Journal of Fluorine Chemistry, 16 (1980) 265–276

© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in the Netherlands
Received: March 17, 1980

DIE ELEKTROFLUORIERUNG VON CHLORMETHYLSULFOCHLORID

P. SARTORI und W. HABEL

Fachbereich 6 - Chemie, Universität Duisburg Gesamthochschule, Bismarckstraße 81, D 4100 Duisburg (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrochemische Fluorierung von $ClCH_2SO_2Cl$ wurde bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Die dabei entstehenden Hauptprodukte waren CF_4, CF_3Cl, SO_2F_2, SF_6, CF_3SO_2F und $ClCF_2SO_2F$. In geringeren Mengen entstanden außerdem CF_3H und CF_2HCl sowie unter bestimmten Versuchsbedingungen Spuren von CFH_2Cl und CF_2H_2. Die Ausbeute an $ClCF_2SO_2F$ stieg mit sinkender Temperatur, abnehmender Konzentration und Stromdichte an.

SUMMARY

The electrochemical fluorination of $ClCH_2SO_2Cl$ was studied. The main products were CF_4, CF_3Cl, SO_2F_2, SF_6, CF_3SO_2F and $ClCF_2SO_2F$. Also minor amounts of CF_3H and CF_2HCl were formed as well as traces of CFH_2Cl and CF_2H_2 under certain conditions. The yield of $ClCF_2SO_2F$ increased with descending temperature, concentration and current density.

EINLEITUNG

Mit der von H.J. Simons [1] entwickelten Technik der elektrochemischen Fluorierung ist es möglich, auf einfache Art und Weise eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen, sehr häufig unter Erhaltung funktioneller Gruppen, in die entsprechenden Perfluorverbindungen überzuführen. Im Mittelpunkt einer großen Zahl der bisher erschienenen Arbeiten stand neben der technischen Bedeutung und Anwendung perfluorierter Produkte die Untersuchung des wohl sehr komplexen, noch nicht aufgeklärten Reaktionsmechanismus.

Während in der Anfangsphase der Elektrofluorierung ausschließlich perfluorierte Produkte identifiziert und auf ihre Verwendbarkeit untersucht wurden, zeigen die Ergebnisse neuerer Arbeiten auch die Bildung interessanter, teifluorierter Produkte an. Beispielhaft sei auf die elektrochemische Fluorierung von Methyl-ß-Methoxypropionat [2] , Nitroso- [3] und Alkylaminen [4] sowie verschiedener Thiole [5] [6] hingewiesen. Die Fluorierungsprodukte dieser genannten Verbindungen weisen eine mehr oder weniger große Zahl nicht substituierter Wasserstoffatome auf.

Ebenfalls erst in neueren Veröffentlichungen wurde die elektrochemische Fluorierung chlorhaltiger Verbindungen, wie Cl-substituierter Benzole, Pyridine, Anisole [7], Ether [8] und Amine [9] beschrieben. Auch in diesen Arbeiten konnten in allen Fällen teilfluorierte, chlorhaltige Produkte nachgewiesen werden.

Eine weitere Möglichkeit, Perfluorchlorverbindungen darzustellen, wurde von T. Abe et.al. [10] am Schwefel und Kohlenstoffdisulfid angewendet und als elektrochemische Chlorfluorierung bezeichnet.

Da sich eine große Zahl von Untersuchungen [11] [12] [13] [14] [15] vor allem unter dem Aspekt wirtschaftlicher Nutzung mit der Elektrofluorierung von Alkylsulfochloriden bzw. -fluoriden zu den entsprechenden Perfluoralkylsulfofluoriden beschäftigt hat, lag es in unserem Interesse, im Hinblick auf die oben erwähnten Teilfluorierungsreaktionen ein chlorhaltiges Alkylsulfochlorid der elektrochemischen Fluorierung zu unterwerfen. Durch Elektrofluorierung des Chlormethylsulfochlorids sollte versucht werden, das Perfluorchlormethylsulfofluorid darzustellen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Elektrofluorierung von $ClCH_2SO_2Cl$ wurde unter den in der Tabelle 1 aufgeführten, unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Tabellen 2, 3 und 4 geben die Zusammensetzung der erhaltenen Fluorierungsprodukte sowie deren Stromausbeuten, die sich aus den folgenden, rein empirisch aufgestellten Gleichungen ergeben haben, wieder.

Tabelle 1

Versuchsbedingungen der elektrochemischen Fluorierung von $ClCH_2SO_2Cl$

Versuch Nr.	$ClCH_2SO_2Cl$ g	$ClCH_2SO_2Cl$ mol	T °C	Lösung Konz %	U V	Stromdichte A/cm^2	Strommenge A · h	Zeit min	Fluorpr. g	Gesamtausbeute % [a]
1	10	0,067	- 5	6,7	5,8	0,004	25,35	2030	12,3	128,3
2	20	0,135	- 5	12,4	5,8	0,005	37,06	2650	20,0	134,3
3	10	0,067	+15	6,7	5,8	0,005	22,96	1380	12,1	146,4
4	20	0,135	+15	12,4	5,8	0,006	28,38	1630	16,0	117,8 [b]

a) berechnet nach: (Gesamtmole der Fluorierungsprodukte/Mole umgesetztes $ClCH_2SO_2Cl$) x 100

b) starke Inaktivierung der Anode durch polymere Produktbildung im Reaktionsverlauf

Tabelle 2

Zusammensetzung des Fluorierungsproduktes in Gew.%

Nr.	andere Pr.	CF_4	CF_3H	CF_2H_2	CF_3Cl	CF_2HCl	CFH_2Cl	SO_2F_2	SF_6	CF_3SO_2F	$ClCF_2SO_2F$	$ClCH_2SO_2Cl$
1	2,9	4,5	2,0	-	6,9	2,4	-	8,1	14,6	5,7	52,9	-
2	2,9	4,6	1,7	-	6,7	2,5	-	7,3	15,2	5,0	37,5	16,6
3	13,7	9,2	1,5	0,8	10,3	1,9	0,8	14,5	22,9	8,4	8,4	7,6
4	10,7	8,7	1,7	0,7	8,7	1,9	0,5	13,0	20,8	5,3	5,3	22,7

Tabelle 3

Zusammensetzung des Fluorierungsproduktes in mol %

Versuch	CF_4	CF_3H	CF_2H_2	CF_3Cl	CF_2HCl	CFH_2Cl	SO_2F_2	SF_6	CF_3SO_2F	$ClCF_2SO_2F$	$ClCH_2SO_2Cl$
1	7,3	4,1	-	9,5	4,0	-	11,3	13,9	5,3	44,6	-
2	7,6	3,5	-	8,7	4,1	-	9,9	14,5	4,7	31,4	15,6
3	14,2	3,1	2,1	13,5	3,1	1,6	19,4	21,4	7,6	7,0	7,0
4	13,4	3,2	1,9	11,3	3,1	1,0	17,3	19,2	4,7	4,2	20,7

Tabelle 4

Stromausbeute der Fluorierungsprodukte in %

Versuch	CF_4	CF_3H	CF_2H_2	CF_3Cl	CF_2HCl	CFH_2Cl	SO_2F_2	SF_6	CF_3SO_2F	$ClCF_2SO_2F$	Totalausbeute
1	4,7	1,9	-	4,3	1,1	-	3,1	13,9	3,9	24,6	57,5
2	6,6	2,2	-	5,4	1,5	-	3,7	19,9	4,6	23,4	67,3
3	11,1	1,8	0,7	7,5	1,1	0,2	6,5	26,3	6,8	4,7	66,7
4	13,6	2,4	0,8	8,2	1,3	0,2	7,5	30,6	5,4	3,7	73,7

$$- CH_2Cl + 7\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_4 + 2\,HF + ClF$$
$$- CH_2Cl + 5\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_3Cl + 2\,HF$$
$$- CH_2Cl + 5\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_3H + HF + ClF$$
$$- CH_2Cl + 3\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_2HCl + HF$$
$$- CH_2Cl + 3\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_2H_2 + ClF$$
$$- CH_2Cl + F^{\cdot} \longrightarrow CFH_2Cl$$
$$- SO_2Cl + 3\,F^{\cdot} \longrightarrow SO_2F_2 + ClF$$
$$- SO_2Cl + 11\,F^{\cdot} \longrightarrow SF_6 + 2\,OF_2 + ClF$$
$$ClCH_2SO_2Cl + 8\,F^{\cdot} \longrightarrow CF_3SO_2F + 2\,HF + 2\,ClF$$
$$ClCH_2SO_2Cl + 6\,F^{\cdot} \longrightarrow ClCF_2SO_2F + 2\,HF + ClF$$

Die Ergebnisse der Tab. 2 und 3 zeigen, daß bei konstanter Temperatur mit wachsender Konzentration an $ClCH_2SO_2Cl$ die Mol- und Gewichtsprozente gebildeter Cl-F-Methane annähernd gleichbleiben. Diese Werte geben aber nicht den wahren Anteil der Cl-F-Methane an den gebildeten Fluorierungsprodukten wieder. Dieser läßt sich besser als das Verhältnis der Molsumme aller Cl-F-Methane zu der Gesamtmolzahl der Fluorierungsprodukte definieren. Die hieraus resultierenden in der Tabelle 5 abgebildeten Daten zeigen mit wachsender Konzentration an Chlormethylsulfochlorid eine Zunahme des Cl-F-Methan-Anteils an, die vor allem bei tieferer Temperatur (- 5 °C) offensichtlich ist.

Tabelle 5 Anteile der Cl-F-Methane in den fluorierten Produkten in % *

Versuch	Cl-F-Methane	Differenz
1	24,9	Δ_{2-1} 14,0
2	38,9	
3	40,4	Δ_{4-3} 2,3
4	42,7	

* berechnet nach: (Gesamtmole Cl-F-Methane/ Molsumme aller fluorierten Produkte) x 100

Mit wachsender Konzentration an $ClCH_2SO_2Cl$ wird demnach die C-S-Bindung in stärkerem Maße gespalten.

In gleicher Richtung macht sich der Temperatureinfluß auf die Cl-F-Methan-Bildung bei konstant bleibender $ClCH_2SO_2Cl$-Konzentration bemerkbar (Tab. 6).

Tabelle 6

Temperatureinfluß auf die Cl-F-MethanBildung

Versuch	Cl-F-Methane	Differenz
1	24,9	Δ_{3-1} 15,5
3	40,4	
2	38,9	Δ_{4-2} 3,5
4	42,7	

Ein Vergleich der Molanteile von CF_4 und CF_3Cl (Tab. 7) läßt einen interessanten Temperatureffekt auf die Oxidation des Cl-Atoms in der $ClCH_2$-Gruppe erkennen.

Tabelle 7

Vergleich der Molanteile von CF_4 und CF_3Cl (in %)

Versuch	CF_4 a)	CF_3Cl b)
1	7,3	9,5
2	9,0	10,3
3	15,3	14,5
4	16,9	14,2

Berechnet nach: a) (Mole CF_4 /Gesamtmolzahl) x 100
b) (Mole CF_3Cl/Gesamtmolzahl) x 100

Während in den Versuchen 1 und 2, also bei - 5°C, die Bildung von CF_3Cl noch um das 1,3- bzw. 1,1fache bevorzugt wird (Molanteil CF_3Cl/Molanteil CF_4), liegen die Verhältnisse in den Versuchen 3 und 4, also bei + 15°C, bedingt durch erhöhte Oxidation des Chloratoms umgekehrt. Dieses Ergebnis wird auch durch die erst bei höherer Temperatur eintretende Bildung von CF_2H_2 bestätigt.

Zusätzlich wird durch Temperaturzunahme die Flüchtigkeit der teilfluorierten Cl-F-Methane vergrößert und dadurch die Bildung von CFH_2Cl und auch von CF_2H_2 begünstigt sowie die Gesamtausbeute an teilfluorierten Produkten gesteigert. Die Werte der Molanteile in der Tabelle 8 verdeutlichen, daß der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Bildung teilfluorierter Cl-F-Methane etwa 3,2mal größer ist als der einer $ClCH_2SO_2Cl$-Konzentrationszunahme. Im Falle der CF_4- und CF_3Cl-Ausbeute ist der Temperatureffekt sogar 4,8- bzw. 6,2mal stärker.

Tabelle 8
Molanteile der teilfluorierten Cl-F-Methane ohne Berücksichtigung des CF_3Cl

Versuch	Cl-F-Methane [a]
1	8,2
2	9,0
3	10,7
4	11,6

a) Berechnet nach: (Mole der teilfluorierten Produkte ohne CF_3Cl/Gesamtmolzahl) x 100

In Analogie zur Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Cl-F-Methan-Bildung verläuft zwangsläufig auch die der Schwefelfluoride.

Die mit steigender Konzentration und Temperatur stark erhöhte Spaltung der C-S-Bindung führt zu einer Abnahme der Sulfofluoridbildung.

Tabelle 9
Molanteile der Sulfofluoride (in %)

Versuch	Sulfofluoride [a]	$ClCF_2SO_2F$	CF_3SO_2F
1	49,9	44,6	5,3
2	42,8	37,2	5,6
3	15,7	7,5	8,2
4	11,3	5,4	5,9

a) Berechnet nach: (Mole CF_3SO_2F + Mole $ClCF_2SO_2F$/Gesamtmolzahl) x 100

Diese Daten zeigen zwei verschiedene, den Gehalt an Sulfofluoriden bestimmende Tendenzen.

1. Mit steigender $ClCH_2SO_2Cl$-Molzahl und Temperatur eine erhöhte Spaltung der C-S-Bindung und eine dadurch bedingte Abnahme des Sulfofluoridanteils.
2. Mit steigender Temperatur und Konzentration wird das Cl-Atom in der $ClCH_2$-Gruppe des Sulfochlorids leichter oxidiert. Dies bedingt wiederum die relative Konstanz des prozentualen CF_3SO_2F-Molanteils im Vergleich zum $ClCF_2SO_2F$.

Während bei einer Reaktionstemperatur von - 5°C die beiden Wasserstoffatome des $ClCH_2SO_2Cl$ 8,4- (1) bzw. 6,6- (2) mal leichter durch Fluor substituiert werden als das Chloratom, wird bei + 15°C das Chloratom 1,1mal häufiger substituiert. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Chlorsubstitution in der $ClCH_2$-Gruppe nach Dissoziation der C-S-Bindung.

Tabelle 10

Häufigkeit der Cl- und H-Substitution

Versuch	Spaltung der C-S-Bindung [a)]	Erhalt der C-S-Bindung [b)]
1	1,3	8,4
2	1,1	6,6
3	0,9	0,9
4	0,8	0,9

Berechnet nach: a) Molanteil CF_3Cl/Molanteil CF_4
b) Molanteil $ClCF_2SO_2F$/Molanteil CF_3SO_2F

Die aufgeführten Werte der Tabelle 10 zeigen, daß die Cl-Substitution nach Spaltung der C-S-Bindung bei - 5°C 6,6mal häufiger abläuft als im nicht dissoziierten $ClCH_2SO_2Cl$-Molekül, oder umgekehrt, daß eine Wasserstoffsubstitution 6,6mal häufiger im $ClCH_2SO_2Cl$-Molekül als nach der C-S-Bindungsspaltung in den Cl-Methanen stattfindet. Mit erhöhter Temperatur (Versuch 3 und 4) wird die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoff- und Chlorsubstitution im nicht dissoziierten und in den dissoziierten Molekülbruchstücken gleich groß.

In keinem der durchgeführten Versuche konnten wasserstoffhaltige, teilfluorierte Sulfofluoride nachgewiesen werden. Dies läßt darauf schließen, daß die Verweilzeit des $ClCH_2SO_2Cl$-

Moleküls an der Elektrode viel größer ist als die für die wohl sehr schnell ablaufende Substitution der beiden Wasserstoffatome benötigte Zeit.

Auch die Bildung von CF_3SF_5 konnte nicht beobachtet werden. Daraus folgt, daß erst nach der Spaltung der C-S-Bindung die Oxidation der Sauerstoffatome zum OF_2 hin und die dadurch bedingte SF_6-Bildung abläuft.

Die Gesamtstromausbeute wächst mit steigender Konzentration und Temperatur und erreicht ein Maximum unter den Bedingungen des Versuches 4 (Tab. 4). Mit wachsender Gesamtstromausbeute sinkt jedoch der prozentuale Molanteil des $ClCF_2SO_2F$ stark ab und erreicht sein Minimum bei maximaler Gesamtstromausbeute (Tab. 9). Die optimalen Darstellungsbedingungen für Perfluorchlormethylsulfofluorid sind die unter Versuch 1 (Tab. 1) beschriebenen.

Der im folgenden durchgeführte Vergleich mit verschiedenen Literaturangaben für die CF_3SO_2F-Darstellung spiegelt den Einfluß des Chloratoms im $ClCH_2SO_2Cl$-Molekül wider, der zu einer Schwächung der C-S-Bindung und damit zu einer geringeren Ausbeute an $ClCF_2SO_2F$ führt.

Tabelle 11
Literaturvergleich

Lit.	Ausgangsverbindung	Produkt	Konz. %	U V	Stromdichte A/cm^2	Stromausbeute %	Ausbeute % a)
[11]	CH_3SO_2Cl	CF_3SO_2F	4,3	5	0,0014	66,6 b)	87
[14]	CH_3SO_2Cl	CF_3SO_2F	4,0	5/6	0,02 b)	48,6 b)	64,3
	$ClCH_2SO_2Cl$	$ClCF_2SO_2F$	6,7	5,8	0,004	24,6	57,3

a) bezogen auf 100%ige Bildung von Perfluormethylsulfofluoriden

b) anhand gegebener Literaturdaten errechnet

EXPERIMENTELLES

Apparatur: Die Elektrofluorierungen wurden in einer 160 ml fassenden, zylindrischen Nickelzelle durchgeführt. Die zylindrische Nickelanode mit einem Radius von 2,6 cm war in der Zellenmitte plaziert und besaß eine Fläche von 189,3 cm^2. Als Kathode

wurde die Zelleninnwandung geschaltet. Ein externes Kühlsystem gestattete die Einhaltung der jeweiligen Fluorierungstemperatur. Die Kühltemperatur des auf der Zelle angebrachten Rückflußkühlers entsprach der Zelltemperatur. An den Kühler schlossen sich zwei KF-Wannen zur HF-Absorption und ein $Na_2S_2O_3$-KJ-Rohr zur Bindung von OF_2, Cl_2 und ClF an. Die entstehenden Fluorierungsgase kondensierten in Kühlfallen bei - 78°C und - 196°C aus. Das System war durch einen H_2SO_4-Verschluß gesichert.

Chlormethylsulfochlorid: Chlormethylsulfochlorid wurde nach einer Vorschrift von Z. El Hewehi [16] dargestellt. 1200 cm^3 konz. Salzsäure wurden mit 1500 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, gelöst in 150 cm^3 H_2O und 600 cm^3 Formalin, innerhalb von 45 min versetzt. Nach 1,5stündigem Rühren wurde auf - 10°C gekühlt und bis zur Klärung der Lösung chloriert. Das auf Eiswasser gegossene und mit Ether extrahierte Reaktionsprodukt wurde mit H_2O gewaschen. Nach Abdestillation des Ethers konnten 250 g (ca. 28 % d. Theorie) farbloses, stechend riechendes Chlormethylsulfochlorid durch Vakuumdestillation bei 70 °C/15 mm gewonnen werden. D_{22} = 1,654.

Elektrochemische Fluorierung des $ClCH_2SO_2Cl$: 140 ml kommerziell erhältliches, wasserfreies HF wurden bei - 30°C in die Zelle eingebracht. Die jeweilige Menge an $ClCH_2SO_2Cl$ (10 g bzw. 20 g) wurde ebenfalls gekühlt und dazugegeben. Nach Erreichen der benötigten Fluorierungstemperatur von - 5°C bzw. + 15 °C begann die elektrochemische Umsetzung bei einer Spannung von 5,8 V und einer Stromdichte, die zwischen 0,004 und 0,006 A/cm^2, je nach Konzentration und Temperatur, schwankte. Die gebildeten gasförmigen Fluorierungsprodukte kondensierten bei - 78°C bzw. - 196°C in den jeweiligen Kühlfallen aus. Schwerer flüchtige Fluorierungsprodukte wurden als Zellenrückstand nach Abdestillation des HF isoliert und untersucht.

IR-, ^{19}F-NMR- und Massenspektroskopie dienten zur Untersuchung und Identifizierung der Fluorierungsprodukte. Die ^{19}F-NMR-Werte der identifizierten Substanzen sind im folgenden aufgeführt (Tab. 12).

Die Produktanteile werden gaschromatographisch, MS- und NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 12

^{19}-F-NMR-Werte der Fluorierungsprodukte

Verbindung	^{19}F (ppm)	J_{H-F}	J_{F-F} (Hz)
CF_4	66		
CF_3H	78,6	79	
CF_2H_2	143,6	50,1	
CF_3Cl	30		
CF_2HCl	72,8	62,7	
CFH_2Cl	168,7	49,4	
SO_2F_2	- 33,5		
SF_6	- 50		
$\underline{CF_3}SO_2F$	72,8		18,1
$CF_3SO_2\underline{F}$	- 38,3		
$Cl\underline{CF_2}SO_2F$	59,5		8,7
$ClCF_2SO_2\underline{F}$	- 31,6		

Standard CCl_3F (intern)

Perfluorchlormethylsulfofluorid $ClCF_2SO_2F$ (n.V.): Diese Verbindung konnte aus der auf - 78 °C gekühlten Falle durch Destillation über eine Drehbandkolonne als farblose Flüssigkeit Kp. + 11,7 °C isoliert werden.

Durch Reaktion mit 10proz. Natronlauge bei 20 °C im geschlossenen Gefäß erfolgte in 6 Stunden Verseifung zum Natriumperfluorchlormethylsulfonat (n.V.) in 73%iger Ausbeute. $ClCF_2SO_3Na$ ist in Aceton löslich und bis $>$ 300 °C ohne Schmelzen beständig.

^{19}F-NMR 63,1 ppm (in CD_3COCD_3 gegen CCl_3F).

IR:	ν_{as} - SO_2 - (cm^{-1})	ν_s - SO_2 - (cm^{-1})
$ClCF_2SO_2F$	1460	1244 bzw. 1137
CF_3SO_2F [11]	1477	1239 bzw. 1150
$ClCF_2SO_3Na$	1263	1053
CF_3SO_3Na [11]	1279	1042

DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Der Firma Bayer AG danken wir für die Überlassung von Fluorwasserstoff.

LITERATUR

1 J.H. Simons, J.Electrochem.Soc., 95, 47 (1949).
2 V.V. Berenblit, V.P. Sass, L.N. Senyushov, Y.A. Starobin, UDC 547.1.116.07, 1976.
3 N. Watanabe, M. Haruta, B. Chang, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 1275 (1972).
4 B. Chang, H. Yanase, K. Nakanishi, N. Watanabe, Electrochim.Acta, 16, 1179 (1971).
5 H. Baba, K. Kodaira, S. Nagase, T. Abe, Bull.Chem.Soc.Jpn., 50, 2809 (1977).
6 H. Baba, K. Kodaira, S. Nagase, T. Abe, Bull.Chem.Soc.Jpn., 51, 1891 (1978).
7 S. Nagase, Y. Inoue, K. Kodaira, H. Baba, T. Abe, Bull.Chem.Soc.Jpn., 46, 2204 (1973).
8 K. Okazaki, S. Nagase, H. Baba, K. Kodaira, J. Fluorine Chem., 4, 387 (1974).
9 K. Omori, S. Nagase, H. Baba, K. Kodaira, T. Abe, J. Fluorine Chem., 9, 279 (1977).
10 T. Abe, S. Nagase, K. Kodaira, H. Baba, Bull.Chem.Soc.Jpn., 43, 1812 (1970).
11 T. Gramstad, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 173 (1956).
12 T. Gramstad, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2440 (1957).
13 C. Comminellis, P. Javet, E. Plattner, J.appl.Electrochem., 4, 289 (1974).
14 T.J. Brice, P.W. Trott, US Pat.: 1029822 (1958).
15 H.G. Klein, J.N. Meußdoerfer, H. Niederprüm, Metalloberfläche, 11, 29, 559 (1975).
16 Z. El-Hewehi, J.prakt.Chem., 4. Reihe, 23, 38 (1964).