

МЕХАНИЗМ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ -ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Веселовский

Фотогальванический эффект на анодно поляризованном в растворе щелочи серебряном электроде изучался Сивоненом [1] и нами [2].

На основе этих исследований можно было заключить, что фотогальванически активным комплексом в данном процессе является высшее кислородное соединение серебра. Была ориентировочно определена область спектральной чувствительности процесса. В нашем исследовании был также установлен квантовый выход процесса, оказавшийся очень большим для данной системы — порядка единицы в расчете на падающий свет.

Но на основе полученного материала трудно было установить механизм процесса, удовлетворительно объясняющий все наблюдавшиеся закономерности. В частности, вызывала некоторое затруднение в объяснении величина квантового выхода процесса, сохраняющая большие значения при очень тонких слоях (несколько монослоев) фотогальванически активного вещества.

Необходимо учесть при этом, что по самому принципу метода возможные цепные процессы исключаются из измеряемых величин фототоков, характеризующих число элементарных, первичных актов и входящих в вычисление квантового выхода. Очевидно также, что затруднение в объяснении большого квантового выхода при малых количествах активного реагирующего вещества на электроде вызывалось принятием положения, что функция поглощения света и потенциал изменяющей реакции сосредоточены в одном фотогальванически активном комплексе.

Цель настоящей работы:

1. Однозначно установить природу поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса, определяющего изменение потенциала электрода.

2. Определить красную границу и ход кривой спектральной чувствительности процесса.

3. На основе фотогальванических, электрохимических и оптических характеристик построить механизм фотоэлектрохимического процесса на анодно поляризованном серебряном электроде.

Экспериментальная установка и методика измерений не отличались в основном от описанных в нашей работе по фотогальваническому процессу на золотом электроде [3]. Наиболее существенные детали эксперимента будут освещаться в процессе изложения материала.

Для установления искомых зависимостей непосредственно измерялись следующие величины.

1. Эффективное изменение потенциала электрода при действии излучения $\Delta V_c = V_t - V_c$ при постоянном значении поляризующего тока, проходящего во внешней цепи. Предельное значение этой величины, получаемое при достаточно больших интенсивностях облучения и экспозициях, характеризует фотогальванически активную область потенциалов и дает значение потенциала, к которому стремится облучаемая система. Для этих измерений применялся электронный вольтметр

с исчезающе малой (относительно токов поляризации и фотогальванических токов) утечкой тока.

2. Величина эффективного фотогальванического тока $\Delta I_c = I_c - I_t$, получаемая при установившемся стационарном процессе и постоянном значении потенциала $V_c = V_t$ (индексы с и т имеют значение световой и темновой соответственно). Как это доказывалось нами в цитированных выше работах, эффективный фотогальванический ток является основной характеристикой фотогальванического процесса и в определенных условиях измерения имеет величину, близкую к значению истинного фотогальванического тока, непосредственно выражающего количество возникающих фотоэлектронов, при заданном потенциале электрода и данной интенсивности подаваемого излучения.

3. Скорость изменения потенциала электрода при воздействии на него света $\frac{dV_c}{dt}$, характеризующая величину истинного фотогальванического тока. Последняя величина, удобная при необходимости применения кратковременных экспозиций, определялась по тангенсу угла наклона осциллограмм, дающих $\Delta V_c = f(t)$.

Скорость изменения потенциала электрода дает независимую характеристику величины истинного фотогальванического тока при исходном потенциале по уравнению: $I_{\text{ист}} = C \frac{dV}{dt}$ при $t \rightarrow 0$, а при наличии

значения эффективного фотогальванического тока позволяет определить важную характеристику процесса — действующую емкость электрода C .

4. Количество электричества, необходимое для катодного восстановления электрода Q_k (предварительно анодно поляризованного с затратой электричества Q_A) и подвергавшегося действию света, заданной интенсивности, в течение времени Δt , сравнительно с контрольным опытом, проведенным в тех же условиях, но без облучения, с выдержкой в темноте в течение того же времени Δt .

Последний метод измерений является наиболее грубым и возможен только с системами, достаточно эффективно реагирующими на облучение, и с предварительно изученными параметрами процесса (область эффективного излучения, необходимых потенциалов и пр.). Таким образом, прямым измерением по разнице в количестве электричества, пошедшего на катодную деполяризацию, устанавливалось количество фотогальванически прореагировавшего вещества $\Delta Q_c = Q_{k.t.} - Q_{k.c.}$.

Так как $\frac{\Delta Q_c}{\Delta t_c} = \bar{I}_{\text{аффект}}$ при неизменном механизме процесса, то очевидно, что данные этих измерений могут быть количественно связаны с результатами измерений эффекта вышеописанными способами.

Применение четырех независимых способов определения параметров фотоэлектрохимического процесса на электроде и их зависимости от варьируемых условий процесса позволило наиболее полно подойти к раскрытию изучаемого явления, а также оценить или исключить неопределенные и несущественные для характеристики процесса факторы (величину деполяризации, дисперсию емкости, внутреннее сопротивление системы и т. п.).

1. Природа фотогальванически реагирующих комплексов

На рис. 1 приведена зависимость величины потенциала электрода (кривая с кружками) и фотогальванического эффекта ΔV_c , при малых интенсивностях облучения (кривая с крестиками), от времени анодной поляризации серебряного электрода в растворе 1N NaOH (I поляри-

зации постоянно), т. е. от степени покрытия поверхности кислородными соединениями и их характера. Электродом сравнения является $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$ -электрод в том же растворе. Зависимость потенциала серебряного электрода от количества пропущенного электричества — так называемая кривая заряжения — имеет в анодной области три характерные задержки. Нижняя площадка *a* соответствует образованию окиси серебра Ag_2O . Площадка *b*, находящаяся при потенциале на 300 мВ аноднее потенциала образования окиси серебра, соответствует образованию кислородного соединения серебра типа Ag_2O_2 (или AgO). Третья задержка *c* соответствует стационарному выделению кислорода при данной плотности тока. Описываемый процесс электрохимического образования кислородных соединений на серебре хорошо исследован в работе Лютера и Покорного [4].

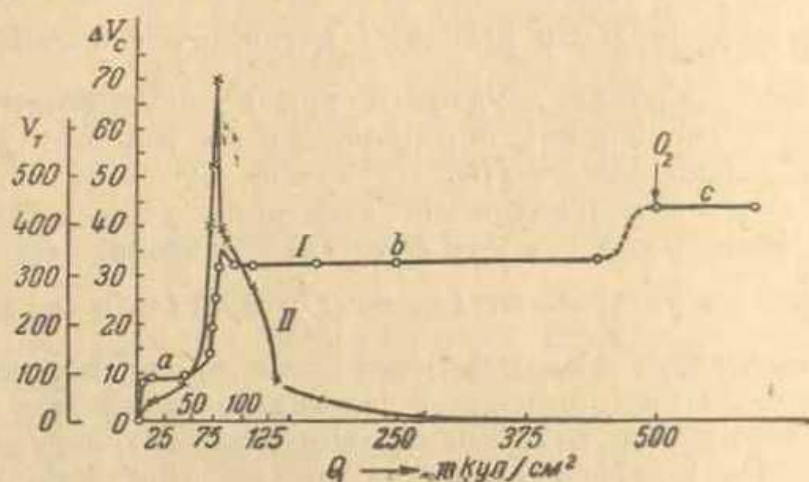


Рис. 1. Кривая заряжения Ag -электрода в 1 N NaOH :
I $\circ-\circ-\circ$ и соответствующий фотогальванический эффект
 ΔV_c ; II $\times-\times-\times$

При анализе рис. 1 существенно, с нашей точки зрения, следующее.

Основной прирост фотогальванического эффекта локализован в области перехода изучаемой системы от состояния $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$ к $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}.\text{Ag}_2\text{O}_2$, т. е. в области образования первого монослоя высшего кислородного соединения серебра. Фотогальванический эффект ΔV_c резко уменьшает свое значение при образовании фазовой Ag_2O_2 , однако, — как мы это разберем количественно ниже, — это может быть связано не с уменьшением фотоактивности системы, а с резким увеличением емкости электрода, действующей в фотогальваническом процессе. Независимыми измерениями было также подтверждено положение, установленное в нашей вышецитированной работе, что при достаточно больших интенсивностях облучения потенциал серебряного электрода, находящийся при значениях начала образования Ag_2O_2 , можно снизить до значений, отвечающих окиси серебра на серебре, т. е. предельное эффективное значение фотогальванического эффекта:

$$\Delta V_{c_{\text{эфф}}} = V_{\text{Ag}_2\text{O}_2} - V_{\text{Ag}_2\text{O}}.$$

При достаточно больших интенсивностях облучения применявшаяся анодная поляризация не повышала потенциал электрода выше значений, соответствующих $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$.

Для установления природы фотогальванически реагирующего соединения были поставлены также опыты по прямому электрохимическому определению анодной поляризации результатов воздействия света на серебряный электрод, покрытый Ag_2O_2 . Определенное коли-

чество Ag_2O_2 откладывалось анодной поляризацией, давалось воздействие света и затем измерялось количество электричества, необходимое для возвращения электрода катодной поляризацией к исходному значению потенциала, соответствующему $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$.

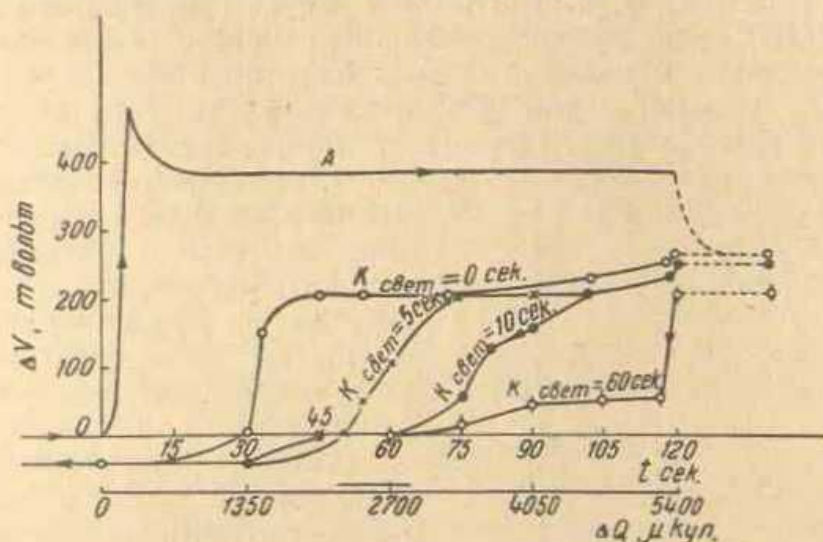
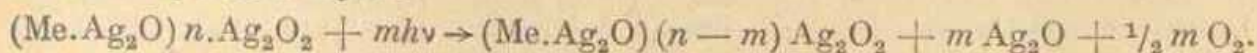


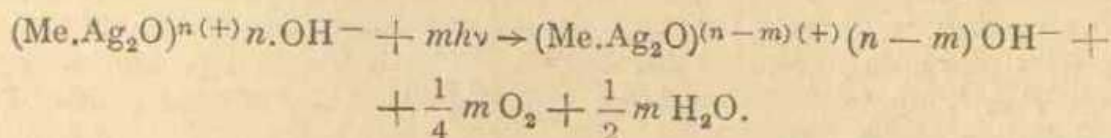
Рис. 2. Зависимость количества электричества, идущего на катодное восстановление $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$, Ag_2O_2 -электрода, от времени облучения. Кривая A — анодная поляризация. Кривая K — катодные поляризации после экспозиции, указанной в секундах

На рис. 2 графически представлены результаты этих измерений. По оси абсцисс отложено количество пропущенного электричества в микрокулонах и соответствующее ему время поляризации. По оси ординат даны значения потенциала электрода против $\text{Ag}.\text{Ag}_2\text{O}$ в том же растворе. Стрелки на кривых показывают направление изменения потенциала. После анодной поляризации, продолжавшейся в каждом случае 120 сек., давалась общая выдержка в 60 сек., причем время темновой выдержки и облучения варьировалось, как это указано на соответствующих кривых рис. 2. При отсутствии облучения на катодное восстановление Ag_2O_2 необходимо затратить до 75% количества электричества, пошедшего на анодный процесс. При облучении электрода 5 и 10 сек. количество тока, идущего на восстановление, соответственно уменьшается, и при облучении электрода в течение 60 сек. на электроде практически не остается Ag_2O_2 , как это явствует из соответствующей кривой рис. 2.

Приведенные опыты и опыты, результаты которых представлены на рис. 1, позволяют однозначно утверждать, что фотогальванически реагирующим веществом серебряного электрода, находящегося при потенциале фазового образования Ag_2O_2 , является само Ag_2O_2 . В области потенциалов, переходной от Ag_2O к Ag_2O_2 , фотогальванически реагирующим является потенциал-определяющий комплекс, дающий в результате электрохимического разряда Ag_2O_2 . Таким образом, в области фазовой перекиси серебра общее уравнение фотоэлектрохимического процесса будет:



В области перехода от Ag_2O к Ag_2O_2 общее уравнение процесса можно представить:



С изменением количества зарядов в двойном слое меняется потенциал электрода в соответствии с его поляризационной емкостью.

Механизм процесса принятием этих схем не предопределяется, конечно. Остается открытым также вопрос о локализации акта поглощения света и реакции, т. е. поглощает ли сам реагирующий комплекс Ag_2O_2 , $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ или процесс поглощения света и фотогальванической реакции происходит у различных компонентов системы.

Некоторый материал для установления природы поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса дает изучение зависимости величины фотогальванического тока от потенциала электрода. Ис-

следование этой зависимости представляет и самостоятельный интерес, так как фотогальванический ток и его зависимость от потенциала являются основной характеристикой всего фотоэлектрохимического процесса.

Как это указывалось нами в цитированной выше работе [2], изменение потенциала электрода может действовать как чисто энергетический фактор (усиление или уменьшение электрического поля), а также вещественным изменением самого состояния поверхности, т. е. изменение потенциала электрода может привести к образованию новых активных комплексов.

На рис. 3 представлена зависимость величины фотогальванического тока от потенциала ($\Delta I_c = f(V)$),

как разность между световым и темновым током анодно поляризованного серебряного электрода в 1*N* растворе NaOH .

По оси абсцисс отложены значения потенциала электрода против $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ -электрода в том же растворе, по оси ординат—соответствующий поляризующий ток в микроамперах.

Кривая *I* дает зависимость $I_t = f(V)$. Кривая *II*, обозначенная точками, дает $I_c = f(V)$. Прямая линия *III* представляет интересующую нас зависимость $\Delta I_c = f(V)$. Кружки дают экспериментальные значения $\Delta I_c = I_c - I_t$. Как видно из рис. 3, прямая линия достаточно хорошо передает зависимость величины фотогальванического тока от потенциала во всем интервале, доступном измерению, и может быть представлена уравнением:

$$\Delta I_c = \Delta I_{c_0} + \alpha (V_c - V_0).$$

Интерпретация и использование полученной зависимости будут даны в разделе, посвященном механизму фотоэлектрохимического процесса. Здесь уместно отметить, что отклонение в начальной части кривой от линейной зависимости может быть объяснено недостаточностью количества реагирующих комплексов при данной интенсивности процесса. Отметим также, что объяснение линейной зависимости величин фотогальванического тока от потенциала затруднительно, если полагать, что свет поглощается самими реагирующими потенциалопределяющими комплексами, и очень естественно, если принять, что поглощает свет подкладка Ag_2O , и образовавшиеся заряды под влиянием поля передаются к реагирующему слою.

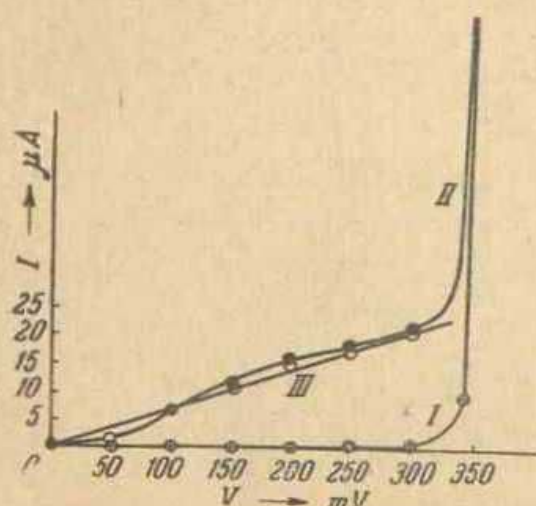


Рис. 3. Зависимость электрохимического тока *I*, фотоэлектрохимического тока *II* и суммарного тока *III* от потенциала анодно поляризованного $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ -электрода

2. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса

Определение красной границы и хода спектральной чувствительности фотогальванического эффекта дает дополнительные сведения о характере процесса и природе поглощающего свет соединения, а при наличии независимых данных о спектрах поглощения присутствующих на электроде соединений позволяет однозначно идентифицировать поглощающую компоненту в изучаемой системе.

С другой стороны, при независимо определенном механизме фотоэлектрохимического процесса кривая спектральной чувствительности является количественной характеристикой спектра поглощения соединения, поглощающего свет в фотогальванической системе.

Наиболее глубокое представление о природе поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса дает исследование зависимости спектральной чувствительности процесса от потенциала электрода. К сожалению, технически эти определения представляют значительные трудности и не всегда выполнимы.

В цитированном сообщении, посвященном фотогальваническому процессу на серебряном электроде [2], было отмечено, что длинноволновая граница эффекта проходит в близкой инфракрасной области спектра. Этим определялись трудности точного установления границы эффекта, так как небольшие количества рассеянного, видимого света, попадавшие через монохроматор на систему, вследствие его высокой эффективности вносили значительные искажения в результаты измерений.

Экспериментальное разрешение этой трудности было найдено в предварительной фильтрации подаваемого на монохроматор излучения эбонитовым фильтром.

Совместное применение эбонитового фильтра (пластинка $d = 0,2$ мм) и монохроматора позволило получать достаточно чистое излучение в области 800—1000 м μ . Источником излучения служила кинолампа накаливания с прямой нитью, хорошо проектирующейся на щель монохроматора. В целях сохранения постоянства состояния электродной системы при снятии кривой спектральной чувствительности применялись небольшие интенсивности облучения и кратковременные экспозиции. Анодной поляризацией испытуемый электрод доводился до потенциала $V_{Ag, Ag_2O} = 0,300$ В и поддерживался при этом значении необходимым током поляризации. Фотогальванический эффект определялся измерением прироста светового тока $\Delta I_c = I_c - I_t$ при $V = \text{const}$ безинерционным гальванометром. Процесс измерения при каждой длине волны продолжался в пределах 1 сек.; в противном случае наблюдалось «утомление» электрода, вероятно вызванное некомпенсируемым расходом реагирующего вещества и накоплением продуктов распада.

На рис. 4 представлена одна из типичных кривых спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса на серебряном электроде при потенциале $V = 0,3$ В против $Ag \cdot Ag_2O$ -электрода, пересчитанная на спектр равных энергий. По оси абсцисс отложена энергия кванта падающего излучения в электронвольтах и соответствующие им длины волн в м μ ; по оси ординат — фотогальванический ток.

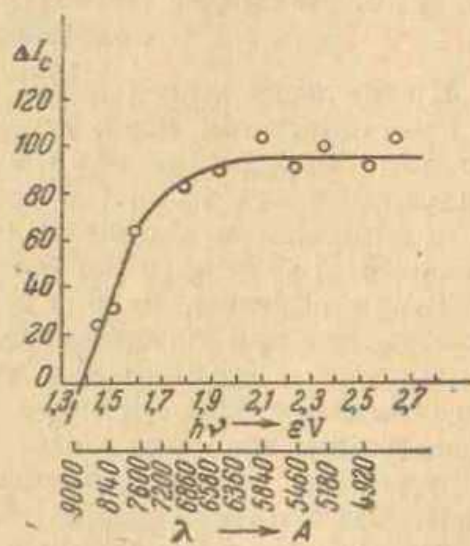


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на $Ag \cdot Ag_2O$ -электроде

Интенсивности применявшегося монохроматического излучения были порядка 10^{-5} кал/сек. Как это видно из рис. 4, определенная таким образом красная граница эффекта оказалась у $\lambda = 900$ мμ.

Полученная кривая позволяет говорить о крутой границе эффекта (а следовательно и поглощения) и сплошном поглощении, однако тонкие детали кривой поглощения хотя принципиально и могут быть исследованы применяемым методом, но в данной серии опытов не прецизировались.

В предыдущем параграфе было показано, что при потенциале 0,3 В на анодно поляризованном электроде кроме толстого слоя окиси серебра Ag_2O может присутствовать также образующееся высшее кислородное соединение серебра, причем именно последнее является реагирующим комплексом в фотогальваническом процессе. Следовательно, кривая эффекта (красная граница) может определяться кривой поглощения как окиси серебра, так и кривой поглощения перекисного соединения (типа Ag_2O_2). (Принимается, что в первом приближении кривая спектральной чувствительности эффекта определяется поглощением; реагирующие комплексы находятся при применяемом потенциале электрода, в избытке и в реакционноспособном состоянии).

Независимо определенных кривых поглощения для этих двух кислородных соединений серебра у нас нет, однако, как будет показано ниже, высокий квантовый выход процесса заставляет принять, что поглощение света происходит в толстом слое окиси серебра, а не в образующемся монослое высшего кислородного соединения фотогальванически реагирующего комплекса. Таким образом, приведенная на рис. 4 спектральная чувствительность фотогальванического процесса на серебряном электроде должна, по нашим представлениям, количественно характеризовать поглощающую способность Ag_2O .

3. Механизм фотоэлектрохимического процесса на анодно поляризованном Ag-электроде

Кроме вышеприведенного материала, одним из решающих факторов для установления механизма процесса является квантовый выход. Как это было определено нами в работе [2], квантовый выход для фотогальванического процесса на серебряном электроде сильно зависит от потенциала, и в области потенциала электрода $V = 0,3$ В достигает значений 30—40% (в расчете на падающий свет).

Таким образом, наряду с твердо установленным в настоящей работе фактом, что при потенциале электрода $V = 0,3$ В фотогальванически реагирующим комплексом является монослой потенциалопределяющего высшего кислородного соединения серебра типа Ag_2O . OH^- , в исследуемом процессе имеет место большой квантовый выход — порядка единицы. Очевидно, что монослой реагирующего соединения Ag_2O . OH^- (или Ag_2O_2 в области начала фазового образования перекиси), одновременно присутствующего на электроде в количествах 1000—10000 μ кулон на квадратный сантиметр, что соответствует 10^{15} — 10^{16} молекулам соединения, не сможет дать стопроцентного поглощения света, требующегося для объяснения наблюдаемых значений квантового выхода.

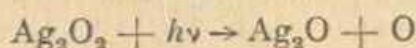
Действительно, в таком случае этому фотогальванически реагирующему соединению пришлось бы приписать нереально большой коэффициент поглощения (атомный коэффициент поглощения должен быть равен

$$K = 1 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ или } \varepsilon = 6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}).$$

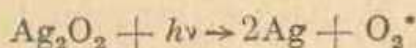
Более естественным нам кажется принять для изучаемого процесса разделение функции поглощения и фотогальванической реакции между

тонких слоях (монослоях) реагирующего комплекса из-за относительно небольшого поглощения излучения.

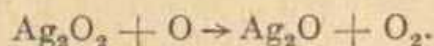
Однако при достаточно толстых слоях перекиси серебра Ag_2O_2 , очевидно, может идти прямой фотоэлектрохимический процесс, в котором акт поглощения и реакции реализуется в одной компоненте системы Ag_2O_2 . Действительно, приведенные на рис. 2 результаты воздействия излучения на фазовую перекись серебра заставляют принять в этих случаях прямой фотоэлектрохимический механизм выделения кислорода на $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot n \text{Ag}_2\text{O}_2$ -электрод, по вероятной схеме:



или



Естественно, что фотоэлектрохимически выделенный кислород может оставаться в адсорбированном или растворенном в окиси серебра состоянии и затем молизоваться по реакции:



Таким образом, воздействие излучения на анодно поляризованный $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ -электрод может привести к существенному изменению механизма выделения кислорода как по сенсibilизационному механизму (для системы $\text{Ag}^+ \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$), так и для прямого фотоэлектрохимического процесса (для системы $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot n \text{Ag}_2\text{O}_2$). Предварительные измерения показали, что при наличии в растворе деполяризатора (этилового спирта) стационарный фотоэлектрохимический процесс анодного окисления на $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ -электрод протекает специфически, благодаря снижению энергии активации образования кислорода действием света или, более обще, благодаря повышенному энергетическому уровню фотогальванически активного комплекса, за счет поглощенного кванта излучения.

В заключение отметим следующее. Применяемый нами метод изучения фотоэлектрохимического процесса гетерогенной сенсibilизации на электроде с управляемым электрическим полем и возможностью количественного определения электрических и оптических характеристик, очевидно, представляет ряд существенных преимуществ для количественной оценки элементов, важных для глубокого понимания механизма гетерогенной сенсibilизации в растворе. Так, для осуществления фотоэлектрохимического процесса окислительного или восстановительного характера необходим подход к поверхности сенсibilизатора электрона или электронного дефекта, образовавшегося в результате поглощения света сенсibilизатором, причем если реагирующий комплекс (восстановитель или окислитель), прилегающий к поверхности сенсibilизатора, находится при потенциале соответствующего окислительно-восстановительного процесса, то акт разряда, очевидно, произойдет и изучаемый фотоэлектрохимический акт будет играть роль ускорителя, лимитирующего скорость реакции процесса, т. е. в общем случае снижать энергию активации. Однако более интересен случай, когда фотоэлектроны (и соответствующие им дефекты) возбуждаются в системе, находящейся при значениях потенциала более низких, чем это соответствует равновесию окислительно-восстановительного процесса, определяющего фотогальванический акт. Такое явление мы имеем, в частности, на электроде $\text{Zn} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{OH}^-$, подвергающемся действию света $\lambda > 385 \text{ м}\mu$ [5], на котором фотоэлектрохимическое выделение кислорода может идти при потенциале на 0,7 В катоднее обратимого кислородного. Очевидно, что в этом случае определяющую роль начинает играть не только подвод электронов и электронных дефектов к реагирующему

комплексу, но и относительная энергия перевода электрона на высший уровень, т. е. красная граница поглощения, характеризующая начало процесса. Аналогично электродам, имеющим различную окислительно-восстановительную активность при различной степени поляризации, и гетерогенная фотоэлектрохимическая система с сенсibilизационным механизмом действия будет иметь тем больший фотоэлектрохимический окислительно-восстановительный потенциал, чем большее значение имеет энергия кванта красной границы возбуждения электрона.

Таким образом, и в системе без внешнего приложенного электрического поля возможна гетерогенная фотоэлектрохимическая реакция, идущая с повышением свободной энергии по вышепредложенному механизму. Коллоидная частица окиси серебра с адсорбированными на ней ионами OH^- сможет приводить к выделению кислорода за счет воздействующего поглощаемого излучения (красная граница $h\nu_0 \simeq 1,35 \text{ eV}$) не только при потенциалах кислородного перенапряжения, но и при потенциалах ниже обратимого кислородного. На гетерогенном сенсibilизаторе ZnO , имеющем более высокий фотоэлектрохимический окислительно-восстановительный потенциал, разложение воды наблюдалось экспериментально. Но в то время как на окиси цинка принципиально возможно фотоэлектрохимическое разложение молекулы воды за счет энергии одного возбуждающего кванта ($h\nu_0 \simeq 3,2 \text{ eV}$), на окиси серебра фотолиз воды возможен только по механизму расходования двух квантов на разложение одной молекулы воды. В этом и будет сказываться определенная выше разница в фотоэлектрохимическом окислительно-восстановительном потенциале сенсibilизаторов ZnO (граница активности $h\nu_0 = 3,2 \text{ eV}$) и Ag_2O (граница активности $h\nu_0 = 1,35 \text{ eV}$).

Выводы

1. Определена природа фотогальванически реагирующего комплекса на анодно поляризованном Ag -электроде.
2. Установлена зависимость фотогальванического тока от потенциала электрода.
3. Определена спектральная чувствительность и красная граница фотоэлектрохимического процесса на Ag -электроде.
4. Предложен сенсibilизационный механизм фотоэлектрохимического процесса на электроде.
5. Показан специфический характер фотоэлектрохимического выделения кислорода и анодного окисления на Ag , Ag_2O -электроде.
6. Показана аналогия и связь между фотоэлектрохимическим процессом на электроде и гетерогенной сенсibilизацией в растворе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Sihvonen и A. Jussila, Acta Chemica Fennica, B. 4, 1, 1933.
2. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 15, 145, 1941.
3. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 20, 269, 1946.
4. Luther и Pokorniy, Z. f. anorg. Chem., 57, 290, 1908.
5. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 21, 983, 1947.