

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА

М. Н. Полукаров

Образование коллоидных систем при электролизе водных растворов азотнокислого серебра было неоднократно подтверждено работами ряда исследователей [1—7], но единого взгляда на природу дисперсной фазы этих систем и на механизм ее образования нет.

С одной стороны, образование коллоидных систем рассматривается как результат протекания непосредственно катодного процесса разряда ионов металла и природа дисперсной фазы признается металлической [1, 3]; с другой же стороны, утверждается, что у катода образуется не коллоидный металл, а тончайшая взвесь его окиси или гидроокиси, возникновение которых рассматривается как результат вторичного процесса, связанного с разрядом ионов водорода и защелачиванием прикатодного пространства [5].

Существует и такой взгляд, согласно которому дисперсная фаза, представляя собой продукт анодного и катодного процессов, двойственна по своей природе.

У анода образуются коллоидные частицы окиси вследствие взаимодействия переходящих в раствор ионов металла с гидроксильными ионами; у катода же образуется коллоидный металл, причем возникновение его коллоидных частиц рассматривается как результат перехода металла катода в раствор в виде сложных отрицательно заряженных ионов и соединения их с находящимися в растворе простыми катионами серебра [4].

Такое, ничего общего не имеющее разнообразие взглядов и в то же время вытекающая из теоретического и прикладного значения важность разрешения вопроса о природе дисперсной фазы и механизме ее возникновения, естественно, вызывают потребность накопления еще большего экспериментального материала, могущего помочь разъяснению этого вопроса.

С этой точки зрения, ультрамикроскопическое исследование электролиза неводных растворов представляет достаточный интерес, тем более что какого-либо принципиального различия в механизме катодного процесса разряда ионов металла при электролизе водных и неводных растворов не имеется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрамикроскопическое исследование электролиза неводных растворов азотнокислого серебра осуществлялось при помощи щелевого ультрамикроскопа. Методика исследования была принята аналогичная той, которая была применена нами уже ранее при исследовании водных растворов [7, 8].

Электроды изготовлялись из серебряной проволоки, диаметром 1,0 мм. Поверхность катода, подвергавшаяся поляризации, была равной 30 мм². Все наблюдения были проведены при температуре 18—20° С. В качестве растворителей служили метиловый и этиловый спирты, пиридин и 50% по объему смесь пиридина и метилового спирта. Спирты и пиридин перед их применением подвергались тщательной сушке и очистке неоднократной фракционированной перегонкой.

С принятием соответствующих мер против излишнего соприкосновения с воздухом растворы представляли собой в достаточной мере оптически пустую среду, не изменяясь в течение длительного времени не только под действием лучей света, излучаемых осветителем — вольтовой дугой между угольными электродами, — но даже и дневного света.

С целью наблюдения происходящих при электролизе явлений в различных слоях электролита и фиксации деталей наблюдаемого, применялись различные увеличения микроскопа от 60- до 400-кратного включительно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В метиловом спирте

Ультрамикроскопическим исследованием электролиза при напряжениях ванны, меньших 1,4 V, во всех опытах, неоднократно повторяемых, визуальное было установлено непрерывное появление около катода единичных коллоидных частиц, тотчас же покидавших место своего появления и приобретающих определенную направленность движения к электродам.

Некоторые частицы, появившиеся при электролизе на близком расстоянии от катода, направлялись к нему и осаждались на его поверхности. Остальная часть коллоидных частиц, двигаясь с небольшой скоростью к аноду, почти достигала его поверхности и исчезала из поля зрения.

Общее число возникавших у катода частиц возрастало по мере увеличения силы тока и уменьшения концентрации раствора, достигая в отдельных случаях 75 000 за 1 сек. в расчете на 1 мм³ коллоидопродуктивной зоны электролита. Особенно интересная и характерная ультрамикроскопическая картина наблюдалась при исследовании электролиза раство-

Таблица 1

Концентрация AgNO ₃	Напряжение ячейки (в вольтах)	Сила тока (в мА)	Геометрическая плотность тока (в мА/см ²)	Краткая характеристика наблюдаемого под микроскопом явления
0,1	0,05—2,1	0,15—2,6	0,5 —8,6	Образование в прикатодной зоне электролита единичных коллоидных частиц, преимущественно уходящих к аноду. Небольшое количество частиц осаждается на катоде.
0,05	0,10—1,5	0,16—1,8	0,53—6,0	
0,025	0,20—1,3	0,24—1,14	0,8 —3,8	
0,01	0,2 —1,3	0,12—0,60	0,4 —2,0	
0,005	0,75—1,4	0,2 —0,28	0,7 —0,9	
0,0025	0,8 —1,4	0,08—0,18	0,3 —0,6	
0,001	0,55—1,3	0,16—1,2	0,5 —4,0	Начало образования слоя частиц, преимущественно идущих к катоду и непосредственно участвующих в построении осадка на нем.
0,025	1,8	1,52	5,06	
0,01	1,45	0,72	2,4	
0,005	1,5	0,32	1,06	
0,0025	1,5	0,20	0,66	
0,001	1,4	1,32	4,4	
0,01	2,15	1,12	3,7	Расширение слоя коллоидных частиц, возникающих у катода в огромном количестве. Наряду с построением осадка на катоде из идущих к нему частиц наблюдается увеличение количества частиц, уходящих к аноду. Обычно они движутся к нему потоками в виде сплошных полос.
0,005	2,25	0,56	1,8	
0,0025	2,25	0,32	1,06	
0,001	1,55	1,76	5,8	

ров, концентрация которых не превышала 0,025 N, и когда напряжение ванны было не менее 1,4 V. Около катода, особенно около его стороны, обращенной к аноду, наблюдалось появление огромного количества коллоидных частиц в виде слоя, ширина которого, в отдельных случаях, доходила до 0,1 мм.

Тотчас же покидая место своего появления, коллоидные частицы с большой скоростью устремлялись преимущественно к катоду. Только сравнительно небольшая часть их уходила к аноду. Благодаря большой скорости движения частиц к катоду, не было возможности производить точный учет общего их числа.

По приблизительному подсчету число наблюдаемых частиц, возникающих за 1 сек. в 1 мм³ коллоидопродуктивной зоны электролита, было порядка 10^7 — 10^8 .

По мере течения электролиза место уходящих к электродам частиц замещали вновь возникающие. Все направляющиеся к катоду частицы являлись материалом для построения на нем осадка серебра. Путем уплотнения многочисленных частиц на катоде образовывались небольших размеров наросты или короткие, переплетающиеся между собой иглы, достаточно равномерно покрывающие поверхность катода.

Степень плотности упаковки частиц в этих наростах и иглах зависела от концентрации растворов. Наименьшей она была в наиболее разбавленных растворах, отчего и плотность всей массы осадка при электролизе этих растворов была наименьшей.

После прекращения электролиза на катоде обнаруживался рыхлый, черного цвета легко стирающийся осадок серебра.

Частично результаты исследования приводятся в табл. 1.

В этиловом спирте

Благодаря малой электропроводности растворов азотнокислого серебра в этиловом спирте, при их электролизе напряжение ячейки уже при малых силах тока было выше 1 V, и наблюдаемая ультрамикроскопическая картина до некоторой степени соответствовала случаям электролиза растворов в метиловом спирте при напряжении выше 1,4 V. Особенно это можно отметить в отношении начальных моментов электролиза.

При дальнейшем протекании его, а главным образом при увеличении силы тока и напряжения, наблюдаемая ультрамикроскопическая картина отличалась тем, что возникающие около катода многочисленные коллоидные частицы обычно не образовывали хорошо оформленных, окружающих катод слоев, как это наблюдалось при электролизе растворов в метиловом спирте, а группировались около катода в виде ряда соприкасающихся с его поверхностью полусферической формы облаков.

Часто наблюдался весьма характерный процесс образования этих облаков. В различных многочисленных точках поверхности катода происходило выбрасывание большого числа частиц в виде струи. Расходясь в обе стороны от бьющей струи, частицы, приобретая обратное движение по направлению к катоду и заполняя прилегающее к струе пространство, — образовывали упомянутые облака.

За счет уплотнения их, в дальнейшем, на поверхности катода образовывались небольших размеров бесформенные наросты или, в некоторых случаях, короткие иглы. Часть коллоидных частиц, появившихся наиболее далеко от поверхности катода, покидала катодное пространство, уходя к аноду.

По окончании электролиза на катоде обнаруживался черный, легко стирающийся осадок.

Результаты исследования частично приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация AgNO_3	Напряжение ячейки (в вольтах)	Сила тока (в mA)	Геометрическая плотность тока (в mA/cm^2)	Краткая характеристика наблюдаемого под микроскопом явления
0,01	1,5	0,12	0,40	Образование у катода слоя частиц. Почти все они после своего появления в слое приобретают направление движения к катоду и, осаждаваясь на нем, непосредственно участвуют в построении осадка
0,005	1,4	0,08	0,26	
0,001	1,5	0,04	0,13	
0,0005	1,3	0,03	0,09	
0,01	2,5	0,29	0,96	Образование у катода большого количества частиц. Слой этих частиц не сплошной, а в виде облаков полусферической формы. Наблюдается выбрасывание струй частиц от поверхности катода. Большая часть частиц осаждается на катоде, образуя рыхлый осадок. Остальные уходят к аноду
0,005	2,0	0,17	0,56	
0,0025	2,1	0,09	0,30	
0,001	2,0	0,06	0,20	
0,0005	2,2	0,06	0,20	
0,00025	2,5	0,04	0,13	

В пиридине

При ультрамикроскопическом исследовании электролиза пиридиновых растворов азотнокислого серебра вполне отчетливое образование около катода слоев коллоидных частиц и непосредственное участие последних в построении осадка на катоде удалось наблюдать только при особо интенсивном освещении прикатодного пространства.

Это необходимое условие для обнаружения ультрамикроскопической картины и ее наблюдаемый характер указывают на чрезвычайно большую дисперсность возникающих при электролизе коллоидных систем. Наиболее отчетливой ультрамикроскопическая картина была при достижении напряжения 2—2,2 В, когда в прикатодной зоне электролита наблюдалось образование слоев, представляющих собой сплошную массу коллоидных частиц, очень быстро движущихся, преимущественно по направлению к катоду.

При меньшей величине напряжения образование подобных слоев, состоящих из достаточно отчетливо заметных коллоидных частиц, наблюдать не удалось, но обычно можно было заметить около катода окружающую его светящуюся туманность, в которой появлялись вполне заметные отдельные частицы, количество которых увеличивалось по мере уменьшения концентрации азотнокислого серебра в растворе. После окончания электролиза на катоде обнаруживался светлый, прочно пристающий к поверхности катода осадок серебра. Особенно это можно отметить для случаев электролиза более концентрированных растворов AgNO_3 и когда напряжение ванны не превышало 2 В.

В смеси пиридина с метиловым спиртом

Ультрамикроскопическая картина, наблюдаемая при электролизе растворов AgNO_3 в смеси пиридина с метиловым спиртом, обладала характерными отличительными чертами, свойственными электролизу как пиридиновых, так и спиртовых растворов.

Во время непрерывного протекания электролиза 0,1—0,025 N растворов возникновения у катода слоев явно заметных коллоидных частиц обычно не наблюдалось, и можно было только заметить окружающую

катод светящуюся туманность с появляющимися в ней отдельными частицами.

Но если электролиз проводился с небольшими перерывами, то при каждом размыкании цепи, почти тотчас же у катода появлялось большое количество вполне заметных коллоидных частиц, совершающих энергичное броуновское движение. При продолжении электролиза почти все эти частицы устремлялись к катоду и, адсорбируясь на нем, участвовали в построении осадка серебра.

Осадки металла в подобных случаях были несколько более рыхлыми и темными, чем при непрерывном проведении электролиза, когда они получались светлыми и хорошо удерживающимися на катоде.

При электролизе более разбавленных растворов, начиная с 0,01 N, образование в прикатодном пространстве слоев многочисленных коллоидных частиц было наблюдаемо во всех случаях, тем более отчетливо, чем более разбавленным был раствор. Возникновение слоев коллоидных частиц происходило при достижении напряжения 1,4—1,5 V, причем не тотчас же, а обычно через 5—6 мин.

Большая часть образующихся коллоидных частиц шла на построение осадка металла на катоде. В наиболее разбавленных растворах наблюдалось также значительное число частиц, покидавших катодное пространство и уходящих к аноду. По окончании электролиза этих растворов на катоде обнаруживались темные осадки, но более прочно удерживающиеся на нем по сравнению с тем, что имело место при электролизе такой же концентрации спиртовых растворов.

Устойчивость коллоидных систем, получающихся при электролизе неводных растворов азотнокислого серебра

Кроме указанных, наблюдаемых под ультрамикроскопом явлений, не лишены интереса свойства коллоидных систем, образующихся при электролизе исследованных неводных растворов.

Благодаря большой скорости движения частиц к катоду, о свойствах коллоидных систем можно было судить в большинстве случаев только по наблюдениям той части коллоидных растворов, дисперсная фаза которой состояла из частиц, уходящих к аноду; но и эти наблюдения давали возможность сделать определенные выводы.

Особое внимание заслуживает устойчивость коллоидных растворов. При электролизе спиртовых растворов получавшиеся коллоидные системы по своим свойствам приближались к взвесям и обладали весьма малой как агрегативной, так и кинетической устойчивостью, о чем можно было судить по почти полному отсутствию броуновского движения частиц, частому их соединению друг с другом в комплексы и довольно быстро наступающей седиментации, даже уже во время протекания электролиза, а особенно после его прекращения.

Совершенно другое имело место при электролизе пиридиновых растворов. Образующиеся в данном случае коллоидные системы обладали хорошей устойчивостью, сохраняя ее не только во время протекания электролиза, но и в течение достаточно длительного времени после его прекращения. Довольно хорошей устойчивостью, хотя и меньшей, обладали и коллоидные растворы, получавшиеся при электролизе растворов азотнокислого серебра в смеси спирта с пиридином.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осуществленным в данной работе ультрамикроскопическим исследованием электролиза спиртовых и пиридиновых растворов азотнокислого серебра со всей очевидностью установлено возникновение в прикатодной

зоне электролита коллоидных систем. Результаты исследования не оставляют сомнения в том, что их возникновение является только следствием протекания катодного процесса. При электролизе неводных растворов исключена возможность разряда ионов водорода и защелачивания катодного пространства, а следовательно и возможность образования окиси серебра.

Едва ли можно представить себе и какой-либо другой подобный вторичный процесс, могущий привести к образованию коллоидных систем. Все это говорит о том, что по своей природе дисперсная фаза, являясь продуктом протекающего первичного катодного процесса, представляет собой не что иное, как коллоидный металл.

Характер наблюдаемых под микроскопом явлений при электролизе неводных растворов имеет общие черты с характером ультрамикроскопической картины, наблюдавшейся нами ранее при электролизе в аналогичных условиях водных растворов азотнокислого серебра [7]. Этот общий характер явлений и отсутствие принципиального различия в механизме протекания катодных процессов при электролизе как водных, так и неводных растворов, дают основание полагать, что причина возникновения коллоидных металлических систем одна как в том, так и другом случае.

Правда, при электролизе разбавленных водных растворов AgNO_3 происходит после достаточно длительного электролиза их слабое подщелачивание, вследствие появления растворенной гидроокиси серебра (растворимость AgOH $1,1 \cdot 10^{-4}$ моля в литре), но это не может служить ни доказательством того, что дисперсная фаза коллоидных растворов имеет окисную природу, ни подтверждением механизма ее образования, основного на необходимости процесса разряда ионов водорода.

Появление растворенной гидроокиси серебра легко объяснить, если принять во внимание строение коллоидных частиц серебра в его гидрозолях [9]. Ионы AgO^- , составляющие внутреннюю ионную обкладку у частиц, как известно, не лишены возможности покидать коллоидную частицу, а, следовательно, переходя в раствор, создавать слабо щелочную среду.

Наиболее вероятной причиной образования коллоидных растворов металла, очевидно, является разряд комплексных или, говоря в более общем смысле, сольватированных ионов, так как нет глубокого принципиального различия между комплексообразованием и процессом сольватации.

На возможность разряда комплексных ионов указывается в работах ряда исследователей [10—13]. Разряд таких ионов подобен восстановительному процессу с изменением валентности, с тем лишь различием, что при восстановительном процессе ионы, как таковые, остаются в растворе, при указанном же полном разряде сольватированных (комплексных) ионов происходит распад образовавшихся неустойчивых соединений с выделением атомов металла, идущих в дальнейшем на построение в прилегающем к катоду слое электролита кристаллов, по своим размерам и свойствам соответствующих коллоидным частицам.

Одной из общих черт ультрамикроскопической картины, наблюдаемой при электролизе как водных, так и неводных растворов, является направленная направленность движения отдельных коллоидных частиц к электродам, но необходимо отметить, что, в то время как при электролизе разбавленных ($< 0,002 N$) водных растворов наблюдается уход почти всех образующихся частиц к аноду, при электролизе же неводных растворов имеет место преимущественное направление движения частиц к катоду.

Это явление вполне согласуется с ранее высказанными нами соображениями, обосновывающими различную направленность движения металлических коллоидных частиц к электродам [7].

Как известно, плотность ионной атмосферы, окружающей коллоидную частицу (ядро коллоидной мицеллы), зависит не только от концентрации

ионов и их валентности, но и от диэлектрической постоянной растворителя, увеличиваясь с ее уменьшением. Диэлектрическая постоянная спиртов и, в особенности, пиридина значительно меньше, чем воды.

Таким образом в неводных растворах благодаря наиболее благоприятным условиям образования плотной ионной атмосферы создаются и наиболее благоприятные условия для возникновения наведенной поляризации у коллоидных частиц и, тем самым, притяжения к катоду находящихся вблизи его коллоидных диполей при их соответствующей ориентировке своими положительными полюсами по направлению к поверхности катода. Направленность движения коллоидных частиц к катоду заслуживает особого внимания, так как эти частицы служат материалом для построения осадка металла. Это явление непосредственного участия коллоидных частиц в формировании осадка не противоречит представлению об электролитическом выделении металла как процессе кристаллизации, так как уже само образование коллоидной частицы металла прежде всего является кристаллизационным процессом — процессом образования из атомов агрегата коллоидной мицеллы, как известно, имеющего кристаллическую структуру.

В зависимости от воздействия различных факторов кристаллизационный процесс и участие коллоидных частиц в построении осаждаемого на катоде металла могут принять различные формы, а в зависимости от этого может быть и различная структура осадка. Все те факторы, которые содействуют сокращению времени формирования коллоидных частиц и тем самым уменьшению расстояния от поверхности катода, на котором окончательно сформировывается коллоидная мицелла, с достаточно плотной ионной атмосферой, являются факторами, определяющими плотную структуру осадка.

В том же направлении действуют и те факторы, которые способствуют устойчивости коллоидных систем и высокой, однородной их дисперсности. Отсутствие указанных благоприятных факторов может привести только к образованию рыхлых осадков.

При электролизе разбавленных спиртовых растворов азотнокислого серебра кристаллизационный процесс проходит, главным образом, только стадию образования агрегата коллоидной мицеллы. Сам же процесс осаждения металла на катоде преимущественно представляет собою конечную стадию коагуляции дисперсной фазы коллоидных растворов металла, получающихся при электролизе.

К такому выводу можно прийти на основании отчетливо наблюдающегося под микроскопом построения осадка на катоде из подходящих к нему коллоидных частиц, характера самой картины этого построения, представляющей собой беспрерывно идущее прилипание к прежде осевшим на катоде частицам новых, характера структуры получающегося осадка, представляющего собой рыхлую, бесформенную массу, и, наконец, свойств коллоидных растворов, весьма неустойчивых, с явно выраженной полидисперсностью. При увеличении концентрации азотнокислого серебра в спиртовых растворах продолжительность времени от появления коллоидных частиц в коллоидопродуктивной зоне электролита до их осаждения на катоде сокращается.

Сокращение этого времени идет за счет увеличения скорости движения частиц к катоду и за счет меньшего расстояния, которое они должны пройти, так как появление частиц наблюдается на все более близком расстоянии от катода, чем больше концентрация раствора.

Значительное сокращение указанного времени сохраняет дисперсную фазу коллоидных систем от коагуляции и дает возможность частицам, представляющим собой кристаллы малых размеров, и, очевидно, имеющим достаточно правильную огранку, более плотно упаковываться в образующемся осадке металла. Такой упаковке может способствовать разряд простых ионов в том виде, в котором он обычно представляется, и воз-

можность которого увеличивается по мере возрастания концентрации азотнокислого серебра.

Входя в кристаллическую решетку коллоидных частиц-кристаллов (при условии достаточного освобождения их поверхности от отрицательно заряженных ионов, вследствие электростатического воздействия заряда катода) и подвергаясь при соприкосновении частиц с катодом разряду, простые ионы, переходя в атомарное состояние, могут служить материалом, связующим отдельные кристаллики-частицы в более крупные кристаллы, приобретающие ту или иную форму.

Такой вид процесса кристаллизации, повидимому, особенно характерен в случае осаждения серебра при электролизе пиридиновых растворов. Как показывают результаты исследования, в данном случае получают устойчивые коллоидные системы, обладающие высокой и однородной дисперсностью. Благодаря такому качеству коллоидных растворов создаются благоприятные условия для получения высокого качества осадка серебра.

Обладая большой подвижностью, коллоидные частицы могут подходить ко всем участкам поверхности катода и осаждаться на них, в том числе и на тех участках, где величина потенциала не достигает значения, необходимого для протекания процесса разряда ионов. Все это дает возможность коллоидным частицам уже в самом начале электролиза равномерным слоем распределиться по поверхности катода. Малые их размеры, а тем самым и достаточно однородная кристаллическая форма, создают возможность плотной упаковки.

Хотя при электролизе пиридиновых растворов катодный процесс заключается, очевидно, по преимуществу в разряде комплексных ионов, но и в этом случае нельзя отрицать возможность одновременно и разряда простых ионов, т. е. и в этом случае имеется связующий материал, соединяющий отдельные частицы друг с другом. Как идеальный случай можно представить себе образование на поверхности катода слоя металла одинаковой толщины, равной длине ребра куба отдельных частиц, но соединенных друг с другом в один общий кристалл, растянутый по поверхности катода.

При дальнейшем протекании процесса электролиза вслед за одним слоем металла аналогичным путем образуются новые. Вполне возможно, что при этом имеет место явление периодичности, связанное с тем, что при разряде комплексных ионов освобождающийся пиридин образует у поверхности сформировавшегося уже слоя металла пленку раствора, в которой практически отсутствуют ионы, и только после достаточного насыщения ими этой пленки возобновляется образование коллоидных частиц и, следовательно, нового слоя металла.

ВЫВОДЫ

1. Исследованием под ультрамикроскопом электролиза неводных растворов AgNO_3 установлено образование у катода коллоидных растворов серебра.
2. Образование их объясняется разрядом комплексных ионов.
3. Наблюдаемая ультрамикроскопическая картина аналогична той, какая имеет место при электролизе водных растворов AgNO_3 .
4. Визуально установлено непосредственное участие коллоидных частиц серебра в построении его осадка на катоде.
5. Качество осадка металла зависит от свойств получающихся при электролизе коллоидных систем.
6. Высказаны соображения о роли коллоидных металлических частиц в кристаллизационном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Billitzer, Ber., 35, 1929, 1902.
2. И. И. Косоногов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 12, 373, 1909.
3. Kohlschütter u. H. Schacht, Ztschr. Elektroch., 19, 4, 172, 1913.
4. П. И. Павлов, Koll. Z., 34, 100, 1924.
5. Г. С. Воздвиженский, Журн. прикл. хим., 11, 770, 1123, 1938.
6. Б. Г. Запрометов и Ф. М. Нурмухамедов, Колл. журн., 5, 839, 1940.
7. М. Н. Полукаров, Журн. общ. хим., 19, 1583, 1949.
8. М. Н. Полукаров, Журн. общ. хим., 18, 1249, 1948.
9. H. R. Kruyt, Koll. Z., 92, 325, 1940.
10. F. Haber, Ztschr. Elektroch., 10, 433, 1904.
11. G. Bodlender, Ztschr. Elektroch., 10, 604, 1904.
12. W. Glazunov, Z. phys. Chem., 185, 393, 1939.
13. А. Т. Ваграмян и Н. Н. Балашева, Журн. физ. хим., 24, 96, 1950.

При обсуждении результатов настоящей работы следует учесть работу Э. С. Саркисова (ДАН, 23, № 7, 678, 1939), в которой излагаются результаты исследования электрокристаллизации серебра как из водного раствора, так и из спиртовых растворов AgNO_3 (метилловый и этиловый спирты) и из иридинового раствора.

Редакция
