

*Hydrazino-8-ptérine (IX)*. Le produit a été synthétisé selon PFLEIDERER [4]. Il est extrêmement instable dans l'eau et ne se laisse pas purifier par chromatographie. La ptérine est un de ses produits de décomposition. L'hydrazino-8-ptérine (IX) avec laquelle nous avons travaillé donnait l'analyse élémentaire suivante:

$C_8H_7ON_7$  (193,15) Calc. C 37,27 H 3,66 N 50,77% Tr. C 37,31 H 4,24 N 48,96%

*Spectres RMN.*: ils ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A 60 dans des solutions d'acide trifluoroacétique avec du tétraméthylsilane comme substance interne de référence ( $\delta = 0,00$  ppm).

#### RÉSUMÉ

Nous avons comparé les spectres UV. et RMN. de l'hydrazino-8-ptérine d'une part et des produits d'addition oxydative de l'ammoniac, d'amines primaires et d'amines secondaires sur la tétrahydroptérine I, d'autre part. Cette comparaison démontre avec certitude que tous les produits étudiés sont aromatiques et que les cycles hydrazines de ces substances ne sont pas hydrogénés.

Zurich, Institut de chimie organique de l'Université

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] 9<sup>e</sup> Communication: M. VISCONTINI, & A. BOBST, *Helv.* 47, 2087 (1964); 3<sup>e</sup> Communication sur les spectres RMN. des ptérines: W. VON PHILIPSBORN, H. STIERLIN & W. TRABER, *Helv.* 46 2592, (1963).
- [2] C. VAN BAALEN & H. S. FORREST, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1770 (1959).
- [3] M. VISCONTINI & M. PIRAUX, *Helv.* 45, 615 (1962).
- [4] W. PFLEIDERER, E. LIEDEK & M. RUKWIED, *Chem. Ber.* 95, 755 (1962).
- [5] M. VISCONTINI & H. R. WEILENMANN, *Helv.* 41, 2170 (1958).
- [6] M. VISCONTINI, L. MERLINI & W. VON PHILIPSBORN, *Helv.* 46, 1181 (1963).
- [7] M. VISCONTINI & M. PIRAUX, *Helv.* 45, 1000 (1962).
- [8] M. VISCONTINI & H. R. WEILENMANN, *Helv.* 42, 1854 (1959).

### 246. Étude du comportement et de l'électrolyse de solutions d'oxyde de Germanium dans des fluorures fondus

par R. Monnier et P. Tissot

(5 X 64)

**Introduction.** – L'électrolyse de Ge dans des milieux de sels fondus a été peu étudiée jusqu'ici. Il est bien connu que l'on peut obtenir un grand nombre de métaux par électrolyse des solutions de leurs oxydes dans la cryolithe, dont on connaît le remarquable pouvoir solvant pour ceux-ci. Or Ge est notablement plus noble que Al; la tension de décomposition de son oxyde habituel  $GeO_2$  vers  $1000^\circ C$  est plus basse que celle de l'alumine et même que celle d'autres oxydes dont les métaux, tels par exemple Ta, Nb, V, Si... etc., ont été aisément préparés par ce procédé. Il doit donc être possible d'obtenir ainsi du germanium élémentaire.

Voici un résumé des travaux publiés à ce sujet.

En 1927, TRESSLER & DENNIS [1]<sup>1)</sup> ont électrolysé vers 1000°C une solution de  $\text{GeO}_2$  dans la cryolithe. Ils obtiennent bien quelques billes de métal, mais renoncent à poursuivre cette recherche à cause des fortes pertes en Ge, dues à l'évaporation de  $\text{GeO}$  formé au cours de l'opération. – En 1949, FINK & DOKRAS [2] étudient l'électrolyse, dans un creuset de graphite avec anode de graphite, de solutions de  $\text{GeO}_2$  dans du borax, du phosphate de sodium, du carbonate de sodium et de la soude caustique. Ces deux derniers électrolytes ne conviennent pas, car  $\text{GeO}_2$  y est trop peu soluble. Le phosphate, et surtout le borax, donnent de bons résultats. A 1000°C, avec une densité de courant cathodique de 28 A/dm<sup>2</sup>, ces auteurs ont obtenus, avec un rendement en courant de 58%, du Ge titrant 99,1%. – En 1955, BARBIER [3], travaillant toujours avec des électrodes de graphite, reprend l'étude de la plupart des bains précédents, et en essaye de nouveaux: germanates additionnés de fluorures ou de chlorures alcalins, silicates, borates et borosilicates. A 1000°C, elle a obtenu du germanium titrant 99,9%, avec un rendement en courant de 50% environ. – D'après un brevet de  $\text{SeO}$  [4] déposé en 1958, l'électrolyse à 1000°C d'un mélange de  $\text{GeO}_2$  et de  $\text{GeF}_4 \cdot 2\text{NaF}$  à une densité de courant cathodique de 0,6 A/dm<sup>2</sup> fournit du Ge titrant 99%. – Enfin en 1961, BOCKRIS [5] confirme les résultats de BARBIER obtenus avec des bains borax-bioxyde de germanium.

Nous avons étudié l'obtention de Ge par électrolyse de solutions de  $\text{GeO}_2$  dans des fluorures, dans des conditions tendant à prévenir la formation de  $\text{GeO}$ , cause des pertes observées par TRESSLER & DENNIS [1].

### Partie expérimentale

1. *Appareillage.* Nous avons opéré en atmosphère d'argon pur, dans un four déjà décrit [6]. Ce four est constitué par un tube pyrex (diam. int. 100 mm; long. 400 mm) à rodages plans à ses deux extrémités, permettant une fermeture hermétique avec des couvercles munis des ouvertures nécessaires. A l'intérieur du cylindre se trouve la cellule d'électrolyse, comprenant un creuset de graphite et une électrode centrale mobile en graphite, contenant un thermocouple Pt/Pt-Rh. Le creuset est chauffé par un courant haute fréquence (env. 1,15 Mc), provenant d'un générateur PHILIPS 1006/11/12 d'une puissance de 6 kW, par l'intermédiaire d'un inducteur en cuivre à 4 spires. Le creuset est maintenu à une température constante ( $\pm 2^\circ$ ) par un régulateur électronique HONEYWELL, commandé par le thermocouple. Le circuit d'électrolyse comprend, outre la cellule, une batterie d'accumulateurs, un rhéostat, un ampèremètre, un voltmètre et un compteur d'ampère-heure.

Le même appareillage, sans l'équipement d'électrolyse, a servi lors des essais purement chimiques.

2. *Technique opératoire.* – a) *Formation de  $\text{GeO}$ :* Pour déterminer dans quelle mesure et de quelle manière le  $\text{GeO}_2$  en solution est réduit en  $\text{GeO}$ , on a procédé comme suit: dans de petits creusets de graphite (diam. int. 25 mm; haut. int. 20 mm) on introduit 15 g du bain à étudier, additionnés de 5% (750 mg) de  $\text{GeO}_2$ , avec ou sans 1% (150 mg) de Ge finement pulvérisé. Les creusets sont chauffés 3 h dans le four à induction à la température d'utilisation du bain en question. Après refroidissement, les teneurs en  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}$  et Ge de l'électrolyte sont déterminées par les méthodes décrites plus loin.

b) *Mesure des tensions:* Les tensions pratiques de décomposition ont été déterminées par extrapolation sur l'axe des  $x$  (tension) des courbes respectivement tension aux bornes et tension effective en fonction du courant. Pour les courbes tension aux bornes-courant, nous avons varié la tension d'électrolyse au moyen d'un rhéostat à transistors entraîné par un moteur synchrone, et enregistré les courbes sur un compensateur  $xy$  automatique. Les courbes ainsi obtenues sont régulières et très reproductibles. Les tensions effectives ont été déterminées par la méthode oscillographique que nous avons déjà décrite [7].

c) *Electrolyses:* Nous avons utilisé les 4 bains indiqués dans le tableau 1, préparés en fondant leurs constituants, préalablement séchés, dans un creuset de graphite en atmosphère d'argon.

On ajoute ensuite au solvant fondu 5% de  $\text{GeO}_2$  (qui ne se dissolvait pas toujours entièrement). On amène cette solution à la température voulue, immerge l'électrode mobile et fait l'électrolyse

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2210.

Tableau 1. *Composition et température d'utilisation des bains*

N° du bain	Nature	Composition en poids	F. °C <sup>a)</sup>	Temp. d'utilisation du bain avec GeO <sub>2</sub>
I	eutectique Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -NaF	NaF:AlF <sub>3</sub> , 76:24	885	890
II	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	NaF:AlF <sub>3</sub> , 60:40	1009	990
III	eutectique Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -AlF <sub>3</sub>	NaF:AlF <sub>3</sub> , 36,3:63,7	685	690
IV	eutectique NaF-KF	NaF:KF, 32,5:67,5	710	710

a) F. selon GRJOTHEIM [8] pour les bains I et III, selon MONNIER [9] pour le bain II, et selon BERGMAN [10] pour le bain IV.

en réglant l'intensité du courant à l'aide du dispositif potentiométrique. Lorsqu'on travaille à 990°C (bain II), le germanium se rassemble à la cathode sous forme de billes. Avec les bains à température de fusion inférieure au F. du Ge (bains I, III, IV), il se forme autour de la cathode une boule qui contient des cristaux de Ge mélangés avec du bain, des oxydes et d'autres impuretés. Pour isoler le métal présent dans la boule, la masse refroidie est broyée puis traitée par une solution chaude de AlCl<sub>3</sub> à 13% si le bain contient de la cryolithe, et par de l'eau bouillante lorsqu'on a à faire au mélange NaF-KF.

3. *Examens et analyses.* – a) *Dosage de GeO<sub>2</sub> et GeO dans les électrolytes:* Le dosage de Ge<sup>IV</sup> au tannin nous a donné de très bons résultats [11]: on précipite d'une solution acide le Ge<sup>IV</sup> sous forme de tannate; le précipité est filtré, séché, calciné et pesé sous forme de GeO<sub>2</sub>. Dans ces conditions, Al même en forte concentration ne précipite pas. Trois cas peuvent se présenter: l'échantillon de bain contient du GeO<sub>2</sub> seul, du GeO seul, ou les deux à la fois. La méthode est la même dans les trois cas: l'échantillon de bain est traité par une solution chaude de AlCl<sub>3</sub> à 13%; seul GeO<sub>2</sub> passe en solution, GeO reste insoluble. Si lors de la dissolution, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée, GeO s'oxyde complètement et passe également en solution. On peut, en utilisant ces principes, doser GeO<sub>2</sub>, GeO ou GeO<sub>2</sub> + GeO (GeO est alors dosé par différence).

b) *Titre du germanium élémentaire:* Le principe du dosage consiste à dissoudre le métal dans de l'eau régale et à volatiliser le tétrachlorure de germanium en présence de HCl concentré (l'opération a lieu dans un creuset de porcelaine à 100°C). Il est ainsi possible de séparer le Ge de la plupart des autres éléments [12]. On évapore à sec, calcine et pèse le résidu constitué par les oxydes des éléments présents dans le germanium. Si  $P$  est le poids de la prise et  $p$  le poids du résidu après évaporation de Ge sous forme de GeCl<sub>4</sub> et calcination, et si 0,6 est le coefficient moyen de transformation du poids des oxydes en celui des métaux, le titre en Ge est donné par l'expression  $(P-0,6p) \cdot 100/P$ .

c) *Recherche et dosage des impuretés du Ge:* Nous avons décelé et déterminé la plupart des impuretés du germanium obtenu à l'aide d'un spectrographe HILGER Medium Quartz E 498 avec des électrodes RINGSDORF RW O et un arc (2 min, 10 A) dans l'argon, par comparaison avec des spectres de Ge contenant des quantités connues des éléments étudiés.

## Résultats et conclusions

1. *Formation de GeO.* A l'aide des valeurs d'énergie libre trouvées dans la littérature [13], nous avons établi un diagramme d'ELLINGHAM ( $\Delta G$  en fonction de la température; figure 1) pour les principales réactions (v. fig. 1) pouvant intervenir dans le système Ge-O<sub>2</sub>-C lors de nos opérations. Nous avons considéré GeO, CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à l'état gazeux, Ge, GeO<sub>2</sub> et C à l'état solide.

De l'examen de la figure 1 il ressort que: a) Dans le domaine de température qui nous intéresse, la variation de l'énergie libre  $\Delta G$  des réactions 2 et 3 augmente avec l'accroissement de la température, mais reste toujours nettement négative. Cela signifie qu'en présence de suffisamment d'oxygène, le germanium et son monoxyde sont toujours complètement oxydés. b) Toutes les courbes se rapportant

à des réactions de formation de GeO deviennent plus négatives avec l'augmentation de la température, sauf la courbe de la réaction 11 qui est presque horizontale. A 700° C, le  $\Delta G$  de ces réactions est voisin de 0, ce qui signifie que la constante d'équilibre est égale à 1. La formation de GeO est donc déjà importante à cette température. A 1000° C, l'équilibre de ces réactions est très fortement déplacé vers la droite, c'est-à-dire vers la formation de GeO, à l'exception de celui de la réaction 11.

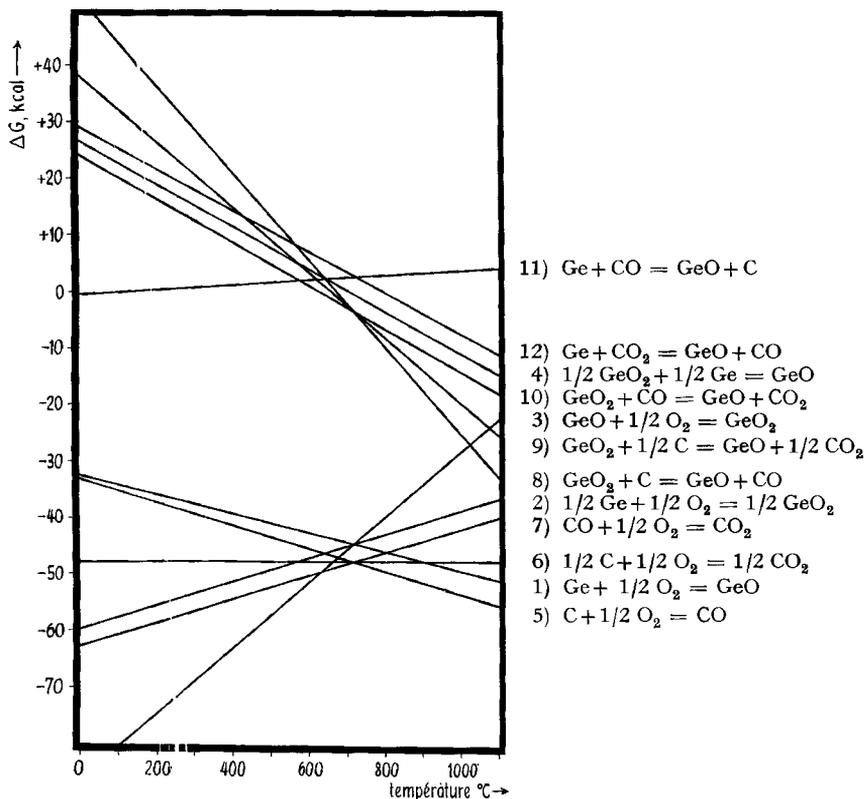


Fig. 1. Variation de l'énergie libre de réactions du système Ge-C-O<sub>2</sub>, en fonction de la température

Il résulte de ces considérations que l'abaissement de la température doit être un moyen efficace pour diminuer, sinon éviter la formation de GeO, et à fortiori les pertes par volatilisation de ce corps. Pour vérifier cette conclusion, nous avons effectué des essais sur la formation de GeO avec les 4 bains indiqués dans le tableau 1; sur la figure 2 nous avons représenté la proportion de GeO<sub>2</sub> réduit en GeO, en fonction de la température. On observe que la réduction de GeO<sub>2</sub> est due principalement au graphite puisque la formation de GeO est à peu près la même en présence ou en l'absence de Ge.

Nous avons effectué des essais similaires aux précédents, mais cette fois en électrolysant les bains. Nous avons constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, la formation et le dégagement de GeO sont toujours plus importants dans ce dernier

cas. La formation de GeO s'explique probablement, lors de l'électrolyse, soit par une réduction cathodique d'ions Ge<sup>4+</sup> en ions Ge<sup>2+</sup>, soit par une réduction cathodique d'ions Ge<sup>4+</sup> en Ge suivie d'une réduction chimique du Ge<sup>IV</sup> en Ge<sup>II</sup> par ce Ge naissant, selon l'équation

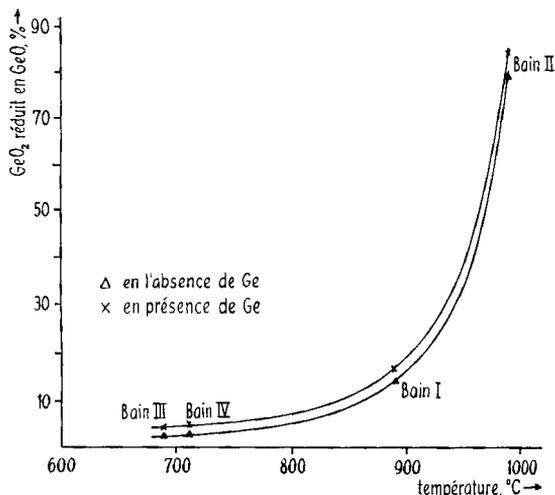
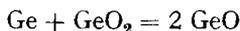


Fig. 2. Réduction de GeO<sub>2</sub> en GeO en fonction de la température

2. *Etude des tensions* (voir tableau 2). Les tensions théoriques de décomposition (ou tensions d'équilibre des réactions)  $E^0$  en volt ont été calculées par la relation

$$E^0 = -\Delta G/nF \text{ (kcal/kcal/V)}$$

$\Delta G$  = variation de l'énergie libre (valeur empruntée à GLASSNER [13]),  $n$  = nombre d'équivalents électrochimiques du faraday mis en jeu, et  $F$  = le faraday (23,061 kcal/V). Les tensions indiquées correspondent à la réaction complète d'électrolyse avec une anode de graphite, que l'on peut écrire



la composition des gaz anodiques étant variable selon l'importance de la réaction entre O<sub>2</sub> et le graphite. Les tensions pratiques de décomposition, déterminées aux diverses températures par les méthodes indiquées plus haut, ont été ramenées à 1000° C au moyen du facteur de correction  $-0,002 \text{ V/}^\circ\text{C}$  [14]. La somme des sur-

Tableau 2. Tensions de décomposition aux températures d'opération et à 1000° C

Bain N°	Temp. ° C	Tensions aux temp. d'opération			Tensions ramenées à 1000° C		
		$E^0_V$	$E_{dV}$	$E^0 - E_d$	$E^0_V$	$E_{dV}$	$E^0 - E_d$
I	890	+ 0,17	- 0,35	0,52	+ 0,22	- 0,13	0,35
II	990	+ 0,21	- 0,20	0,41	+ 0,22	- 0,18	0,40
III	690	+ 0,06	- 0,75	0,81	+ 0,22	- 0,13	0,35
IV	710	+ 0,07	- 0,73	0,80	+ 0,22	- 0,15	0,37

tensions à courant nul (5<sup>e</sup> colonne,  $E^0 - E_d$ ) est d'autant plus grande que la température est plus basse; cependant, cette somme a sensiblement la même valeur si l'on ramène les tensions obtenues à la même température de 1000° C (8<sup>e</sup> colonne,  $E^0 - E_d$ ).

Le tableau 3 donne la série électrochimique des tensions pratiques et théoriques de décomposition des oxydes dissous dans la cryolithe, observées ou ramenées à 1020° C, compte tenu des phénomènes se passant à l'anode de graphite. Le germanium se trouve parmi les métaux les plus nobles; il doit donc en principe se déposer facilement. On observe en outre, sauf pour Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que les tensions théoriques et pratiques respectivement se suivent dans le même ordre.

Tableau 3. Tensions théoriques et pratiques de décomposition de divers oxydes dissous dans la cryolithe, à 1020° C

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	NiO
$E^0, V$	-1,12	-0,57	-0,46	-0,33	+0,01	+0,23	+0,25	+0,32	+0,38
$E_d, V$	-1,40	-0,87	-0,95	-0,68	-0,64	-0,23	-0,14	-0,10	0,00
	*)	[14]	[7]	[7]	[7]	[15]	*)	[15]	[15]

\*) = ce travail.

3. *Electrolyses.* Nous avons procédé à des électrolyses avec les 4 bains du tableau 1, à différentes densités de courant et à la température indiquée dans ce tableau. Les meilleurs résultats (v. tableau 4, essais 1 à 5 et 8 à 12) sont obtenus avec les bains I et IV (eutectiques Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-NaF et NaF-KF). Les rendements en courant n'atteignent cependant jamais 50%. Le germanium obtenu étant toujours très pur,

Tableau 4. Résultats des essais d'électrolyses

Essai N°	Bain N°	solvant composition	Temp. °C	Densité de courant cathodique A/dm <sup>2</sup>	Rendement de courant cathodique %	Pertes totales en Ge %	Pureté du Ge obtenu à la cathode %
1	I	eutectique Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -NaF	890	10	28	20,5	99,9
2	I	id.	890	20	42	20	99,9
3	I	id.	890	30	49	15	99,9
4	I	id.	890	40	46	14	99,9
5	I	id.	890	50	41	14	99,0
6	II	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> pure	990	30	25	60	97,0
7	III	eutectique Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -AlF <sub>3</sub>	690	30	21	5	98,0
8	IV	eutectique NaF-KF	710	10	30	8	99,9
9	IV	id.	710	20	40	7	99,9
10	IV	id.	710	30	45	5	99,9
11	IV	id.	710	40	44	5	99,9
12	IV	id.	710	50	43	5	99,9
—raffinage—							
13	I	eutectique Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -NaF	890	11	—	—	99,6

sauf dans les essais à forte densité de courant, on doit admettre que les ions  $\text{Ge}^{4+}$  sont déchargés avec un rendement proche de 100%. Des réactions secondaires d'oxydation du germanium viennent sans doute l'abaisser. Comme on pouvait s'y attendre, les pertes en germanium augmentent avec la température.

Avec les bains II et III (cryolithe pure et eutectique  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ ), les résultats (essais 6 et 7) sont nettement moins favorables. Dans le cas du bain II, nous attribuons les pertes particulièrement importantes en Ge à la température d'électrolyse relativement élevée, en confirmation des résultats de TRESSLER & DENNIS [1].

Dans le cas du bain III, les médiocres résultats (rendements, pureté) sont vraisemblablement dus à la trop faible solubilité de  $\text{GeO}_2$  dans ce bain. Durant l'électrolyse, il y a appauvrissement rapide en ions  $\text{Ge}^{4+}$  et décharge simultanée des ions  $\text{Al}^{3+}$ .

Comme nous l'avons vu dans un travail précédent [16] sur le silicium, la réussite du raffinage électrolytique d'un élément est un argument d'importance en faveur de la présence des ions de cet élément dans l'électrolyte. C'est pourquoi nous avons fait quelques essais de purification électrochimique du Ge dans le bain I à 890° C avec une anode en Ge titrant 98% (essai 13). La tension de décomposition a été trouvée proche de 0 V, comme prévu. L'électrolyse, menée avec une densité de courant cathodique de 11 A/dm<sup>2</sup>, a fourni du Ge titrant 99,6%, ce qui confirme nos hypothèses sur la constitution de l'électrolyte.

Voici les résultats de l'analyse spectrographique des impuretés du Ge obtenu, exprimés en ppm:

	Al	Fe	Cu	Na
Essai 3 (bain I)	220	140	8	10
Essai 10 (bain IV)	10	140	8	150

4. *Conclusions.* Les résultats expérimentaux sont, d'une manière générale, en bon accord avec la thermodynamique, qui montre que la formation de  $\text{GeO}$  doit augmenter fortement avec la température. Les pertes en  $\text{GeO}$  qui, elles, croissent encore plus fortement avec la température, deviennent alors prohibitives au-dessus de 900° C.

Par sa tension de décomposition électrochimique,  $\text{GeO}_2$  se place entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  dans la série électrochimique des oxydes dissous dans des fluorures vers 1000° C.

Le procédé de laboratoire décrit fournit dans des conditions satisfaisantes du Ge titrant environ 99,9%, à partir de son bioxyde. Signalons que les impuretés que ce métal contient, ayant un coefficient de ségrégation favorable, s'éliminent facilement à l'ultrapurification par zone fondue; par ce procédé nous avons obtenu après 6 passes un métal ayant une résistivité supérieure à 10 ohm-cm.

Nos résultats confirment, pour des solutions de  $\text{GeO}_2$  dans divers solvants, l'hypothèse déjà proposée pour celles d'autres oxydes tels que  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2$ , d'une dissociation en cations métal (ici  $\text{Ge}^{4+}$ ) et anions  $\text{O}^{2-}$ , et de la décharge électrolytique de ces ions aux électrodes:

Les faits expérimentaux constatés précédemment en faveur de ce mécanisme sont également réunis dans ce cas:

- 1) Pureté du Ge obtenu.
- 2) Le fait que les teneurs du Ge en métaux susceptibles de se déposer en premier (Al, Na) ne sont pas systématiquement plus élevées que celles des autres impuretés.
- 3) Obtention d'un alliage avec Al dès qu'une certaine densité de courant est dépassée.
- 4) Réussite du raffinage électrolytique.

Nous remercions la SOCIÉTÉ MÉTAUX PURS, de l'aide financière qu'elle nous a accordée pour ce travail.

#### SUMMARY

Pure Ge is obtained in good yield by electrolysis of  $\text{GeO}_2$  solutions in appropriate mixtures of fluorides which melt at a temperature to  $900^\circ\text{C}$ . The suggested mechanism of the electrolysis consists in the dissociation of  $\text{GeO}_2$  in  $\text{Ge}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$  and the direct discharge of these ions at the electrodes.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie  
Techniques de l'Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. M. TRESSLER & L. M. DENNIS, *J. physic. Chemistry* **31**, 1429 (1927).
- [2] C. S. FINK & V. M. DOKRAS, *J. electrochem. Soc.* **95**, 80 (1949).
- [3] M.-J. BARBIER, *Ann. chim.* **10**, 754 (1955).
- [4] ISAO SEO, *Japan. Pat.* 2258 (1958).
- [5] J. O. M. BOCKRIS, *Electrochim. Acta* **4**, 362 (1961).
- [6] R. MONNIER, PH. GRANDJEAN, J. ZÄHLER, J. L. BLANC & T. TOIA, *Helv.* **41**, 1862 (1961).
- [7] R. MONNIER & PH. GRANDJEAN, *Helv.* **43**, 2163 (1960).
- [8] M. GRJOTHEIM, Thèse Trondheim, 1956.
- [9] R. MONNIER & T. TOIA, *Helv.* **45**, 1363 (1962).
- [10] A. G. BERGMANN & G. A. BUCHALOWA, *Ber. Akad. Wiss. USSR* **31**, 753 (1941); LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 3. Teil, p. 203 (1956).
- [11] M. DAVIES, *Analyst* **63**, 388 (1938); H. HOLNESS, *Analyt. chim. Acta* **2**, 254 (1948); T. DUPUIS & C. DUVAL, *ibid.* **4**, 186 (1950).
- [12] R. HOFMANN, *J. Res. Bur. Stand.* **22**, 465 (1939); L. S. FOSTER, J. W. DRENAM & A. WILLISTON, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3042 (1942).
- [13] A. GLASSNER, U. S. Atomic Energy Comm. ANL 5750 (1957).
- [14] R. MONNIER & D. BARAKAT, *Helv.* **40**, 2041 (1957).
- [15] R. MERGAULT, Thèse, Paris 1958.
- [16] R. MONNIER & J. C. GIACOMETTI, *Helv.* **47**, 345 (1964).