Le potentiel critique de dépôt du zinc en solution très diluée

Autor(en): **Gehret, J.-P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **65 (1951-1953)**

Heft 279

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-274356

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles
Vol. 65 1951 N° 279

Le potentiel critique de dépôt du zinc en solution très diluée

PAR

J.-P. GEHRET

(Séance du 25 avril 1951)

Lorsqu'une lame de métal plonge dans la solution contenant l'un de ses ions, il apparaît entre la lame et la solution une différence de potentiel appelée potentiel d'électrode dont la valeur est donnée par l'équation de NERNST : (12, 13)

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{P}$$

p = pression osmotique des ions métalliques dans la solution
P = tension de dissolution du métal
R = constante des gaz parfaits
T = température absolue
z = nombre de charges de l'ion
F = le Faraday

En fonction de la concentration ionique C, cette équation peut s'écrire :

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln C$$

π_0 est appelé le potentiel normal, c'est le potentiel que prend la lame quand elle est plongée dans une solution où la concentration ionique du métal est égale à l'unité.

(Pour être plus rigoureux, la concentration C doit être remplacée par l'activité a; π_0 se rapportera à une solution où l'activité des ions considérés est égale à l'unité).

En remplaçant dans l'équation de NERNST les symboles par leur valeur et le logarithme népérien par le logarithme vulgaire, cette équation prend la forme suivante, pour un métal bivalent, à la température de 25° C :

$$\pi = \pi_0 + 0{,}0295 \log C$$

Chaque fois que la concentration C variera d'un facteur 10, le potentiel de l'électrode devra varier de 29,5 mV.

Ces potentiels d'électrode ou potentiels statiques peuvent être connus avec grande précision par la mesure de la force électromotrice de piles. Malheureusement en dessous de certaines concentrations les mesures sont difficiles ou impossibles.

On peut, dans certains cas, remplacer la mesure du potentiel statique (par le moyen des piles) par la mesure du potentiel critique de dépôt (par le moyen de l'électrolyse). On trace la courbe du courant passant dans l'électrolyseur en fonction du potentiel cathodique :

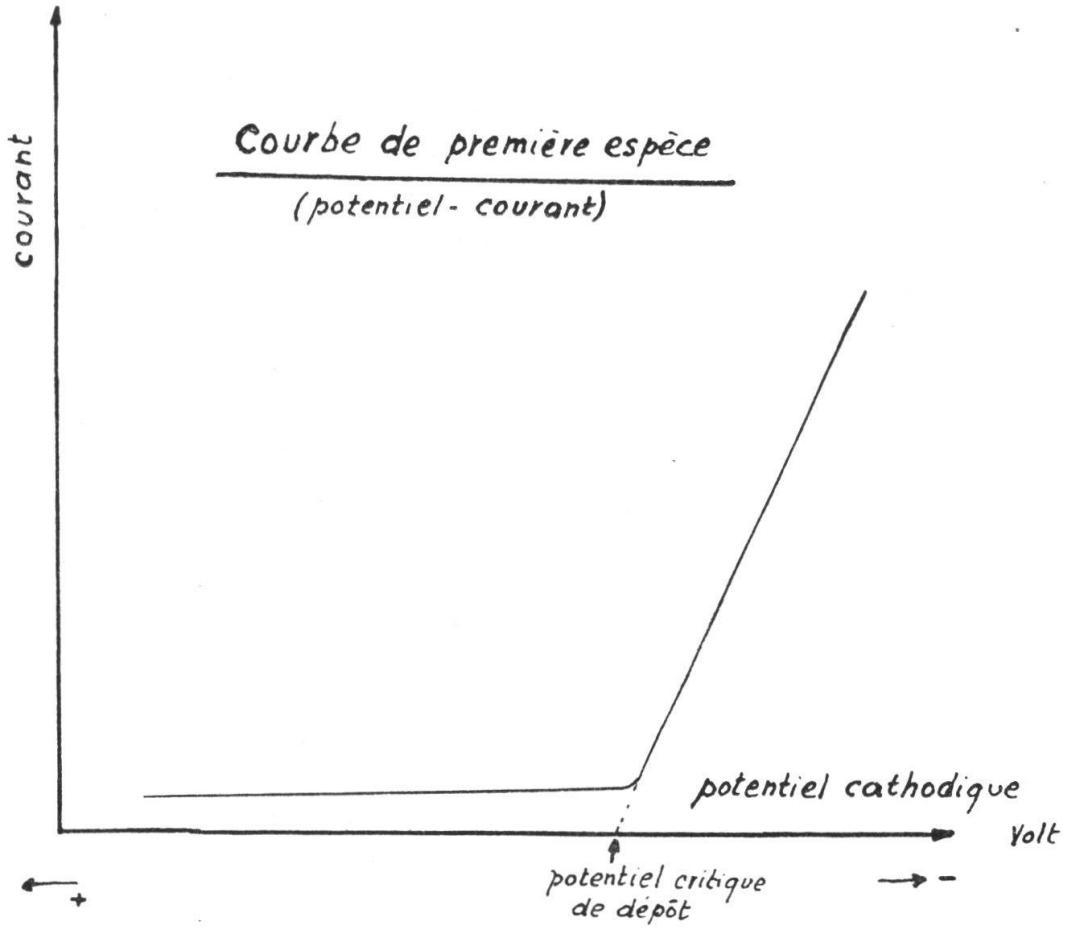

FIG. 1

Cette courbe présente un coude brusque correspondant au début d'un abondant dépôt sur la cathode. La valeur du potentiel critique de dépôt est obtenue en prolongeant jusqu'à l'axe des potentiels la partie ascendante de la courbe.

Pour un certain nombre de métaux, il y a une différence entre la valeur du potentiel critique de dépôt et la valeur du potentiel statique. Pour le métal qui nous intéresse, COFFETTI et FOERSTER (4) ont mesuré un potentiel critique de dépôt de —0,825 V en solution normale, tandis que le potentiel

statique, calculé à l'aide de la valeur du potentiel normal du zinc, est de —0,770 V à la même concentration (2). Ces 2 valeurs diffèrent d'une cinquantaine de *m*V. Dans cette différence entrent à la fois l'effet de la surtension, celui du potentiel de jonction et celui dû au coefficient d'activité du zinc dans la solution normale. Les résultats auxquels on parviendra à l'aide des courbes potentiel-courant seront entachés d'une certaine erreur par rapport à la valeur calculée à partir du potentiel normal mais, pour autant que le coefficient d'activité et le potentiel de jonction restent constants, la variation du potentiel critique de dépôt doit théoriquement suivre la loi de NERNST.

Les courbes potentiel-courant ne peuvent plus être utilisées aux grandes dilutions, car le courant d'électrolyse correspondant au dépôt des ions étudiés n'est plus qu'une fraction insignifiante du courant total et les courbes ne permettent plus de déterminer le potentiel critique de dépôt.

En 1913, v. HEVESY et PANETH (7, 8) ont publié une autre méthode qui permet, grâce à l'emploi de substances radioactives, d'effectuer des mesures à de très grandes dilutions. Au métal inactif étudié, en concentration connue, ces auteurs ajoutent un isotope radioactif servant d'indicateur ou ils utilisent l'isotope radioactif seul, en concentration déterminée. Dans cette méthode, dite des *courbes de seconde espèce*, on substitue aux courbes potentiel-courant, des courbes potentiel-vitesse de dépôt. Dans un électrolyseur, les électrodes sont immergées dans la solution radioactive. La cathode est portée à un potentiel que l'on maintient fixe pendant un temps déterminé t après lequel les quantités du métal déposé sur la cathode sont mesurées à l'aide d'une chambre d'ionisation ou de tout autre appareil de mesure de la radioactivité. La même opération est répétée à différents potentiels cathodiques pendant le même temps t. Les points ainsi obtenus permettent de tracer une courbe représentant la vitesse de dépôt en fonction du potentiel :

Cette méthode permet de déterminer les potentiels critiques de dépôt dans un grand intervalle de concentration, rendant ainsi possible l'étude de la validité de l'équation de NERNST aux grandes dilutions.

Cette étude présente un grand intérêt en électrochimie en général. Il existe en particulier des éléments radioactifs sans isotopes stables qu'il n'est pas possible d'obtenir en quantité suffisante pour mesurer leur potentiel normal par la méthode des piles et il faut justifier la manière de faire consistant

à calculer le potentiel normal à partir de la valeur du potentiel critique de dépôt mesuré à une grande dilution. Dans ce but, un certain nombre d'auteurs ont pris le chemin inverse; ils ont travaillé avec des éléments dont on connaît de façon sûre le potentiel normal (mesuré par les piles) et ont comparé

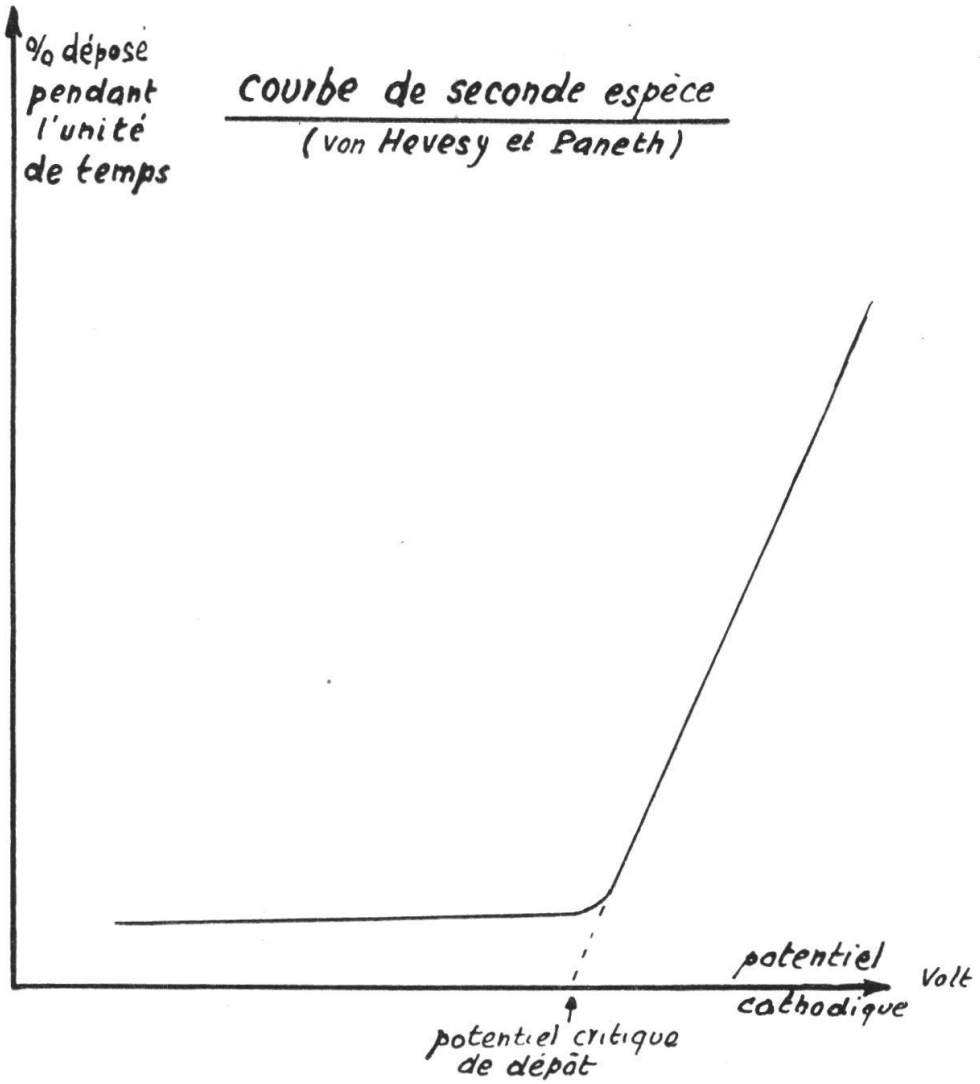

FIG. 2

les valeurs des potentiels critiques obtenus aux grande dilutions avec les valeurs calculées à partir du potentiel normal.

Les résultats obtenus par divers auteurs et spécialement par F. JOLIOT-CURIE, par M. HAÏSSINSKY et ses collaborateurs (1) montrent l'influence marquante de la nature de la cathode sur laquelle le dépôt est effectué [1]. Ainsi, dans le cas du bis-

[1] Pour une bibliographie complète, voir la thèse de J.-P. GEHRET, Lausanne, 1951.

muth, l'accord est réalisé jusqu'à la concentration $0{,}7 \cdot 10^{-13}$ N si le dépôt a lieu sur des cathodes d'or ou d'argent, tandis que le potentiel critique de dépôt est déplacé de 0,18 V vers les valeurs positives, par rapport à la valeur calculée, si le dépôt a lieu sur du platine. Il est déplacé de 0,07 V vers les valeurs négatives si le dépôt est effectué sur du tantale.

Des recherches préliminaires ont été effectuées aux grandes dilutions pour un métal moins noble que l'hydrogène, le zinc, par Ch. Haenny et P. Mivelaz (6). Nous avons poursuivi ces recherches en nous appuyant sur les résultats acquis par ces deux auteurs. Nous nous sommes servi de l'isotope dont le nombre de masse est 65. Sa période, de 250 jours, permet d'effectuer des mesures sur plusieurs heures sans qu'il soit nécessaire de faire des corrections à cause de la décroissance de cet élément.

Le radiozinc 65 a été préparé à l'aide du cyclotron de l'Institut de physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, par bombardement de cuivre avec des protons rapides :

$$^{65}_{29}\mathrm{Cu} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{65}_{30}\mathrm{Zn}^{*} + ^{1}_{0}n$$

Le cuivre envoyé à Zürich a été préparé spécialement, selon les données de Ch. Haenny et P. Mivelaz (*loc. cit.*). Il faut en effet que le cuivre destiné à être bombardé contienne une quantité de zinc inactif négligeable (moins de 10^{-10} grammes de Zn par gramme de Cu) par rapport à la quantité de radiozinc qui prendra naissance par l'irradiation. Pour cela nous avons déposé par électrolyse du cuivre sur une cathode de platine, et cette cathode a servi d'anode soluble dans une nouvelle électrolyse. Nous avons ainsi obtenu des petites pastilles de cuivre de la pureté désirée. Comme le radiozinc formé par le bombardement protonique est localisé à la surface du cuivre, il a suffi, pour le dissoudre, d'une attaque superficielle par de l'acide nitrique; le cuivre qui est passé en solution a été éliminé par électrolyse. Le nitrate de radiozinc a été transformé en sulfate, la solution a été évaporée à sec et le sulfate de radiozinc repris par l'eau. Nous avons ainsi obtenu une solution aqueuse de 50 cc. de sulfate de radiozinc.

Tant que l'on a affaire à des solutions relativement concentrées en zinc, le radiozinc ajouté sert d'indicateur radioactif et ne modifie pas d'une manière appréciable la concentration globale des ions zinc. Il n'en va plus de même aux grandes

dilutions (10^{-8} à 10^{-10} N). A partir d'une certaine dilution, il est nécessaire de tenir compte dans le calcul de la concentration totale en ions zinc, de la quantité de radiozinc ajouté.

Le radiozinc peut être dosé par la méthode indiquée par O. HUBER et collaborateurs (9) pour la dosimétrie du radiozinc 63. On se sert d'un tube compteur de GEIGER et MÜLLER, dont les parois de laiton ont 1 mm d'épaisseur, rempli d'un mélange d'argon et d'alcool. Le corps dont on veut mesurer la radioactivité est entouré de 1 cm de Pb. Le nombre de désintégrations se produisant par seconde est donné par la formule suivante :

$$S = \frac{Z}{\alpha \Sigma \varepsilon_k \,.\, N_k \,.\, e^{-(\mu_{Pb} \cdot 1 + \mu_{Cu} \,.\, 0{,}14)}}$$

Z = nombre d'impulsions enregistrées par seconde;
α = angle solide formé par la source et la section utile du compteur;
ε_k = sensibilité du compteur pour les radiations des différentes énergies (rapport entre le nombre de particules (photons) produisant une impulsion et le nombre de particules traversant la section utile du compteur);
N_k = coefficient de rayonnement pour une radiation d'une certaine énergie (abondance de cette radiation en % du nombre des atomes désintégrés);
μ_{Pb} = coefficient d'absorption des radiations dans le plomb;
μ_{Cu} = coefficient d'absorption des radiations dans le cuivre.

La désintégration du radiozinc se fait par émission de β^+ et absorption d'électrons K

$$^{65}_{30}Zn \longrightarrow {}^{65}_{29}Cu + {}^{0}_{1}e$$

$$^{65}_{30}Zn + {}^{0}_{-1}e_k \longrightarrow {}^{65}_{29}Cu$$

Selon le schéma suivant : (5, 14)

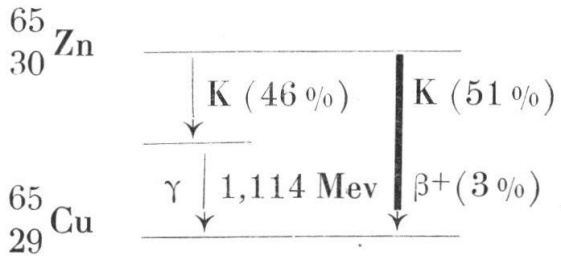

FIG. 3

Le 46 % du radiozinc arrive à un état excité du cuivre par absorption K et le passage à l'état fondamental du cuivre se fait par l'émission de gamma de 1,114 MeV. 1 % des noyaux de radiozinc émettent des électrons positifs (β^+), 51 % absorbent un électron K avec passage direct à l'état de cuivre fondamental. Le compteur de laiton enregistre l'effet des γ de 1,114 MeV et celui des γ provenant de l'annihilation des β^+.

Toutes les valeurs de la formule de O. Huber peuvent être trouvées dans les tables sauf ε_k qui est donné par Bradt et ses collaborateurs (3).

Nous avons trouvé que dans un cm³ de notre solution de sulfate de radiozinc se produisaient chaque seconde 26 900 désintégrations (0,72 microcuries).

A l'aide de la constante de désintégration λ du radiozinc, égale à $3{,}21 \,.\, 10^{-8}$; on peut calculer la quantité de radiozinc contenue dans un cm³ de solution.

$$N_t = N_0 \,.\, e^{-\lambda t} \text{ ; pour } t = 1 \text{ seconde :}$$

$$S = N_0 - N_t = N_0 \,(1 - e^{-\lambda})$$

$$N_0 = \frac{S}{1 - e^{-\lambda}}$$

en remplaçant S et λ par leurs valeurs, il vient finalement :

$$N_0 = 0{,}84 \,.\, 10^{-12} \text{ atomes } Zn^*$$

$$\text{soit: } 9{,}06 \,.\, 10^{-11}\, g\ Zn^*$$

P. Mivelaz (11) a montré que les conditions d'électrolyse les plus favorables, dans le cas du zinc, étaient réalisées à un pH voisin de 5. Nous avons maintenu les solutions de zinc à ce pH au moyen de CH_3COOH et CH_3COONa.

Dans la formule de Nernst, le potentiel varie proportionnellement au logarithme de l'activité. Comme il n'est pas possible de connaître d'une façon précise le coefficient d'activité individuel pour les diverses concentrations en zinc, nous avons travaillé dans des milieux de force ionique aussi constante que possible. On sait d'après Lewis et Randall (10) que si l'on maintient constante la force ionique d'un milieu, les coefficients d'activité des ions restent sensiblement constants. Pour une solution qui ne contiendrait que CH_3COOH 0,06 N et CH_3COONa 0,14 N, la force ionique serait de 0,141.

Pour les grandes concentrations en $ZnSO_4$, la variation de la force ionique avec la concentration en $ZnSO_4$, dans les

solutions tamponnées serait considérable. En ajoutant K_2SO_4 à raison de 43,5 g/l, on augmente la force ionique de chacune des solutions de 0,750. De la sorte, l'écart relatif de la force ionique, quand la concentration en $ZnSO_4$ varie, va diminuer.

Les forces ioniques μ, pour les diverses concentrations en $ZnSO_4$, sont :

$ZnSO_4$ N	(tamponné + K_2SO_4) ;	μ = 2,891
10^{-1} N	»	= 1,091
10^{-2} N	»	= 0,911
10^{-3} N	»	= 0,893
10^{-4} N	»	= 0,891
10^{-10} N	»	= 0,891

On voit qu'à partir de la concentration 10^{-1} N la force ionique varie peu avec la dilution et qu'elle reste pratiquement constante pour les concentrations plus petites que 10^{-3} N.

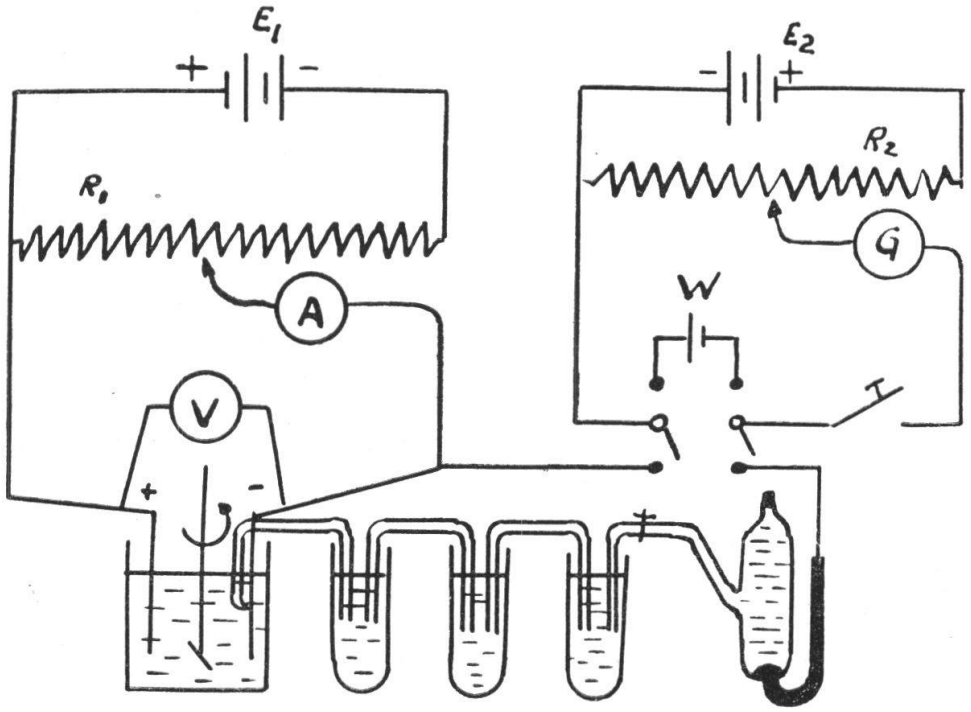

FIG. 4

Mode opératoire et mesures.

La tension aux bornes de l'électrolyseur est réglée à l'aide d'une résistance variable R_1 employée potentiométriquement et parcourue par un courant fourni par un accumulateur E_1. Le circuit d'électrolyse comprend naturellement un milliampèremètre A et un voltmètre V. La cathode est reliée par des ponts élec-

trolytiques à une électrode au calomel, formant une pile dont on mesure la force électromotrice par la méthode d'opposition de POGGENDORFF en utilisant un galvanomètre comme instrument de zéro. Cette force électromotrice résulte de la différence entre le potentiel de l'électrode au calomel π_{cal} et celui de la cathode de l'électrolyseur π_c:

$$E = \pi_{cal} - \pi_c$$
$$\pi_c = \pi_{cal} - E$$

Nous ne tenons pas compte du potentiel de jonction, au contact d'électrolytes différents, que l'on ne connaît pas. Il est pratiquement le même dans toutes nos expériences sur les solutions très diluées en ions zinc.

Les dépôts ont été faits en employant des cathodes de divers types : platine lisse, plomb, cuivre décapé et cuivre poli électrolytiquement. Les mesures radioactives ont été effectuées au moyen d'un appareil à échelle et d'un tube-compteur « Tracerlab » à paroi mince. Pour chacun des points ayant servi à construire les courbes de seconde espèce, nous avons mesuré la radioactivité de la solution à électrolyser à laquelle nous avons préalablement ajouté 1 cm^3 de solution de sulfate de radiozinc. Nous obtenons ainsi la radioactivité initiale. Après un temps *t*, constant pour une courbe, mais qui a été de 1, 2 ou 3 heures suivant le cas, nous mesurons la radioactivité finale de la solution. La différence, exprimée en % de la radioactivité initiale donne le % du radiozinc qui s'est déposé et par suite le % du zinc global, inactif et actif qui s'est déposé.

Pour la détermination de chacun de ces points : % déposé en fonction du potentiel cathodique, ce dernier est maintenu constant à $\pm$ 10 mV près pendant le temps *t*. La courbe de seconde espèce permet de déterminer graphiquement le potentiel critique de dépôt.

La courbe obtenue avec une solution de $ZnSO_4$ 10^{-8} N, le dépôt étant effectué sur des cathodes de plomb, permet de déterminer un potentiel critique de dépôt de —0,995 $\pm$ 0,040 V alors que la valeur calculée à partir du potentiel normal est de —1,005 V. Les 2 valeurs correspondent entre elles, aux erreurs expérimentales près, sans qu'il soit nécessaire de tenir compte d'une surtension.

Sur le même graphique, nous avons tracé la courbe du courant passant dans l'électrolyseur en fonction du potentiel cathodique. C'est une droite peu inclinée, correspondant au courant résiduel, l'hydrogène dont la surtension sur le plomb est très élevée, ne se dégage pas.

Les potentiels critiques de dépôt sur des cathodes de Pb obtenus avec des solutions 10^{-6} et $1{,}8 \,.\, 10^{-10}$ N de $ZnSO_4$ correspondent également, aux erreurs expérimentales près, aux valeurs calculées à partir du potentiel normal du zinc.

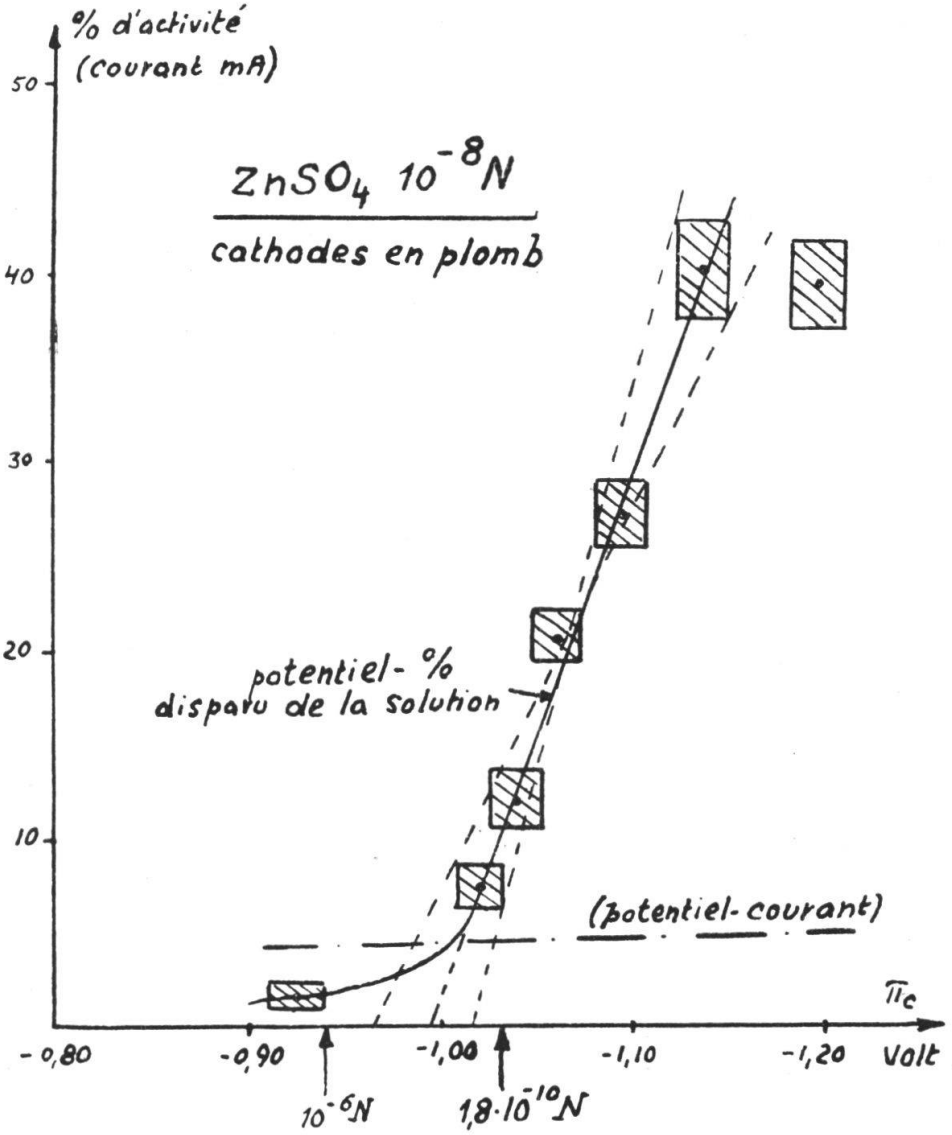

FIG. 5

$ZnSO_4$ 10^{-8} N Cathodes en Pb

Si le dépôt est effectué sur des cathodes de platine, le potentiel critique de dépôt obtenu en solution 10^{-8} N en $ZnSO_4$ est de $-0{,}675 \pm 0{,}030$ V, c'est-à-dire qu'au lieu de continuer à se déplacer régulièrement vers les valeurs négatives, comme il l'a fait quand on passe de la concentration N à la concentration 10^{-4} N, le potentiel critique de dépôt s'est déplacé en sens contraire. Il est alors moins négatif qu'en solution N,

ce qui est naturellement en contradiction avec l'équation de NERNST. Pour la solution 10^{-6} N, le potentiel critique de dépôt est un peu plus négatif, avec la solution $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N, il est un peu moins négatif que celui obtenu avec la solution 10^{-8} N.

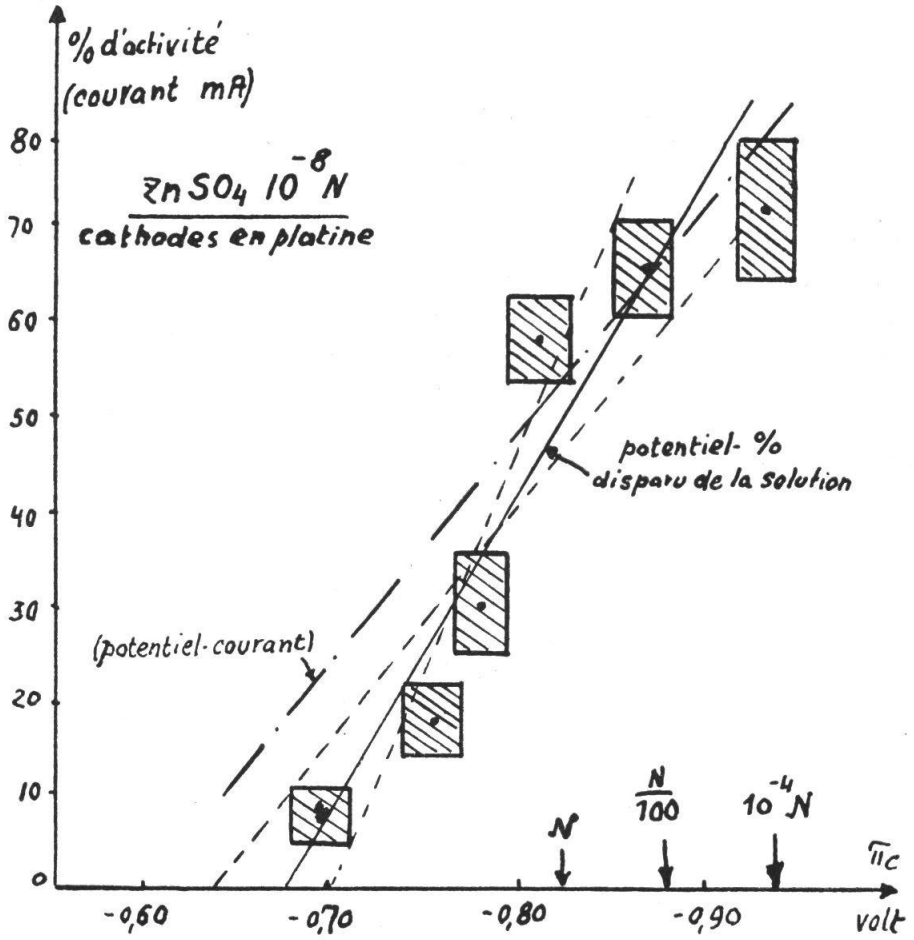

FIG. 6

$ZnSO_4$ 10^{-8} N Cathodes en platine

C'est-à-dire que, quand la concentration passe de 10^{-6} à $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N, les potentiels critiques de dépôt sur des cathodes de platine sont fortement déplacés vers les valeurs positives et varient entre ces concentrations, dans un sens inverse à celui prévu par la loi de NERNST. A ces faibles concentrations en ions zinc, la quantité totale de ce métal présente dans les solutions est insuffisante pour recouvrir complètement l'électrode d'une couche monoatomique de zinc et, comme la surtension de l'hydrogène est plus faible sur le platine que sur le zinc, il se produit un fort dégagement d'hydrogène à la cathode, ce qui se traduit par une courbe potentiel-courant fortement inclinée.

Les courbes obtenues en employant des cathodes de cuivre décapé et de cuivre poli électrolytiquement sont similaires à celles obtenues avec des cathodes de platine : les potentiels critiques de dépôt se déplacent régulièrement vers les valeurs négatives quand la concentration passe de N à 10^{-4} N. Pour les solutions 10^{-6}, 10^{-8} et $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N, les potentiels critiques de dépôt sont fortement déplacés vers les valeurs positives mais sont sensiblement les mêmes pour les trois grandes dilutions.

Les courbes potentiel-courant sont aussi fortement ascendantes car la surtension de l'hydrogène sur le cuivre est relativement faible.

Le déplacement du potentiel critique de dépôt vers les valeurs positives lorsque le dépôt est effectué sur des cathodes de Pt et de Cu pourrait être interprété en faisant intervenir la formation d'un alliage avec le support (cette formation d'alliage à la cathode conduit habituellement à l'apparition d'une sous-tension) ou éventuellement en admettant l'action réductrice de l'hydrogène qui se dégage à la cathode. Les courbes potentiel-courant montrent en effet, dans la région du potentiel critique de dépôt, un accroissement de courant provoqué par l'augmentation brusque du dégagement d'hydrogène, tandis que dans le cas du dépôt sur des cathodes de Pb, les courbes potentiel-courant sont peu inclinées et les potentiels critiques de dépôt sont, compte tenu des domaines d'erreur, en accord avec les valeurs calculées.

Conclusions.

De la concentration N à la concentration 10^{-4} N, les dépôts étant effectués sur des cathodes de Pt et de Cu, les potentiels critiques de dépôt présentent chacun une différence d'une cinquantaine de mV avec les valeurs calculées à partir du potentiel normal. (Sitôt qu'il s'est déposé, avant que la cathode ait atteint le potentiel critique de dépôt, une couche monoatomique de zinc, les cathodes de Pt et de Cu se comportent ainsi comme des cathodes de Zn). Cette différence est attribuée à la surtension du zinc sur le zinc, à l'influence du potentiel de jonction et au coefficient d'activité du zinc. La variation du potentiel critique de dépôt satisfait à l'équation de Nernst entre les concentrations N et 10^{-4} N.

De la concentration 10^{-6} N à la concentration $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N les potentiels critiques de dépôt sur des cathodes de plomb peuvent s'accorder avec les valeurs calculées par l'équation de Nernst à partir du potentiel normal du zinc, sans qu'il soit

Tableau des résultats.

Concentrations	Cathodes Pt	Cathodes Pb	Cathodes Cu décapé	Cathodes Cu poli électrolyt.	Valeurs calculées à 25° C
N	— 0,826 ± 0,010 V	—	— 0,820 ± 0,015	—	— 0,770
N/10	— 0,852 ± 0,010	—	—	—	— 0,800
N/100	— 0,888 ± 0,015	—	— 0,876 ± 0,015	—	— 0,829
10^{-3} N	— 0,914 ± 0,015	—	—	—	— 0,858
10^{-4} N	— 0,933 ± 0,020	—	— 0,940 ± 0,015	—	— 0,888
10^{-6} N	— 0,730 ± 0,035	— 0,942 ± 0,040	— 0,800 ± 0,030	— 0,765 ± 0,035	— 0,947
10^{-8} N	— 0,675 ± 0,030	— 0,995 ± 0,040	— 0,760 ± 0,040	— 0,760 ± 0,040	— 1,005
$1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N	— 0,585 ± 0,040	— 1,030 ± 0,030	— 0,742 ± 0,035	—	— 1,058

nécessaire de faire intervenir une surtension. Les potentiels critiques de dépôt sur Pt et Cu sont fortement déplacés vers les valeurs positives pour les concentrations 10^{-6}, 10^{-8} et $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N.

Sur le Cu, le potentiel critique de dépôt reste pratiquement constant quand la concentration passe de 10^{-6} à $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ N.

Sur le Pt, le potentiel critique de dépôt varie en sens inverse de celui prévu par la loi de NERNST quand la concentration diminue.

BIBLIOGRAPHIE

1. HAÏSSINSKY, M. — Actualités scientifiques et industrielles N° 1009. Hermann, Paris, 1946.
2. HARNED et OWEN. — Electrolytic solutions. Reinhold, New-York, 1943.
3. BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. SCHERRER. — *Helv. Phys. Acta 19*, 77, (1946).
4. COFFETTI, G., FOERSTER, F. — *Ber. 38*, 2934, (1905).
5. GOOD, W.-M., PEACOCK, W.-C. — *Phys. Rev. 69*, 680, Abs B4, (1946).
6. HAENNY, CH., MIVELAZ, P. — *Helv. Chim. Acta 31*, 633 (1948).
7. HEVESY, G. von, PANETH, F. — *Wien. Ber. 122*, 1049, (1913).
8. —, — *Wien. Ber. 123*, 1619, (1914).
9. HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., STEFFEN, R. — *Helv. Phys. Acta 20*, 495, (1947).
10. LEWIS, RANDALL, *J. Am. Chem. Soc. 43*,1112, (1921).
11. MIVELAZ, P. — Thèse, Lausanne, 1947.
12. NERNST, W., *Z. Phys. Chem. 2*, 613, (1888).
13. — *Z. Phys. Chem. 4*, 150, (1889).
14. WAGONNER, M.-A., MOON, M.-L., ROBERTS, A. — *Phys. Rev. 80*, 420, (1950).