

сравнимой со скоростью последующего окисления промежуточных продуктов до  $Mn^{4+}$ . Этот процесс протекает при потенциалах, превышающих 1.5 В.

Таким образом, показано, что процесс электроокисления ионов  $Mn(II)$ , удовлетворительно описывающийся в рамках бифункциональной электрохимической системы, протекает стадийно, через стадию образования продуктов промежуточного окисления, состоящих из низковалентных соединений. Стадия окисления  $Mn(II)$  до  $Mn(III)$  протекает в области кинетического контроля, а дальнейшее окисление — в области диффузионного. Механизм образования  $MnO_2$  идентичен для фторсодержащего и сернокислого электролитов, однако скорость процесса существенно зависит от природы лиганда и во фторсодержащем электролите значительно выше, чем в сернокислом электролите. Процесс электроокисления  $Mn(II)$  является необратимым в обоих электролитах, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на  $i$ ,  $E$ -зависимостях и малая величина токов обмена.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено процес електроокислення діоксида марганцю з фторвмісних електролітів. На основі поляризаційних залежностей та ідентифікації хімічним методом методом ЕПР окремих їх ділянок встановлено, що цей процес проходить стадійно. Окислення  $Mn(II)$  до  $Mn(III)$  в області потенціалів 1.20—1.30 В контролюється кінетично. Залежність  $E$ — $lg i$  на цій ділянці є прямоліній-

ною і підкоряється рівнянню Тафеля. Визначено електрохімічні параметри цієї стадії.

**SUMMARY.** The process of manganese dioxide formation from fluorine-containing electrolyte has been studied. The reaction taking place during oxidation of  $Mn(II)$  can be determined using  $I, E$ -dependence, chemical method and EPR for the oxides identification. In the range between 1.20—1.30 V the reaction velocity is controlled by kinetic. Tafel's law is applied to this part of  $I, E$ -dependence. The electrochemical parameters of this stage were evaluated.

1. Слейдинь Г. Я. // Изв. АН Латв. ССР. -1980. -5, № 9. -С. 515—530.
2. Сухотин А. М., Осипенкова И. Т. // Журн. прикл. химии. -1978. -51, № 4. -С. 830—832.
3. Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А. Технология электрохимических производств. -М.: Выс. шк., 1970.
4. Зарецкий С. А., Антоновская Э. И. // Электрохимия марганца. -1967. -Тбилиси: Мецниереба. -С. 232—238.
5. Сокольский Г. В., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 2. -С. 118—121.
6. Методы химического анализа материалов и полуфабрикатов, применяемых в источниках тока. -М., 1965.
7. Абрагам А., Близи В. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. -М.: Мир, 1972. -Т. 1.
8. Бокрис Д. Новые проблемы современной электрохимии. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1962.
9. Иванова Н. Д., Иванов С. В. // Успехи химии. -1993. -62, № 10. -С. 963—973.
10. Иванова Н. Д., Филатов К. В., Болдырев Е. И. и др. // Докл. АН Украины. -1992. -№ 11. -С. 136—139.
11. Brenet J. // Electrochim. Acta. -1990. -35, № 1. -Р. 281—287.
12. Prabhakar J., Rethinara J., Visvanathan R. // J. Power sources. -1993. -4, № 2. -Р. 335—343.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 06.08.98

УДК 541.13

В. В. Потоцкая, Н. Е. Евтушенко

## КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НА ШЕРОХОВАТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В рамках теории возмущений исследован импеданс Фрумкина—Мелик-Гайказяна для синусоидального электрода. Показано, что неравноступность межфазной поверхности в диффузионном отношении приводит к увеличению ее емкости. Дополнительная емкость определяется особенностями массопереноса поверхностно-активных частиц к модельно-шероховатому электроду. В области высоких частот емкость электрода определяется его геометрическим фактором шероховатости.

Известно [1—7], что шероховатость электродной поверхности вызывает изменения в импедансном спектре. Причиной этого является не только неравноступность поверхности в диффузионном отношении, но и, как отмечал Пайкоши [6], химическая неоднородность поверхности и специфическая адсорбция.

Фрумкин и Мелик-Гайказян [8] впервые рассмотрели частотную зависимость импеданса идеально-гладкого электрода, на котором происходит медленная адсорбция поверхностно-активного вещества, присутствующего в электролите, и показали, что этот процесс влияет на общую емкость электрода и является одной из причин ее дисперсии.

© В. В. Потоцкая, Н. Е. Евтушенко, 2000

В этой работе мы представляем математическую модель импеданса Фрумкина—Мелик-Гайказяна для описания "классической" или диффузионно-контролируемой стадии адсорбции на электроде с заданной модельной (синусоидальной) шероховатостью без учета химической неоднородности.

Рассмотрим поведение шероховатой границы электрод—электролит, на которой находится адсорбированное органическое вещество, при пропускании через нее переменного тока различной частоты.

Пусть ось  $y$  направлена в сторону электролита и межфазная поверхность описывается уравнением:  $y = A' \cos 2\pi \frac{x}{L}$  ( $A'$  — амплитуда осцилляций поверхности,  $L$  — период неоднородности). Плоскость  $y = 0$  выбрана так, что среднее значение функции  $y(x)$  по поверхности равно нулю (рис. 1).

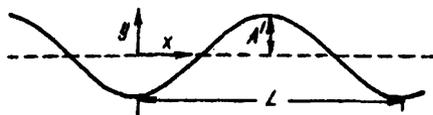


Рис. 1. Профиль шероховатого электрода.

Прохождение тока через электрод, на котором происходит адсорбция, определяется уравнением [8, 9]:

$$I = \frac{dq}{dt} = \left( \frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left( \frac{\partial q}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (1)$$

Здесь  $q$  — заряд единицы поверхности, обращенной к раствору обкладки двойного слоя,  $\varphi$  — разность потенциалов между раствором и металлом,  $I$  — плотность тока, идущего через раствор к металлу,  $t$  — время,  $\Gamma$  — поверхностная плотность молекул или ионов, сорбированных на электроде (величина адсорбции).

Рассмотрим классический случай, когда скорость самого адсорбционного процесса велика и кинетика адсорбции определяется диффузией растворенного адсорбирующегося вещества к поверхности электрода или от нее.

Будем предполагать, что концентрационное поле адсорбирующихся частиц зависит только от  $x, y, t$  и является монотонной периодической функцией от  $x$ . В рамках модели полубесконечной диффузии концентрационное поле адсорбирующихся частиц можно найти из решения уравнения в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial^2 C'}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 C'}{\partial \zeta^2} = \frac{\partial C'}{\partial \tau} \quad (2)$$

$$\text{где } \xi = \frac{x}{L}, \quad \zeta = \frac{y}{L}, \quad \tau = \frac{Dt}{L^2}, \quad C' = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (3)$$

$L$  — период неоднородности поверхности,  $D$  — коэффициент диффузии,  $C_0$  — объемная концентрация адсорбирующихся частиц,  $C$  — концентрация адсорбирующихся частиц.

Решение уравнения (2) должно удовлетворять граничным условиям:

$$C' \Big|_{\zeta \rightarrow \infty} = 0 \quad (4)$$

Скорость перехода вещества в адсорбированное состояние равна потоку этого вещества на электрод, т. е.

$$\vec{n} \vec{\nabla} C' \Big|_{\xi} = \frac{\partial \Gamma'}{\partial \tau} \quad (5)$$

Здесь  $\vec{n}$  — внешняя нормаль к поверхности,  $\vec{\nabla} C'$  — градиент концентрации,  $\xi = A \cos 2\pi \xi$  — уравнение поверхности в безразмерных переменных (3),  $A = \frac{A'}{L}$  — параметр возмущений,

$$\Gamma' = \frac{\Gamma}{C_0 L}$$

Процедура решения уравнения (2) с граничными условиями (4)—(5) проводилась с помощью разложения искомого решения в ряд по малому параметру  $A = \frac{A'}{L}$ :

$$C'(\xi, \zeta) = C'_0(\zeta) + AC_1(\xi, \zeta) + A^2 C_2(\xi, \zeta) + \dots \quad (6)$$

с последующим нахождением неизвестных функций  $C_0, C_1(\xi, \zeta), C_2(\xi, \zeta), \dots$ , которые представлялись в виде  $C_i = a_i(\xi, \zeta) e^{i\omega\tau}$ , так как отклонения от равновесия обусловлены гармоническими колебаниями потенциала электрода  $\varphi = \varphi_0 e^{i\omega\tau}$  ( $\varphi_0$  — амплитуда приложенного напряжения,  $\omega = \omega' t_L$  — безразмерная частота,  $\omega'$  — частота,  $t_L = \frac{L^2}{D}$ ). Граничные условия находили обычным способом разложения в ряд Тейлора функции  $C'(\xi, \zeta)$  на поверхности электрода вблизи ее значений на плоской поверхности [10—13].

В уравнении (1)  $\left( \frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma} = C_e$  — емкость двой-

ного электрического слоя на границе электрод—раствор электролита, соответствующая данной величине количества адсорбированного вещества на электроде при постоянном ее значении. Так что первое слагаемое в (1) равно току, обусловленному релаксацией двойного электрического

слоя (емкостной ток).

Зависимость  $\Gamma(t)$  приводит к существованию в рассматриваемой системе дополнительной релаксации, обусловленной тем, что в случае диффузионно-контролируемой адсорбции релаксация количества адсорбированных частиц  $\Gamma$  на электроде происходит, как известно, в течение опреде-

ленного времени  $\tau_D = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial C}\right)_\varphi^2 \frac{1}{D}$  [14]. Конечное

время релаксации приводит к запаздыванию между прикладываемым напряжением и возникающим током на частоте, сравнимой с  $\tau_D^{-1}$ . Этим вызвано появление дополнительной емкостной составляющей в импедансе Фрумкина—Мелик-Гайказяна.

Неравнодоступность поверхности шероховатого электрода в диффузионном отношении по сравнению с плоским электродом является причиной изменения функциональной зависимости  $\Gamma(t)$ , определяющей процессы релаксации адсорбированных частиц на электроде, что влияет на изменение эффективного заряда электрода и на его емкость.

Ток на электроде через единицу длины профиля поверхности равен:

$$I(\omega) = \int_0^1 i_n(\xi, \zeta, \omega) \left[1 + \left(\frac{d\xi}{d\xi}\right)^2\right]^{1/2} d\xi,$$

где

$$i_n = \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial \Gamma'}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \delta \left( \alpha \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \beta \frac{\partial C'}{\partial \tau}(\xi, \tau) \right) = (\gamma + \alpha \delta) \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \delta \beta \frac{\partial C'}{\partial \tau}(\xi, \tau); \quad (7)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_C \frac{1}{C_0 L} \quad (1/B);$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial C}\right)_\varphi \frac{1}{L} \quad (\text{безразмерная величина});$$

$$\delta = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma}\right)_\varphi C_0 \frac{D}{L} \quad (A);$$

$$\gamma = \frac{C_e D}{L^2} \quad (A/B).$$

Особенность морфологии поверхности проявляется во втором слагаемом уравнения (7).

Найденное решение  $C'$  уравнения (2) позволяет найти импеданс рассматриваемой системы с учетом членов второго порядка малости для синусоидальной волнистости поверхности:

$$Z(\omega) = Z_0(\omega) \left\{ 1 - A'^2 \left[ \pi^2 + f_\alpha(\omega) \right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь  $Z_0(\omega) = \frac{1}{i\omega S(\omega)}$  — импеданс Фрумкина—

Мелик-Гайказяна для плоского электрода;

$$S(\omega) = \gamma + \frac{\alpha \delta}{1 + \beta \sqrt{i\omega}};$$

$$f_\alpha(\omega) = - \frac{\alpha \beta \delta}{S(\omega)} \left[ \frac{\pi^2 \sqrt{i\omega}}{(1 + \beta \sqrt{i\omega})^2} - \frac{\omega^2 (1 + \beta \sqrt{i\omega + 4\pi^2})}{2(1 + \beta \sqrt{i\omega})(\beta i\omega + \sqrt{i\omega + 4\pi^2})} - \frac{(i\omega)^{3/2} \sqrt{i\omega + 4\pi^2}}{2(\beta i\omega + \sqrt{i\omega + 4\pi^2})} \right].$$

Как видно из (8), неравнодоступность поверхности адсорбции в диффузионном отношении приводит к появлению дополнительного слагаемого.

Емкость Фрумкина—Мелик-Гайказяна можно получить из уравнения (8):

$$C_{FMG} = C_{FMG}^0 + A^2 (\pi^2 C_{FMG}^0 + C_1 + C_2 + C_3), \quad (9)$$

где  $C_{FMG}^0 = \frac{\alpha \delta (2 + \beta \sqrt{2\omega})}{1 + (1 + \beta \sqrt{2\omega})^2}$  — классическая емкость Фрумкина—Мелик-Гайказяна;

где  $C_{FMG}^0 = \frac{\alpha \delta (2 + \beta \sqrt{2\omega})}{1 + (1 + \beta \sqrt{2\omega})^2}$  — классическая емкость Фрумкина—Мелик-Гайказяна;

$$C_1 = -\alpha \beta \delta \frac{2\sqrt{2} \pi^2 \sqrt{\omega} (1 + \beta^2 \omega + 2\beta \sqrt{2\omega})}{[1 + (1 + \beta \sqrt{2\omega})^2]^2};$$

$$C_2 = \alpha \beta \delta \frac{\omega^2}{2} \left[ (1 + \beta (\Omega_1 - \Omega_2)) \times \left( 1 - \frac{\beta \omega + \Omega_2}{\Omega_1} (1 + \beta \sqrt{2\omega}) \right) + \Omega_3 \right] \times \left\{ \Omega_1 \left[ 1 + \frac{(\beta \omega + \Omega_2)^2}{\Omega_1^2} \right] [1 + (1 + \beta \sqrt{2\omega})^2] \right\}^{-1};$$

$$C_3 = -\alpha \beta \delta \frac{\omega^{3/2}}{2\sqrt{2} \Omega_1} \frac{(\Omega_1 + \Omega_2 - \frac{\beta \omega + \Omega_2}{\Omega_1} (\Omega_1 - \Omega_2))}{1 + \frac{(\beta \omega + \Omega_2)^2}{\Omega_1^2}};$$

$$\Omega_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\Omega + 4\pi^2}; \quad \Omega_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\Omega - 4\pi^2};$$

$$\Omega_3 = (1 + \beta (\Omega_1 + \Omega_2)) \left( \frac{\beta \omega + \Omega_2}{\Omega_1} + 1 + \beta \sqrt{2\omega} \right);$$

$$\Omega = \sqrt{\omega^2 + 16\pi^4}.$$

Численными данными для расчета были:

$$\alpha = 9 \cdot 10^{-4} \quad (1/B); \quad \beta = 0.1 \quad (\text{безразмерная величина}),$$

$$\delta = 1.6 \cdot 10^3 \quad (A); \quad A = \frac{A'}{L} = 0.15; \quad C_0 = 0.1 \quad \left( \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3} \right);$$

$$\gamma = 6 \quad (A/B).$$

С увеличением времени релаксации  $\tau_D$

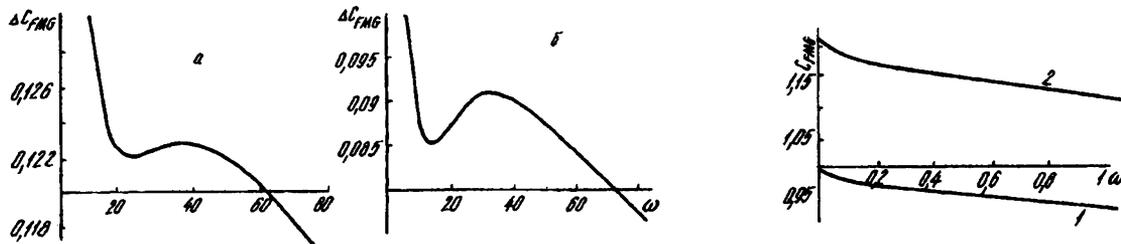


Рис. 2. Зависимость дополнительной емкости Фрумкина—Мелик-Гайказяна от безразмерной частоты  $\omega$  для разных  $\beta$ : а — 0.1; б — 0.2.

Рис. 3. Зависимость от частоты емкости Фрумкина—Мелик-Гайказяна  $C_{FMG}$  на плоском (1) и на шероховатом (2) электродах.

( $\tau_D = \beta^2 \frac{L^2}{D}$  в наших обозначениях) уменьшается скорость установления равновесия между адсорбированным веществом и слоем раствора, непосредственно прилегающим к электроду, и уменьшается емкость Фрумкина—Мелик-Гайказяна.

Кривая зависимости дополнительной емкости, обусловленной шероховатостью поверхности электрода, при адсорбции молекул как функция частоты имеет минимум, зависящий от времени релаксации в системе. С ростом  $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial C}\right)_\varphi$  положение минимума сдвигается в область более низких частот, а его глубина уменьшается. При больших временах релаксации минимум исчезает (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость от частоты емкости Фрумкина—Мелик-Гайказяна на плоском (кривая 1) и на шероховатом (кривая 2) электродах. Величина емкости нормирована на  $\alpha \cdot \delta$ . Как видно из рисунка, шероховатость электрода приводит к увеличению дополнительной емкости, что обусловлено неравнодоступностью поверхности в диффузионном отношении. Массоперенос ионов в диффузионном слое, связанный с адсорбцией

этих ионов, оказывает влияние на дисперсию емкости, как и в случае плоского электрода [15]. В случае шероховатых электродов этот эффект усиливается, потому что, как уже отмечалось, изменяются процессы релаксации адсорбированных частиц на таких электродах вследствие изменения функции  $\Gamma(t)$  по сравнению с плоскими электродами.

Годографы электродного импеданса в растворе с поверхностно-активными добавками для идеально гладкого электрода (кривая 1) и шероховатого (кривая 2) электродов представлены на рис. 4. Годограф, построенный в координатах  $Im\left(\frac{S(0)}{\omega Z(\omega)}\right) - Re\left(\frac{S(0)}{\omega Z(\omega)}\right)$ , является кривой, пересекающей ось  $Im\left(\frac{S(0)}{\omega Z(\omega)}\right)$  в двух точках: при  $\omega = 0$   $C_{FMG}$  определяется емкостью двойного слоя  $C_e$  и дополнительной емкостью двойного слоя, связанной с адсорбцией поверхностно-активных частиц. Увеличение последней в случае шероховатых электродов по сравнению с плоским электродом приводит к смещению кривой вверх по оси  $Im\left(\frac{S(0)}{\omega Z(\omega)}\right)$  на величину добавочной емкости; при  $\omega \rightarrow \infty$   $C_{FMG} \rightarrow C_e$ , а для шероховатого электрода  $C_{FMG} \rightarrow C_e(1 + \pi^2 A^2)$ , т. е. увеличение емкости шероховатых электродов на больших частотах определяется геометрическим фактором шероховатости  $R = 1 + \pi^2 A^2$ , т. е. отношением истинной поверхности к кажущейся (плоское сечение) [16].

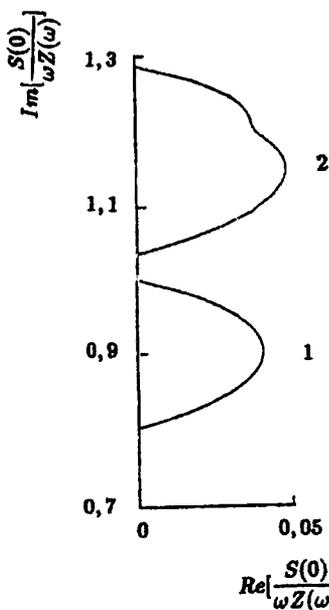


Рис. 4. Годографы импеданса Фрумкина—Мелик-Гайказяна для идеально-гладкого (1) и шероховатого (2) электродов.

**РЕЗЮМЕ.** В межах теорії збудень досліджено імпеданс Фрумкіна—Мелік-Гайказяна для синусоїдального електрода. Показано, що нерівнодоступність міжфазової поверхні в дифузійному відношенні приводить до збільшення ємності. Додаткова ємність визначається особливостями масопереносу поверхнево-активних часток до модельно-шорсткого електрода. В діапазоні високих частот ємність електрода визначається його геометричним фактором модельної шорсткості.

**SUMMARY.** Within the limits of the perturbation theory Frumkin—Melik-Gaikazyan impedance at a sinusoidal electrode was investigated. It was shown that nonuniformly accessible surface with respect to diffusion caused an increase in double electrical layer capacitance. The additional double electrical layer capacitance is determined by the peculiarities of mass transport of surface-active particles to model rough electrode. In the case of high frequency the capacity of electrode is determined by the geometrical factor of model roughness.

1. Fedkiw P. S., Nolen T. R. // J. Electrochem. Soc. -1990. -137, № 1. -P. 158—162.
2. Kant R., Rangarajan S. K. // J. Electroanal. Chem. -1994. -368. -P. 1—21.
3. Kant R., Rangarajan S. K. // Ibid. -1995. -396. -P. 285—301.
4. Leibig M., Halsey T. C. // Ibid. -1993. -358. -P. 77—109.
5. Halsey T. C. // Phys. Rev. A. -1987. -35, № 8. -P. 3512—3521.
6. Pajkossy T. // J. Electroanal. Chem. -1994. -364. -P. III—125.
7. Потоцкая В. В., Евтушенко Н. Е. // Электрохимия. -1998. -34, № 5. -С. 513—519.

8. Фрумкин А. Н., Мелик-Гайказян В. И. // Докл. АН СССР. -1951. -77, № 5. -С. 855—858.
9. Графов Б. М., Укше Е. А. // Кинетика сложных электрохимических реакций. -М.: Наука, 1981. -С. 26—30.
10. Louch D. S., Pritzker M. D. // J. Electroanal. Chem. -1991. -319. -P. 33—53.
11. Louch D. S., Pritzker M. D. // Ibid. -1993. -346. -P. 211—237.
12. Ван-Дайк М. Введение в методы возмущений. -М.: Мир, 1984.
13. Потоцкая В. В., Евтушенко Н. Е. // Электрохимия. -1995. -31, № 2. -С. 174—180.
14. Armstrong R. D., Race W. P., Thirsk H. R. // J. Electroanal. Chem. -1968. -16. -P. 517—529.
15. Дамаскин Б. Б., Графов Б. М. // Электрохимия. -1991. -27, № 9. -С. 1166—1173.
16. Pototskaya V. V., Yevtushenko N. Y. // Surface Electrochemistry of the metal/electrolyte interface as portrayed by structure sensitive date. -Alicante, Spain, 7—10 September, 1997. P-56. -P. 170.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступила 15.03.99

## Contents № 5

### Electrochemistry

In memory of A. V. Gorodyskii, Academician of the National Academy of Sciences of Ukraine . . . . .	3
MALYSHEV V. V., SHAPOVAL V. I., SOLOVYOV V. V. Equilibrium electrode potentials of molybdenum in Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> —MoO <sub>3</sub> melts . . . . .	13
IVANOVA N. D., BOLDYREV Y. I., SOKOLSKII G. V. Realization of bifunctional electrochemical system . . . . .	17
KUBLANOVSKY V. S., LITOVCHENKO K. I., BONDARENKO L. I. Anodic dissolution of ferromanganese allong in a chlorine-ammonium electrolyte . . . . .	24
KOLBASOV G. Y., RUSETSKII I. A. Photoelectrochemical processes, impedance and noises on semiconductor InP electrode . . . . .	27
ANDRIIKO A. A., MONKO A. P., PANOVA E. V., RUDENOK P. V., CHUNG S. A model of the process for the reversible intercalation of lithium in the current source cathode . . . . .	30
TUMANOVA N. K., BABENKOV Y. A., CHERNUKHIN S. I., BANDUR V. A., TRACHEVSKII V. V. Electrochemical properties of carbamide-halide melts . . . . .	35
BLIZNYUK A. V., OMEL'CHUK A. A. Electrochemical behaviour of copper in a thin-layer cell . . . . .	39
LISOGOR A. I., YUDENKOVA I. N., KOVALEVSKII V. I., ZARUBITSKII O. G. Investigation of the anodic polarization of aluminium in sulfate-phosphate electrolytes . . . . .	42
KAZDOBIN K. A. Peculiarities of the electrochemical behaviour and the main applications of electrochemical reactors with dynamic beds of particles with different nature of conduction . . . . .	46
KUSHKHOV K. V., UZDENOVA A. S., VINDIZHEVA M. K., ZIMIN A. V., PUPKOVA O. L. Mechanism of electroreduction of chloride and chloride-fluoride complexes of lanthanum in halide melts . . . . .	49
KOZIN V. F., OMEL'CHUK A. A. Electrochemical separation of gallium and accompanying impurities in its molten compounds of lower oxidation states . . . . .	52
IVANOVA N. D., PIMENOVA K. N., MAKEEVA I. S., TRACHEVSKII V. V. Electrooxidation of Mn (II) in fluorine-containing electrolytes . . . . .	57
POTOTSKAYA V. V., YEVTUSHENKO N. Y. Adsorption kinetics of surface-active species on a rough electrode . . . . .	60