

Б. Б. ДАМАСКИН, А. Н. ФРУМКИН и С. Л. ДЯТКИНА

СТРОЕНИЕ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, АДсорБИРУЮЩИХСЯ В ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ

Как было показано в работах [1—3], поведение границы ртуть — водный раствор в присутствии органических веществ, адсорбирующихся в одном положении (предельные алифатические соединения), может быть с хорошим приближением описано моделью двух параллельных конденсаторов. Если же органическое вещество может адсорбироваться на электроде в двух различных положениях (как, например, ароматические соединения), то, очевидно, модель двух параллельных конденсаторов должна быть заменена моделью трех параллельных конденсаторов: между обкладками одного из них находятся молекулы воды, между обкладками второго — молекулы органического вещества в 1-м, например, вертикальном положении, и между обкладками третьего — молекулы органического вещества во 2-м, например, плоском положении. Соответствующее этой модели уравнение для заряда электрода ε имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + C_1(\varphi - \varphi_{N1})\theta_1 + C_2(\varphi - \varphi_{N2})\theta_2 \quad (1)$$

где ε_0 — заряд электрода в чистом растворе фона; φ — потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда (т.п.з.) в чистом растворе фона; θ_1 и θ_2 — степень заполнения поверхности органическим веществом соответственно в 1-м и 2-м положениях; C_1 и C_2 — емкость двойного слоя при полном заполнении поверхности органическим веществом также для 1-го и 2-го положений; φ_{N1} и φ_{N2} — сдвиги т.п.з. при переходе от чистого раствора фона соответственно к $\theta_1 = 1$ или $\theta_2 = 1$.

Для практического использования уравнения (1) необходимо дополнительно выбрать две изотермы адсорбции, которые связывают величины θ_1 и θ_2 с объемной концентрацией органического вещества c . Выбор этих изотерм не может быть произвольным, так как они связаны с соотношением (1) основным уравнением электрокапиллярности

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - RT\Gamma d \ln c \quad (2)$$

где σ — пограничное натяжение; Γ — адсорбированное количество органического вещества; R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Величину Γ для органического вещества, адсорбирующегося в двух положениях, можно записать в виде

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}^{(1)}\theta_1 + \Gamma_{\infty}^{(2)}\theta_2 = \frac{\Gamma_{\infty}^{(H_2O)}}{n_1}\theta_1 + \frac{\Gamma_{\infty}^{(H_2O)}}{n_2}\theta_2 \quad (3)$$

где $\Gamma_{\infty}^{(\text{H}_2\text{O})}$, $\Gamma_{\infty}^{(1)}$ и $\Gamma_{\infty}^{(2)}$ — предельные адсорбированные количества соответственно для молекул воды и молекул органического вещества в 1-м и 2-м положениях; $n_1 = \Gamma_{\infty}^{(\text{H}_2\text{O})}/\Gamma_{\infty}^{(1)}$ и $n_2 = \Gamma_{\infty}^{(\text{H}_2\text{O})}/\Gamma_{\infty}^{(2)}$.

Покажем, что модели трех параллельных конденсаторов в простейшем случае удовлетворяют изотермы вида

$$B_{1c} = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}}; \quad B_{2c} = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \quad (4)$$

основанные на модели Флори — Хаггинса [4, 5], в которых константы адсорбционного равновесия B_1 и B_2 являются некоторыми функциями от потенциала электрода*.

При постоянном потенциале электрода из уравнений (2) и (3) следует

$$d\sigma = -\frac{A}{n_1}\theta_1 d \ln c - \frac{A}{n_2}\theta_2 d \ln c \quad (5)$$

где $A = RT\Gamma_{\infty}^{(\text{H}_2\text{O})}$. Из уравнений (4) при $\varphi = \text{const}$ нетрудно получить

$$d \ln c = \frac{d\theta_1}{\theta_1} + n_1 \frac{d\theta}{1 - \theta} \quad \text{и} \quad d \ln c = \frac{d\theta_2}{\theta_2} + n_2 \frac{d\theta}{1 - \theta} \quad (6)$$

где

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (7)$$

Вводя (6) в (5), находим

$$d\sigma = -A \left(\frac{d\theta_1}{n_1} + \frac{d\theta_2}{n_2} \right) - A \frac{\theta d\theta}{1 - \theta} \quad (8)$$

откуда после интегрирования следует

$$\sigma = \sigma_0 + A \left[\ln(1 - \theta) + \frac{n_1 - 1}{n_1} \theta_1 + \frac{n_2 - 1}{n_2} \theta_2 \right] \quad (9)$$

где σ_0 — константа интегрирования, равная пограничному натяжению в чистом растворе фона, так как при $\theta = \theta_1 = \theta_2 = 0$ $\sigma = \sigma_0$.

Дифференцирование уравнения (9) по потенциалу дает

$$\varepsilon = -\frac{d\sigma}{d\varphi} = \varepsilon_0 + A \left[\frac{1}{1 - \theta} \frac{d\theta}{d\varphi} - \frac{n_1 - 1}{n_1} \frac{d\theta_1}{d\varphi} - \frac{n_2 - 1}{n_2} \frac{d\theta_2}{d\varphi} \right] \quad (10)$$

Для нахождения производных $d\theta/d\varphi$; $d\theta_1/d\varphi$ и $d\theta_2/d\varphi$ воспользуемся уравнениями (4), из которых с учетом (7) следует

$$\theta_1 = B_{1c}(1 - \theta)^{n_1} \quad (11)$$

$$\theta_2 = B_{2c}(1 - \theta)^{n_2} \quad (12)$$

и

$$\theta = B_{1c}(1 - \theta)^{n_1} + B_{2c}(1 - \theta)^{n_2} \quad (13)$$

Дифференцируя уравнение (13) по φ и решая полученное уравнение относительно $d\theta/d\varphi$, после алгебраических преобразований с учетом уравнений (11) и (12) можно получить

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = \frac{(1 - \theta) \left(\theta_1 \frac{d \ln B_1}{d\varphi} + \theta_2 \frac{d \ln B_2}{d\varphi} \right)}{1 + (n_1 - 1)\theta_1 + (n_2 - 1)\theta_2} \quad (14)$$

* Нетрудно показать, что уравнения смешанной изотермы Ленгмюра [6], т. е. уравнения (4) при $n_1 = n_2 = 1$, не удовлетворяют соотношению (1), если $\Gamma_{\infty}^{(1)} \neq \Gamma_{\infty}^{(2)}$.

Дифференцируя по потенциалу уравнение (11), получаем связь производных $d\theta_1/d\varphi$ и $d\theta/d\varphi$, после чего, учитывая выражение (14), находим

$$\frac{d\theta_1}{d\varphi} = \frac{d \ln B_1}{d\varphi} \theta_1 - \frac{n_1 \theta_1 \left(\theta_1 \frac{d \ln B_1}{d\varphi} + \theta_2 \frac{d \ln B_2}{d\varphi} \right)}{1 + (n_1 - 1) \theta_1 + (n_2 - 1) \theta_2} \quad (15)$$

Аналогичным методом из уравнений (12) и (14) получаем

$$\frac{d\theta_2}{d\varphi} = \frac{d \ln B_2}{d\varphi} \theta_2 - \frac{n_2 \theta_2 \left(\theta_1 \frac{d \ln B_1}{d\varphi} + \theta_2 \frac{d \ln B_2}{d\varphi} \right)}{1 + (n_1 - 1) \theta_1 + (n_2 - 1) \theta_2} \quad (16)$$

Подстановка соотношений (14) — (16) в уравнение (10) после алгебраических преобразований дает

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{A}{n_1} \theta_1 \frac{d \ln B_1}{d\varphi} + \frac{A}{n_2} \theta_2 \frac{d \ln B_2}{d\varphi} \quad (17)$$

что эквивалентно модели трех параллельных конденсаторов [см. уравнение (1)] при условии

$$\frac{d \ln B_1}{d\varphi} = - \frac{n_1 [\varepsilon_0 - C_1 (\varphi - \varphi_{N1})]}{A} \quad (18)$$

$$\frac{d \ln B_2}{d\varphi} = - \frac{n_2 [\varepsilon_0 - C_2 (\varphi - \varphi_{N2})]}{A} \quad (19)$$

и, следовательно

$$B_1 = B_{01} \exp \left\{ - \frac{n_1 \left[\int_0^\varphi \varepsilon_0 d\varphi + C_1 \varphi \left(\varphi_{N1} - \frac{\varphi}{2} \right) \right]}{A} \right\} \quad (20)$$

$$B_2 = B_{02} \exp \left\{ - \frac{n_2 \left[\int_0^\varphi \varepsilon_0 d\varphi + C_2 \varphi \left(\varphi_{N2} - \frac{\varphi}{2} \right) \right]}{A} \right\} \quad (21)$$

Уравнения (20) и (21) конкретизируют зависимость от потенциала констант адсорбционного равновесия, входящих в изотермы (4).

В работе [7] для описания поведения границы электрод — раствор в присутствии органического вещества, адсорбирующегося в двух положениях, также были использованы уравнения (4), но при этом предполагалось, что константы адсорбционного равновесия являются некоторыми произвольно выбранными функциями не потенциала электрода, а его заряда. Анализ этого допущения описанным выше методом показывает, что оно эквивалентно модели трех последовательно соединенных конденсаторов, между обкладками которых находятся: 1) только молекулы воды; 2) только молекулы органического вещества в 1-м положении и 3) только молекулы органического вещества во 2-м положении. Такая модель, как легко видеть, не может иметь физического обоснования, хотя она и не противоречит экспериментальной зависимости Γ от ε в растворах паратулсульфоната натрия (см. [7]). Параметры, входящие в уравнения (20) и (21), непосредственно отражают свойства двойного электрического слоя в присутствии адсорбированных органических молекул.

Уравнения (4) не учитывают аттракционного взаимодействия между адсорбированными органическими молекулами. В связи с этим сопоставление теории и опыта может носить лишь полуколичественный характер,

при котором оказываются оправданными следующие дополнительные упрощающие предположения: 1) емкость в растворе фона C_0 не зависит от потенциала; 2) емкость при плоской ориентации адсорбированных молекул равна емкости в растворе фона, т. е. $C_2 = C_0$ [8, 9]; 3) молекула органического вещества в вертикальном положении занимает одно адсорбционное место, соответствующее ассоциату адсорбированных на ртути молекул воды; в этих условиях $n_1 = 1$ [10]; 4) молекула органического вещества в плоском положении занимает два адсорбционных места и, следовательно, $n_2 = 2$.

При выполнении условий (1)–(4) уравнения (20) и (21) принимают вид

$$B_1 = B_m \exp [-\alpha(\varphi - \varphi_m)^2] \quad (22)$$

и

$$B_2 = B_{02} \exp (\beta \varphi) \quad (23)$$

где
$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{2A}; \quad \varphi_m = -\frac{\varphi_{N1} C_1}{C_0 - C_1}; \quad B_m = B_{01} \exp (\alpha \varphi_m^2)$$

и

$$\beta = -2C_0 \varphi_{N2} / A.$$

Далее, из уравнения (13) следует

$$\theta = B_1 c (1 - \theta) + B_2 c (1 - \theta)^2 \quad (13a)$$

откуда после решения относительно θ находим

$$\theta = 1 + \frac{1 + B_1 c}{2B_2 c} - \sqrt{\frac{1}{B_2 c} + \left(\frac{1 + B_1 c}{2B_2 c} \right)^2} \quad (24)$$

Уравнения (22), (23) и (24) позволяют рассчитать θ при любом заданном потенциале. Затем по уравнениям (11) и (12) можно найти θ_1 и θ_2 . Зная θ_1 и θ_2 , по уравнению (3) можно рассчитать величину Γ , а по уравнению (9), в котором $\sigma_0 = 1/2 C_0 \varphi^2$, найти зависимость пограничного натяжения от потенциала.

Дифференцирование уравнения (17) по потенциалу дает величину емкости двойного электрического слоя, которую после алгебраических преобразований с учетом уравнений (15) и (16), а также выше записанных условий можно представить в виде

$$C = C_0 - 2A\alpha\theta_1 + \frac{A}{2(1 + \theta_2)} \left\{ 8\alpha^2(\varphi - \varphi_m)^2\theta_1(1 - \theta_1) + \right. \\ \left. + \beta^2\theta_2(1 - \theta_2) + 8\theta_1\theta_2[\alpha^2(\varphi - \varphi_m)^2 + \alpha\beta(\varphi - \varphi_m)] \right\} \quad (25)$$

Зная зависимость θ_1 и θ_2 от потенциала электрода, по уравнению (25) можно рассчитать полную C , φ -кривую в присутствии органического вещества, адсорбирующегося в двух различных положениях.

Наконец, представляет интерес расчет зависимости т.н.з. от величины адсорбции органического вещества Γ . Для этого перепишем уравнение (3) при $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$ в виде

$$x = RT\Gamma / A = \theta_1 + \theta_2 / 2 \quad (26)$$

и будем решать его относительно θ_1 и θ_2 совместно с уравнением

$$\theta_1 / \theta_2 = z / (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (27)$$

которое получается из уравнений (4) при $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$ и в котором согласно (22) и (23)

$$z = \frac{B_1}{B_2} = \frac{B_m}{B_{02}} \exp [-\alpha(\varphi - \varphi_m)^2 - \beta\varphi] \quad (28)$$

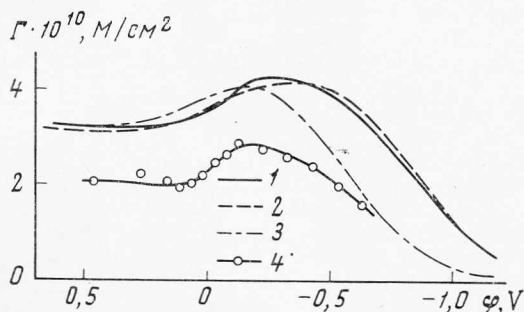
Решение дает

$$\theta_1 = x - \left(z + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(z + \frac{1}{2} \right)^2 - x(1-x)} \quad (29)$$

и

$$\theta_2 = (2z + 1) - \sqrt{(2z + 1)^2 - 4x(1-x)} \quad (30)$$

Далее, эти значения θ_1 и θ_2 следует подставить в уравнение (17), которое по условию $\varepsilon = 0$ приравнивается нулю. В результате такой подстановки после некоторых алгебраических преобразований с учетом введенных



Фиг. 1. Зависимость адсорбированного количества от потенциала, рассчитанная при: 1 — $\varphi_{N1} = 0,5$ и $\varphi_{N2} = -0,25$ В; 2 — $\varphi_{N1} = 0,5$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В; 3 — $\varphi_{N1} = 0$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В; 4 — сыпчатая кривая в растворе 1 М КСl + 0,02 М парафенилендиамина

выше упрощающих условий можно получить следующее квадратное уравнение относительно x

$$x^2(1 - Q^2) - [1 - 2PQ - Q(2z + 1)]x - P[(2z + 1) + P] \quad (31)$$

в котором

$$Q = \frac{2\alpha(\varphi - \varphi_m)}{\beta + 2\alpha(\varphi - \varphi_m)^2}, \quad P = \frac{C_0\varphi}{A[\beta + 2\alpha(\varphi - \varphi_m)]},$$

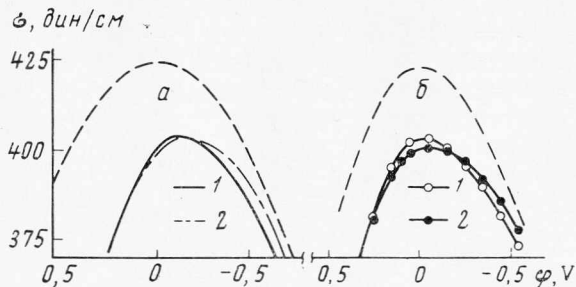
а z дается выражением (28).

Таким образом, задавая различные значения потенциала φ , по уравнению (31) можно найти зависимость т.н.з. от величины x и, следовательно, от общей адсорбции органического вещества Γ [см. уравнение (26)]. При использовании уравнения (31) следует учитывать, что реальные значения x должны удовлетворять условию $0 \leq x \leq 1$.

При проведении расчетов адсорбции, электрокапиллярных кривых, кривых дифференциальной емкости, а также зависимости т.н.з. от Γ нами были выбраны следующие значения параметров двойного слоя: $C_0 = 20 \mu F/cm^2$; $C_1 = 7 \mu F/cm^2$; $A = 1,6 \mu Дж/см^2$; $B_m = 100 л/М$; $B_{02} = 1000 л/М$; $\varphi_{N1} = +0,5$ В и 0; $\varphi_{N2} = -0,25$ и $-0,5$ В. Γ , φ ; σ , φ - и C , φ -кривые рассчитывались для концентрации $c = 0,02$ М. Результаты расчета сопоставлялись с экспериментальными данными по адсорбции на ртути орто- и парафенилендиамина из их растворов на фоне 1 М КСl. Некоторые из полученных результатов приведены на фиг. 1—5.

Как видно из фиг. 1, теоретически рассчитанные Γ , φ -кривые качественно согласуются с формой Γ , φ -кривой в присутствии парафенилендиамина. Аналогичной формы Γ , φ -кривые получены ранее в растворах анилина на фоне 1 М КСl и 1 М КJ [9]. Из фиг. 1 также следует, что форма Γ , φ -кривой в случае органического вещества, адсорбирующегося в двух положениях, практически не зависит от величины φ_{N2} , тогда как изменение φ_{N1} приводит к сдвигу Γ , φ -кривой вдоль оси абсцисс.

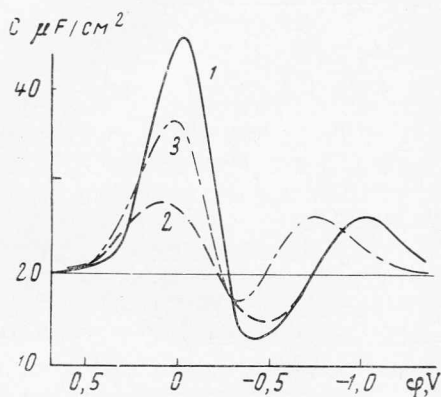
На фиг. 2, *a* приведены электрокапиллярные кривые, теоретически рассчитанные при двух значениях φ_{N1} : $+0,5$ В и 0 и при одинаковом значении $\varphi_{N2} = -0,5$ В. Как видно из фиг. 2, *a*, эти кривые пересекаются вблизи потенциала нулевого заряда, а при $\varepsilon > 0$ сливаются. В отличие от этих



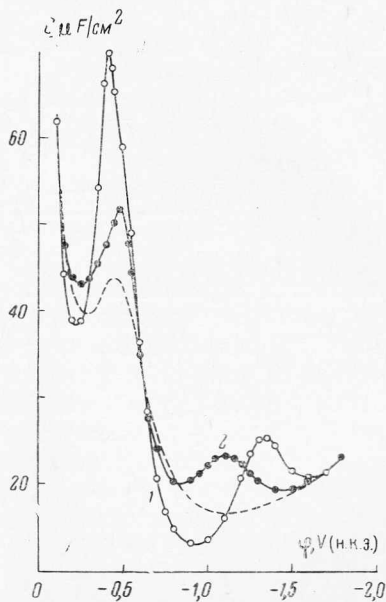
Фиг. 2. Электрокапиллярные кривые, рассчитанные теоретически (*a*) и измеренные экспериментально (*b*): 1 — $\varphi_{N1} = 0,5$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В; 2 — $\varphi_{N1} = 0$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В. *b*: 1 — 1 М КСl + 0,03 М парафенилендиамин; 2 — 1 М КСl + 0,03 М ортофенилендиамин. Пунктир — электрокапиллярные кривые в растворе фона

кривых, σ, φ -кривая, рассчитанная при $\varphi_{N2} = -0,25$ В, располагается при $\varepsilon > 0$ между кривой фона и кривыми 1 и 2 на фиг. 2, *a*. Сопоставление фиг. 2, *a* и 2, *b* показывает, что при переходе от орто- к парафенилендиамину происходит увеличение положительного значения φ_{N1} , в то время как электронным взаимодействием этих молекул с поверхностью ртути, остается без изменения.

Этот вывод подтверждается сопоставлением теоретически рассчитанных и опытных кривых дифференци-



Фиг. 3. Теоретически рассчитанные кривые дифференциальной емкости: 1 — $\varphi_{N1} = 0,5$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В; 2 — $\varphi_{N1} = 0$ и $\varphi_{N2} = -0,25$ В; 3 — $\varphi_{N1} = 0$ и $\varphi_{N2} = -0,5$ В



Фиг. 4. Кривые дифференциальной емкости в 1 М растворе КСl (пунктир), а также с 0,02 М добавкой: 1 — парафенилендиамина; 2 — ортофенилендиамина. Частота 400 Нз

альной емкости (см. фиг. 3 и 4). В самом деле, при переходе от орто- к парафенилендиамину происходит заметное возрастание анодного пика, увеличение снижения емкости по сравнению с кривой фона в средней части C, φ -кривой и сдвиг катодного пика в сторону более отрицательных по-

тенциалов (см. фиг. 4). Все эти явления можно наблюдать на фиг. 3 при переходе от кривой 3, теоретически рассчитанной для $\varphi_{N1} = 0$, к кривой 1, при расчете которой было принято $\varphi_{N1} = +0,5$ V. В то же время, как видно из фиг. 3, увеличение отрицательного значения φ_{N2} при постоянной величине φ_{N1} (кривые 2 и 3) не отражается на положении катодного пика, хотя также сопровождается сильным возрастанием анодного пика и некоторым снижением емкости в минимуме C , φ -кривой.

Как видно из фиг. 3, теоретически рассчитанные C , φ -кривые хорошо передают также экспериментально наблюдаемое совпадение емкости при $\varepsilon > 0$ в растворах фона и с органической добавкой (см. фиг. 4), хотя в этих условиях не происходит десорбции органических молекул с поверхности электрода (см. фиг. 1 и 2). Это явление, ранее обнаруженное и качественно объясненное в случае адсорбции на ртути пиридина и анилина [8, 9], приводит к тому, что площадь под кривой дифференциальной емкости в присутствии органического вещества может сильно отличаться от площади под кривой емкости в чистом растворе фона. Этот результат особенно отчетливо иллюстрируется кривой 3 на фиг. 3 и кривой 2 на фиг. 4.

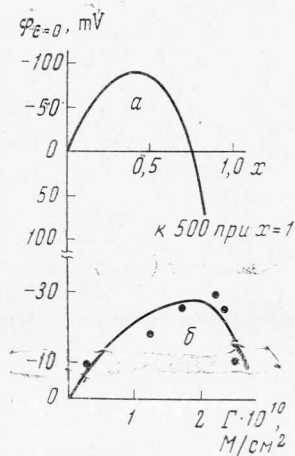
* Если значения φ_N для двух положений адсорбирующегося вещества имеют разные знаки, как в рассматриваемом нами случае, то зависимость сдвига т.н.з. ($\varphi_{\varepsilon=0}$) от адсорбции Γ может проходить через максимум. Этот вывод, на который указывает теоретически рассчитанная кривая зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от $x = RT\Gamma/A$ (см. фиг. 5, а), хорошо подтверждается опытными данными, полученными при адсорбции на ртути парафенилендиамина (см. фиг. 5, б). Аналогичный характер имеет также зависимость т.н.з. ртутного электрода от адсорбции на нем анионов паратолуилсульфоната, которую можно построить на основе данных, приведенных в работе [7].

Следует отметить, что первоначальный сдвиг т.н.з. в отрицательную сторону может наблюдаться даже при условии $|\varphi_{N2}| < |\varphi_{N1}|$ (см. фиг. 5, б), если только $B_{02} \gg B_m$, т. е. если энергия адсорбции органических молекул в плоском положении значительно превышает энергию адсорбции в вертикальном положении (при проведении расчета предполагалось $B_{02}/B_m = 10$). Если же энергии адсорбции в двух положениях различаются незначительно (например, $B_{02}/B_m \approx 2$), то сдвиг т.н.з. определяется той ориентацией адсорбированных молекул, которой соответствует большее значение $|\varphi_N|$. Так, в случае адсорбции на ртути анилина [9] сдвиг т.н.з. происходит только в положительную сторону.

Приведенные данные показывают, что модель трех параллельных конденсаторов является хорошей полуколичественной основой для описания поведения границы раздела электрод — раствор в присутствии органических соединений, адсорбирующихся в двух различных положениях.

ВЫВОДЫ

1. На основе модели трех параллельных конденсаторов получены количественные соотношения, позволяющие рассчитать зависимость адсорбции, пограничного натяжения и дифференциальной емкости от потенциала электрода, а также зависимость точки нулевого заряда от адсорбции в си-



Фиг. 5. Зависимость адсорбционного скачка потенциала $\varphi_{\varepsilon=0}$ от адсорбированного количества Γ или величины $x = RT\Gamma/A$: а — теоретически рассчитано при $\varphi_{N1} = 0,5$ и $\varphi_{N2} = -0,25$ V; б — опытные данные для системы 1 M KCl + парафенилендиамин

стемах, где органическое вещество может адсорбироваться на электроде в двух различных положениях.

2. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными по адсорбции на ртути орто- и парафенилендиаминов показывает, что модель трех параллельных конденсаторов является хорошей полуколичественной основой для описания такого рода систем.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Frumkin, Z. Physik **35**, 792 (1926).
2. Б. Б. Дамаскин, Успехи химии **34**, 1764 (1965).
3. А. Н. Фрумкин и Б. Б. Дамаскин. Сб. Современные аспекты электрохимии, «Мир». 1967.
4. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
5. M. L. Haggins, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942).
6. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928, стр. 218—219.
7. J. M. Parry, R. Parsons, J. Electrochem. Soc. **113**, 992 (1966).
8. Л. Д. Ключкина и Б. Б. Дамаскин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1963, 1022.
9. Б. Б. Дамаскин, И. П. Мишутушкина, В. М. Герович и Р. И. Каганович, Ж. физ. химии **38**, 1797 (1964).
10. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия **1**, 63 (1965).