

208. Zur Kenntnis der Schmelzflusselektrolyse von Lithiumchlorid

von G. Parissakis und W. D. Treadwell.

(20. IX. 55.)

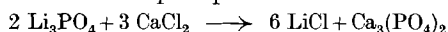
Lithium, das als Hydrid oder als Lithiumaluminiumhydrid zu Reduktionen gedient hat, kann durch Fällung als Phosphat oder Carbonat aus dem System entfernt werden. Diese Salze sind daher als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Lithium-Metalls von Interesse.

Orientierende Versuche über die Reduktion von Lithiumoxyd mit Aluminium und Calcium haben uns gezeigt, dass die thermische Reduktion für die Gewinnung von reinem Lithium wenig geeignet ist: Bei der Reduktion mit Aluminium setzte eine rasche Reduktion erst ein von Temperaturen an, bei denen das angewandte Lithiumoxyd in störender Weise zu verdampfen begann. – Bei tieferen Temperaturen gelang die Reduktion des Lithiumoxyds mit Calcium-Metall. Durch die Verdampfung des letzteren wurde aber stets Lithium-Metall mit einem merklichen Calciumgehalt erhalten. Für eine rationelle Darstellung von Lithium-Metall ist man auf die Schmelzfluss-Elektrolyse der Halogenide angewiesen.

Es schien uns daher von Interesse, zunächst einfache Verfahren zur Umwandlung von Lithiumphosphat bzw. Lithiumcarbonat in Lithiumchlorid bzw. Lithiumbromid zu prüfen und dann die energetischen Grundlagen der Schmelzfluss-Elektrolyse des Lithiumchlorids durch Messung der in Frage kommenden Zersetzungsspannungen und durch Ausführung der Schmelzfluss-Elektrolyse näher zu untersuchen.

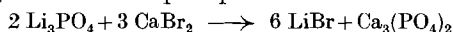
Für die Umwandlung der Lithiumsalze in die Halogenide wurden eine Anzahl uns geeignet erscheinende trockene Reaktionen geprüft, über deren Ergebnisse im folgenden kurz berichtet werden soll.

1. Umsetzung von Lithiumphosphat mit Calciumchlorid:



Äquimolare Mengen der wasserfreien Ausgangsstoffe wurden als feine Pulver gemischt und 1 Std. auf 850° C erhitzt, wobei durch Schmelzung des Calciumchlorids (CaCl_2 : Smp. 772°) ein zäher Brei gebildet wird. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde zerkleinert und das Lithiumchlorid mit abs. Alkohol extrahiert. Aus der Lösung wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft und der Rückstand durch Erhitzen auf 150° in reines LiCl übergeführt. In einer Operation konnten so Ausbeuten bis zu 84% erzielt werden.

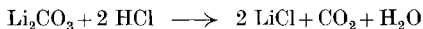
2. Umsetzung von Lithiumphosphat mit Calciumbromid:



Analog wie bei 1. wurden äquimolare, innige Gemische der Ausgangsstoffe hergestellt und nun 1 Std. auf 790° erhitzt (CaBr_2 : Smp. 765°). Die Extraktion des gepulverten Reaktionsproduktes und die Trocknung des Rückstandes von LiBr wurden wie bei 1. vorgenommen. Auch hier konnten in einer Operation Ausbeuten bis zu 84% erzielt werden.

Bei analogen Umsetzungen von Lithiumphosphat mit Bleichlorid und Bleibromid konnten nur 1–2-proz. Umsetzungen zum Lithiumhalogenid erzielt werden.

3. Umsetzung von Lithiumcarbonat mit gasförmigem Chlorwasserstoff:



In Form eines lockeren Pulvers wurde trockenes Lithiumcarbonat in einem Porzellanschiffchen in einem Glasrohr vorgelegt und in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff auf Temperaturen von 305° bis 547° (LiCl: Smp. 613°) erhitzt. Von 447° an trat ein rascher Umsatz ein, wobei leicht Ausbeuten von 95% erreicht werden konnten.

4. Umsetzung von Lithiumcarbonat¹⁾ mit gasförmigem Bromwasserstoff:



Diese Umsetzungen wurden analog zu 3. in einem Temperaturgebiet von 250–590° ausgeführt (LiBr: Smp. 547°). Von 500° an wurde ein rascher Umsatz beobachtet, mit leicht erreichbaren Ausbeuten von 94%.

5. Die Zersetzungsspannung von Kaliumchlorid: Mit Hilfe der thermodynamischen Grundgleichungen:

$$A = U - T \cdot \Sigma S; \quad A - U = T dA/dT, \quad (1)$$

worin U die Wärmetönung, A die freie Energie und ΣS die Entropieänderung bei der Bildung von festem Kaliumchlorid aus den Elementen bedeute, wurde A aus den vorhandenen, für 25° geltenden thermischen Daten berechnet; daraus wurden die Zersetzungsspannung E_{KCl} und der zugehörige Temperaturkoeffizient mit den bekannten allgemeinen Gleichungen:

$$A/23,066 = E_{\text{KCl}} \text{ und } (A - U)/23,066 \cdot T = dE_{\text{KCl}}/dT \quad (2)$$

ermittelt. Mit $U = 104,36$; $S_{\text{K}} = 15,2 \cdot 10^{-3}$; $\frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2} = 26 \cdot 10^{-3}$; $-S_{\text{KCl}} = -19,75 \cdot 10^{-3}$ erhält man $E_{\text{KCl}}^{(2)} = 4,238$ Volt (25°) und $dE/dT = -0,95 \cdot 10^{-3}$. Interessant ist ein Vergleich mit der Summe der für wässrige Lösung geltenden Normalpotentiale:

$$E_{\text{KCl}}^0 = E_{\text{K}}^0 + E_{\text{Cl}_2}^0 = 2,924 + 1,358 = 4,282 \text{ Volt.}$$

E_{KCl}^0 erscheint um 0,0413 Volt grösser als der thermodynamisch berechnete Wert von E_{KCl} . Dies entspricht der Erwartung: Um bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung in wässriger Lösung denselben Endzustand herzustellen wie für E_{KCl} , müssen die Chlor- und Kaliumionen der Lösung noch bis zur Sättigung der Lösung an KCl konzentriert werden, damit sie mit festem KCl im Gleichgewicht steht, d. h. es muss die Lösung bei 25° noch auf 4,7-m. KCl konzentriert werden. Nehmen wir in roher Schätzung die Aktivitätskoeffizienten der Ionen dieser Lösung zu $\alpha \sim 1$ an, so würde die erwähnte

¹⁾ Die Chem. Fabrik *Hoffmann-La Roche*, Basel, hat uns für die obigen Versuche Lithiumphosphat und -carbonat zur Verfügung gestellt, wofür wir hier unseren besten Dank aussprechen möchten.

²⁾ Im folgenden werden die nachstehenden Symbole verwendet: E_{KCl} = Zersetzungsspannung von festem oder geschmolzenem reinem KCl; E_{KCl}^0 bzw. E_{KCl}^0 = Summe der Normalpotentiale bei 25° = Zersetzungsspannung der wässrigen Lösungen mit Aktivitäten der Ionen $a = 1$; E'_{KCl} bzw. E'_{LiCl} = Zersetzungsspannung von KCl bzw. LiCl für die elektrische Schmelze von KCl + LiCl.

osmotische Konzentrationsarbeit ungefähr einer Spannungsdifferenz von:

$$E = 2 \cdot 0,058 \cdot \log 4,7 \cdot 1/1 = 0,078 \text{ Volt}^1)$$

entsprechen, während die Differenz $E_{\text{KCl}}^0 - E_{\text{KCl}}$ den wesentlich kleineren Wert von 0,0413 V ergeben hatte. Übereinstimmung mit dem Wert aus den thermischen Daten würde sich mit einem Aktivitätskoeffizienten von $\alpha = 0,52$ ergeben. Das Ergebnis des ausgeführten Vergleiches darf immerhin als eine Stütze für den thermodynamisch berechneten Wert von E_{KCl} (25°) betrachtet werden und zeigt, dass dieser Wert innerhalb von $\pm 0,020$ V richtig ist.

Es handelte sich nun noch darum, die Werte von E_{KCl} in einem weiteren Temperaturgebiet zu bestimmen und insbesondere den Wert bei 405° zu ermitteln, der Temperatur, bei der die Schmelzfluss-Elektrolyse des Lithiumchlorids in dem eutektischen Gemisch mit Kaliumchlorid von uns nachher ausgeführt worden ist. Hierzu wurden Messungen der Zersetzungsspannungen von reinem geschmolzenem Kaliumchlorid ausgeführt:

Zu dem Zweck wurde Kaliumchlorid in einem 75 mm hohen und 50 mm weiten Tiegel aus Sinterkorund eingeschmolzen. Als Kathode diente ein Eisenrohr in einem Schutzrohr von Sinterkorund, als Anode ein Graphitstab in einem gleichen Schutzrohr aus Sinterkorund. Die vorgewärmten Elektroden wurden in die Schmelze eingesetzt und die Elektrolyse vorerst so lange im Gang gehalten, bis sich an der Kathode reichlich Kalium abgeschieden und an der Anode eine Atmosphäre (720 mm Hg) von reinem Chlorgas gebildet hatte.

Zur Aufnahme von Strom-Spannungskurven wurde die angelegte Spannung stufenweise erhöht und vollkommen konstante Potentialwerte bei den jeweils bestehenden Stromstärken abgewartet. Diese Spannungswerte konnten graphisch gut bis zu Nullwerten der Stromstärke extrapoliert werden.

In Fig. 1 sind die so erhaltenen Zersetzungsspannungen E_{KCl} als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Werte von *H. Grothe & W. Salvesberg*²⁾, sowie ein einzelner, von *P. Drossbach*³⁾ aus einer Strom-Spannungskurve entnommener Wert, und die älteren Daten von *B. Neumann & H. Richter*⁴⁾ beigelegt.

Die letzteren Werte sind ohne Zweifel wesentlich zu niedrig. Aus Fig. 1 ergibt sich mit unserer Geraden der Temperaturkoeffizient $dE_{\text{KCl}}/dT = -1,66 \cdot 10^{-3}$, der bis 400° verwendbar ist. Bei der Extrapolation der Werte von *Grothe & Salvesberg* und der unserigen ins Gebiet von 400° werden für E_{KCl} sehr ähnliche Beträge erhalten.

In Tab. 1 sind einige aus unserer graphischen Darstellung von Fig. 1 entnommenen Werte von E_{KCl} zusammengestellt und die Zersetzungsspannung E'_{KCl} (405°) zugefügt, die sich aus E_{KCl} für die eutektische Schmelze (58,5% LiCl + 41,5% KCl) berechnet, durch

¹⁾ Eine genaue Berechnung dieser osmotischen Arbeit mit Ausnützung der vorhandenen Aktivitätskoeffizienten konzentrierter Lösungen von Kaliumchlorid wäre erwünscht.

²⁾ *H. Grothe & W. Salvesberg*, Z. Elektrochem. **46**, 336 (1940).

³⁾ *P. Drossbach*, Z. Elektrochem. **43**, 891 (1937).

⁴⁾ *B. Neumann & H. Richter*, Z. Elektrochem. **31**, 287 (1925).

Berücksichtigung der hier bestehenden Verdünnung des Kaliumchlorids. Die Extrapolation auf die Temperatur von 405° erfolgte hierbei mit Benützung des obigen Temperaturkoeffizienten von $dE_{\text{KCl}}/dT = -1,66 \cdot 10^{-3}$.

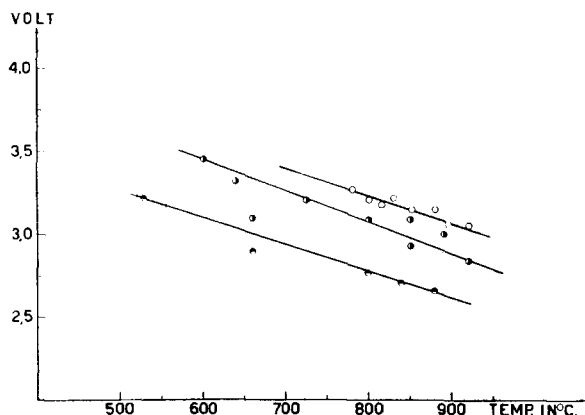


Fig. 1.

Zersetzungsspannung von Kaliumchlorid E_{KCl} .

• Grothe & Salvesberg. • Drossbach. • Neumann & Richter. • Eigene Messungen.

Zum Vergleich sind auch die von uns mit der eutektischen Schmelze beobachteten Zersetzungsspannungen von Lithiumchlorid E'_{LiCl} in Tab. 1 aufgenommen. Über die Messung dieser Potentiale wird weiter unten noch näher berichtet.

Tabelle 1.

Zersetzungsspannungen von KCl und LiCl in Volt

Temp. °C	E_{KCl} beob.	E'_{KCl} ber.	E'_{LiCl} beob.
400	3,893		3,785
405	3,839	3,889	3,777
600	3,450		3,498
800	3,210		3,212

6. Die Zersetzungsspannung von Lithiumchlorid: Mit Hilfe von Gl. (1) und (2) mit den thermischen Daten $U = 97,70$; $S_{\text{Li}} = 7,6 \cdot 10^{-3}$; $\frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2} = 26,8 \cdot 10^{-3}$; $-S_{\text{LiCl}} = -9,7 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich $E_{\text{LiCl}} = 3,917$ Volt (25°) und $dE/dT = -0,895 \cdot 10^{-3}$. Zum Vergleich führen wir wiederum die Summe der Normalpotentiale an:

$$E_{\text{LiCl}}^0 = E_{\text{Li}}^0 + E_{\text{Cl}_2}^0 = 2,960 + 1,358 = 4,318 \text{ Volt } (25^{\circ}).$$

Dieser Wert ist um 0,401 V grösser als der oben erhaltene thermodynamische Wert von $E_{\text{LiCl}} (25^{\circ}) = 3,917$ V und besagt, dass bei Lithiumchlorid eine bedeutend grössere osmotische Konzentrationsarbeit als bei Kaliumchlorid zu leisten ist, um von der wässrigen

Lösung mit der Aktivität der Ionen $a = 1$ zu einer gesättigten Lösung zu gelangen, die mit wasserfreiem Lithiumchlorid im Gleichgewicht steht. In der Tat besteht zunächst eine sehr beträchtliche molare Löslichkeit von Lithiumchlorid in Wasser: $L_M = 10,7$ (25°), mit $\text{LiCl} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper. Diese Konzentrationsdifferenz gegenüber der molaren Lösung reicht indessen bei weitem nicht aus, um die grosse Spannungsdifferenz von 0,401 V zu erklären. Dazu müsste noch der beträchtliche Wert der freien Energie der Hydratation von $\text{LiCl} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ mit berücksichtigt werden¹⁾. Der thermodynamisch berechnete Wert von E_{LiCl} (25°) lässt sich daher nicht in gleicher Weise, wie das bei E_{KCl} (25°) möglich war, mit der Summe der Normalpotentiale der beteiligten Ionen auf seine Richtigkeit prüfen.

Im Gebiet der höheren Temperaturen wurde E'_{LiCl} , die Zersetzungsspannung der eutektischen Schmelze von $\text{LiCl} + \text{KCl}$, mit Benützung der folgenden Kette gemessen²⁾:

Li, flüssig; 58,5% LiCl + 41,5% KCl; Cl₂ Gas, ca. 720 mm Hg
mit Eisensonde eutektische Schmelze mit Graphitsonde

Als Messzelle wurde das in Fig. 2 dargestellte U-Rohr aus Pyrexglas verwendet mit den in der Figur angegebenen Maßen. In einem Porzellanrohr als Schutzhülle war die aus einem Eisenrohr bestehende Kathode angeordnet. Diese war mit seitlichen Löchern versehen, um den Kathodenraum mit Argon, das zuvor von Stickstoff und Spuren Sauerstoff befreit worden war, ausspülen zu können. Die Anode, in einem unten verengten Schutzrohr aus Pyrexglas angeordnet, bestand aus einem Graphitstab und war, wie

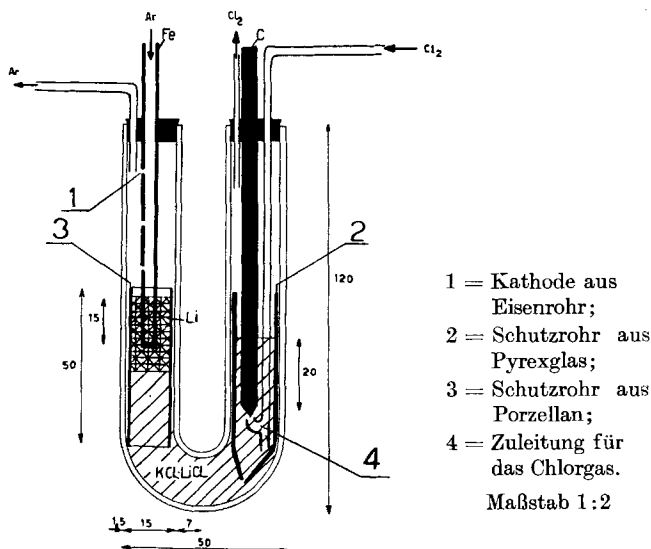


Fig. 2.

Meßzelle zur Bestimmung der Zersetzungsspannung E'_{LiCl}
von Lithiumchlorid im Eutektikum von $\text{LiCl} + \text{KCl}$.

¹⁾ Nach *Hüttig & Reuscher*, Z. anorg. allg. Chem. **137**, 165, 170 (1924), beträgt die Hydratationswärme von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15,4 Kcal.

²⁾ Der Einfachheit halber ist im Text von „Zersetzungsspannung“ die Rede.

aus der Figur ersichtlich ist, mit einer Anordnung versehen, um die Anode mit Chlorgas von Atmosphärendruck (720 mm Hg) bespülen zu können.

Zu dem Zweck wurde reines Chlorgas aus der Elektrolyse der Schmelze eines eutektischen Gemisches aus $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$ verwendet. Der Kathodenraum wurde mit einem Vorrat von blankem, reinem Lithium beschickt.

Nach Einstellung der gewünschten Temperatur zeigten die Potentiale zunächst einen langsamen Anstieg. Nach 80–100 Min. waren jeweils konstante Werte erreicht. Die Messung der Potentiale erfolgte durch Kompensation.

In Fig. 3 sind die erhaltenen Spannungswerte von E'_{LiCl} als Funktion der Temperatur dargestellt und zum Vergleich die Zersetzungsspannungen beigelegt, die *Grothe & Salvesberg*¹⁾ an geschmolzenem, reinem Lithiumchlorid beobachtet haben. Im ganzen schliessen sich diese Werte zwar ziemlich gut an die unserigen an, zeigen indessen eine beträchtlich grössere Streuung. Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsspannung des Lithiumchlorids ergibt sich aus Fig. 3 zu $dE'_{\text{LiCl}}/dT = -1,43 \cdot 10^{-3}$. Einige aus unserer graphischen Darstellung entnommenen Werte von E'_{LiCl} sind zum Vergleich mit den entsprechenden Werten von E_{KCl} in Tab. 1 zusammengestellt.

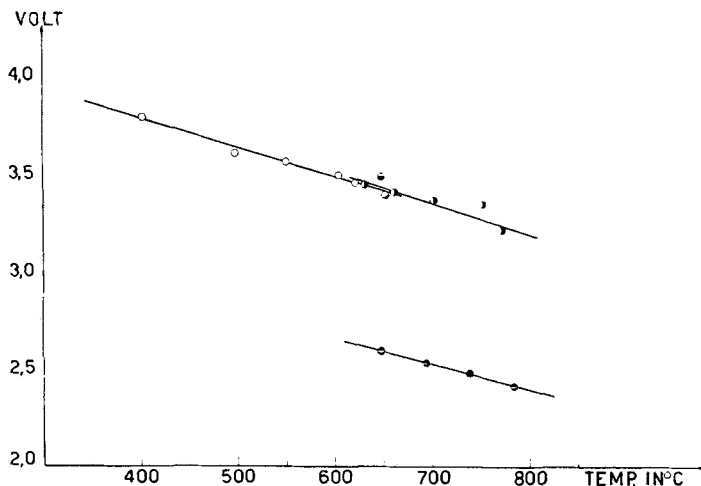


Fig. 3.

Zersetzungsspannung von Lithiumchlorid E'_{LiCl} im Eutektikum von $\text{LiCl} + \text{KCl}$.

◐ *Grothe & Salvesberg*. • *Drossbach*. ◑ *Neumann & Richter*. ○ Eigene Messungen.

Zur Gewinnung von Lithium durch Schmelzfluss-Elektrolyse ist die Verwendung des Eutektikums von $\text{LiCl} + \text{KCl}$ zuerst von *A. Guntz*²⁾ vorgeschlagen worden. Unsere Versuche mit diesem Elektrolyten, über die weiter unten noch berichtet wird, ergaben bei 405° ein Lithium mit einem gut reproduzierbaren Kaliumgehalt von 1,23 %. Im Zusammenhang damit interessierte uns nun die beobachtete Spannungsdifferenz:

$$E'_{\text{KCl}} - E'_{\text{LiCl}} (405^\circ) = 0,112 \text{ Volt.}$$

¹⁾ *H. Grothe & W. Salvesberg*, Z. Elektrochem. **46**, 336 (1940).

²⁾ *A. Guntz*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **117**, 732 (1893).

Damit Gleichgewicht zwischen der Lithium- und der Kalium-Elektrode herrscht, muss die Abscheidung des Kaliums durch eine Verdünnungsarbeit im Betrage von:

$$0,058 (678/298) \cdot \log x = 0,112 \text{ Volt}$$

erleichtert werden, woraus sich $x = 7,1$ ergibt. Gleichgewicht vorausgesetzt, wäre somit das Lithium mit einem Kaliumgehalt von 1,23 % eine 7,1mal verdünntere Legierung als Lithium, das bei 405° mit Kalium gesättigt ist. Bei dieser Temperatur würde also die Löslichkeit von Kalium in Lithium $1,23 \cdot 7,1 = 8,7\%$ betragen, während *G. Masing & G. Tammann*¹⁾ bei 180° eine Löslichkeit des Kaliums in Lithium von 5 % gefunden haben. Bis zu 405° ist noch eine beträchtliche Zunahme dieser Löslichkeit zu erwarten. Dies ist einer der seltenen Fälle, wo wir Daten zur Berechnung der Sättigungskonzentration einer Legierung zur Verfügung haben²⁾.

Unsere Potentialmessungen zeigen, dass es unmöglich ist, aus der eutektischen Schmelze von LiCl + KCl durch Elektrolyse kalium-freies Lithium zu gewinnen. Hierzu muss eine ausschliesslich aus Lithiumhalogeniden bestehende Schmelze verwendet werden. Es sollte indessen möglich sein, durch Umsetzung von Lithiumchlorid mit Kalium ein Lithium-Metall mit nur wenigen Prozenten Kalium herzustellen.

Elektrolyse der eutektischen Schmelze von LiCl + KCl. Zur Darstellung von Lithium durch Schmelzfluss-Elektrolyse bewährte sich die Apparatur von Fig. 4.

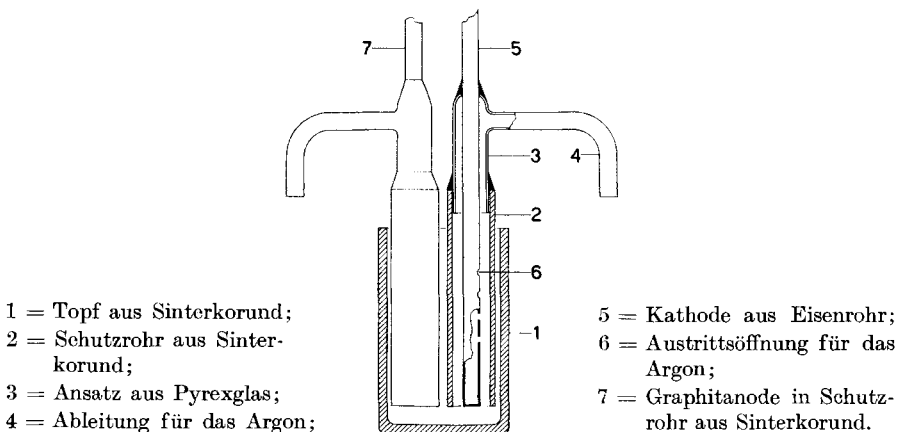


Fig. 4.

Elektrolysezelle zur Lithiumdarstellung aus eutektischer Schmelze von LiCl + KCl.

Als Elektrolyt diente das von *A. Guntz* empfohlene eutektische Gemisch: 58,5% LiCl + 41,5% KCl, welches in dem aus Sinterkorund bestehenden Behälter eingeschmolzen

¹⁾ *G. Masing & G. Tammann*, Z. anorg. allg. Chem. **67**, 183 (1910).

²⁾ Vgl. dazu die Ausführungen in *N. F. Mott & H. Jones*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, S. 151 (1936).

wurde. Röhren aus Sinterkorund mit angesetzten Verlängerungen aus Pyrexglas bilden den Kathoden- und Anodenraum. Ein Eisenrohr, durch welches der Kathodenraum mit reinem Argon ausgespült wurde, diente als Kathode, als Anode ein Graphitstab.

Für das entstehende Chlor war eine Ableitung vorgesehen, so dass die Menge des erzeugten Gases genau gemessen werden konnte. Die Elektrolyse wurde bei 405° durchgeführt, mit Stromstärken von 12,0–15,2 Amp., einer kathodischen Stromdichte von ca. 0,77–1,0 Amp./cm² entsprechend.

Zur Entnahme des gebildeten Lithiums diente ein Porzellanlöffel mit angesetztem Stiel aus Sinterkorund. Der Löffel wurde unter das Kathodenrohr gehalten; dieses wurde sodann hochgezogen, um die Schmelze ablaufen zu lassen. Hierauf wurde der Löffel mit dem Rohr zur Abkühlung in entlüftetes Paraffinöl getaucht. Nach dem Erstarren wurde das Lithium oberflächlich gereinigt und konnte nun aus der Natriumpresse in Form von blanken Drähten in mit Argon gefüllte Glasröhren abgefüllt werden.

Die Stromausbeute, bestimmt aus der Menge des entwickelten Chlors, betrug 66,7%. Das erhaltene Lithium zeigte einen konstanten Gehalt von 1,23% Kalium¹⁾.

Mit derselben Apparatur konnte auch reines Lithium durch Elektrolyse einer Schmelze von 87% LiBr + 13% LiCl (eutektisches Gemisch) gewonnen werden, im Sinne des Vorschlages von Ruff & Johannsen²⁾. Wir haben bei 550° und einer Stromstärke von 12–14,4 Amp. gearbeitet, einer Stromdichte von 0,79–0,92 Amp./cm² entsprechend. Die Ausbeute, an Hand des gebildeten Broms, betrug 76,5%.

Das entwickelte Brom konnte an einem Kontakt aus platinierterm Asbest bei 375° mit Wasserstoff quantitativ zu Bromwasserstoff umgesetzt werden, der nun für die Neubildung von Lithiumbromid aus dem Carbonat nach 4. zur Verfügung stand.

Für die Anschaffung von Versuchsmaterial standen uns Mittel aus dem *Aluminiumfonds* zur Verfügung, wofür wir hier unseren Dank aussprechen möchten.

Zusammenfassung.

Es wird über trockene Reaktionen zur Umwandlung von Lithium-carbonat und -phosphat in Lithiumchlorid, bzw. Lithiumbromid berichtet.

Die Zersetzungsspannung von Kalium- und Lithiumchlorid aus thermodynamischen Daten wird mit der Summe der Normalpotentiale der betreffenden Ionen verglichen.

Die Zersetzungsspannung von KCl wird an Schmelzen des reinen Salzes im Temperaturbereich von 780–900° gemessen, die Zersetzungsspannung von LiCl an Schmelzen des eutektischen Gemisches von LiCl + KCl, im Temperaturbereich von 405–650°.

Es werden Versuche zur Darstellung von Lithium durch Schmelzfluss-Elektrolyse beschrieben. Aus der gefundenen Differenz der Zersetzungsspannungen von LiCl und KCl in ihrem eutektischen Gemisch bei 405° und dem Kaliumgehalt des gewinnbaren Lithiums ergibt sich die Löslichkeit des Kaliums im Lithium bei der genannten Temperatur zu höchstens 8,7 Prozent.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

¹⁾ Für weitere Einzelheiten über die Elektrolyse sowie die Messung der Potentiale sei auf die Diss. ETH., Zürich 1955, von G. Parissakis verwiesen.

²⁾ O. Ruff & O. Johannsen, Z. Elektrochem. **12**, 186 (1906).