Theta_H$ существенно меньше и не превышает 0,035 части монослоя.

Л и т е р а т у р а

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 С.
2. Тенно Т.Т., Пальм У.В. // Электрохимия. 1973. Т.9. С.1545.
3. Рыбалка Л.Е., Лейкис Д.И., Зелинский А.Г. // Электрохимия. 1976. Т.12. С.1340.
4. Михайлова Э.И., Иофа Э.А. // Электрохимия. 1970. Т.6. С. 231.
5. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1974. Вып.332. С.3.
6. Тамм Ю.К., Варес П.М. // Электрохимия. 1987. Т.23. С.1269.
7. Тамм Л., Тамм Ю. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1984. Вып.682. С.3.
8. Арольд Я.И., Тамм Ю.К. // Электрохимия. 1989. Т.25. С.418.
9. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С.1382.

10. Варес П.М., Тамм Ю.К., Паст В.Э. // Электрохимия. 1981. Т.17. С.327.
11. Тамм Ю., Тамм Л., Варес П. //Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1986. Вып.757. С.34.
12. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В. // Учен.зап.Тартуск.гос.ун-та. 1971. Вып.289. С.3.
13. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. // Электрохимия. 1975. Т.11. С.1581.

THE EFFECT OF HALIDE IONS ON THE REGULARITIES
OF THE CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON THE IRON GROUP METALS

J.Tamm, L.Tamm, P.Vares, J.Arcold

S u m m a r y

Systematic studies of the influence of Cl^- , Br^- and I^- -ions on the hydrogen overvoltage and the capacity of metal-solution interface on iron, cobalt and nickel were carried out. It has been established that halide ions increase the hydrogen overvoltage in sequence Cl^- Br^- I^- , while the effect is more pronounced in the case of nickel. The adsorption of Br^- ions is more sensitive to the differences in the structure of the surface. In the region of lower overpotentials the adsorption of halide ions induces pseudocapacity, caused by the ionization of adsorbed hydrogen which is replaced from the surface by halide ions.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА НИКЕЛЕ И ЖЕЛЕЗЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес, П.Прийсалу

Кафедра неорганической химии

Исследовано влияние температуры на перенапряжение водорода на никеле и железе с механически полированной поверхностью в щелочной среде в интервале температур от 278 до 303 К. Определены кажущиеся реальные энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Исследование влияния температуры на скорость электрохимической реакции позволяет наряду с определением кажущейся реальной энергии активации A и предэкспоненциального множителя B получить и дополнительную информацию, которая позволяет глубже проникнуть в сущность электрохимических процессов, протекающих на границе металл-электролит. В работе /1/ была разработана методика проведения термокинетических измерений, которая позволила получить результаты с достаточно высокой точностью. Целью настоящей работы было проведение аналогичных измерений в щелочной среде.

Термокинетические измерения были выполнены на электродах из железа высокой чистоты и никеля электроннолучевой плавки с механически полированной поверхностью в 0,5 М растворе КОН. Методика подготовки электродов и проведения электрохимических измерений существенно не отличалась от описанной ранее /1-3/. Поляризационные кривые измеряли "быстрым" методом при температурах 303-278 К с интервалом 5 К. Исследуемый электрод и электрод сравнения (платинированная платина в том же растворе) имели одинаковую температуру, которая поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ К. Оказалось, что в некоторых случаях, это относится особенно к никелю, перенапряжение имело тенденцию повышаться во времени и поэтому поляризационные кривые, измеренные в начале и конце опыта при 298 К несколько (порядка 5 мВ) расходились. Такого явления не наблюдалось в случае растворов серной кислоты /1/.

Установлено, что зависимость перенапряжения η от температуры $\partial\eta/\partial T$ при определенной плотности катодного тока i

имеет следующие значения: железо при $i=5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ $\frac{\partial \eta}{\partial T} = -2,5 \pm 0,05 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$; никель при $i=1 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ $\frac{\partial \eta}{\partial T} = -2,2 \pm 0,1 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Необходимо отметить явно выраженную закономерность: абсолютная величина $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ уменьшается с ростом плотности катодного тока. Из этого однозначно следует, что коэффициент наклона полупологарифмических поляризационных кривых b уменьшается с понижением температуры.

Для определения кажущихся реальных энергий активации A и предэкспоненциального множителя B строили зависимости скорости катодного выделения водорода от обратной температуры. Расчеты проводили при нескольких значениях η методом наименьших квадратов. Установлено, что энергия активации A для железа при $\eta = 0,55 \text{ В}$ имеет значение $31 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$ и при $\eta = 0,25 \text{ В}$ $A = 40 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$, а для никеля при $\eta = 0,225 \text{ В}$ $A = 31 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$ и при $\eta = 0,125 \text{ В}$ $A = 40 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$, при стандартном отклонении не более 5%. Из этих результатов следует, что кажущаяся энергия активации на никеле и железе в щелочной среде имеет практически одинаковое значение, причем наблюдается значительная зависимость A от перенапряжения. Эта зависимость более сильно выражена в случае никеля. В этом отношении результаты для никеля в щелочной и кислотной средах различаются весьма существенно. Согласно [1] в кислоте нет заметной зависимости A от η . На металлах с высоким перенапряжением водорода зависимость A от η можно выразить следующим образом [4/

$$A = A^0 - \alpha \eta F, \quad (I)$$

где A^0 — энергия активации при равновесном потенциале.

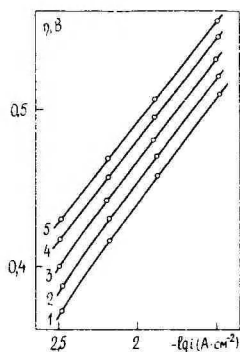
Эта зависимость (I) означает, что при изменении η изменяется только химический потенциал электронов, а все остальные характеристики элементарного акта сохраняют постоянные величины. По-видимому, это условие, в первом приближении, справедливо и для никеля и железа в щелочной среде. В кислотных растворах на никеле это условие явно не выполняется.

Предэкспоненциальный множитель B в случае железа имел значение $3,5 \pm 0,3$ и практически не зависел от η . В случае никеля B существенным образом зависит от η , имея значения $2,7$ при $\eta = 0,225 \text{ В}$ и $4,1$ при $\eta = 0,125 \text{ В}$. С формальной точки зрения это весьма закономерно: зависимость A от η в случае никеля существенно больше, чем в случае железа. Для компенсации этого различия необходима зависимость B от η . Обычно потенциал электрода влияет на скорость электрохимической реакции, изменяя энергию активации (выражение (I)). Если же на-

блюдаются существенные отклонения от зависимости (I), то это должно компенсироваться зависимостью В от η . Однако такое рассмотрение не открывает причины явления.

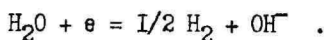
В литературе имеется очень мало сведений о результатах термокинетических исследований в щелочной среде, которые выполнены корректно. Вопрос состоит в том, что в некоторых работах проводят термокинетические измерения в широкой области потенциалов (порядка 50–70 К). Однако при этом нет сведений о перенапряжении в начале и конце опыта при одной и той же температуре. Поскольку в случае твердых металлов весьма вероятным является значительное изменение состояния поверхности в ходе опыта, то η в начале и конце опыта могут различаться в значительной степени, особенно если измерения выполнены в широкой области температур. В литературе также отсутствуют сведения о влиянии η на величины А и В. Так в /5/ установлено, что на никеле в 0,6 М NaOH $A^0 = 4,8 \pm 1,1$ ккал·мол⁻¹ и $B = -3,0 \pm 1,8$. Если А имеет значение примерно в 2–2,5 раза ниже полученной в настоящей работе, то В различается существенно сильнее. Поскольку в /5/ применяли электроды синим способом подготовленной поверхностью (прокаленные в атмосфере водорода), на которых перенапряжение водорода выше, то это может понизить В примерно на 1,5 единицы (реальное различие превышает 5 единиц). Непонятной является также наблюдаемая в /5/ сильная зависимость В от концентрации щелочи: при переходе от 0,6 М к 0,1 М раствору NaOH В увеличилось от -3,0 до -1,2. Нами были проведены некоторые измерения в 0,1 М KOH на никеле. Оказалось, что ни энергия активации, ни предэкспоненциальный множитель не зависят от концентрации KOH.

Рис. Поляризационные кривые катодного выделения водорода на железе при температурах: 1 – 303 К; 2 – 298 К; 3 – 293 К; 4 – 288 К; 5 – 283 К.



Рассмотрим несколько подробнее закономерности катодного

выделения водорода в щелочной среде



Скорость реакции можно выразить следующим образом /4/:

$$i = \alpha \frac{kT}{h} eN(1-\theta) X_{\text{H}_2\text{O}}^{1-\alpha} X_{\text{H}_2}^{\alpha/2} X_{\text{OH}^-}^{\alpha} \cdot \exp \frac{\Delta S^{\ddagger} + \Delta S_{a, \text{H}_2\text{O}} + \alpha \Delta S^{\circ}}{R} \times \quad (2)$$

$$\times \exp \left[- \frac{\Delta H_{a, \text{H}_2\text{O}} + W_o + \alpha \Delta H}{RT} \right] \exp \frac{\alpha \eta - \alpha \Psi_1}{RT} F ,$$

где α – трансмиссионный коэффициент, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, e – заряд электрона, N – число мест для H_2O на 1 см^2 поверхности, θ – заполнение поверхности адсорбированным водородом, X – мольные доли, $\Delta S_{a, \text{H}_2\text{O}}$ и $\Delta H_{a, \text{H}_2\text{O}}$ – изменение энтропии и энтальпии при адсорбции, W_o – энергия активации при $\eta = 0$.

Преэкспоненциальный множитель включает все величины до знака α , а энергия активации A остальную часть выражения (2). Из выражения (2) видно, что при изменении концентрации OH^- -ионов нет оснований ожидать сильного изменения V , поскольку в V входит $\log X_{\text{OH}^-}$. В неадиабатических условиях протекания элементарного акта, когда $\alpha \ll 1$, можно ожидать некоторую зависимость α от концентрации щелочи, однако и это не может вызвать существенного изменения величины V . Влияние η на величину энергии активации происходит в первую очередь путем изменения последнего члена в выражении (2) – это отражает выражение (1). Однако в случае металлов группы железа не исключено, что потенциал электрода оказывает определенное влияние и на энтропию и энтальпию адсорбции реагирующих частиц. Это и может быть основной причиной нетипичного влияния η на величины A и V .

Л и т е р а т у р а

1. Тамм Ю.К., Тамм Л.В., Варес П.М. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТТУ, 1985. С.310.
2. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968. Вып. 219. С.37.
3. Тамм Ю.К., Варес П.М. // Электрохимия. 1987. Т.23.С.1269.
4. Кришталек Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарно-

ГО арта. М.: Наука, 1979. 224 С.

5. Bockris J.O'M., Potter E.C. // J.Chem.Phys. 1952. Vol.20.
P.614.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF HYDROGEN
EVOLUTION REACTION ON NICKEL AND IRON IN ALKALINE SOLUTION

J.Tamm, L.Tamm, P.Vares, P.Priisalu

S u m m a r y

The effect of temperature on the hydrogen overvoltage on mechanically polished nickel and iron electrodes has been studied. The measurements were carried out in 0.5 M KOH at five degree intervals within the range of 278 to 303 K. The values of the apparent heat of activation and pre-exponential factor for the hydrogen evolution reaction were evaluated at different overvoltages.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Х. Кейс, Т. Мяги, А. Прукс

Кафедра неорганической химии
Лаборатория электрохимии

Изучено электрохимическое восстановление кислорода на модифицированных металлами и их сплавами стеклоуглеродных вращающихся дисковых электродах в щелочной среде и проведено сравнение результатов с данными, полученными на стеклоуглероде, платине, палладии и золоте. Показано, что легирование стеклоуглерода приводит к изменению механизма и кинетических параметров процесса.

Исследование электровосстановления кислорода актуально в связи с применением данного процесса в практике. До сих пор исследования электровосстановления кислорода наиболее широко проведены на металлических электродах. В данной работе изучено электрохимическое восстановление кислорода на электроде из стеклоуглерода (СУ) и модифицированных электроосажденными металлами и сплавами (Ag, Ni, Cu, Ni-Cu, Pb-Bi) СУ в щелочных растворах. Для сравнения провели исследования на платине, палладии и золоте. Исследования проводились методом вращающегося дискового электрода, количество легирующего металла и состав сплава определялись с помощью анодной инверсионной вольтамперометрии.

В литературе разделяют электродные материалы на две группы в зависимости от характера протекающей на них кислородной реакции /1/. Первую группу образуют ртуть, золото, пирографит и другие углеродные материалы. Электровосстановление кислорода на этих материалах происходит через промежуточное образование пероксида водорода и поляризационная кривая характеризуется двумя волнами. Первая волна отвечает восстановлению O_2 до H_2O_2 , последний восстанавливается электрохимически в области второй волны /2/. Ко второй группе относятся платина, металлы платиновой группы и серебро. На

этих материалах наблюдается единственная волна восстановления кислорода. Предельный ток близок к диффузионному току процесса с участием четырех электронов. Электровосстановление кислорода на этих металлах происходит как непосредственно до воды, так и через промежуточное образование пероксида водорода, который либо восстанавливается электрохимически до воды, либо подвергается разложению по химическому или электрохимическому механизму /1/.

Наши данные на электродах из Pt и Pd соответствуют литературным данным. На Au-электроде наши данные соответствуют литературным данным по модифицированной Pb- или Pd-атомами поверхности золота, на которой протекает четырех-электронный процесс. Поляризационные кривые на Cu в щелочных растворах имеют две волны, первая из которых соответствует восстановлению кислорода до перекиси водорода, а вторая восстановлению O_2 до OH^- . На тех же электродах исследовали также восстановление перекиси водорода. Константы скорости k_s восстановления кислорода и пероксида водорода составляют соответственно, на золоте $1,6 \cdot 10^{-4}$ см/с и $1,9 \cdot 10^{-4}$ см/с, на платине $2,4 \cdot 10^{-4}$ и $6,3 \cdot 10^{-4}$ см/с, а на стеклогуглероде $9,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-5}$ см/с. На Au и Pt волна восстановления появляется при более положительных потенциалах, чем на Cu. На последнем численное значение потенциала начала волны восстановления $E = -0,3$ В (н.в.э.), а на Au и Pt $E = -0,15$ В.

Модифицирование поверхности электрода из Cu серебром ведет к изменению формы первой волны, в зависимости от степени заполнения поверхности электрода металлом Θ . При увеличении количества серебра плотность тока в области первой волны возрастает и при $\Theta > 30$ достигается такая же плотность тока, как и при потенциалах второй волны. Следовательно, процесс протекает в одну стадию до образования OH^- -ионов. Требуемые для этого высокие значения Θ связаны с неравномерным распределением серебра на поверхности электрода, при более низких значениях Θ часть поверхности не покрыта металлом. Число электронов при невысоких Θ для обеих волн $n=2$, а для одной волны при высокой Θ число электронов $n=4$. На легированных другими металлами (Cu, Ni) электродах наблюдается тоже единственная волна восстановления и протекает четырех-электронный процесс восстановления кислорода до OH^- . На легированном Cu начало волны восстановления кислорода сдвинуто к более анодным потенциалам, т.е. перенапряжение процесса уменьшается. Коэффициент переноса электрона на модифи-

цированных электродах намного меньше, чем на Cu (от 0,05 на $\text{Cu}(\text{Cu})$ до 0,09 на $\text{Ag}(\text{Cu})$ электроде).

Поляризационные кривые восстановления кислорода при использовании для легирования бинарной системы Ni-Cu в зависимости от состава имеют различную форму, но наблюдается лишь одна волна. Начало волны восстановления сдвинуто к более анодным потенциалам, чем на Cu и зависит от соотношения Ni/Cu . Легирование бинарной системой Bi-Pb также ведет к четырех-электронному процессу, но в кинетической области наблюдается ток окисления металла.

В растворе 1 M NaHCO_3 на поляризационных кривых наблюдается одна волна, но число электронов n , вычисленное из предельного диффузионного тока (зависимость I_d от $\sqrt{\omega}$ графолинейна), близко к 2.

В итоге можно сказать, что наиболее четко плато предельного диффузионного тока выражено на Cu электродах, легированных серебром, медью и бинарной системой Ni-Cu . Самое протяженное плато наблюдается при легировании серебром: от $E = -0,5 \text{ В}$ до $E = -1,2 \text{ В}$. Такие электроды могут служить индикаторными электродами в кислородных датчиках.

Л и т е р а т у р а

1. Жутаева Г.В. Тезисы докладов республиканской конференции "Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды". Тарту: Изд-во ТГУ, 1986. С.15.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. С.399.

ELECTROREDUCTION OF OXYGEN ON MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES

H.Keis, T.Mägi, A.Pruks

S u m m a r y

The mechanism and rate of the electrochemical reduction of oxygen on glassy carbon rotating disc electrodes, electrochemically modified with Ag , Ni , Cu and Ni-Cu , Pb-Bi alloys in alkaline solutions, have been studied.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АММИАКА

А. Прукс, Х. Кейс

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Приводятся данные по изучению электроокисления аммиака в щелочном растворе на вращающихся дисковых электродах из платины и золота. На основе анализа потенциодинамических кривых в зависимости от состояния поверхности электрода и концентрации аммиака сделан вывод, что процесс протекает через кислородсодержащие частицы на поверхности электрода и при более положительных потенциалах ингибируется из-за упрочнения их связи с металлом.

Электроокисление аммиака наиболее широко изучено на платине /1-4/, где процесс довольно быстро ингибируется. Предложен механизм окисления NH_3 , при котором один путь реакции идет через промежуточное соединение $\text{N}_2\text{H}_x\text{адс}$ до N_2 , а второй путь - до атомарного азота. Вторая причина ингибирования реакции окисления аммиака - заполнение поверхности адсорбированным атомарным азотом, которое является медленным процессом, но не устраняется катодной поляризацией. Из-за этого при электрохимическом определении аммиака обычно не окисляют NH_3 , а после реакции $\text{NH}_3 + \text{NOSl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Sl} + \text{H}_2\text{O}$ проводят электроокисление хлорамина. В литературе имеются данные о том, что при очистке сточных вод на платинированной платине при высоких значениях pH достигается высокая степень окисления аммиака /5/. Кулонометрическое определение аммиака проведено также на аноде, покрытом слоем из 70 % Pt и 30 % Ir /6/. Для выяснения возможностей определения NH_3 электрохимическими методами надо знать электрохимическую кинетику окисления NH_3 на различных материалах.

В данном сообщении проводятся данные по исследованию процесса электроокисления аммиака в 1 M NaOH методом вращающегося дискового электрода на Pt и Au, а также на некоторых других материалах. Наши данные, полученные на гладком платиновом электроде, не противоречат литературным данным.

Потенциодинамические кривые, снятые анодной разверткой потенциала E , начиная от области выделения водорода, имеют пик анодного тока i при $E = -0,1$ В (н.в.э.) с последующим плато тока, на котором в зависимости от состояния поверхности электрода и концентрации NH_3 может наблюдаться слабо выраженный максимум. При катодной развертке тока окисления NH_3 не наблюдается. Подробный вид анодной i, E -кривой сильно зависит от состояния поверхности электрода, которое определяется потенциалом начала анодной развертки, временем задержки на начальном потенциале и т.д. Приведенные данные получены после циклирования электрода в интервале потенциалов $-0,8 + +0,8$ В. При невысокой концентрации аммиака после первого пика анодного тока плотность тока уменьшается иногда до уровня фоновых токов, а на $0,1$ В положительнее снова возрастает и наблюдается второй, слабо выраженный максимум тока. При более высоких концентрациях NH_3 после первого пика анодного тока наблюдается плато тока, хотя при увеличении положительного потенциала наблюдается медленное уменьшение парциального тока окисления NH_3 . На платинированных стеклоуглеродном и Pt-электродах общая форма кривой окисления NH_3 аналогичная, для последнего электрода особенно характерно наличие второго анодного максимума тока. На Ru и Rh ток электрохимического окисления NH_3 не наблюдается. Увеличение анодного тока на Pd-электроде в присутствии NH_3 вряд ли связано с электроокислением аммиака.

Парциальный ток окисления практически не зависит от скорости вращения электрода. Зависимость максимального тока окисления i_p от концентрации аммиака c имеет сложную форму. При невысоких плотностях тока (примерно до 30 % от максимальной величины тока) при $c = 10^{-2}$ М наблюдается прямолинейная зависимость, при увеличении концентрации NH_3 наклон i_p, c -зависимости постоянно уменьшается и при $c \approx 10^{-2}$ М достигается практически постоянное значение i_p . Дальнейший рост концентрации может привести к новому увеличению тока. На золотом электроде i, E -кривые имеют только один пик тока окисления при $E = 0,5$ В, а при более анодных потенциалах, начиная от $0,7$ В, парциальный ток окисления отсутствует. При высокой концентрации NH_3 меняется форма i, E -кривой. При $E = 0,7$ В появляется второй пик окисления NH_3 , высота которого намного меньше первого. Наклон тафельской зависимости b сильно зависит от состояния поверхности электрода. На гладкой Pt величина $b \geq 65$ мВ, а в случае платинированного элект-

трода достигает 100 мВ. При увеличении скорости развертки v потенциал пика тока становится более анодным, на золотом электроде сдвиг потенциала пика больше. На Pt i_p, \sqrt{v} - зависимость прямолинейна, а на Au прямолинейная зависимость наблюдается при более высоких значениях v .

По мнению исследователей, в процессе электроокисления аммиака как на Pt, так и на Au участвуют кислородсодержащие частицы (КСЧ) типа $\text{OH}_{\text{адс}}^-$, образующиеся в результате частичного разряда адсорбированных OH^- , причем $0 < \delta < 1$. Такое мнение согласуется с появлением тока окисления NH_3 при потенциалах, при которых в растворе фона наблюдается появление тока окислительной адсорбции OH^- -ионов. Это хорошо видно на i, E -кривых, снятых на платинированном стеклоуглеродном электроде. Известно также, что окисление Pt протекает через несколько стадий: после обратимого образования $\text{PtOH}_{\text{адс}}^-$ следует необратимый процесс упрочнения связи КСЧ с металлом, приводящий в дальнейшем к образованию фазового оксида PtO. С увеличением анодного потенциала поверхность, ранее занятая адсорбированным аммиаком, постепенно занимает адсорбированными OH -радикалами. Для протекания реакции окисления NH_3 необходимо наличие на поверхности как адсорбированных атомов NH_3 , так и $\text{OH}_{\text{адс}}^-$. Надо обратить внимание на состояние КСЧ, так как с увеличением степени заполнения Θ усиливается связь кислородсодержащих частиц с металлом. Этот процесс является причиной ингибирования реакции окисления при увеличении потенциала электрода: пассивация поверхности протекает быстро, но устраняется катодной поляризацией. Отсутствие тока окисления NH_3 при катодной развертке потенциала объясняется присутствием прочносвязанных КСЧ, которые восстанавливаются при более катодных потенциалах. С другой стороны, на Pt после пика анодного тока реакция не ингибируется полностью, а наблюдается плато тока или второй, слабо выраженный минимум тока. Следовательно, окисление аммиака протекает даже на покрытой фазовым оксидом поверхности. Можно предположить, что ток обусловлен электрохимическим образованием оксида платины, последующим за химическим взаимодействием NH_3 с PtO, например, образованию растворимых комплексных соединений, либо восстановлению оксида. Такой механизм может быть причиной повышения анодного тока на Pd при окислении NH_3 . На Pt хронопотенциометрическим исследованием показано, что аммиак не способен снимать химическим путем фазовый оксид. Известно также, что аммиак адсорбируется при потенциалах образования фазового ок-

сида /3/, но, очевидно, механизмы реакции при потенциалах первого максимума и плато (или второго максимума) отличаются.

Л и т е р а т у р а

1. Gerischer H., Maurerer A. // J. Electroanalyt. Chem. 1970. Vol. 25. P. 421.
2. Sasaki K., Hisatomi Y. // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117. P. 758.
3. Katan T., Galiotto R. // J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110. P. 1022.
4. Kokkinidis G. // J. Electroanalyt. Chem. 1985. Vol. 189. P. 155.
5. Чержуосова Н.И., Елфимова Г.И., Боглановский Г.А. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 2507.
6. Патент ГДР № 220880. 1985.

INVESTIGATION OF ELECTROOXIDATION OF AMMONIA

A. Fruks, H. Keis

S u m m a r y

The mechanism of the electrochemical oxidation of ammonia on platinum and gold rotating disc electrodes in alkaline solution has been discussed. It was found that the electrooxidation of NH_4^+ proceeds according to the electroanalytical mechanism. Oxygen weakly adsorbed on the electrode participates in the electrode reaction, the formation of a phasis oxide layer causes inhibition of anodic oxidation of NH_4^+ .

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА АММИАКА

М. Арулеп, А. Тейр, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Исследована температурная зависимость выходного сигнала изготовленного в ТУ датчика аммиака в интервале температур от 15° до 40°С. Изучено влияние изменения температуры на отдельные составные части датчика, определены потенциал асимметрии и изопотенциал рН стеклянного электрода. Показано, что в растворах с постоянным значением концентрации аммиака (0,2 мг/л NH₃) температурный коэффициент сигнала датчика, как правило, составляет ~1 мВ на градус, хотя температурные зависимости являются в какой-то мере индивидуальными характеристиками для конкретных датчиков.

Потенциометрические датчики в настоящее время широко используются для определения концентрации содержания NH₃ и CO₂ в жидких и газообразных средах. Датчик представляет собой электрохимическую ячейку из рН-чувствительного стеклянного и вспомогательного электродов, помещенных в электролит и отделенных от исследуемой среды газопроницаемой мембраной.

В идеальном случае выходной сигнал датчика зависит только от концентрации измеряемого газа по уравнению Нернста:

$$E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \text{pNH}_3 \quad (I)$$

Практически, однако, линейная зависимость между E и pNH_3 достигается только при тщательном выборе условий измерения в определенных пределах содержания аммиака в среде, при постоянной температуре и даже в этом случае наклон зависимости несколько отличается от RT/F . При этом зависимость выходного сигнала датчика от температуры является наиболее сложной и трудно исключаемой.

Эквивалентная электрическая схема датчика является довольно сложной, состоит из шести скачков потенциала, ряда сопротивлений и импедансов $/I/$. В принципе характеристики всех

этих элементов схемы зависят от температуры. С падением температуры резко возрастает сопротивление мембраны стеклянного электрода, что может вывести измеритель из нормального режима работы. Внутренний градиент температуры датчика ведет к искажениям и к трудностям в расшифровке выходного сигнала /2/.

Уравнение Нернста (I) можно применять для расчетов только при условии, что все измерения проводятся при постоянной температуре. Продифференцировав уравнение (I) по температуре, получим:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE^0}{dT} - \frac{2,303R}{F} p_{NH_3} - \frac{2,303RT}{F} \frac{dp_{NH_3}}{dT} \quad (2)$$

Величина dE^0/dT в уравнении (2) является стандартным температурным коэффициентом датчика, который зависит от конструкции последнего, в первую очередь от мембраны стеклянного электрода; $(2,303R/F)p_{NH_3}$ является температурным коэффициентом ионной функции электрода в уравнении Нернста и определяет наклон кривой зависимости $E-p_{NH_3}$ от температуры. $(2,303RT/F) \cdot (dp_{NH_3}/dT)$ является температурным коэффициентом раствора, который учитывает зависимость коэффициентов активности ионов и констант диссоциации слабых электролитов от температуры.

Основная часть зависимости выходного сигнала датчика от температуры связана со стеклянным электродом. Температурный коэффициент потенциала стеклянного электрода зависит в первую очередь от потенциала асимметрии, который, к сожалению, является индивидуальной характеристикой данного конкретного электрода. В случае значительного потенциала асимметрии температурный коэффициент электрода является большим и нерегулярным /2,3/.

С изменением температуры меняется положение шкалы потенциала стеклянного электрода (начальной точки калибровки датчика), а также длина шкалы, т.е. наклон полулогарифмической прямой. Потенциал стеклянного электрода не зависит от температуры при изопотенциале pH. В этом случае значения pH внутреннего раствора стеклянного электрода и внешнего исследуемого раствора должны быть близкими. В идеальном случае E, pH-кривые электрода при разных температурах пересекаются в одной точке. Так как стандартный потенциал стеклянного электрода зависит от квадрата температуры, то в реальных условиях пересечения E, pH-кривых точно в одной точке не наблюдается /2/.

Температурная зависимость датчика в целом зависит от

температурных коэффициентов стеклянного электрода и электрода сравнения, а также от изменения pH внутреннего 0,01 М раствора NH_4Cl за счет изменения значения константы гидролиза NH_4^+ -иона с температурой. Если эти три коэффициента взаимно компенсируются, то суммарная зависимость выходного сигнала датчика от температуры может быть незначительной, что позволяет использовать датчик при разных температурах без применения сложной системы температурной компенсации.

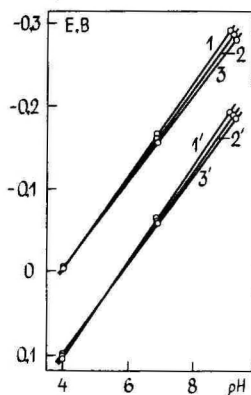
Исследуемый потенциометрический датчик аммиака изготовлен в Тартуском университете. Стеклянные электроды датчиков были заполнены буферными растворами с pH=4,01 и 5,7 с 0,1 М добавкой KCl, внутренним раствором датчика служил 0,01 М раствор NH_4Cl с 0,1 М добавкой KCl. Электродами внутри стеклянного электрода и электродом сравнения были проволочные хлоросеребряные электроды, потенциалы которых в 0,1 М растворе KCl не отличались более, чем ± 1 мВ. Внутренний раствор датчика был отделен от исследуемой среды пористой мембраной типа MCF с размерами пор 0,45 и 0,60 мкм.

Измеряемые растворы и датчики были термостатированы. Перед измерениями к стандартным растворам NH_4Cl и исследуемым растворам прибавляли NaOH с расчетом, чтобы pH=11,6. В этом случае равновесие $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ практически полностью сдвинуто в сторону образования NH_3 . Выходные сигналы датчиков регистрировались высокоомным вольтметром В7-30 и самописцем. Для измерения потенциала асимметрии и pH-функции стеклянного электрода были собраны стеклянный и хлоросеребряный электроды датчика и погружены в раствор, которым заполнены стеклянные электроды. Дальнейшие опыты проводились только с элементами, разность потенциалов которых не превышала 4 мВ при температурах от 15° до 40°C. Измерения зависимости разности потенциалов элемента от pH и температуры раствора проводились при pH=4,01, 6,86 и 9,18 и при температурах 15, 20, 25, 30, 35 и 40°C. Результаты измерений представлены на рис. I и из них видно, что точка пересечения E, pH-кривых, измеренных при разных температурах (изопотенциал), довольно хорошо совпадает со значением pH раствора внутри стеклянного электрода. Наклон E, pH-кривых повышается с увеличением температуры, однако является несколько заниженным по сравнению с теоретическим и составляет в среднем 54,5 мВ при 15°C и 60,0 мВ при 40°C.

Изменение выходного сигнала датчика и наклона E, pH-кривой с температурой связано и с изменением pH используемых бу-

ферных растворов. При повышении температуры от 15° до 40°C значения pH изменяются соответственно 3,999 - 4,035, 6,900 - 6,838 и 9,276 - 9,068 /2/. Отсюда видно, что в этом интервале температур pH фталатного буфера повышается на 0,036, а pH боратного буфера понижается на 0,208 единиц, что отвечает изменению потенциала соответственно на 2,052 и -12,48 мВ. Уменьшение наклона E, pH-кривой по этой причине составляет в среднем 2,81 мВ на единицу pH, что довольно хорошо согласуется с результатами эксперимента. Рассчитанный на основе литературных данных /2/ потенциал хлоросеребряного электрода в 0,1 М растворе KCl с изменением температуры от 15° до 40°C понижается на 11,6 мВ, что тоже может влиять на наклон E, pH-кривых. Однако, можно предположить, что потенциалы электрода внутри стеклянного и электрода сравнения изменяются одинаково.

Рис. I. Зависимость потенциала E стеклянного электрода датчика аммиака от pH при температурах: 1, 1' - 35° ; 2, 2' - 25° ; 3, 3' - 15°C . pH буферного раствора внутри стеклянного электрода: 1, 2, 3 - 4,01; 1', 2', 3' - 5,70.



Измерения во внутреннем растворе датчика ($0,01 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ M KCl}$) показали незначительное изменение выходного сигнала при изменении температуры. При этом результаты практически не зависели от того, была ли на датчике микропористая мембрана или нет. Повышение температуры от 15° до 40°C вызывало изменение выходного сигнала от -10 до -6 мВ (в стеклянном электроде pH=5,7) и от -106 до -104 мВ (в стеклянном электроде pH=4,01). Приведенные здесь значения выходного сигнала справедливы только для свежего раствора, приготовленного из тщательно дегазированной воды, pH которого равняется на 5,6 - 5,8 при 25°C . При длительном соприкосновении раствора с воздухом и со стеклом pH повышается и значения сигналов смещаются соответственно к более отрицательным величинам, например, если pH смещается до 6,2, сигнал равняется

в среднем -35 и -140 мВ для электродов двух типов, соответственно.

Полученную незначительную зависимость сигнала датчика от температуры во внутреннем растворе можно объяснить компенсацией двух эффектов: с одной стороны, увеличением сигнала при постоянном рН с ростом температуры (см. рис. 1) и с другой стороны, уменьшением рН $0,01$ М раствора NH_4Cl с повышением температуры. Последний эффект составляет при повышении температуры от 15° до 35°C в среднем $0,3$ единицы.

Измерения зависимости выходного сигнала датчика при температурах от 0° до 40°C были в основном проведены в растворе, содержащем NH_3 $0,2$ мг/л. Результаты опытов с двумя датчиками приведены на рис. 2. Из данных видно, что ЭДС элемента

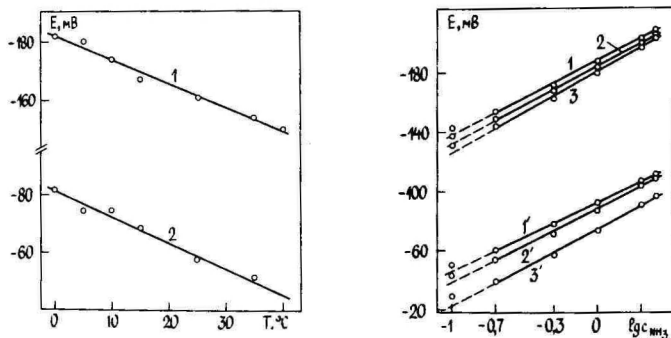


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала датчика аммиака от температуры в растворе, содержащем $0,2$ мг/л NH_3 . рН буферного раствора внутри стеклянного электрода: 1 - $4,01$; 2 - $5,70$.

Рис. 3. Калибровочные кривые датчиков аммиака при температурах: 1, 1' - 15° ; 2, 2' - 25° ; 3, 3' - 35°C . рН буферного раствора внутри стеклянного электрода датчика: 1, 2, 3 - $4,01$; 1', 2', 3' - $5,70$.

датчика уменьшается при повышении температуры. При этом зависимости в какой-то мере индивидуальны для конкретных датчиков, имея в некоторых случаях даже экстремальные точки. Зависимости ЭДС от температуры при 2 мг/л NH_3 были вполне аналогичными. Температурный коэффициент сигнала датчика в среднем составляет 1 мВ на градус, что значительно превышает зависимость во внутреннем растворе.

В растворе с постоянным значением концентрации аммиака наблюдается более значительная зависимость выходного сигнала датчика от температуры, чем во внутреннем растворе, что объясняется более сильным уменьшением pH внутреннего раствора датчика в этом случае. Это подтверждается следующими расчетами. Если во внутреннем растворе зависимость $pH=f(T)$ определяется квадратным корнем константы гидролиза NH_4^+ -иона, то при определенном значении концентрации свободного аммиака зависимости рассчитывают по уравнению буферной системы. Например, равновесие во внутреннем растворе определяется реакцией $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ и константой гидролиза

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{NH_3}}{a_{NH_4^+}}$$

Принимая $a_{H_3O^+} = a_{NH_3}$ и $\gamma_{NH_4^+} = 0,77$, получим при $15^\circ C$

$$a_{H_3O^+} = \sqrt{0,2754 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01 \cdot 0,77} = 1,46 \cdot 10^{-6}$$

и $pH=5,84$. При $35^\circ C$ соответственно получаем $pH=5,53$, т.е. $\Delta pH/\Delta T = 0,31/20^\circ C$.

Если концентрация свободного аммиака $0,2 \text{ мг/л}$ ($1,176 \cdot 10^{-5}$ молей/л), то pH внутреннего раствора при $15^\circ C$ равняется $6,74$, а при $35^\circ C$ $6,13$, т.е. $\Delta pH/\Delta T = 0,61/20^\circ C$. Такая сильная зависимость уже не компенсируется изменением потенциала стеклянного электрода.

Калибровочные кривые датчиков (рис.3), которые получены прибавлением раствора NH_4Cl к щелочному раствору, перемещаются с повышением температуры к менее отрицательным значениям сигнала. Наклон кривых при этом повышается, но не достигает значений, соответствующих уравнению Нернста.

Эти довольно значительные и труднопрогнозируемые зависимости выходного сигнала датчика от температуры требуют калибровки и применения датчика вблизи данной температуры и затрудняют выработку термокомпенсации в измерителе. Так как температурный коэффициент сигнала датчика зависит от потенциала асимметрии и pH раствора в стеклянном электроде, в дальнейшем необходимо продолжить работы по созданию датчиков с возможно наименьшим значением температурного коэффициента.

Л и т е р а т у р а

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 287 С.

2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия. 1968. 400 с.
3. Мегерян Р.Г. // Тезисы докладов всесоюзной конференции "Электрохимические средства анализа и охраны окружающей среды". Тарту: Изд-во ТГУ, 1989. С.93.

INVESTIGATION OF TEMPERATURE FUNCTION OF
POTENTIOMETRIC AMMONIA GAS SENSOR

M.Arulepp, A.Tüür, V.Loodmaa

S u m m a r y

Dependence of the output signal of ammonia gas sensor on temperature within the range of 15 - 40°C has been studied. The influence of temperature on the constituent parts of sensor were established. The asymmetric potential and isopotential of the glass electrode were determined. It has been established that the coefficient of temperature of the output signal of ammonia sensor was nearly 1 mV/°C, although the temperature function of concrete sensors had to some extent individual characteristics.

НОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ ПЕРЕХОДНОГО ПРОЦЕССА
ПРЕДЕЛЬНО-ДИФФУЗИОННОГО АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

Т.Тенно, А.Маширин

Кафедра неорганической химии

Переходный процесс предельно-диффузионного амперометрического датчика определяет динамическую погрешность измерения газового компонента внешней среды. Основная составляющая динамической погрешности предельно-диффузионного амперометрического датчика определяется переходным процессом в его диффузионном слое. Рассматривается нормирование динамической погрешности предельно-диффузионного датчика параметрами его диффузионного слоя.

В частном случае скачкообразного изменения концентрации газового компонента внешней среды при времени $t=0$ от нулевого значения до некоторого значения, неравного нулю, переходный диффузионный процесс датчика может быть описан рядом /1,2/

$$h(\tau) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \tau) \quad , \quad (I)$$

где $h(\tau) = j(\tau)/j_{\infty}$ - функция переходного процесса; $j(\tau)$ - плотность диффузионного потока газового компонента в датчике; j_{∞} - значение $j(\tau)$ при параметре времени $\tau \rightarrow \infty$; $\tau = t/T_d$ - нормированный параметр времени t ; $T_d = (l_d/\pi)^2/D_d$ - постоянная времени диффузионного слоя датчика; l_d - толщина диффузионного слоя датчика; D_d - коэффициент диффузии диффузионного слоя датчика.

Общий вид функции $h(\tau)$ представлен на рисунке.

Динамическая погрешность датчика выражается формулой

$$\delta(\tau) = 1 - h(\tau) \quad , \quad (2)$$

где $\delta(\tau)$ - приведенная динамическая погрешность.

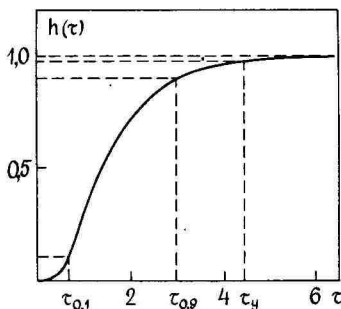
Переходная характеристика аналитически выражена рядом (I) и достаточно полно описывает динамическую погрешность датчика во всем диапазоне значений $0 < \tau < \infty$. Для практических целей используется нормирование времени установления стан-

дартных значений $h(\tau)/3/$:

- $t_{0,1}$ - время установления $h(\tau) = 0,1$;
 $t_{0,9}$ - время установления $h(\tau) = 0,9$
 t_y - время установления $h(\tau) = 1 - \delta_{\text{доп}}$,

где $\delta_{\text{доп}}$ - предел допускаемой основной приведенной погрешности.

Рис. Общий вид функции $h(\tau)$ переходного процесса диффузионного слоя датчика.



Нормированные значения времени $t_{0,1}$; $t_{0,9}$; t_y могут быть определены из уравнения (1) методом итераций. При $\tau \leq 2$ функция $h(\tau)$ хорошо воспроизводится зависимостью

$$h(\tau) \cong 2\sqrt{\frac{\pi}{\tau}} \cdot \exp(-\pi^2/4\tau). \quad (3)$$

На основании зависимости (3) нормирование времени t_0 установления заданного стандартного значения $h(\tau)_0$ может быть выполнено по формуле

$$t_0 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \cdot T_d, \quad (4)$$

где $a = L-1$; $b = L+1 - (\pi/2)^2$; $c = -(\pi/2)^2$; $L = \ln[2\sqrt{\pi}/h(\tau)_0]$.

В частном случае, при $h(\tau)_0 = 0,1$, по формуле (4) t_0 приобретает значение $t_{0,1} = 0,6531 \cdot T_d$. Итерационный метод для $h(\tau)_0 = 0,1$ дает значение $t_{0,1} = 0,6525 \cdot T_d$. Таким образом формула (4) дает достаточно близкое стандартное значение t_0 аналитическим способом.

При $\tau \geq 2$ функция $h(\tau)$ с достаточно малой погрешностью воспроизводится первым членом ряда (1) в форме зависимости

$$h(\tau) = 1 - 2\exp(-\tau). \quad (5)$$

На основании зависимости (5) нормирование параметра времени t_y установления заданного стандартного значения $h(\tau)_y$

может быть выполнено по формуле

$$t_y = \ln \left[\frac{2}{1-h(\tau)_y} \right] \cdot T_d \quad (6)$$

В частном случае, при $h(\tau)_y=0,9$, по формуле (6) t_y приобретает значение $t_{0,9}=2,9957 \cdot T_d$. По итерационному методу для $h(\tau)_y=0,9$ получено значение $t_{0,9}=2,9956 \cdot T_d$. Таким образом формула (6) дает достаточно близкое стандартное значение t_y аналитическим способом.

Таким образом, аналитические выражения (4) и (6) позволяют нормировать время достижения любого значения переходной функции $h(\tau)$ в пределах от 0 до 1 через постоянную времени T_d диффузионного слоя датчика, а также через его параметры l_d и D_d .

Возможно также решение обратной задачи определения параметров l_d или D_d при заданных или измеренных значениях других параметров по следующим формулам при $\tau \geq 2$:

$$l_d = \pi \sqrt{\frac{t \cdot D_d}{\ln 2 - \ln \delta}} \quad (7)$$

$$D_d = \frac{l_d^2}{\pi^2 t} (\ln 2 - \ln \delta) \quad (8)$$

где δ — динамическая погрешность при времени t .

При $\tau \leq 2$ аналогичное решение возможно по следующим формулам

$$l_d = \pi \sqrt{\frac{2t \cdot D_d \cdot a}{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}} \quad (9)$$

$$D_d = \frac{l_d^2}{\pi^2} \cdot \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2 \cdot t \cdot D_d \cdot a} \quad (10)$$

где $a=L-1$; $b=L+1-(\pi/2)^2$; $c=-(\pi/2)^2$; $L=\ln(2\sqrt{\pi})-\ln[h(\tau)]$; $h(\tau)$ — значение переходной функции при времени t .

Выражения (8) и (10) позволяют экспериментально определить коэффициент диффузии D_d диффузионного датчика по данным его переходной характеристики $h(\tau)$.

Для метрологической оценки динамической погрешности удобно выражение

$$\tau_y = \ln 2 - \ln \delta_{\text{доп}}, \quad (\text{II})$$

где $\delta_{\text{доп}}$ - предел допускаемой основной погрешности для заданного класса точности.

Данные зависимости (II) приведены в таблице.

Таблица

Нормированные значения параметра времени
для основных классов точности /3/

Класс точности $\delta_{\text{доп}}, \%$	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
τ_y	5,298	4,893	4,605	4,382	3,912

Полученные расчетные формулы и данные нормирования функции переходного процесса $h(\tau)$ предельно-диффузионного амперометрического датчика параметрами его диффузионного слоя могут быть использованы для целей конструирования, постановки экспериментальных исследований, а также для метрологического обоснования требований по динамической погрешности анализаторов газового компонента внешней среды.

Л и т е р а т у р а

1. Aiba S., Ohasi M., Huang S.-Y. // Ind. and Eng. Chem. Fund. 1968. Vol.7. P.497.
2. Тенно Т.Т., Маширин А.А. // Тезисы докладов всесоюзной конференции "Электрохимические средства анализа и охраны окружающей среды". Тарту: Изд-во ТГУ, 1989. С.153.
3. ГОСТ 22018-84. Анализаторы растворенного в воде кислорода амперометрические. ГСП. М.: Изд-во стандартов. 1985. 15 с.

STANDARDIZATION OF TRANSIENT RESPONSE
OF DIFFUSION-LIMITED AMPEROMETRIC SENSOR

T.Tenno, A.Mashirin

S u m m a r y

The transient response of diffusion-limited amperometric sensor has been investigated. The formulas of calculation of error are shown.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
И ДИФфуЗИОННОГО ПРОЦЕССА ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ
НА ПЕРЕХОДНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

Е.Никифорович, А.Маширин, Т.Тенно

Институт гидромеханики АН УССР
Кафедра неорганической химии

Рассматривается временная зависимость диффузионного потока в амперометрическом датчике при скачкообразном изменении концентрации вещества, растворенного во внешней среде. Исследуется влияние скорости электрохимической реакции на индикаторном электроде датчика, а также влияние диффузии и растворимости измеряемого вещества во внешней среде на временную зависимость плотности потока вещества на индикаторном электроде.

Известно выражение, описывающее переходный процесс предельно-диффузионного амперометрического датчика /1,2/, которое дается рядом

$$j(\tau) = j_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \tau) \right], \quad (1)$$

где $j(\tau)$ — плотность диффузионного потока на поверхности индикаторного электрода (при $r=r_0$, см. рис.1);

$j_{\infty} = \frac{P_m}{l_m} c_e$ — значение $j(\tau)$ при $\tau \rightarrow \infty$;

P_m — коэффициент проницаемости мембраны;

l_m — толщина мембраны;

c_e — эффективная концентрация измеряемого вещества во внешней среде при $r \rightarrow \infty$ /3,4/;

$\tau = \frac{t}{\tau_m}$ — безразмерное время;

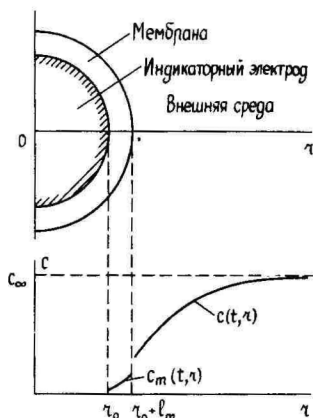
t — размерное время;

$\tau_m = \frac{l_m^2}{\kappa^2 D_m}$ — постоянная времени мембраны датчика;

D_m — коэффициент диффузии мембраны датчика.

Рассматривается цилиндрический датчик с индикаторным электродом радиуса r_0 , покрытый мембраной толщиной l_m . Реакция измеряемого вещества протекает на поверхности электрода

Рис. I. Распределение концентрации растворенного вещества $c=c(t,r)$ при конечной скорости электродной реакции и $0 < t < \infty$: r_0 — координата поверхности электрода датчика, r — координата.



при $r=r_0$. Предполагается, что влияние слоя раствора электролита, находящегося в реальном амперометрическом датчике между мембраной и электродом датчика, на переходную характеристику несущественно. Это допустимо, если выполняется условие:

$$\frac{l_s^2}{D_s} \ll \frac{l_m^2}{D_m}, \quad (2)$$

где l_s — толщина слоя раствора электролита;
 D_s — коэффициент диффузии раствора электролита.

Далее считается, что распределение концентрации вещества в мембране и внешней среде описывается вторым законом Фика. С учетом этих предположений математическая постановка задачи принимает вид:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D_m \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c_m}{\partial r} \right), \quad \text{при } r_0 < r < r_0 + l_m, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad \text{при } r > r_0 + l_m, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии внешней среды; $c_m(t,r)$ и

$c(t, r)$ - концентрация вещества в мембране и внешней среде соответственно.

Начальные и граничные условия имеют вид

$$c_m(0, r) = 0, \quad \text{при } t=0 \quad (5)$$

$$c(0, r) = c_\infty \quad \text{при } t=0, \quad (6)$$

где c_∞ - значение c при $r \rightarrow \infty$.

$$D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} = K \cdot c_m, \quad \text{при } r=r_0, \quad (7)$$

где K - константа скорости электрохимической реакции.

На границе "мембрана/внешняя среда" при $r=r_0+l_m$ принимаются условия равновесного распределения концентрации и непрерывности потока измеряемого вещества, т.е.:

$$\left(\frac{c_m}{\delta_m} \right)_{r \rightarrow r_0+l_m-0} = \left(\frac{c}{\delta} \right)_{r \rightarrow r_0+l_m+0}, \quad (8)$$

где δ_m, δ - коэффициенты растворимости вещества в мембране и внешней среде соответственно;

$$D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} = D \frac{\partial c}{\partial r}, \quad \text{при } r=r_0 \quad (9)$$

Система уравнений (3), (4) и начальных, граничных условий (5)-(9) определяет математическое описание диффузионных процессов амперометрического датчика с учетом процессов диффузии во внешней среде и конечного значения скорости электрохимической реакции. Плотность потока измеряемого вещества на поверхность индикаторного электрода датчика выражается формулой:

$$j(t) = D_m \left(\frac{\partial c_m}{\partial r} \right)_{r=r_0}. \quad (10)$$

Для решения задачи введем безразмерные переменные:

$$c'_m(t, r) = c_m(t, r)/c_\infty. \quad (11)$$

$$c'(t, r) = c(t, r)/c_\infty. \quad (12)$$

$$r' = r/r_0. \quad (13)$$

$$t' = t/\tau_0, \quad (14)$$

где τ_0 - масштаб времени.

В безразмерном виде задача (3)-(9) имеет вид

$$\frac{\partial c'_m}{\partial t'} = \frac{D_m \tau_0}{r_0^2} \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial c'_m}{\partial r'} \right) \quad \text{при } 1 < r' < 1+h', \quad (15)$$

где

$$h' = \frac{1_m}{r_0} .$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = \frac{D \tau_0}{r_0^2} \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial c'}{\partial r'} \right), \quad \text{при } r' > 1+h' \quad (16)$$

$$c'_m(0, r') = 0 \quad \text{при } t' = 0 . \quad (17)$$

$$c'(0, r') = 1 \quad \text{при } t' = 0 . \quad (18)$$

$$c'(t', r' \rightarrow \infty) \rightarrow 1 . \quad (19)$$

$$c'_m(t', r' \rightarrow 1+h'-0) = \beta c'(t', r' \rightarrow 1+h'+0) , \quad (20)$$

где $\beta = \delta_m / \delta$

$$\alpha \frac{\partial c'_m}{\partial r'} = \frac{\partial c'}{\partial r'} \quad \text{при } r' = 1+h', \quad (21)$$

где $\alpha = D_m / D$.

$$\frac{\partial c'_m}{\partial r'} = K^* \cdot c'_m , \quad \text{при } r' = 1 , \quad (22)$$

где $K^* = \frac{K r_0}{D_m}$ - безразмерный коэффициент скорости электрохимической реакции.

Безразмерная плотность потока вещества на электрод:

$J^* = j(t') / \frac{D_m c_\infty}{r_0}$ определяется функциональной зависимостью от пяти безразмерных параметров: времени τ и четырех констант - α, β, K^*, h^* . Из вида коэффициента в уравнении (16) можно определить масштаб времени τ_0 по формуле $\tau_0 = r_0^2 / D$, представляющий собой диффузионное время внешней среды. В задаче имеется три масштаба времени:

$$\tau_0 = \frac{r_0^2}{D}; \quad \tau_m = \frac{1_m^2}{D_m}; \quad \tau_k = \frac{1_m}{K} .$$

Первый из них характеризует влияние внешней среды, второй - влияние мембраны и третий - влияние электрохимической реакции на переходный процесс. Все три масштаба являются независимыми и характеризуют различные процессы. Так как искомая временная зависимость плотности потока $j(t)$ является

трехмасштабной, то интерпретация результатов измерения концентрации вещества, полученных с помощью такого датчика, требует учета указанных трех временных масштабов. В реальном амперометрическом датчике можно полагать, что соблюдается условие $l_m \ll r_0$, поэтому $\tau_m \ll \tau_0$ и $\tau_k \ll \tau_0$. Из этого следует, что при достаточно малом значении времени t характер нестационарности зависимости $j(t)$ в значительной мере определяется масштабами времени τ_m и τ_k . Оба масштаба содержат величину l_m , которая выбирается в качестве масштаба длины, и τ_m выбирается в качестве характерного масштаба времени для начальной стадии. При соблюдении условия $l_m \ll r_0$ безразмерный параметр $h' \ll 1$ и в уравнении (15) влиянием кривизны поверхности индикаторного электрода на процессы диффузии можно пренебречь. Во внешней среде это можно сделать при времени $t \ll \tau_0$. Тогда переходя к новой пространственной переменной $x = (r-r_0)/l_m - 1$, параметру времени $\tau = t/\tau_m$ и их функциям:

$$c_m^* = c_m^*(\tau, x) \quad \text{и} \quad c^* = c^*(\tau, x),$$

уравнения (15) и (16) примут вид:

$$\frac{\partial c_m^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_m^*}{\partial x^2}, \quad \text{при } -1 < x < 0 \quad (23)$$

$$\alpha \frac{\partial c^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^2}, \quad \text{при } x > 0 \quad (24)$$

Начальные и граничные условия в новых переменных примут вид:

$$c_m^*(0, x) = 0, \quad \text{при } -1 < x < 0, \quad (25)$$

$$c^*(0, x) = 1, \quad \text{при } x > 0. \quad (26)$$

$$c_m^*(\tau, x \rightarrow -0) = \beta \cdot c^*(\tau, x \rightarrow +0). \quad (27)$$

$$c^*(\tau, x \rightarrow \infty) \rightarrow 1 \quad (28)$$

$$\alpha \frac{\partial c_m^*}{\partial x} = \frac{\partial c^*}{\partial x}, \quad \text{при } x = 0. \quad (29)$$

$$\frac{\partial c_m^*}{\partial x} = \varepsilon c_m^*, \quad \text{при } x = -1, \quad (30)$$

где $\varepsilon = \frac{\tau_m}{\tau_k}$.

Решение задачи (25)–(30) находится с помощью преобразования Лапласа /5/ в форме изображений: функции–оригинала

$$c_m^{\text{н}}(\tau, x) - \\ - N_m(p, x) = \int_0^{\infty} c_m^{\text{н}}(\tau, x) \exp(-p\tau) d\tau. \quad (31)$$

и функции-оригинала $c_m^{\text{н}}(\tau, x) -$

$$- N(p, x) = \int_0^{\infty} c_m^{\text{н}}(\tau, x) \exp(-p\tau) d\tau. \quad (32)$$

Решение для изображений имеет вид

$$N_m(p, x) = \frac{\beta}{p} \frac{g \exp(+x\sqrt{p}) + \exp(-x\sqrt{p})}{(1 - \beta\sqrt{\alpha}) + (1 + \beta\sqrt{\alpha})g}, \quad (33)$$

$$N(p, x) = \frac{1}{p} \left[1 + \frac{\beta\sqrt{\alpha}(1-g) \exp(-x\sqrt{\alpha p})}{(1 - \beta\sqrt{\alpha}) + (1 + \beta\sqrt{\alpha})g} \right], \quad (34)$$

где $g = \frac{\sqrt{p} + \varepsilon}{\sqrt{p} - \varepsilon} \exp(2\sqrt{p})$.

Изображение плотности потока вещества на поверхность электрода датчика имеет вид:

$$J(p, \varepsilon, \beta, \alpha) = \frac{\varepsilon \cdot \beta}{p} \frac{g \exp(-\sqrt{p}) + \exp(+\sqrt{p})}{(1 - \beta\sqrt{\alpha}) + (1 + \beta\sqrt{\alpha})g}, \quad (35)$$

Применяя к выражению (35) обратное преобразование Лапласа, можно получить в явном виде временную зависимость плотности потока вещества на электрод. Однако, для произвольных значений параметров ε , α и β эта зависимость имеет весьма сложный вид. Поэтому рассмотрим некоторые предельные случаи, позволяющие получить в явном виде аналитические зависимости плотности потока вещества от времени.

А. Случай $\varepsilon \rightarrow \infty$, когда скорость электрохимической реакции бесконечно велика.

Для случая $\varepsilon \rightarrow \infty$ изображение (35) имеет вид:

$$J(p, \beta, \alpha) = \frac{2\beta \cdot \exp(+\sqrt{p})}{\sqrt{p} [(1 - \beta\sqrt{\alpha}) + (\beta\sqrt{\alpha} + 1) \exp(2\sqrt{p})]} \quad (36)$$

допускающий три аналитических решения.

а) при $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$ изображению (36) соответствует функция-оригинал:

$$j(\tau) = \frac{2j\infty}{1 + \beta\sqrt{\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\tau}\right), \quad (37)$$

Зависимость (37) имеет нестационарность плотности потока вещества. Отметим, что максимального значения, равного

$$\frac{2j_{\infty} \sqrt{2}}{1 + \beta\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-1/2)$$

плотность потока достигнет при $\tau = \pi^2/2$.

б) при $\beta\sqrt{\alpha} \gg 1$ изображению (36) соответствует функция:

$$j(\tau) = -\frac{2j_{\infty}}{\beta\sqrt{\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{c}} \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n \exp\left[-\frac{\pi^2}{4c}(2n-1)^2\right]. \quad (38)$$

Выражение (38) также не дает хорошо выраженного квазистационарного участка значения плотности потока вещества.

в) при $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ изображению (36) соответствует функция:

$$j(\tau) = j_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n \exp(-n^2\tau) \right]. \quad (39)$$

Выражение (39) совпадает с известным выражением (I).
Общий вид переходной функции амперометрического датчика при $\xi \rightarrow \infty$ представлен на рис. 2.

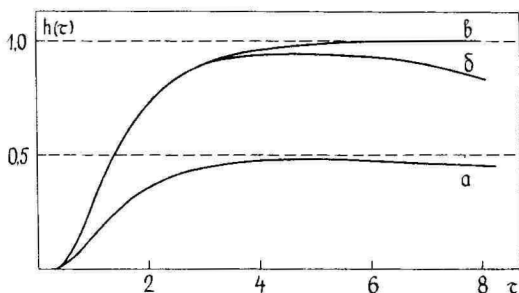


Рис. 2. Переходная функция при $\xi \rightarrow \infty$:

а) при $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$ $h(\tau) = j(\tau)/j_{\infty}$

б) при $\beta\sqrt{\alpha} \gg 1$ $h(\tau) = [j(\tau)/j_{\infty}] \beta\sqrt{\alpha}$

в) при $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ $h(\tau) = [j(\tau)/j_{\infty}] (\beta\sqrt{\alpha} + 1)/2$.

Проведенный анализ показывает, что в общем случае при $\xi \rightarrow \infty$ временная зависимость плотности потока вещества на электрод является весьма сложной и только в случае $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ сводится к известной (I). Отметим, что условие $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ означает достаточно малое влияние процесса диффузии во внешней среде на плотность потока, что и обеспечивает установление

стационарного значения плотности потока $j(\tau \rightarrow \infty)$. Во всех остальных случаях влияние диффузии во внешней среде оказывается существенным, что и демонстрируют временные зависимости $j(\tau)$, представленные на рис.2. Кроме того отметим, что полученные выражения несправедливы при $\tau \rightarrow 0$, это связано с тем, что при построении асимптотики (36) пренебрегалось слагаемым \sqrt{p}/ε по сравнению с единицей, что, очевидно, неверно при $\tau \rightarrow 0$.

Б. Случай $\varepsilon \rightarrow 0$, когда скорость электрохимической реакции достаточно мала

Для случая $\varepsilon \rightarrow 0$ изображение (35) имеет вид:

$$J(\varepsilon, p, \beta, \alpha) = \frac{2\beta \cdot \varepsilon \cdot \exp(+\sqrt{p})}{p[(1-\beta\sqrt{\alpha}) + (1+\beta\sqrt{\alpha})\exp(2\sqrt{p})]}, \quad (40)$$

допускающий два аналитических решения.

а) при $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$ изображению (40) соответствует функция-оригинал:

$$j(\tau) = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot j_{\infty}}{1 + \beta\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{\tau}}\right). \quad (41)$$

Из (41) следует, что в этом случае при $\tau \rightarrow \infty$ плотность потока стремится к постоянному значению $2 \cdot \varepsilon \cdot j_{\infty} / (1 + \beta\sqrt{\alpha})$.

б) при $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ изображению (40) соответствует функция:

$$j(\tau) = \varepsilon \cdot j_{\infty} \left\{ 1 - 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k + \frac{1}{2})} \cdot \exp[-(k + \frac{1}{2})^2 \cdot \tau] \right\} \quad (42)$$

В этом случае при $\tau \rightarrow \infty$ плотность потока также стремится к постоянному значению $\varepsilon \cdot j_{\infty}$. Общий вид переходной функции амперометрического датчика при $\varepsilon \rightarrow 0$ представлен на рис.3.

В. Случай $0 < \varepsilon < \infty$, когда скорость электрохимической реакции имеет конечное значение

Аналитическое решение для оригинала функции $j(\tau)$ возможно в частном случае, если выполняется условие $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$. В этом случае изображение (35) имеет вид:

$$J(p, \varepsilon, \beta, \alpha) = \frac{\varepsilon\beta}{\sqrt{p}} \cdot \frac{2}{(1+\beta\sqrt{\alpha}) \cdot (\sqrt{p} + \varepsilon) \cdot \exp(+\sqrt{p})}. \quad (43)$$

Изображению (43) соответствует функция-оригинал:

$$j(\tau) = \frac{2\varepsilon \cdot j_{\infty}}{1 + \beta\sqrt{\alpha}} \cdot \exp\left[\varepsilon + \varepsilon^2 \frac{\tau}{\pi^2}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\varepsilon \frac{\sqrt{\tau}}{\pi} + \frac{\pi}{2\sqrt{\tau}}\right]. \quad (44)$$

Формула (44) дает явную зависимость плотности потока вещества от двух масштабов времени — τ_m и τ_k . При малых временах ($\tau \ll 1$) характерным временным масштабом является τ_m , что достаточно очевидно. При $\tau \gg \frac{1}{2\varepsilon}$ влияние толщины мембраны

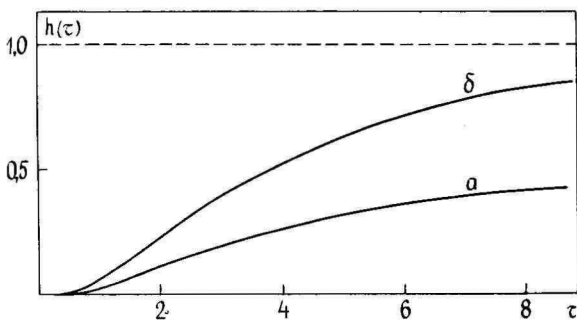


Рис. 3. Переходная функция при $\varepsilon \rightarrow 0$:

а) при $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$ $h(\tau) = [j(\tau)/j_{\infty}] (1 + \beta\sqrt{\alpha})/2$;

б) при $\beta\sqrt{\alpha} \ll 1$ $h(\tau) = [j(\tau)/j_{\infty}]/\varepsilon$.

на нестационарность несущественно и она определяется в основном значением ε . Следовательно, используя зависимость (44), можно оценить значение константы скорости реакции. От-

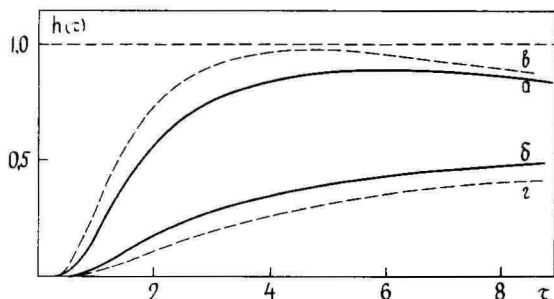


Рис. 4. Переходная функция при $0 < \varepsilon < \infty$ и $\beta\sqrt{\alpha} \rightarrow 1$:

а) при $\varepsilon = 10$ $h(\tau) = 2\varepsilon \cdot \exp(\varepsilon + \varepsilon^2 \frac{\tau}{\pi^2}) \operatorname{erfc}\left[\varepsilon \frac{\sqrt{\tau}}{\pi} + \frac{\pi}{2\sqrt{\tau}}\right]$,

б) при $\varepsilon = 1$

в) при $\varepsilon \rightarrow \infty$ г) при $\varepsilon \rightarrow 0$, где $\tau = \pi^2 t$.

метим также, что (44) сводится к формулам (37) при $\varepsilon \rightarrow \infty$ и (41) при $\varepsilon \rightarrow 0$. Общий вид переходной функции амперометрического датчика при конечном значении ε и $\beta\sqrt{x} \rightarrow 1$ представлен на рис.4.

Полученные решения могут быть использованы при конструировании амперометрических датчиков, нормировании их динамических погрешностей, а также для постановки исследований диффузионных параметров различных сред и скорости электрохимической реакции на различных электродах. Полученные уравнения могут быть также использованы в качестве основы для построения математической модели, учитывающей влияние дополнительных факторов на переходные характеристики амперометрического датчика растворенного вещества среды.

Л и т е р а т у р а

1. Aiba S., Ohasi M., Huang S.-Y. // Ind. and Eng. Chem. Fund. 1969. Vol.7. P.497.
2. Винне А., Маширин А., Тенно Т. // Учен.зап. Тартуск.гос. ун-та. 1989. Вып.844. С.138.
3. Паст В.Э., Тенно Т.Т., Бергманн К.И. //Электрохимия.1981. Т.17. С.1094.
4. Тенно Т., Раудсепп Й., Паст В. // Учен.зап. Тартуск.гос. ун-та. 1984. Вып.682. С.72.
5. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая школа, 1965. 465 с.

THE INFLUENCE OF SPEED OF ELECTROCHEMICAL REACTION AND DIFFUSION PROCESS ON TRANSIENT CHARACTERISTICS OF AMPEROMETRIC SENSOR

E.Nikiforovich, A.Mashirin, T.Tenno

S u m m a r y

The time dependence of diffusion flow in amperometric sensor upon the unit-step change of environment compounds concentration has been investigated. The influence of diffusion and solubility of compound in environment and the speed of the electrochemical reaction of indicator electrode on the transient response have been analyzed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА И
СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МАРГАНЦЕВО-АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Тэйр, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Проведено исследование характеристик ряда опытных марганцево-алюминиевых элементов. В качестве анодного материала применялись сплавы алюминия, катодом служила смесь элемента "Орион-373". К хлористым растворам электролитов добавляли ингибиторы: H_2BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, амины и этанол. Начальные значения ЭДС большинства элементов равнялись 1,74–1,81 В, у элементов с ртуть-содержащими анодами ЭДС оказалась выше (до 2,07 В), но падала во времени значительно быстрее. Полученные характеристики разряда показывают, что ряд изученных элементов может конкурировать с классическими Zn/MnO_2 элементами. Проблемой остается подавление питтинговой коррозии сплавов алюминия.

Идея о создании марганцево-алюминиевого элемента, который был бы аналогом уже известного сухого элемента Лекланше, впервые возникла в конце прошлого столетия. Хотя алюминиевый анод в элементах теоретически имеет ряд преимуществ перед цинком (более отрицательное значение равновесного потенциала и более высокая удельная энергия), практически такие элементы из-за пассивации и коррозии алюминия долго не применялись /1/. Только в начале 70-ых годов нашего столетия, когда во всем мире углубляется дефицит цинка, начались новые интенсивные поиски возможностей применения алюминия в качестве анодного материала в химических источниках тока /2,3/. Так как алюминий сильно пассивировался даже в хлоридных растворах, пытались использовать сплавы алюминия со многими легирующими металлами. Эти сплавы, как правило, имеют более отрицательные значения потенциала, но являются менее коррозионностойкими, что сокращает время хранения и использования элементов. Для повышения коррозионной стойкости анода в элементы добавляют ингибиторы, которые, однако, могут ухудшать свойства

MnO_2 -катода /2/.

В настоящей работе излагаются данные об исследованных марганцево-алюминиевых элементах. Материалами анода были 5 различных сплавов алюминия, катодом служил материал элемента "Орион-373". Растворы электролитов были примерно 3-молярными относительно хлоридов. Результаты исследования отдельно взятых анода и катода опубликованы нами ранее /4-6/.

Материалом анода элементов служили следующие сплавы алюминия:

- I Al + 0,2 % Ga + 1,5 % Zn
- II Al + 0,2 % Sn + 5 % Mg
- III Al + 0,5 % Sn + 7 % Zn
- IV Al + 0,2 % Hg + 6 % Mg
- V Al + 0,2 % Hg + 1 % Zn + 5 % Mg

Корпусом исследуемых элементов был стаканчик из органического стекла диаметром 19 мм. На дне стаканчика был приклеен токоотвод (графитовый стержень) и запрессовано 4 г катодной смеси. Над смесью установили сепаратор и наливали электролит. Через 4 часа сливали не впитавшийся в катодную смесь остаточный раствор и вводили в элемент анод из сплава алюминия с токоотводом. Элемент сверху покрывали парафином.

Растворы электролитов выбирались на основе предварительных исследований /3,4/. В этих растворах, как правило, анодные сплавы имели относительно высокую коррозионную стойкость, отрицательные значения потенциалов и низкие значения отрицательного разностного эффекта. Потенциалы катода в этих растворах были довольно положительными и емкость высокая. Базовые растворы были следующего состава:

- I 15 % NH_4Cl + 5 % $ZnCl_2$
- II 3,8 % NH_4Cl + 4 % $ZnCl_2$ + 27 % $CaCl_2$

Рабочие растворы содержали, кроме вышеприведенных компонентов, также ингибиторы: хромат аммония, борную кислоту, моноэтанолламин (МЭА), триметаноламин (ТЭА) и этанол (Э). Если сплавы анода не содержали ртути, было возможно заменить $ZnCl_2$ в первом растворе хлоридом натрия.

Значения ЭДС элементов без разряда регистрировались, как правило, в течение 10 суток. Значения ЭДС элементов после 20 суток хранения (таблица I) измерены после двух нагрузок токами 1 и 2 мА. Разряд элементов проводился в следующем ре-

жине: 1) после 10 суток хранения первая нагрузка 1 и 2 мА, 2) после 15 суток вторая нагрузка током 1 и 2 мА, 3) после 20 суток третья нагрузка током 1, 2 и 4 мА, 4) после 25 суток четвертая нагрузка током 15 мА. Последняя нагрузка проводилась только для элементов с анодом из сплава Al-Ga-Zn. Результаты измерения ЭДС при хранении элементов приведены в таблице 1, а результаты разрядки в таблице 2.

Приведенные результаты показывают, что элементы с анодами из сплавов I-III имеют начальные значения ЭДС 1,74-1,81 В, которые при хранении в течение 20 суток и после разряда по вышеописанной схеме не падают ниже 1,40 В. По этим характеристикам описанные элементы сравнимы с марганцево-цинковым элементом, однако аноды испытанных элементов имеют также более сильные питтинговые коррозионные повреждения по сравнению с цинковыми. Добавкой оксидирующих ингибиторов хромата и нитрата подавить питтинговую коррозию не удалось.

Величины спада напряжения элементов при разряде (таблица 2) зависят от состава анода и электролита, а также от силы тока и длительности нагрузки. С повышением тока и времени нагрузки напряжение падает, после прекращения разряда ЭДС стабилизируется на значении, несколько пониженном по сравнению с ЭДС до нагрузки. Такой ход значений ЭДС был характерен для всех последующих нагрузок.

Элементы с анодом из сплава I разрядили силой тока 15 мА (плотность тока $5,03 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$). При этом напряжение элементов падало ниже 1 В, а ЭДС стабилизировалась медленнее и при более низких значениях, чем при меньших токах разряда. Это показывает, что анод из сплава Al-Ga-Zn работает удовлетворительно только при низких нагрузках. Ухудшение работы элемента при повышенных нагрузках вызвано, очевидно, высокой скоростью саморастворения анода. Исследования отрицательного разностного эффекта показали, что скорость коррозии галлийсодержащего сплава увеличивается с повышением плотности анодного тока в 10-20 раз быстрее, чем при других использованных сплавах. Если скорость коррозии этого сплава без поляризации составляет в среднем $2\cdot 10^{-5} \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$, то при плотности анодного тока $10 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ она повышается до $3\cdot 10^{-1} \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$. Высокая скорость выделения водорода за счет коррозии вызывает быстрое повышение pH и внутреннего сопротивления элемента под нагрузкой.

Элементы с анодами из ртутьсодержащих алюминиевых спла-

Таблица I

Значения ЭДС элементов (в вольтах) при хранении

Сплав	Раствор	I мин	5 мин	I час	I сутки	5 суток	10 суток	20 суток
I	I + 2 % H_3BO_3	I,772	I,772	I,788	I,798	I,710	I,681	I,454
	I + 2 % H_3BO_3 + 20 % Э	I,765	I,766	I,765	I,749	I,658	I,623	I,495
	I + 5 % NaCl + 2 % H_3BO_3	I,789	I,786	I,773	I,754	I,657	I,642	I,551
	I + 1 % $(NH_4)_2CrO_4$	I,740	I,738	I,739	I,607	I,560	I,555	I,487
	II + 0,5 % ТЭА	I,760	I,755	I,747	I,610	I,625	I,620	I,570
2	II	I,815	I,800	I,690	I,635	I,630	I,621	I,575
3	II + 40 % Э + 0,5 % МЭА	I,805	I,810	I,800	I,760	I,695	I,660	-
4	I + 2 % H_3BO_3 + 20 % Э	I,845	I,840	I,770	I,820	2,080	2,010	I,780
	II + 40 % Э + 0,5 % МЭА	I,850	I,840	I,800	I,760	I,750	I,840	I,760
5	I + 20 % Э + 1 % $(NH_4)_2CrO_4$	2,070	I,920	I,790	I,790	I,745	I,535	-
	II + 40 % Э + 0,5 % МЭА	I,790	I,750	I,730	I,700	I,650	I,620	I,620

Таблица 2

Изменение напряжения элементов при разряде (в вольтах)

Сплав	Раствор	Номер разряда	Сила тока, мА	ЭДС до нагрузки	Напряжение при разряде через					
					5 мин	30 мин	1 час	2 часа	после нагрузки	
I	I + 2 % H_3BO_3	I	2	1,681	1,643	1,628	1,614	1,590	1,612	
		II	2	1,649	1,605	1,527	1,551	1,534	1,585	
		III	4	1,541	1,390	1,383	1,359	1,338	1,455	
	I + 2 % H_3BO_3 + 20 % э	I	2	1,623	1,549	1,536	1,524	1,503	1,567	
		II	2	1,579	1,508	1,492	1,476	1,460	1,532	
		III	4	1,562	1,395	1,380	1,372	1,364	1,493	
		IV	15	1,542	1,055	1,040	1,016	0,860	1,374	
		2	II	2	1,616	1,462	1,445	1,448	-	1,510
		3	II + 40 % э + 0,5 % МЭА	I	2	1,665	1,413	1,402	1,392	-
4	I + 20 % э + 2 % H_3BO_3 II + 40 % э + 0,5 % МЭА	I	I	2,010	1,505	1,597	1,585	1,539	1,915	
		II	I	1,845	1,605	1,577	1,600	1,566	1,792	
5	I + 20 % э + 1 % $(NH_4)_2CrO_4$	I	I	1,535	1,461	1,491	1,488	1,496	1,520	

вов (сплавы 4 и 5) имели высокие начальные значения ЭДС, которые, однако, быстрее остальных понижались. Если после 2-3 суток эти элементы было возможно разрядить всеми используемыми токами, то через 10 суток (первая нагрузка по методике данной работы) было возможно использовать только токи I и 2 мА. Хотя электролиты элементов с этими анодами содержали ингибиторы коррозии (борную кислоту, моноэтаноламин и этанол), основной причиной выхода элементов из строя является коррозия анодов. При коррозии расходуются вода (элемент сохнет) и ионы водорода (повышается pH). Образовавшийся между анодом и сепаратором слой $Al(OH)_3$ повышает внутреннее сопротивление элемента.

Исследования MnO_2 -катода показали, что наблюдаемые спады напряжения элементов мало связаны с понижением потенциала катода. Потенциалы катода в использованных электролитах после 10 суток стабилизации были 490-520 мВ. По кривым катодной поляризации видно, что при плотности тока 1-2 мА·см⁻² потенциал смещается не более 20 мВ. Такую же относительную устойчивость потенциала катода показывают кривые разряда. Прибавленные этанол и МЭА практически не ухудшают работу катода, добавка хромата понижает потенциал на 60 мВ и повышает поляризуемость MnO_2 -электрода. При разряде элемента током 15 мА спад потенциала катода уже является существенным (0,3-0,4 В).

Для сравнения был составлен ряд элементов такой же конструкции с цинковым анодом. Характеристики этих элементов были похожими на элементы с анодами из сплавов I-3 (начальные значения ЭДС 1,8 В, напряжение после двухчасовой поляризации током 2 мА 1,6 В). Следовательно, элементы с анодами из сплавов I-3 могут конкурировать с марганцево-цинковыми элементами. Недостатками этих марганцево-алюминиевых элементов являются питтинговая коррозия анода и выделение водорода на аноде. Их практическая применимость зависит в основном от подавления этих процессов. Элементы с анодами из ртутьсодержащих сплавов применимы только без предварительного хранения.

Л и т е р а т у р а

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 С.
2. Vasu K.I. // J. of the Institute of Engineers. 1972.Vol.

53. P.16.

3. Belitskus D. // J.Electrochem.Soc. 1972. Vol.119.P.295.
4. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С.75.
5. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд-во ТТУ, 1985. С.195.
6. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах.VIII. Тарту: Изд-во ТТУ, 1988. С.243.

AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ANODIC MATERIAL
AND COMPOSITION OF ELECTROLYTIC SOLUTION ON ELECTRICAL
QUALITIES OF Al/MnO₂-ELEMENTS

A.Tüür, V.Loodmaa

S u m m a r y

Experimental elements with anodes from some alloys of aluminium and cathodes from material of industrial element "Orion-373" have been investigated. The alloys included some per cents of Ga, Zn, Sn, Hg and Mg. The electrolytic solutions contained H₃BO₃, (NH₄)₂CrO₄, some amines and ethanol as inhibitors of corrosion of the anodic material. The results of measurements showed that some elements studied had electrical qualities not worse than Zn/MnO₂-elements.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Редакционная коллегия. О научной деятельности профессора У.Пальма	5
М.Салве. Библиография научных работ профессора У.Пальма 1969-1990	II
Э.Луст, У.Пальм. О вкладе емкости металлической фазы в суммарную емкость контакта грань монокристалла висмута/раствор	40
E.Lust, U.Palm. Contribution of Metal to the Differential Capacitance of Interface of Bismuth Single Crystal Plane/Electrolyte. Summary	50
К.Луст, Э.Луст. Закономерности адсорбции галогенид-ионов на гранях монокристалла висмута из водной среды	5I
K.Lust, E.Lust. Regularities of Halides Adsorption on Single Crystal Planes of Bismuth in Aqueous Solution. Summary	59
К.Луст, Э.Луст. Параметры плотного слоя при адсорбции галогенид-ионов на гранях монокристалла висмута	60
K.Lust, E.Lust. Adsorption Parameters of Halides on the Single Crystal Planes of Bismuth. Summary	70
Т.Рауд, Т.Сильк. Исследование закономерностей адсорбции некоторых органических соединений эллипсометрическим методом на монокристаллических висмутовых электродах	72
T.Raud, T.Silk. Ellipsometric Study of Adsorption Regularities of Some Organic Compounds on Monocrystalline Bismuth Electrodes. Summary	8I
М.Вяэртнуу, У.Пальм. Адсорбция анионов Br^- и Cl^- на висмутовой капле в среде 2-пропанола	82
M.Väertnuu, U.Palm. Adsorption of Br^- and Cl^- Anions on Bismuth Drop Electrode in 2-Propanol. Summary	90
Н.Некрасова, А.Алумаа, У.Пальм. Адсорбция нафталина на гранях монокристалла висмута	9I
N.Nekrasova, A.Alumaа, U.Palm. Adsorption of Naphthalene on Bismuth Single Crystal Faces. Summary	98

У.Паст, А.Алумаа, У.Пальм. Об адсорбции фенилтиомочевины на висмуте	99
U.Past, A.Alumaа, U.Palm. Adsorption of Phenyl Thiourea on Bismuth. Summary	I06
Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес, Я.Арольд. Влияние галогенид-ионов на закономерности катодного выделения водорода на металлах группы железа	I07
J.Tamm, L.Tamm, P.Vares, J.Arold. The Effect of Halide Ions on the Regularities of the Cathodic Hydrogen Evolution on the Iron Group Metals. Summary . . .	II4
Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес, П.Прийсалу. Влияние температуры на кинетику катодного выделения водорода на никеле и железе в щелочной среде	II5
J.Tamm, L.Tamm, P.Vares, P.Priisalu. The Effect of Temperature on the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel and Iron in Alkaline Solution. Summary	II9
Х.Кейс, Т.Мяги, А.Прукс. Электровосстановление кислорода на модифицированных стеклоуглеродных электродах	I20
H.Keis, T.Mägi, A.Pruks. Electroreduction of Oxygen on Modified Glassy Carbon Electrodes. Summary	I22
А.Прукс, Х.Кейс. Исследование электроокисления аммиака.	I23
A.Pruks, H.Keis. Investigation of Electrooxidation of Ammonia. Summary	I26
М.Арулепп, А.Туйр, В.Людмаа. Исследование температурной зависимости потенциометрического датчика аммиака .	I27
M.Arullepp, A.Tüür, V.Loodmaa. Investigation of Temperature Function of Potentiometric Ammonia Gas Sensor. Summary	I33
Т.Тенно, А.Маширин. Нормирование функции переходного процесса предельно-диффузионного амперометрического датчика	I34
T.Tenno, A.Mashirin. Standardization of Transient Response of Diffusion Limited Amperometric Sensor. Summary	I37
Е.Никифорович, А.Маширин, Т.Тенно. Влияние скорости электрохимической реакции и диффузионного процесса внешней среды на переходную характеристику амперометрического датчика.	I39
E.Nikiforovich, A.Mashirin, T.Tenno. The Influence of Speed of Electrochemical Reaction and Diffusion Process on Transient Characteristics of Amperometric Sensor. Summary	I48

A. Туйр, В. Лодмаа. Исследование влияния анодного материала и состава электролита на электрические характеристики марганцово-алюминиевых элементов	I49
A. Tüür, V. Loodmaa. An Investigation of the Effect of Anodic Material and Composition of Electrolytic Solution on Electrical Qualities of Al/MnO ₂ -Elements. Summary	I55

Ученые записки Тартуского университета.
Выпуск 90Б.
ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА И АДСОРБЦИИ НА
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.
Труды по химии XX. Электрохимия.
Посвящается памяти профессора
Тартуского университета У. Пальма.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский университет.
ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.
Ответственный редактор А. Алумаа.
Подписано к печати 28.09.1990.
Формат 60х90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 9,73.
Печатных листов 10,0.
Тираж 300.
Заказ № 622.
Цена 3 руб.
Типография ТУ, ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги,78.