

Paweł NOWAK*

POTENCJAŁ SPOCZYNKOWY ELEKTROD SIARCZKOWYCH W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW OBOJĘTNYCH

Na przykładzie elektrod z niestechiometrycznego siarczku miedziawego przeanalizowano proces ustalania się potencjału spoczynkowego elektrody siarczkowej w elektrolicie obojętnym (nie zawierającym jonów potencjałotwórczych), po odsłonięciu powierzchni siarczku w roztworze. Na podstawie analizy impedancji międzyfazowej elektrod w okolicy potencjału spoczynkowego określono procesy warunkujące ustalanie się wartości potencjału.

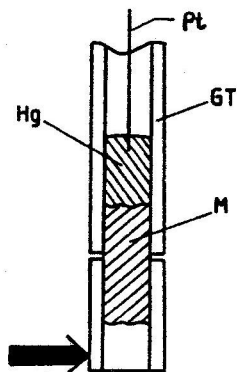
1. Wprowadzenie

Minerały siarczkowe, z nielicznymi wyjątkami, są dobrymi przewodnikami elektryczności (Shuey, 1975), toteż od wielu dziesięcioleci wykorzystuje się pomiary potencjałów elektrodowych do śledzenia procesów zachodzących na powierzchni siarczków. Ostatnio pomiar potencjału elektrodowego elektrod siarczkowych zastosowano nawet bezpośrednio w przemyśle do sterowania procesem flotacji (Heimala i wsp., 1985). Ilość prac dotyczących zagadnień związanych z pomiarami potencjałów elektrod siarczkowych jest ogromna i pobleżne choćby zacytowanie najważniejszych z nich przekracza ramy tego artykułu. Należy tu jednak podkreślić przełomowe znaczenie prac Sato (1960a, 1960b, 1966, Sato i Mooney, 1960), a także udział szkoły krakowskiej (Kamieński, 1931, Czubak-Pawlikowska, 1961, Pomianowski i Czarnecki, 1974, Nowak i Pomianowski, 1989). Potencjał elektrody mineralnej zanurzonej w roztworze interpretuje się najczęściej na podstawie rozważań termodynamicznych (tak zwane wykresy Eh-pH), przy czym rozważa się rozmaite reakcje określające potencjał elektrody jak anodowe roztwarzanie siarczku z powstawaniem różnych faz stałych na powierzchni, redukcję tlenu do nadtlenu wodoru i różne reakcje redoks zachodzące z

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN
ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków

udziałem kolektora. Rozważania termodynamiczne nie dają jednak wglądu w mechanizm procesów przebiegających na powierzchni elektrody - pomimo wagi zagadnienia prace dotyczące mechanizmu procesów decydujących o ustalaniu się potencjału spoczynkowego elektrod mineralnych nie są zbyt liczne. W przedstawionej pracy przeanalizowano proces ustalania się potencjału spoczynkowego elektrody siarczkowej w elektrolicie obojętnym (nie zawierającym jonów potencjałotwórczych), po odsłonięciu powierzchni siarczku w roztworze (na przykład przez przełamanie kawałka siarczku pod powierzchnią roztworu). Zjawiska takie zachodzą w trakcie mielenia rudy a także w czasie ocierania się kawałków rudy o siebie i o powierzchnię urządzeń mechanicznych w maszynie flotacyjnej i decydują o wartości potencjału ziaren minerału, a co za tym idzie o przebiegu procesów powierzchniowych na minerale.

Jako materiał badawczy wybrano niestechiometryczny siarczek miedzi o składzie $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$. Siarczki miedzi są ważne z praktycznego punktu widzenia (stanowią główny składnik miedzionośny w polskich rudach miedzi), a równocześnie odznaczają się doskonałym przewodnictwem elektrycznym, co znacznie upraszcza interpretację wyników pomiarów. Do analizy procesów elektrodowych zachodzących na powierzchni elektrody w okolicy potencjału spoczynkowego zastosowano pomiary impedancji międzyfazowej elektrody w szerokim zakresie częstotliwości. Pomiar impedancji międzyfazowej jest jedną z nielicznych metod badania powierzchni którą można stosować *in situ* bez konieczności wyjmowania elektrody z roztworu. Metoda ta znalazła bardzo szerokie zastosowanie w badaniach elektrochemicznych (Macdonald, 1987) - w badaniach nad własnościami powierzchni minerałów jak dotąd stosowana była rzadko.



Rys.1.
Elektroda $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ przygotowana do przełamania pod powierzchnią roztworu: Pt - doprowadzenie prądu, Hg - kontakt rtęciowy, GT - rurka szklana, M - siarczek

Fig. 1.
 $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ electrode prepared for cleavage under the level of the solution: Pt - current lead, Hg - mercury contact, GT - glass tubing, M - sulphide mineral

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i aparatura

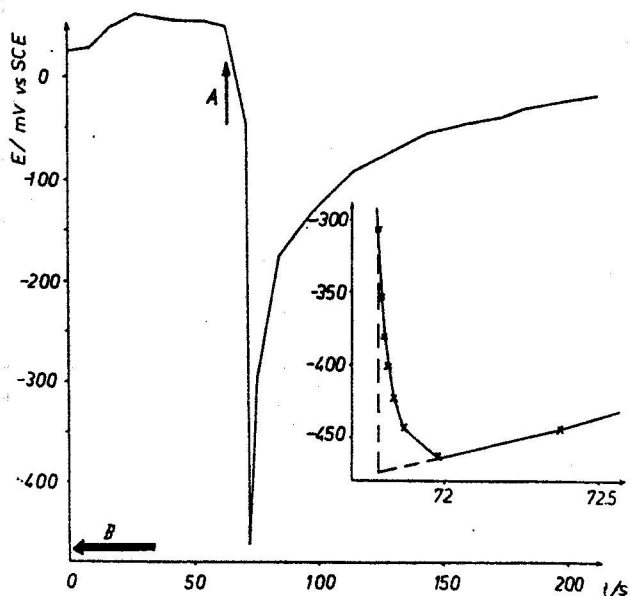
Siarczek miedzi syntetyzowano z miedzi i siarki a następnie

stapiano pod próżnią, otrzymując elektrody w kształcie walca o średnicy kilku milimetrów. Dokładniejsze informacje o otrzymywaniu i własnościach badanego siarczku oraz przygotowaniu elektrod do pomiarów można znaleźć we wcześniejszych pracach (Nowak, 1987, Nowak i Pomianowski, 1989, Nowak 1990). Boczną powierzchnię elektrody smarowano żywicą epoksydową i wklejano w przedzieloną na dwie części (oddzielone przerwą około 0.2 mm) rurkę szklaną (patrz rysunek 1). Wywierając nacisk na dolną część rurki można przełamać siarczek w taki sposób, że prawie cała powierzchnia stykająca się z roztworem jest powierzchnią świeżo odsłoniętą. Potencjały elektrodowe rejestrowano przy pomocy układu składającego się z potencjostatu, przetwornika analogowo-cyfrowego i mikrokomputera, co pozwalało śledzić zmiany potencjału z szybkością 600 pomiarów na sekundę i dokładnością 1 mV. Impedancję elektrod mierzono przy pomocy zestawu pomiarowego firmy SOLARTRON (1250 Frequency Response Analyzer, 1286 Electrochemical Interface, HP 310 Computer), w zakresie częstotliwości od 65535 Hz do 0.001 Hz, w układzie trójelektrodowym, z Nasyconą Elektroda Kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. Jako przeciwelektrodę stosowano drut miedziowy o czystości cz.d.a., uformowany w taki sposób aby zapewnić równomierny rozkład pola elektrycznego w naczynku elektrolitycznym. Pomiar przeprowadzono w roztworach fluorku sodowego (pH około 6.5) oraz w roztworach zawierających mieszaninę kwasu fosforowego i wodorotlenku sodowego w różnych proporcjach (i o różnym pH). Do sporządzania roztworów używano wody 2 krotnie destylowanej oraz odczynników cz.d.a.. Roztwory przed pomiarami przedmuchiwało argonem w celu usunięcia śladów tlenu.

Rys.2

Zmiany potencjału elektrody, po przełamaniu jej pod powierzchnią odtlenionego roztworu NaF (0.1 mol/dm³, pH 6.5). Elektroda Cu_{1.87}S. Strzałka A- moment przełamania, strzałka B- potencjał minimum prądu.

Fig. 2. Changes of the electrode potential after cleavage under the level of deoxidized solution of NaF (0.1 mol/dm³, pH 6.5). Arrow A - the moment of cleavage; Arrow B - potential of the minimum of faradaic current.



2.2. Przebieg ustalania się potencjału elektrody po przełamaniu

Przykładowy przebieg zmian potencjału elektrody o składzie $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ po przełamaniu w odtlenionym roztworze NaF pokazano na rysunku 2. Można tu zaobserwować szybki wzrost potencjału (w kierunku anodowym) natychmiast po przełamaniu, a następnie znacznie wolniejszy dalszy wzrost potencjału. Rejestracja potencjału była dostatecznie szybka aby wyznaczyć potencjał ustalający się natychmiast po przełamaniu (patrz rys. 2). Również w innych prezentowanych w literaturze doświadczeniach tego typu (Richardson i O'Dell, 1984, Lekki i Chmielewski, 1987) przebieg potencjału miał podobny charakter.

2.3. Impedancja elektrod w okolicy potencjału spoczynkowego

Pomiar impedancji elektrody polega na wymuszeniu sinusoidalnych zmian potencjału elektrody (o niewielkiej amplitudzie) wokół potencjału zadanego:

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

i rejestracji sinusoidalnej odpowiedzi prądowej:

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$$

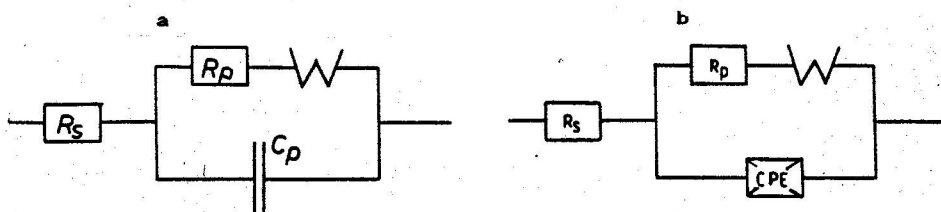
gdzie E_0 i I_0 to napięcie zadane i prąd stały płynący przez elektrodę, ΔE i ΔI to amplitudy zmian potencjału i prądu, odpowiednio, ω to częstość kątowa zmian a ϕ kąt przesunięcia fazowego. Własności elektrody charakteryzuje jej impedancja:

$$Z = Z' + j Z'' = (\Delta E / \Delta I) * (\cos \phi + j \sin \phi)$$

gdzie j to jednostka urojona.

Aby powiązać mierzone wartości impedancji z własnościami elektrody granicy międzyfazowej modeluje się przy pomocy odpowiedniego zastępczego obwodu elektrycznego. Na rysunku 3a przedstawiono schemat zastępczego obwodu elektrycznego dla najprostszej granicy międzyfazowej (obwód zastępczy Randlesa). Kondensator C_p modeluje tu pojemność podwójnej warstwy elektrycznej (PWE), opornik R_p oporność reakcji faradajowskiej, element W zastępuje impedancję procesu dyfuzji a R_s oporność elektrolitu. Niestety w przypadku elektrod mineralnych pojemności PWE nie może być modelowana zwykłym kondensatorem. Ze względu na chropowatość powierzchni mierzona pojemność PWE zależy od częstotliwości sygnału (sygnał o niższej częstotliwości "ma więcej czasu" na wniknięcie w zagłębienia powierzchni i "widzi" większą powierzchnię). Zjawisko to można opisać w ramach teorii powierzchni fraktalnych (Nyikos i Pajkossy, 1985, Avnir, 1989). W przypadku elektrod o szorstkiej powierzchni Ca

powierzchnia elektrod mineralnych wykazuje zawsze pewien stopień szorstkości) pojemność PWE modeluje się więc nie kondensatorem, a tak



Rys 3.

Najprostszy zastępczy układ elektryczny (układ Randlesa) dla elektrody w roztworze (a) i jego modyfikacja dla elektrod o powierzchni szorstkiej (b). R_s - oporność elektrolitu, R_p - oporność zastępcza reakcji faradajowskiej, W - impedancja dyfuzyjna (Warburga), C_p - pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, CPE - element stałofazowy.

Fig.3.

The simplest electrical equivalent circuit (Randles circuit) for an electrode in solution (a) and its modification for a rough electrode (b). R_s - solution resistance, R_p - resistance of the faradaic reaction, W - diffusion impedance (Warburg impedance), C_p - double layer capacitance, CPE - constant phase element.

zwanym elementem stałofazowym (Rys. 3b). Impedancja tego elementu wyraża się wzorem:

$$Z = o(j\omega)^{-\alpha} = o\omega^{\alpha}(\cos \alpha\pi/2 - j \sin \alpha\pi/2) \quad 0.5 < \alpha < 1$$

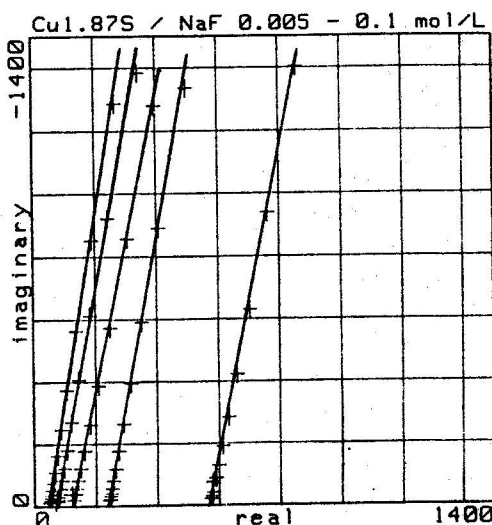
gdzie α charakteryzuje szorstkość powierzchni (wartość tej stałej zależy wyłącznie od rodzaju powierzchni, a nie zależy od własności PWE na granicy faz) a o zawiera w sobie informację o pojemności PWE. Jak wynika z powyższego wzoru w zakresie dużych częstotliwości (gdzie o impedancji

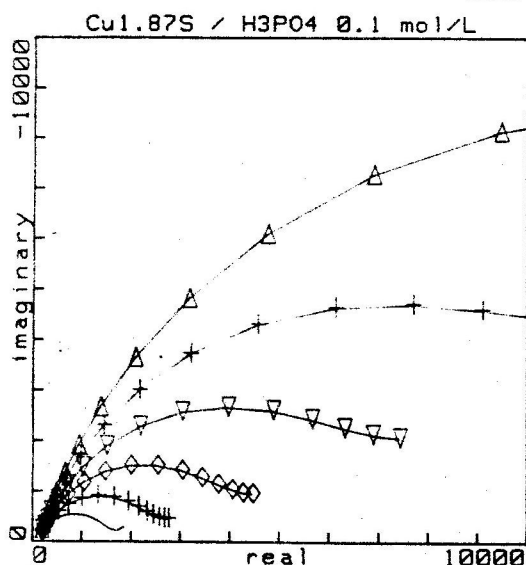
Rys.4.

Zależność części urojonej od rzeczywistej impedancji elektrody $Cu_{1.87}S$ w obszarze wysokich częstotliwości w roztworach NaF: 0.1, 0.04, 0.02, 0.01 i 0.005 mol/dm³. Wartości na osiach w $\Omega \cdot cm^2$.

Fig.4.

Imaginary versus real part of the $Cu_{1.87}S$ electrode impedance in the high frequency range for NaF solutions: 0.1, 0.04, 0.02, 0.01 and 0.005 mol/dm³. Impedance values in $\Omega \cdot cm^2$.



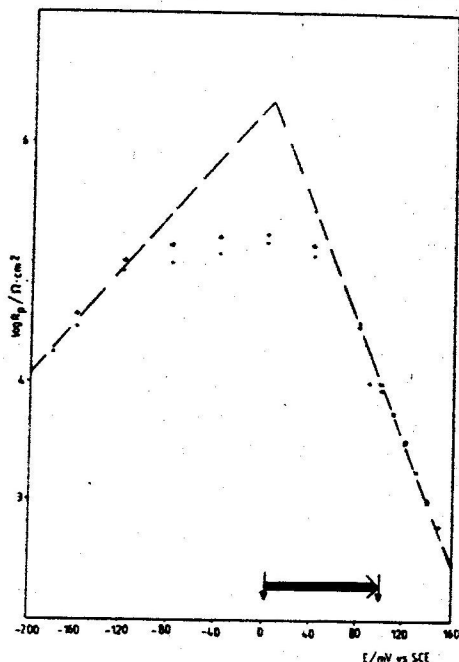


Rys. 5.
Zależność części urojonej od rzeczywistej impedancji elektrody $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ w roztworze $0.1 \text{ mol/l H}_3\text{PO}_4$ dla potencjałów (kolejno, od dołu): +150, +140, +130, +120, +110, +100 mV. Wartości w Ωcm^2 .

Fig. 5.
Imaginary versus real part of the $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ electrode impedance in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ solution for potentials (from bottom): +150, +140, +130, +120, +110, +100 mV. Impedance values in Ωcm^2 .

elektrody decyduje impedancja PWE) wykres: $Z'' = f(Z')$ powinien przedstawiać linię prostą o nachyleniu $\alpha \approx \pi/2$ do osi odciętych. Na rysunku 4 przedstawiono taki wykres dla elektrody $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ w roztworach NaF o różnych stężeniach. Pomimo tego, że mierzone wartości obu składowych impedancji (rzeczywistej i urojonej) silnie zależą od stężenia elektrolitu, otrzymuje się, zgodnie z teorią, szereg prostych o bardzo zbliżonym nachyleniu. Jak wykazano wcześniej (Nowak 1987) zastąpienie C_p przez element stałofazowy (oznaczony na rysunku CPE) pozwala opisać impedancję elektrod z siarczków miedzi zastępczym obwodem przedstawionym na rysunku 3b. Jeśli wykona się serię pomiarów impedancji w dostatecznie szerokim zakresie częstotliwości i przedstawi wyniki w układzie $Z'' = f(Z')$ to dla obwodu zastępczego przedstawionego na rysunku 3b powinno się otrzymać spłaszczone półkole, lub spłaszczone półkole przechodzące w prostą o nachyleniu zbliżonym do $\pi/4$ (Nowak, 1987). Wykresy takie dla elektrody z siarczku o składzie $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ w roztworze H_3PO_4 przy kilku różnych potencjałach przedstawiono na rys. 5. Dopasowując metodą najmniejszych kwadratów wyrażenie na impedancję elektrody w funkcji częstotliwości do danych pomiarowych takich jak na rysunku 5, można otrzymać wartość R_p dla każdego potencjału. Zależność logarytmu R_p od potencjału dla elektrody $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ w roztworze kwasu fosforowego przedstawiono na rysunku 6. Pomiar impedancji wykonano oczywiście po ustaleniu się potencjału elektrody (pomiar impedancji ma sens tylko dla elektrody w stanie stacjonarnym), w kilka minut po przełamaniu elektrody. Pomiar rozpoczynano od potencjału spoczynkowego,

następnie zmieniano potencjał o 10 lub 20 mV w kierunku katodowym i wykonywano następny pomiar. Po osiągnięciu pewnego potencjału odwracano kierunek zmian i posuwano się w kierunku anodowym do pewnego potencjału.



Rys. 6
Zależność logarytmu zastępczej oporności reakcji faradajowskiej (R_p) od potencjału dla elektrody $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ w roztworze H_3PO_4 0.1 mol/l. Strzałką zaznaczono przebieg potencjału w trakcie przełamania pod powierzchnią roztworu.

Fig. 6.
The dependence of the logarithm of the faradaic reaction resistance (R_p) on electrode potential for the $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ electrode in 0.1 mol/dm³ H_3PO_4 solution. The changes of electrode potential in the course of cleavage marked with an arrow.

Na rys. 6 zaznaczono strzałką przebieg zmian potencjału po przełamaniu elektrody w tym samym roztworze. Jak widać potencjał w pierwszym momencie po przełamaniu ustala się na wartości odpowiadającej maksimum wartości R_p (a więc minimum prądu faradajowskiego), a następnie zmienia się w kierunku anodowym. Podobny przebieg obserwowano w innych roztworach (patrz rysunek 2, gdzie strzałką zaznaczono potencjał odpowiadający maksimum R_p).

3. Dyskusja wyników

Jeśli powierzchnię metalu utworzy się pod powierzchnią roztworu elektrolitu obojętnego nie zawierającego żadnych substancji utleniających ani redukujących a w szczególności jonów metalu (na przykład przez przełamanie kawałka metalu) to elektroda przyjmuje w pierwszym momencie po przełamaniu potencjał zbliżony do potencjału zerowego ładunku. W przypadku półprzewodnika elektroda powinna osiągnąć potencjał pasm płaskich. W taki właśnie sposób interpretowali wyniki swoich doświadczeń Richardson i O'Dell (1984), a za nimi Lekki i Chmielewski (1987).

Dla półprzewodnika potencjał pasm płaskich ocenić można stosując metodę zaproponowaną przez Butlera i Ginleya (1978). W metodzie tej dla Tablica 1.

Położenie skraju pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa chalkozynu i kowelinu na skali potencjałów względem nasyconej elektrody kalomelowej (eV)

	E_{vs}	E_{cs}
Cu_2S	0,78	-0,32
CuS	1,51	-0,49

pierwiotków tworzących dany związek chemiczny oblicza się elektroujemność według wzoru:

$$x = 1/2 (EJ + PE)$$

gdzie EJ to potencjał jonizacyjny a PE powinowactwo elektronowe. Elektroujemność związku chemicznego (X) obliczamy jako średnią geometryczną elektroujemności tworzących go pierwiotków (z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych). Odpowiada ona energii poziomu leżącego dokładnie w środku strefy wzbronionej. Położenie skraju pasma przewodnictwa i skraju pasma walencyjnego możemy w związku z tym obliczyć według wzorów:

$$E_{vs} = -X - 1/2 E_g$$

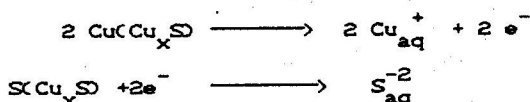
$$E_{cs} = -X + 1/2 E_g$$

Po uwzględnieniu położenia poziomu energetycznego odpowiadającego potencjałowi elektrody odniesienia na skali energii (-4.75 eV dla NEK) można obliczyć położenie skrajów pasm przewodnictwa i walencyjnego na skali potencjałów. Obliczenia takie wykonano dla chalkozynu i kowelinu (wartości potencjałów jonizacyjnych dla Cu i S przyjęto według monografii Bailara i współpr. (1973) wartości powinowactwa elektronowego według Hotopa i Linebergera (1975) a szerokości strefy wzbronionej według Shueya (1975).

Wszystkie siarczki miedzi (z wyjątkiem stechiometrycznego chalkozynu) są półmetalami typu p. Poziom Fermiego położony jest więc w pobliżu skraju pasma walencyjnego i potencjał zerowego ładunku powinien odpowiadać w przybliżeniu położeniu skraju pasma walencyjnego na osi potencjałów. Szerokość strefy wzbronionej dla niestechiometrycznego siarczku miedziawego nie jest znana, można jednak przyjąć że położenia odpowiednich poziomów energetycznych dla niestechiometrycznego siarczku wypadają pomiędzy odpowiednimi wartościami dla kowelinu i chalkozynu. Jak widać różnica pomiędzy wartościami potencjału jaki próbka osiąga po przełamaniu a obliczonym położeniem potencjału zerowego ładunku jest bardzo duża. Zastosowana metoda ma oczywiście charakter przybliżony i różnice pomiędzy wartościami obliczonymi i rzeczywistymi mogą dochodzić

nawet do kilkuset miliwoltów (Morrison, 1980), jednak tak duża różnica upoważnia do poszukiwania innego mechanizmu ustalania się potencjału elektrody po przełamaniu.

Jak już wspomniano uprzednio potencjał po przełamaniu elektrody ustala się w pobliżu potencjału dla którego obserwuje się występowanie maksimum wartości oporności polaryzacyjnej, potem jednak przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Potencjał elektrody jest niewątpliwie potencjałem mieszanym. Jak można łatwo wykazać, w przypadku gdy mamy do czynienia z jedną reakcją anodową i jedną katodową pochodna $dE/d\lg R_p$ powinna być, poza obszarem przylegającym bezpośrednio do potencjału mieszanego, równa współczynnikowi nachylenia prostej Tafela. Warunkiem jest tu oczywiście brak ograniczenia dyfuzyjnego, co w omawianym przypadku zachodzi (patrz rys. 5). Jak wynika z rysunku 6, zależność $\lg R_p$ od E jest (poza obszarem przylegającym do potencjału przełamania) liniowa i pochodna $dE/d\lg R_p$ może być łatwo wyznaczona. Dla części anodowej krzywej otrzymuje się wartość $S_a = 40$ mV, co dobrze zgadza się z wartością podaną w literaturze dla reakcji anodowego roztwarzania siarczków miedzi (patrz Nowak i wsp., 1984 i prace tam cytowane). Dla części katodowej otrzymuje się współczynnik nachylenia 82 mV. Wartość ta nie odpowiada wartości oczekiwanej dla reakcji redukcji tlenu (Nowak i wsp., 1984). Dla reakcji katodowej redukcji siarczku (z utworzeniem siarczku o wyższej zawartości miedzi i jonu S^{2-} w roztworze), która powinna być reakcją 2 - elektronową można oczekiwać współczynnika nachylenia około 60 mV (brak jest w literaturze danych dotyczących kinetyki tej reakcji), co dość dobrze zgadza się z obserwowaną wartością. Można na tej podstawie zaproponować następujący mechanizm ustalania się potencjału. Bezpośrednio po przełamaniu zachodzą na elektrodzie równocześnie, z tą samą szybkością (co wynika z wymogu elektroobojętności roztworu) dwie reakcje elektrodowe:



których suma jest oczywiście równoważna rozpuszczaniu siarczku. Ponieważ początkowe stężenia $\text{Cu}_{\text{aq}}^{+}$ i $\text{S}_{\text{aq}}^{2-}$ są równe zeru reakcje mogą przebiegać tylko w jednym kierunku a ustalający się potencjał ma charakter potencjału mieszanego. Należy tu podkreślić, że jak wynika z literatury (Łosiew, 1972) reakcje przeniesienia jonów przez granicę faz ciało stałe - roztwór charakteryzują się zwykle bardzo wysokimi wartościami stałej szybkości. Reakcja przeniesienia jonu miedziawego przez granicę faz siarczek - roztwór jest na przykład tak szybka (Nowak i Pomianowski, 1985), że dotychczas nie udało się wyznaczyć stałej szybkości dla tej reakcji. Pomimo więc niskich stężeń reagentów prądy wymiany podanych

powyżej reakcji są na tyle duże, że mogą one kontrolować potencjał elektrody. Proces bierze aż do nasycenia przestrzeni przyelektrodowej jonami (zgodnie z iloczynem rozpuszczalności). Równocześnie jednak ślady obecnych w roztworze utleniaczy utleniają jony siarczkowe. Równowagowe stężenie jonów siarczkowych przy powierzchni jest bardzo niskie, najmniejsze więc ilości utleniacza w roztworze wystarczają do utlenienia wytworzonych przez rozpuszczenie siarczku jonów siarczkowych. Aby więc utrzymać iloczyn jonowy równy iloczynowi rozpuszczalności siarczku następuje rozpuszczenie nowych porcji siarczku i wzrost stężenia metalu przy powierzchni. Prowadzi to do bardzo szybkiego przesunięcia potencjału elektrody w kierunku anodowym (w stosunku do początkowej wartości), nadal jednak potencjał określają te same procesy elektrodowe co na początku. Należy tu podkreślić, że ze względu na dużą szybkość reakcji przeniesienia jonów przez granicę faz równowaga ustala się bardzo szybko i nie wydaje się możliwe aby potencjał ustalił się przez jakikolwiek mierzalny okres czasu na potencjale zerowego ładunku. Przedstawiony powyżej mechanizm ustalania się potencjału spoczynkowego elektrod siarczkowych różni się tym od wcześniej proponowanych mechanizmów, że jako składową katodową procesu określającego potencjał mieszany proponuje reakcję katodowego roztwarzania siarczku - dotychczas najczęściej zakładano, że rolę składowej katodowej pełni reakcja katodowej redukcji tlenu. Wiadomo jednak, że prądy wymiany dla reakcji redukcji tlenu na minerałach siarczkowych (w tym na siarczkach miedzi) są niezwykle niskie (Rand, 1977), bardziej prawdopodobne wydaje się, że proces przebiega za pośrednictwem jonu siarczkowego, a reakcja z tlenem zachodzi w objętości roztworu.

Podziękowanie: Praca finansowana była z grantu przyznanego przez Komitet Badań Naukowych za pośrednictwem Instytutu Metali Nieżelaznych AGH (umowa 18.361.04).

4. Literatura

- Avnir, D., 1989, *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry*, J. Wiley, Chichester
- Bailar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R., Trotman-Dickerson, A.F., 1973, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford
- Butler, M.A., Ginley, D.S., 1978, *J. Electrochem Soc.*, 125, 228
- Czubakowa-Pawlikowska, J., 1961, *Roczniki Chemii*, 35, 285
- Heimala, S., Jounela, S., Rantapuska, S., Saari, M., 1985, *Proceedings XVI Intern. Mineral Process. Congr.*, Vol. 3, 88

- Hotop, H., Lineberger, W.C., 1975, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 539
- Kamieński, B., 1932, Z. phys. Chem., A158, 441
- Lekki, J., Chmielewski, T., 1987, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 19, 99
- Łosiew, W.W., 1972, w "Modern Aspects of Electrochemistry", 7, 314
- Macdonald, J.R., 1987, Impedance Spectroscopy, J. Wiley, New York
- Morrison, S.R., 1980, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York
- Nowak, P., 1987, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem., 35, 451
- Nowak, P., 1990, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 22, 13
- Nowak, P., Krauss, E., Pomianowski, A., 1984, Hydrometallurgy, 12, 95
- Nowak, P., Pomianowski, A., 1985, w "Anal. Symp. Series - Ion Select. Electrodes IV", 22, 591
- Nowak, P., Pomianowski, A., 1989, Colloids & Surfaces, 41, 15
- Pomianowski, A., Czarnecki, A., 1974, J. Colloid. Int. Sci., 47, 315
- Nyikos, L., Pajkossy, T., 1985, Electrochim. Acta, 30, 1533
- Rand, D.A.J., 1977, J. Electroanal. Chem., 83, 19
- Richardson, P.E., O'Dell, C.S., 1984, w "Electrochemistry in Mineral and Metall Process.", Proc. vol. 84-10, Pennington
- Sato, M., 1980a, Econ. Geology, 55, 928
- Sato, M., 1980b, Econ. Geology, 55, 1202
- Sato, M., Mooney, H., 1980, Geophysics, 25, 226
- Sato, M., 1986, Electrochim. Acta, 11, 361
- Shuey, R.T., 1975, Semiconducting Ore Minerals, Elsevier, New York

Abstract

- P. Nowak, 1991. Rest potential of sulphide electrodes in solutions of indifferent electrolytes, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 127-138 (polish text).

The process of the rest potential formation of sulphide electrodes after the creation of the surface under the level of the solutions of an indifferent electrolyte was analyzed. On the basis of interfacial impedance measurements the nature of processes governing the formation of the potential was evaluated. Non-stoichiometric cuprous sulphide was chosen as the model sulphide.

СОДЕРЖАНИЕ

П. Новак, 1991. Потенциалы сульфидных электродов в растворах нейтральных электролитов. Физикохимические вопросы обогащения; 24 ; 127-138.

На примере электродов из нестехиометрического сульфид одновалентной меди рассмотрено процесс установления электродного потенциала после образования поверхности электрода в раствор нейтрального электролита. На основании измерения межфазного импеданса обнаружены процессы обуславливающие установление электродного потенциала.