

ZUR ANODISCHEN DEPOLARISATION DER QUECKSILBER-TROPFELEKTRODE DURCH SULFID- UND POLYSULFID-ANIONEN*

Z. KOVÁČOVÁ und I. ŽEŽULA

*Institut für physikalische Chemie,
P. J. Šafárik-Universität, 041 67 Košice*

Eingegangen am 25. September 1973

Die Sulfid-, Disulfid- und Tetrasulfid-Anionen liefern im Bereich positiverer Potentiale als $-0,8$ V (ges. KE) eine analoge anodische 2-Elektronenstufe. Der Verlauf der Stufe und ihre Potentiallage hängen von der Konzentration des Depolarisators und vom pH-Wert ab und werden durch ausgeprägte Inhibitionseffekte beeinflusst. Es wird das mögliche Schema des Elektrodenprozesses diskutiert.

Für die Erklärung des Verlaufs der Reduktionsstufe der Polysulfide, die in den vorangegangenen Arbeiten^{1,2} beschrieben wurde, erwies es sich als notwendig, auch ihre anodischen Stufen eingehender zu studieren und die Untersuchungen auch auf die Sulfid-Anionen S^{2-} (HS^-) zu erweitern.

Die polarographische Stufe des S^{2-} wurde erstmals von Revenda³ beobachtet. Er verfolgte ihr Verhalten jedoch nicht eingehender und gab nur den Wert des Halbstufenpotentials mit $E_{1/2} = -0,70$ V an (in $0,1N-KNO_3$, MKE). Später gaben Kolthoff und Miller⁴ für $E_{1/2}$ dieser anodischen Stufe den Wert von $-0,60$ V an (in $0,1M-NaOH$, ges. KE). Das Entstehen der Stufe führten sie auf die vorausgesetzte Bildung des löslichen HgS_2^{2-} zurück. Die pH-Abhängigkeit der Sulfidstufe wurde von Duyckaerts⁵ näher studiert. Er konnte durch Berechnung erweisen, daß ihre Verschiebung mit dem pH-Wert der Depolarisation durch das unlösliche HgS entspricht, das im Gleichgewicht mit den Hydrolyseprodukten des Sulfid-Anions gebildet wird. Das polarographische Verhalten des Na_2S ist auch von Trifonov⁶ verfolgt worden, der als erster auf den komplizierten Verlauf der Stufe bei höheren Depolarisatorkonzentrationen hinwies. Er wandte seine Hauptaufmerksamkeit der Untersuchung der beobachteten Adsorptionsstufe zu, deren Bildung er der Adsorption des als einzigem Produkt der anodischen Depolarisation entstehenden HgS zuschrieb. An diese Versuche knüpften Ždanov und Kiselev⁷ an. Sie führten überdies noch Untersuchungen am hängenden Quecksilbertropfen durch und maßen die differentielle Kapazität. Aus ihren Ergebnissen schlossen sie wiederum auf die Bildung von HgS bei der anodischen Depolarisation und auf dessen in mehreren Schichten erfolgende monomolekulare Adsorption an der Quecksilbertropfelektrode. Neuerlich haben Armstrong und Mitarbeiter⁸ die Methode der Faradayschen Impedanz zur Untersuchung des Elektrodenprozesses verwendet. Ihre Ergebnisse führten zum Kompromißschluß, daß es bei der anodischen Depolarisation primär zur Bildung von HgS_2^{2-} kommt, die jedoch durch die simultane Bildung von HgS und dessen Deposition in mehreren Schichten gestört wird. Von diesen Schlußfolgerungen gingen in neuester Zeit Canter-

* III. Mitteilung in der Reihe Polarographisches Verhalten der Polysulfide: II. Mitteilung: diese Zeitschrift 39, 722 (1974).

ford und Buchanan⁹ aus, die die bisherigen Untersuchungen durch ein eingehendes Studium der Konzentrationsabhängigkeit und durch polarographische Versuche mit Wechselstrom ergänzten.

Die anodischen Stufen des S_2^{2-} und des S_4^{2-} wurden erstmals von Werner und Konopik¹⁰ beobachtet und beschrieben. Ihren Beobachtungen nach bilden sich in stark alkalischem Medium zwei anodische Stufen mit $E_{1/2} = -0,58$ V und $E_{1/2} = -0,80$ V (ges. κE), übereinstimmend für beide Anionen. Budnikov und Mitarbeiter¹¹ konnten dagegen nur eine anodische Stufe bei S_2^{2-} ($E_{1/2} = -0,66$ V) und bei S_4^{2-} ($E_{1/2} = -0,60$ V, ges. κE) beobachten. Julien und Bernard¹² beobachteten in einer Lösung von S_5^{2-} , die allerdings *in situ* durch Behandlung einer Sulfid-Lösung mit Jod dargestellt worden war, ebenfalls zwei anodische Stufen mit $E_{1/2} = -0,60$ V und $-0,70$ V, die sie jedoch nicht näher untersucht haben.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ein systematisches, vergleichendes polarographisches Studium des Sulfid-, Disulfid- und Tetrasulfid-Anions durchzuführen, die fehlenden Angaben zu ergänzen und sie mit den aus den zitierten Quellen bekannten Daten zu vergleichen. Auf Grund der Ergebnisse sollte versucht werden, Gesamtschlüsse über den Verlauf der elektrochemischen Reaktionen der Polysulfid-Anionen an der Quecksilbertropfelektrode zu ziehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde die in den vorangehenden Mitteilungen^{1,2} beschriebene polarographische Methodik benutzt. Bei den coulometrischen Untersuchungen wurde statt des Jod-Coulometers diesmal der elektronische Integrator IG 5 Tacussel verwendet. Die Polysulfidpräparate wurden nach¹³ dargestellt und ihre chemische Zusammensetzung und Reinheit analytisch kontrolliert. Das verwendete Na_2S und die übrigen Chemikalien waren analysenreine Handelspräparate. Die Potentialwerte sind ausnahmslos auf die ges. κE bezogen.

ERGEBNISSE

In unseren experimentellen Bedingungen wurde bei allen drei untersuchten Stoffen, Na_2S , Na_2S_2 und Na_2S_4 , eine komplizierte anodische Stufe von analogem Verlauf beobachtet, die aus bis zu drei Stufen von verschiedenen Potentialen zusammengesetzt war (Abb. 1). Die einzelnen Stufen wurden bei jedem Anion übereinstimmend mit A I, A II, A III bezeichnet. Ein Vergleich der Eichkurven der Konzentrationsabhängigkeiten der einzelnen Anionen zeigt, daß sie einen analogen Verlauf haben (Abb. 2). Die Stufen A I und A II weisen eine einem Grenzwert zustrebende Abhängigkeit auf. Die Stufe A III beginnt in dem Gebiet linear mit der Konzentration zu wachsen, wo sich die Stufe A II dem Grenzwert nähert. Diese Stufe A III ist im Medium von 0,1M-NaOH für S^{2-} bei $c \geq 1,5$ mM und für S_2^{2-} bei $c \geq 2,5$ mM deutlich zu erkennen, aber bei S_4^{2-} ist sie nicht zu beobachten. Wenn als Grundlektrolyt für S_4^{2-} eine KNO_3 -Lösung verwendet wurde, war die Stufe A III schon bei $c = 0,1$ mM erkennbar. Die Summe $\sum i_A$ der einzelnen Stufen weist eine lineare Konzentrationsabhängigkeit auf. Der Richtungskoeffizient der Abhängigkeit ist jedoch für die Polysulfide im Vergleich zum Sulfid etwas niedriger.

Die „Halbstufenpotentiale“ der einzelnen Stufen wiesen, mit Ausnahme von *A I* bei S^{2-} , praktisch keine Abhängigkeit von der Depolarisatorkonzentration auf. Ihre Werte sind in Tabelle I angegeben.

Der Einfluß des pH-Wertes kommt in zweierlei Weise zum Ausdruck: 1) Durch eine Verschiebung der Potentiallage der gesamten Stufe nach negativeren Werten mit zunehmendem pH. Diese Abhängigkeit ist beim S^{2-} am ausgeprägtesten, bei den

TABELLE I

„Halbstufenpotentiale“ der einzelnen Stufen der anodischen Wellen

Anion	$-E_{1/2}, V$		
	<i>A I</i>	<i>A II</i>	<i>A III</i>
S^{2-}	0,78–0,83 ^a	0,69	0,36
S_2^{2-}	0,80	0,64	0,19
S_4^{2-}	0,78	0,64	— ^b
	0,76	0,59	0,10 ^c

^a In Abhängigkeit von der Depolarisatorkonzentration (0,6–3,5 mM); ^b in NaOH; ^c in KNO_3 .

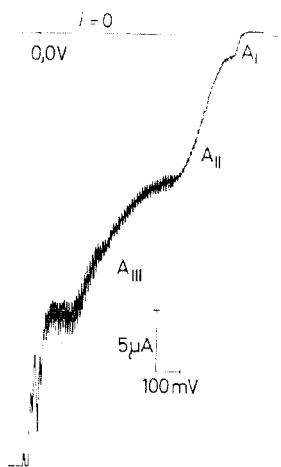


Abb. 1

Polarographische Kurve der Lösung von 3,0 mM- Na_2S , 0,1M-NaOH

ges. KE; $t_1 = 1,2$ s; $m = 1,93$ mg/s.

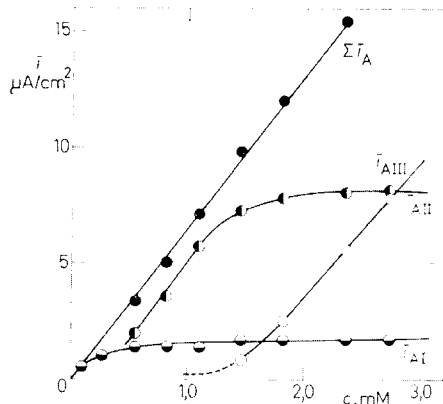


Abb. 2

Konzentrationsabhängigkeit der polarographischen Stufe von Na_2S , 0,1M-NaOH

Polysulfiden ist sie weniger deutlich (Abb. 3). 2) Durch eine mäßige Erhöhung der gesamten Stufe mit sinkendem pH vom stark alkalischen bis zum neutralen Gebiet.

Die Abhängigkeit von der Behälterhöhe wies für die Stufe A I bei allen drei Anionen einen Adsorptionscharakter auf, der Wert des Exponenten der betreffenden Abhängigkeit betrug 1,18.

Eingehend studiert wurden die Kurven der Zeitabhängigkeit des momentanen Stromes. Sie haben für Sulfid und die Polysulfide einen im ganzen gleichen Verlauf. Die Kurven des S^{2-} -Anions weisen im Gebiet von $-0,85$ V bis $-0,70$ V eine Reihe von Maxima auf mit nachfolgendem Übergang in einen monotonen Exponentialverlauf (Abb. 4). Erst bei $E > -0,20$ V (Stufe A III) entspricht der Verlauf der $i-t$ -Kurven einem Diffusionsstrom ($\gamma = 0,19$). Bei höheren Na_2S -Konzentrationen (3 mM) erscheinen auf den Kurven bei $E > -0,70$ V dichte Oszillationen. Bei den Polysulfiden haben die $i-t$ -Kurven einen abweichenden Verlauf. Bei $E \leq -0,65$ V treten die anfänglichen mehrfachen Maxima nicht auf, es ist nur ein einziges scharfes Maximum vorhanden. Bei $E > -0,65$ V ist nach dem anfänglichen raschen Anstieg ein gewisser verzögernder Effekt zu beobachten, der bewirkt, daß der Stromanstieg am Ende der Kurve deutlich niedriger ist als dem Diffusionsstrom entspricht (Abb. 5). Bei $E = -0,30$ V ist $\gamma = 0,09$.

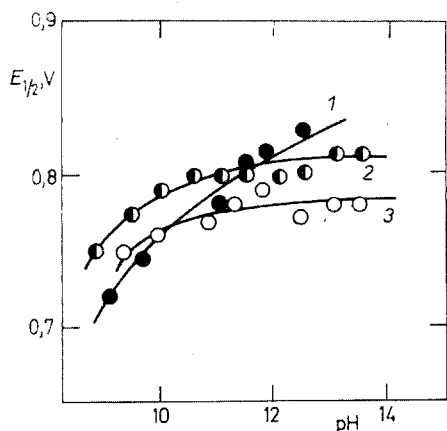


ABB. 3

pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Stufe A I

1 3,0 mM- Na_2S ; 2 3,0 mM- Na_2S_2 ; 3 1,0 mM- Na_2S_4 ; Boratpuffer.

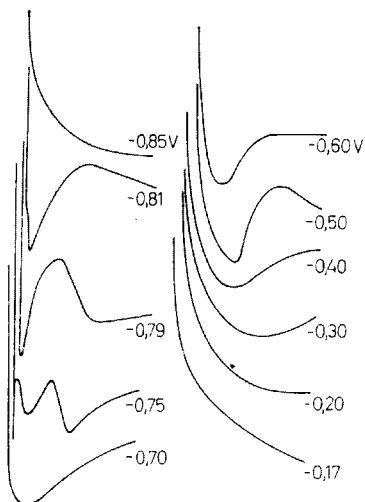


ABB. 4

$i-t$ -Kurven von 1,0 mM- Na_2S , 0,1M- $NaOH$ in Abhängigkeit vom Potential

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte haben wir zuerst den Kalousek-Umschalter der Polarisierungsspannung benutzt. Beim Studium des Na_2S haben wir an das Hilfspotentiometer in Intervallen von je 50 mV die Spannung von $E_2 = 0$ bis $E_2 = -0,60$ V angelegt. In jedem Fall wurde die gesamte polarographische Kurve registriert. Mit der Verschiebung des Hilfspotentials nach negativeren Werten sinkt der umgeschaltete kathodische Strom und der anodische Strom wächst, bei $E_2 = -0,60$ V nähert er sich den bei der nichtumgeschalteten Kurve erhaltenen Werten. Gleichzeitig verschiebt sich der Wert von $E_{1/2}$ der kathodischen Stufe: bei $E_2 = -0,15$ V, $E_{1/2} = -0,88$ V; bei $E_2 = -0,60$ V, $E_{1/2} = -0,81$ V. Bei Na_2S_2 konnte nur beim Hilfspotential $E_2 = -0,30$ V eine Kurve registriert werden, und es wurde ein Anstieg der kathodischen Stufe gegenüber der nichtumgeschalteten Kurve beobachtet.

Die weiteren Versuche zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden mittels der Elektrolyse mit kontrolliertem Potential an einer großflächigen Quecksilber-elektrode und durch coulometrische Verfolgung dieser Elektrolyse vorgenommen. Im Falle des Na_2S wurden die Elektrolysen beim Quecksilberelektrodenpotential $E = -0,30$ V in der Dauer von etwa 1 Stunde durchgeführt, die Oberfläche der Elektrode betrug ca. $12,5 \text{ cm}^2$. In Arbeit genommen wurden gewöhnlich 50 ml der Na_2S -Lösung von gegebener Konzentration. Die Lösung wurde auch der polaro-

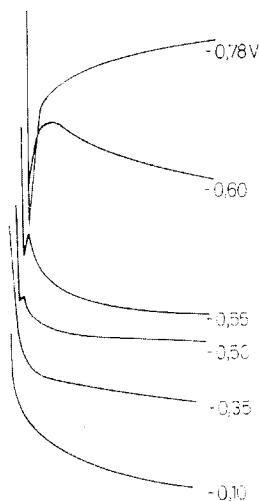


ABB. 5

i - t -Kurven von $1,0 \text{ mM-Na}_2\text{S}_4$, $0,1\text{M-NaOH}$ in Abhängigkeit vom Potential

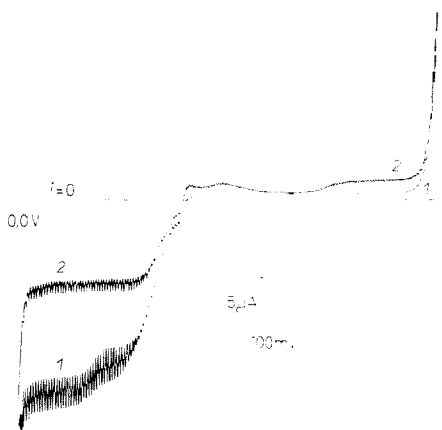


ABB. 6

Elektrolyse von $1,0 \text{ mM-Na}_2\text{S}$ in $0,1\text{M-KOH}$
 1 Vor der potentiostatischen Elektrolyse;
 2 nach der Elektrolyse. ges. KE; $t_1 = 2 \text{ s}$;
 $m = 2,4 \text{ mg/s}$.

graphischen Analyse unterworfen, und zwar vor und nach der Elektrolyse. Auf den Polarogrammen wurde nach der Elektrolyse eine Abnahme der Sulfidstufe verzeichnet und die Bildung der typischen kathodischen Stufe der polysulfidischen Anionen (Abb. 6). Aus den Verhältnissen der Stufen wurde ermittelt, daß bei den gegebenen experimentellen Bedingungen ungefähr 10 bis 15% des anwesenden Na_2S zu Polysulfiden oxidiert werden. Es wurde stets die Bildung eines schwarzen HgS -Niederschlages beobachtet oder in einigen Fällen seine kolloidale Lösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle II summarisiert.

TABELLE II

Ergebnisse der potentiostatischen Elektrolysen von Na_2S an der großflächigen Quecksilber-elektrode

In Arbeit genommen	Abnahme während der Elektrolyse	Im Verlauf der Elektrolyse hindurchgegan- gene Ladung	Anzahl der verbrauchten Elektronen
mmol S^{2-}	mmol S^{2-}	mF	F/mol
0,96	0,49	1,00	2,06
0,96	0,36	0,77	2,12
0,90	0,05	0,12	2,30
0,45	0,31	0,50	1,61

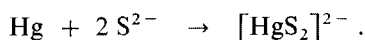
Die in gleicher Weise mit den polysulfidischen Anionen durchgeführten Versuche führten jedoch nicht zum Ziel. Der Grund dafür ist die langsame spontane Disproportionierung der Polysulfide im stromlosen Zustand beim Kontakt mit dem metallischen Quecksilber in Sulfid und Schwefel. Die Halbwertszeit dieses Zerfalls bei sonst mit der Elektrolyse vergleichbaren Bedingungen beträgt etwa 14 min. Das Potential des metallischen Quecksilbers änderte sich während dieser Reaktion langsam von $-0,74$ V auf $-0,83$ V.

DISKUSSION

Das geschilderte Studium weist darauf hin, daß die primäre Elektrodenreaktion der anodischen Depolarisation des Quecksilbers in Lösungen von Sulfiden und Polysulfiden im Potentialgebiet $E > -0,80$ V zweifellos die Bildung von unlöslichem HgS oder HgS_n ist, die nach der Gleichung verläuft

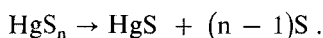


Für die Sulfide haben Kolthoff und Miller⁴ jedoch angenommen, daß die primäre Durchtrittsreaktion die Bildung des löslichen Komplexes ist:



Diese Reaktion wurde indirekt auch von Armstrong und Mitarbeitern⁸ nachgewiesen, aber in beträchtlich konzentrierten Lösungen (0,5M). Von ihren Ergebnissen bzw. ihrer Interpretation haben in neuerer Zeit auch Canterford und Buchanan⁹ Gebrauch gemacht. Im Einklang mit den Deutungen und den Ergebnissen der früher angeführten Arbeiten⁵⁻⁷ deuten unsere experimentellen Ergebnisse darauf hin, daß in verdünnten Sulfid-Lösungen eher die Bildung des unlöslichen HgS als die primäre Reaktion angesehen werden kann. Das entstehende unlösliche HgS wird in einem mehrschichtigen Film adsorbiert^{7,8}, wodurch eine fortschreitende Blockierung der Elektrodenoberfläche, eine Erschwerung des Zutritts des Depolarisators und dadurch auch eine Inhibierung des Elektrodenprozesses verursacht wird. So kommt es zur Ausbildung der Stufen *A I* und *A II* und nach Erreichen des Desorptionspotentials auch zur Bildung der Stufe *A III*.

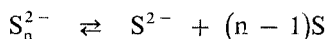
Im Falle der Polysulfide ist die Voraussetzung berechtigt, daß die Stabilität des jeweilig gebildeten Quecksilberpolysulfids gering ist und eine schnelle nachfolgende Zerfallsreaktion stattfindet:



Die Bildung des Polysulfids HgS_n, als eines zweifellos löslicheren Salzes, kann die Potentiallage der anodischen Stufe durch eine mäßige Verschiebung nach positiveren Potentialwerten beeinflussen, und zwar um so stärker, je mehr Schwefel das entsprechende Polysulfid enthält. Der entstehende elementare Schwefel vergrößert das Potentialgebiet der Inhibierung und hindert wahrscheinlich auch die ungestörte Kristallisation des HgS an der Elektrodenoberfläche. Deshalb ist auch der Verlauf der zugehörigen *i-t*-Kurven bei den Polysulfiden verändert im Vergleich zum Verlauf der *i-t*-Kurven bei den Sulfiden.

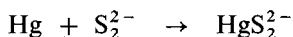
Die Stufe *A III* ist bei S₄²⁻ nur beobachtbar, wenn ein Grundelektrolyt benutzt wird, der keine OH⁻-Anionen enthält, die im Hinblick auf ihre eigene Depolarisation die Verfolgbarkeit der Stufe *A III* beschränken.

Die Aufspaltung der Welle in zwei Stufen infolge des langsamen chemischen Gleichgewichtes¹⁰

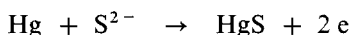


entspricht weder der Konzentrationsabhängigkeit noch dem Verlauf der *i-t*-Kurven.

Die Interpretation von Budnikov und Mitarbeitern¹¹, nach denen ein Elektroden-
vorgang mit der primären Reaktion

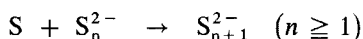


und den nachgelagerten Reaktionen

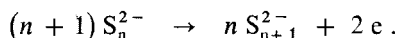


abläuft, setzt eigentlich die Reduktion von S_2^{2-} zu S^{2-} am metallischen Quecksilber (ohne Disproportionierung) und die Bildung von HgS_2^{2-} ohne äußeren Strom voraus, was jedoch im Widerspruch steht zu unseren und den vorangegangenen Befunden über die Elektroreduktion der Polysulfid-Anionen an Quecksilber. Noch größere Schwierigkeiten entstehen mit dieser Deutung im Falle des Tetrasulfids.

Wie die Versuche mit dem Umschalter der Polarisationsspannung und der langzeitigen Elektrolyse gezeigt haben, entstehen jedoch bei der anodischen Depolarisation auch polysulfidische Anionen. Ihre Bildung kann entweder durch die Reaktion erklärt werden:



oder auch direkt durch die Elektrooxidation nach der Bruttogleichung:



Zu diesem Elektrodenvorgang kann es nur im Potentialgebiet kommen, das positiver als das Standard-Redoxpotential des Systems ist. Es tritt jedoch in den komplizierten Bedingungen des Elektrodenprozesses nicht durch eine gesonderte Stufe in Erscheinung, weil es sich um eine zum primären Vorgang parallele Reaktion handelt. Die Wirkung des katalytischen Zerfalls der Polysulfidionen durch das metallische Quecksilber muß bei den Bedingungen der polarographischen Elektrolyse nicht in Erwägung gezogen werden, da dieser Vorgang ausgeprägt langsamer verläuft.

Der Einfluß des pH auf den Verlauf des Elektrodenvorganges ist im Falle der Sulfide merklicher als bei den Polysulfiden und weist darauf hin, daß die Hydrolyse der Polysulfide wesentlich schwächer als bei den Sulfiden ist.

Die pH-Abhängigkeit bei den Sulfiden wurde schon früher von Duyckaerts⁵ eingehend untersucht, der eine im ganzen gute Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ der anodischen Stufe des S^{2-} und dem theoretisch

vorausgesetzten Verlauf nach den damals bekannten Werten der Dissoziationskonstanten des H_2S fand. Die Versuche von Duyckaerts wurden bei der relativ niedrigen Depolarisatorkonzentration von $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ durchgeführt. Bei unseren Versuchen haben wir die Stufe absichtlich auch bei höheren Konzentrationen verfolgt ($\geq 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$), wo die Stufe in ihrer ganzen Kompliziertheit in Erscheinung tritt. Die von uns festgestellten Werte der entsprechenden $E_{1/2}$ für $A I$ stimmen im ganzen mit den Duyckaertsschen Ergebnissen im neutralen und sauren Gebiet überein. Im alkalischen Bereich wurde eine reproduzierbare Abweichung nach negativeren Potentialen zu gefunden, die durch die Aufspaltung der Stufe in $A I$ und $A II$ und durch die Änderung der Lage der Ableseung von $E_{1/2}$ verursacht wird. Auf den Wert der Dissoziationskonstante K_1 hat diese Abweichung einen nur geringen Einfluß. Der Verlauf der pH-Abhängigkeit ist ein indirekter Beweis für die Reversibilität der Welle im Teil der Stufe $A I$, deren Verschiebung mit dem pH das Potentialgebiet der Inhibierung durch die adsorbierten Produkte der Elektrodenreaktion verkleinert. Deshalb ist auch bei den Sulfiden im sauren Gebiet keine Aufspaltung in die Stufen $A I$ und $A II$ zu beobachten. Bei den Polysulfiden kann diese Abhängigkeit wegen ihres Zerfalls im sauren Gebiet nicht verfolgt werden.

Durch Zusammenfassen aller unserer bisherigen Ergebnisse^{1,2} erhalten wir das Gesamtbild vom elektrochemischen Verhalten der sulfidischen Anionen. Wenn wir diese Anionen als Verbindungen von Atomen des elementaren Schwefels und des Sulfid-Anions auffassen¹⁴, so kann gesagt werden, daß die kathodische Reaktivität eben durch den Gehalt an Schwefel, die anodische Reaktivität hingegen durch den Sulfid-Teil verursacht wird. Der Mechanismus des kathodischen und anodischen Elektrodenprozesses ist jedoch nicht reziprok. Im anodischen Teil kommt vor allem die Depolarisation durch die Bildung des unlöslichen Salzes HgS zur Geltung, und nur in wesentlich geringerem Maß die Depolarisation durch die Oxidation des sulfidischen Teils unter Bildung höherer Polysulfide (im untersuchten Potentialbereich). Der direkte Übergang der Depolarisationskurve von der anodischen Seite in die kathodische wird nicht durch die Reversibilität des Redoxprozesses $\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$ bewirkt, sondern durch die annähernde Übereinstimmung der Potentiale der beiden oben genannten Teilprozesse.

LITERATUR

1. Kováčová Z., Žežula I.: diese Zeitschrift 37, 935 (1972).
2. Kováčová Z., Žežula I.: diese Zeitschrift 39, 722 (1974).
3. Revenda J.: diese Zeitschrift 6, 453 (1934).
4. Kolthoff I. M., Miller C. S.: J. Am. Chem. Soc. 63, 1405 (1941).
5. Duyckaerts G.: Bull. Soc. Roy. Sci. 17, 313 (1948).
6. Trifonov A.: Izv. Chim. Inst. Bulg. Akad. Nauk 4, 21 (1956).
7. Ždanov S. I., Kiselev B. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 155, 651 (1964).
8. Armstrong R. D., Porter D. F., Thirsk H. R.: J. Electroanal. Chem. 16, 219 (1968).

9. Canterford D. R., Buchanan A. S.: *J. Electroanal. Chem.* 45, 193 (1973).
10. Werner E., Konopik N.: *Monatsh. Chem.* 83, 599 (1952).
11. Budnikov G. K., Toropova V., Kormačev V. V., Rusjajeva V. A.: *Elektrochimija* 5, 1459 (1969).
12. Julien L., Bernard M. L.: *Electrochim. Acta* 13, 149 (1968).
13. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I., S. 329. Verlag Chemie, Berlin 1957.
14. Nickless G.: *Inorganic Sulphur Chemistry*, S. 214. Elsevier, Amsterdam 1968.

Übersetzt von H. Bažantová.