ポーログラフイーに於ける電極反應の ・速度論的考察* (其の二)

R. Brdicka 著

永田美之介 譯**

電極現象に先行する反應の速度の 影響に対する一般解

イオン再結合反應の問題は簡単化して解かれたが、その他に電極表面で再結合された復極剤の消費に依つて惹起される電極周辺での濃度変化を考慮に入れた更に正確な解が同時に示された²⁸⁾。一鹽基酸の再結合反應についての解は、非解離分子の濃度 $[HA]$ とア＝オンの濃度 $[A^-]$ が復極現象中時間及び電極からの距離の函數と見做された微分方程式から出発している。この方程式は

$$\frac{\partial[HA]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[HA]}{\partial x^2} + k_1[H^+][A^-] - k_2[HA] \dots (20)$$

$$\frac{\partial[A^-]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[A^-]}{\partial x^2} - k_1[H^+][A^-] + k_2[HA] \dots (21)$$

であり、式中の k_1 及び k_2 は夫々再結合及び解離の速度恒数である。相応する初期条件及び境界条件を導入してラプラス変換を行うと、電極表面での復極剤の濃度勾配 $(\partial[HA]/\partial x)_{x=0}$ を導くことが出来、この濃度勾配は非解離分子の還元のに達する限界電流を規定している。

実際に則した仮定として $k_1[H^+] \gg 1, K/[H^+] \gg 1$ であるとすれば、濃度勾配に対して次の簡単な表現が得られる。

$$\left(\frac{\partial[HA]}{\partial x} \right)_{x=0} = C \cdot [H^+] \sqrt{\frac{k_1}{DK}} \cdot e^y (1 - \phi(\sqrt{y})) \dots (22)$$

式中に用いられた記号は次の意味を持つてゐる。即ち C は酸の分析濃度であり、

$$y = \frac{k_1[H^+]^2 \cdot t}{K} \dots (23)$$

及び

$$\phi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx \dots (24)$$

である。

之から滴下電極に於ける限界電流の平均値に対する次の式が出来る。

$$i_r = 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot n F c \cdot 10^{-3} \frac{[H^+]}{t_1} \sqrt{\frac{DK_1}{K}} \int_0^{t_1} e^y (1 - \phi(\sqrt{y})) t^{2/3} dt \dots (25)$$

かくして、 i_r/i_d の計算が可能になり、この場合酸の拡散電流 i_d は $y \rightarrow \infty$ の極限値から求められる。

$$\frac{i_r}{i_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6y^{7/6}} \int_0^{y_1} F(y) dy = f(y_1) \dots (26)$$

この時

$$y_1 = \frac{k_1[H^+]^2 t_1}{K} \dots (27)$$

$$F(y) = y^{2/3} e^y (1 - \phi(\sqrt{y})) \dots (28)$$

である。

函數 i_r/i_d の値に設けられた任意の關係に対して、この函數の定義に依つて $f(y_1)$ の値が数値計算され、その値から速度恒数が次の式に依つて定められる。

$$k_1 = \frac{y_1}{[H^+]^2} \cdot \frac{K}{t_1} \dots (29)$$

又は

$$\log k_1 = 2pH - pK + \log y_1 - \log t_1 \dots (30)$$

従つて、例えば非解離分子の限界電流が酸の全拡散電流の半分になる($i_r/i_d = f(y_1) = 0.5$; $y_1 = 0.4$) pH 値から k_1 の値が容易に求められる。

$$\log k_1 = 2pK' - pK - 0.4 - \log t_1 \dots (31)$$

* 原著標題: Die Kinetik der Elektrodenvorgänge in der Polarographie; Proceedings I. intern. polarographic congress, Part III (1951) 232-306

** Yoshinosuke Nagata 京都大学農学部林産化学研究室

即ち

$$k_1 = \frac{1}{K^2} \cdot 0.4 \cdot \frac{K}{t_1} \dots\dots\dots (32)$$

式中の K はポーログラフ的な見掛けの解離恒数を意味している。この様にして定められた k_1 の値は近似的な式

$$k_1 = \frac{1}{K^2} \cdot 3.026 \cdot \frac{K}{t_1} \dots\dots\dots (13)$$

より求められた k_1 より7.6倍小さい。

この式に基いてピルビン酸の二三の誘導体の再結合反応速度恒数が次表に示す諸数値を用いて計算された²⁹⁾。

酸	pK	pK'	t ₁	logk ₁
Trimethylpyruvic acid	2.30	4.70	2.90	6.24
Pyruvic acid	2.50	5.85	2.93	8.33
Phenylpyruvic acid	2.68	6.72	2.93	9.89
Diphenylpyruvic acid	2.78	6.98	3.00	10.30
3,4-dimethoxy pyruvic acid	3.10	7.60	2.90	11.24

上に挙げた一連のピルビン酸誘導体では、その酸度が減少するに従つて再結合反応速度恒数が増大するという結果が出てゐる。併し同一系に於いて解離速度恒数も亦僅か乍ら増加している。他のプロトン授与体の再結合反応速度の及ぼす影響を実験的に証明することには未だ成功していない。そして従つてこの影響は水素イオンの影響に比して無視される程小さいか、又は H_3O^+ が唯一のプロトン授与体としてきいて来る或る特別な接触作用が再結合反応に際して重要であるかの何れかである。

上に導かれた式に於いて、今迄は溶液中に向つて成長する滴の影響は特別には考慮されなかつた。

$k_1[H^+]^2/K \ll 1$ という条件を充たすpH領域に於いて反応電流が示される場合には、 i_r に対する表現が次の如く簡単化される。

$$i_r = nFq10^{-3}[H^+]C\sqrt{\frac{Dk_1}{K}} \dots\dots\dots (33)$$

この式は反応電流の元の式と $\sqrt{2}$ の係数を除いて一致している。即ちこの式では Wiesner の与えた $\mu = \sqrt{D/2k_1K}$ の代りに $\mu = \sqrt{D/k_1K}$ なる表現が現われている。〔(12)式参照〕

錯イオンの解離速度

酸の非可逆還元の際に再結合反応の結果生ずる電流と同じ様な性質を、錯塩状態の金属イオンの非可逆還元の際に見られた電流が示している。遊離の金属イオンは錯塩型よりも陽電位で還元されるので、電極表面に於ける金属イオンの消費に依つて平衡は破られ、遊離カチオンの拡散電流は反応電流の分丈け増大する。その反応電流の大きさは錯塩型から遊離イオンへの分離速度に依存して増大する。

この種の反応電流は二三の2価カチオン(Cd^{++} , Pb^{++} , Cu^{++})の還元の際に、即ち nitrilotriacetic acid (H_3X) や ethylenediamine-tetra acetic acid (H_4Y) の存在の際に見出された。之等の酸は上のカチオンと夫々 MeX' 及び MeY'' 型の錯イオンを形成する³⁰⁾。この電流の大きさは遊離カチオン Me^{++} の分離に依つて破られる平衡を更新する速度に依存している。

その錯化恒数が判つておれば、全限界電流の内の反応電流に相当する部分が決められる。その大きさは水銀噴出電極を用いた電解の際に得られるポーログラフ曲線から決められる。というのは、噴出電極を使用すると拡散層が非常に速かに更新され、その結果比較的遅い反応の場合には反応速度論的な電流が現れないからである。この様にして得られたポーログラフ的な実験の結果から J. Koryta³¹⁾は近似的に、又一層正確な導き方に依つて解離の速度恒数を求めた。

Aldose, Ketose, Formaldehyd のカルボニール基の還元の際に先行する反応

その他反応速度論に利用出来た反応電流は aldehyde 及び aldose の還元の際に確認された。

Glucose の還元に依つて生ずる波はその分析濃度に相当するものよりずつと小さい。このことは他の aldose の場合にも云える³²⁾。Aldose

類は環状アセタール環を有していることは明らかであるから、aldoseはこの型の時にポーログラフ的に不活性であつて、その限界電流は溶液中に存在する還元性のアルデヒド型の平衡濃度に相当していると推定されていた³³⁾。この誤った見解は K. Wiesner³⁴⁾に依つて反駁され、その限界電流は反応電流の性質を有し、環状アセタール環よりアルデヒド型へ変異する変異速度に依つて規定されていることが明かになった。この変異速度を Wiesner は μk なる積で特性付けた。 μk は次式に依つて決定される。

$$\mu k = \frac{i_r}{i_d - i_r} \cdot 1.23 \sqrt{\frac{D}{t_1}} \dots\dots\dots (36)$$

式中の i_d は拡散電流を意味している。Glucose, xylose 及び galactose の場合 i_r は i_d に比して非常に小さいので、 i_r は実際反応電流を表わし、従つて電流は水銀溜の高さに無関係である。Fructose 及び threose の場合は互変変異速度が遙かに大であるので、室温で還元波は分析濃度に相当する波高の半分に達している。この電流の反応速度論的な性質はその他にも大きい温度係数に依つても特徴付けられる。

反応電流の問題は formaldehyde の還元の際に詳細に取扱うことが出来た³⁵⁻³⁶⁾。弱酸性、中性及びアルカリ性溶液中でこの電流は予期された拡散電流よりずつと小さい。この電流は pH 値の増加と共に増大し、pH=13 で極大に達する。そして夫れ以上では再び減少し始める。この場合電流値はポーログラフ的に不活性なフォルムアルデヒドの水和分子がその不活性分子と不安定な平衡にある還元性の分子に変化する速度に規定されている。

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{C}=\text{O}]}{[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2]} \dots\dots\dots (38)$$

その平衡に特性的である平衡恒数を K_h とすれば ($K_h = k_1/k_2$)、formaldehyde の反応電流は次式で与えられる。

$$i_r = \frac{0.573/t_1 K_h k_1}{1 + 0.573/t_1 K_h k_1} i_d \dots\dots\dots (39)$$

こゝに i_d は全分析濃度に相当する拡散電流を示す。

pH の増大と共に増加する反応電流は、一般の塩基性接触の法則に従っている脱水反応速度の増加に関係している。従つてその結果速度恒数には次式が当てはまる。

$$k = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_A [\text{A}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] \dots\dots\dots (40)$$

接触恒数に対してはポーログラフ測定から次の結果が計算された。

$$\begin{array}{ccc} k_{\text{OH}^-} & k_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} & k_{\text{H}_2\text{O}} \\ 1.2 \times 10^4 & 38 & 1.8 \times 10^{-8} \end{array}$$

之等の値は次の Brönsted の式を満足している。

$$k_B = 1.8 \times 10^{-8} (1/K_A)^{0.497} \dots\dots\dots (41)$$

この場合 k_B は塩基の接触恒数であり、 K_A は共軛酸の解離恒数を意味している。

酸性溶液中では、脱水反応は一般の接触の法則に従うのであるが、酸性領域では反応電流が水素の析出と一致するため得られないから、この問題をポーログラフ的に解くことは出来ない。

反応電流が pH=13 で極大に達して後減少するのは、formaldehyde の解離に関係しており、formaldehyde が弱酸として解離し、そのアニオンがポーログラフ的に還元されないからである。

o-quinoimine への o-phenylhydroxylamine の転移

電極現象中に一般の酸塩基接触が効いて来る場合は上の他に、D. Stočesova³⁷⁾により o-nitrophenol の陰極還元の研究の時に認められた。

= トロ基の還元は滴水水銀電極では普通二段波になつて起る。陽電位の波は hydroxyl 誘導体への 4 電子還元に対応し、条件如何に依つては amine に迄還元される。p-nitrophenol の場合、両方の還元波は重なり、陰極波の高さは pH の広い領域で 6 電子還元に対応している。m-nitrophenol の二段還元に対し p-nitrophenol の一段還元の特性は Stočesova により次

の様に明かにされた。即ち、電極表面に於いて nitro 型の還元により生ずる hydroxylamine 型が易還元性の quinoid 型に迅速に変異するとされた。十分に酸性の溶液中では o-nitro-phenol も亦 6 電子還元に相当する一段波が出来る。この波の高さは pH の増加と共に初め減少し pH=5.5 迄は 4 電子還元に相当し、夫からは再び増加する。このことから Stročesova は hydroxylamine 型から quinoid 型への変異は o-誘導体の方が p-誘導体より遅く進むと推論した。従つてその結果生ずる限界電流は変異速度に規定される。この電流の pH 値に対する特殊な依存性から、変異が酸塩基的に接觸されることが認められた。この接觸的脱水の機構は酸性及びアルカリ性溶液中での o-dihydroxyphenylhydroxylamine の場合次の型式から明かである。

この説明の正しいことは quinoid 型の形成が主として問題にならない o-nitroanisole の挙動でも示されている。

水素の接触析出

種々の物質の存在で水素の接觸的な析出に原因しているポーラログラフ電流は反応速度論的見地から之迄解けなかつた一つの問題である。その様な物質として二三の sulfhydryl 物質³³⁻⁴¹⁾、蛋白質⁴²⁻⁴⁴⁾、pyridine 及び quinoline の誘導体⁴⁶⁾、アルカロイド⁴⁷⁻⁴⁹⁾等がある。この種の反応は、遅い分子形成に原因する水素過電圧についての Heyrovský⁵⁰⁾に始まる理論に基

いて定性的に説明することが出来る。この考え方からすれば、復極現象の過程は電極で第一に析出する水素原子がヒドロオキソニウムイオン (H_3O^+) と反応する——その時水素の分子イオン H_2^+ が出来直ちに之が還元されるのであるが——反応速度に依存している。溶液中にヒドロオキソニウムイオンより早く原子状水素と反応するプロトン授与体が存在する時には、水素過電圧は低下し、接觸された水素の析出による反応限界電流は水素の分子イオン H_2^+ の形成速度に依つて決定される。この速度は亦夫れに相当するプロトン授与体の再結合反応速度に依つて影響される。水素過電圧の低下に接觸的に作用するプロトン授与体としては、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $=\text{NH}_2^+$ 、 $\equiv\text{NH}^+$ 等の基が知られている。

電極反応に続いて起る反応

復極現象に依つて惹起される反応が限界電流に影響を及ぼさない場合には、ポーラログラフ波の形と電位の位置から反応速度論について次の結論を引出すことが出来る。即ち、勿論第一次の電極現象に関する知識のあることが仮定されている。その様な問題の反応速度論的な解に対する十分な条件はアスコルビン酸に依つて示された。アスコルビン酸は円滑に陽極酸化されてデヒドロアスコルビン酸になるが、この酸は滴下水銀電極で普通の条件下では還元されない⁵²⁾。復極現象が非可逆であるにも拘らず、その陽極波はその波型に関しては可逆的な 2 電子波と殆んど差異がなく、半波電位はたとえ夫がポテンシオメーターで測定された平衡酸化還元電位よりずつと陽電位であるとは云うものの、pH に対する依存性について平衡酸化還元電位と類似の過程を示している⁵³⁾。

ポーラログラフ及びポテンシオメーターに依る測定を比較すると、アスコルビン酸の電氣的に活性な ene-diol 基が電極に於いて先づ電氣的に活性な diketo 基に酸化されると決論することが出来る。併し diketo は次の型式に示される平衡状態に進もうとする加水に依つてその活性度を失う。

Ox_a はデヒドロアスコルビン酸の活性な脱水型, Ox_t は不活性な加水型を示し, k_1 及び k_2 は速度恒数, K は平衡恒数を意味している。半波電位と平衡電位の間の差異は, 滴下水銀極の表面に於ける電氣的活性な酸化型の濃度が比較的に大きく, 平衡の形成に或時間が必要であるということに對する一つの目印である。

Wiesner⁵⁴⁾に始まる定性的なこの見解は, Z. Vavrin⁵⁵⁾により平衡電位と半波電位との間の近似的關係を得るために用いられた。一定のpHで当該酸化還元系の電氣的活性型の標準酸化還元電位を π^*_0 とし, 電極面でのこの型の濃度を $[\text{Red}]_0$, $[\text{Ox}_a]_0$ で表わすと, 電極電位 π は Ner-nst の式に従つて次の如くに表わされる。

$$\pi = \pi^*_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Ox}_a]_0} \dots (44)$$

$[\text{Red}]_0$ なる量は与えられた電位では Ilkovič 式によると

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i_a - i}{\kappa_1} \dots (45)$$

になる。 $[\text{Ox}_a]_0$ を表わすためには, 加水に原因した活性型の減少を考慮に入れた次の表現を用いることが必要である。

$$i = \kappa[\text{Ox}_a]_0 + k'_1[\text{Ox}_a]_0 - k'_2[\text{Ox}_t]_0 \dots (46)$$

式中の k'_1 及び k'_2 は速度恒数に比例した量である。次の条件, 即ち

$$[\text{Red}]_0 + [\text{Ox}_a]_0 + [\text{Ox}_t]_0 = a = \frac{i_a}{\kappa} \dots (47)$$

を考慮に入れると, 酸化された活性型の電極表面での濃度に対しては次の表現が得られる。

$$[\text{Ox}_a]_0 = \frac{i}{\kappa} \left(\frac{\kappa + k'_2}{\kappa + k'_1 + k'_2} \right) \dots (48)$$

従つて $i = i_a/2$ である半波電位 $\pi_{1/2}$ に対しては

$$\pi_{1/2} = \pi^*_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{Kk'_1}{K_1 + K\kappa} \right) \dots (49)$$

が成立することになる。今活性型と加水型の間の平衡が非常に遅く成立する ($k'_1 \rightarrow 0$) とすれば, 半波電位 $\pi_{1/2}$ はその最も陽な値である π^*_0 に達することになる。之に反して平衡状態が瞬間

的に成立 ($k'_1 \rightarrow \infty$) するならば, 半波電位は静止電極で測定された平衡電位 π_0 に相当することになる。電位 π_0 に対しては

$$\pi_0 = \pi^*_0 - \frac{RT}{2F} \ln(1+K) \dots (50)$$

なる關係が成立する。之から直ちに平衡電位に對する半波電位のずれは次式により示される。

$$\pi_{1/2} - \pi_0 = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{K^2\kappa}{K\kappa + Kk'_1 + k'_1} \right) \dots (51)$$

K 及び k'_1 の両恒数は異つた κ の時に測定されたずれ ($\pi_{1/2} - \pi_0$) から理論的にこの近似式に依り決められる。水銀の流出速度が増大するに従つて式に示された如く, 半波電位は陽電位にずれるが, そのずれは極く小さいので測定することは出来ない。

Ene-diol 基を有する他の物質のポーラログラフ的酸化の場合にも類似の機構を仮定することが出来, その機構は dihydroxylmaleic acid⁵⁴⁾, Dialuric acid⁵⁶⁾, Reduktin säure⁵⁷⁾, Redukton, Kumarindiol⁵⁸⁾ のポーラログラフ的挙動を実証するものである。

電極吸着の反応速度論

電極現象の反応速度論は一定電位で水銀滴の生長する間の電流の時間的变化を現わした曲線からもしばしば明かにすることが出来る。多くの可逆酸化還元色素のロイコ型について認められた電極吸着の速度がこの様にして研究された⁵⁹⁻⁶²⁾。良く知られたポーラログラフ曲線に於いてこの吸着は色素の還元波の一部であり, 且つ陽電位にずれている小さな分離波として現われる。前にずれた波の高さは吸着されたロイコ型分子による電極表面の飽和度に関係しており, そして吸着波の陽電位へのずれは吸着エネルギーに依存している。ポーラログラフ曲線に於いて吸着波の生ずる電位範囲では, 滴成長間の瞬間電流の時間的变化は普通の拡散電流の時とは別の性質を有している。電極表面での吸着現象の時に認められた電流時間曲線には二種の型がある。

Methylene blue のロイコ型の吸着の場合には⁵⁹⁾, 電流は滴下の初めに速かにその極大に達

し、それから其の後滴の成長と共に減少し始める。電流の時間的変化を数学的に解析すると、電極表面での吸着平衡は Langmuir に依つて求められた反応速度式に従つて成立する。

$$\frac{da}{dt} = \beta \omega c z - \beta(1 + \omega c) \dots\dots\dots (52)$$

式中の da/dt は吸着されたロイコ型の表面濃度の瞬間的增加、 c は極表面に於けるロイコ型の濃度、 z は表面飽和の時に 1 cm^2 に吸着される mol 数、 ω は吸着係数、 β は一つの恒数であつて、その逆数は吸着状態にある分子の平均壽命を表わしている。

もう一つの型の電流時間曲線は lactoflavin で認められた⁶¹⁾。この際電流の極大は前例の様に滴下の初めではなく、或時間経つて初めて突然極大に達し、その時電流の極大の状態は分極電圧の増加と共に滴の終りから初めへとずれて行く。吸着に原因する復極現象を特徴付ける突然の電流増加から次のことが推定出来る。即ちこの場合二次元的な結晶成長の現象が顕著になり、分子の表面濃度が一定の臨界値に達すると凝縮状態の吸着フィルムが突然形成される。lactoflavin の還元の場合、電流時間曲線に2ヶのその様な極大が現われ、その内第一の極大はロイコ型の吸着に相当し、他は semiquinone の吸着に相当する。可逆酸化還元系の酸化型の吸着が起れば、之に反して復極曲線に於いてより陰な電位で一つの波が分離され、その波はその他の点では還元型の吸着波と同じ性質のものである。この理論的に予測された現象⁵⁹⁻⁶¹⁾ は dimethylcarbamyldisulfide 及びその sulfhydryl 型の可逆復極曲線で明かに認められた⁶³⁾。その他、滴下水銀電極では Hg(I) の chloride, bromide, iodide 及び azide 等の塩の吸着が確認された。この吸着は該アニオンの陽極復極の時復極曲線に於いて少し陰な電位に出る小さい波に依つて表わされている⁶⁴⁾。

滴下水銀電極での吸着フィルムの二次元的な結晶の成長は Wiesner⁶⁵⁾ に依つても eosin 色素類の時認められた。この色素は次の様な意味で他の物質の復極に影響を及ぼす。即ち、還元波は陰にずれ、酸化波は陽にずれる。色素の濃

度如何によつては、このずれが元の波の一部に於いてのみ起り、従つて二段波を生ずる。陽極酸化の場合はポーログラフ曲線でのずれた波を認めることは普通出来ず、元の波の減少丈が生ずる。ずれの原因は普通の復極現象を妨げる濃いフィルムのためである。このフィルムの形成も亦一定電位での電流時間曲線から追求される。滴成長の初期の段階に於いてこのフィルムが未だ形成されていない時、復極現象は普通に進み、即ち、Ilkovič 式に従つて ($i \sim t^{1/6}$) 進む。滴の或る一定の相に於いて復極電流が突然減少する。之は吸着フィルムの結晶化がこの瞬間に起こることに依つてのみ明かにすることが出来る。色素の濃度が大なれば大なる程、滴下極でのこの濃厚なフィルムの形成に必要な時間は夫れだけ短くなる。

類似の性質を持つた表面フィルムは他の物質に依つても惹起される。(アルカリ溶液中の camphor 及び pyridine⁶⁶⁾、酸性溶液中の butyric acid 及びその高級同族体、任意の溶液中の ether 及び高級アルコール⁶⁷⁾ Heyrovský 及び共同研究者⁶⁷⁾ の理論に依れば、之らの物質の分子は電極表面で配向した双極子の凝集層を形成し、電気毛管零電位に近い電位領域で特に容易に形成され、その層はその電位領域に於いて一方では電気二重層の容量を減少させ、他方復極過程を変化させる。一定の臨界的な電位の値に於いて、この配向したフィルムが急に破れる。このことは容量電流及び復極電流が変化して普通の条件下での値に不連続的に到達することに依つて表われる。このフィルムは可逆的な1電子復極現象に影響を及ぼさないことは注目値する。従つて Heyrovský は、この様なフィルムが可逆及び非可逆的な多電子現象の時にのみ現われる継起反応を妨害すると考えている。電極反応の可逆性及び反応速度論の研究に対してオスシログラフ法が新しい可能性を与えているが、オスシログラフ法は分極電圧が週期的に変化する時の電極反応を研究するもので、他の報告中に取扱われている⁶⁸⁻⁷¹⁾。

文 献 (その二)

- 28) J. Koutecký a R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 337 (1947).
- 29) E.G. Clair a K. Wiesner : Nature **165**, 202 (1950).
- 30) J. Koryta a J. Kössler : Experientia **6**, 136 (1950); Chem. listy **44**, 128 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm. **15**, 241 (1950).
- 31) J. Koryta : Sbornik I. mezinar. Polar. Sjezdu I, 794, 798 (1951), III, 672 (1952).
- 32) J. Heyrovský, I. Smöler a J. Šantavý : Věstník čs. akad. zeměd. **9**, 599 (1933).
- 33) S.M. Cantor a A.M. Peniston : J. Am. Chem. Soc. **62**, 2113 (1940).
- 34) K. Wiesner : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 64 (1947).
- 35) K. Veselý a R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 313 (1947).
- 36) B. Bieber a G. Trümpler : Helv. chim. Acta. **30**, 706 (1947).
- 37) D. Stočesova : Coll. Czech. Chem. Comm. **14**, 615 (1949).
- 38) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **5**, 148 (1933).
- 39) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **9**, 76 (1937).
- 40) J. Klumpar : Coll. Czech. Chem. Comm. **13**, 11 (1948).
- 41) K. Wiesner : Čas. čes. lékárnictva **57**, 76 (1944).
- 42) J. Barička a J. Heyrovský : Coll. Czech. Chem. Comm. **2**, 270 (1930).
- 43) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **8**, 366 (1936).
- 44) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **5**, 112 (1933).
- 45) E. Jkrka : Coll. Czech. Chem. Comm. **11**, 243 (1939).
- 46) E. Knobloch : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 407 (1947).
- 47) J. Pech : Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 190 (1934).
- 48) F. Reimers : Coll. Czech. Chem. Comm. **11**, 377 (1939).
- 49) H.F.W. Kirkpatrick : Quart. J. Pharm. Pharmacol. **18**, 245, 338 (1945); **19**, 8, 127, 526 (1946); **20**, 87 (1947).
- 50) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **11**, 614 (1939).
- 51) J. Heyrovský : Rec. trav. chim. pays. Bas **344**, 499 (1925); Chem. listy **31**, 440 (1937); Coll. Czech. Chem. Comm. **9**, 273, 345 (1937), Chem. Reviews **24**, 125 (1939).
- 52) E. Kodiček a K. Wenig : Nature **142**, 35 (1938).
- 53) C. Cattaneo a G. Sartori : Gazz. Chim. ital. **72**, 351 (1942).
- 54) K. Wiesner : Chem. listy **38**, 91 (1944).
- 55) Z. Vavrin : Coll. Czech. Chem. Comm. **14**, 367 (1949).
- 56) V. Hladik : Dissertace, Karlova universita, 1948.
- 57) F. Šantavý : Coll. Czech. Chem. Comm. **15**, 112 (1950).
- 58) R. Brdička a P. Zuman : Coll. Czech. Chem. Comm. **15**, 766 (1950); Chimija **1**, 289 (1951).
- 59) R. Brdička : Z. Elektrochemie **48**, 278 (1942).
- 60) R. Brdička : ibid. **48**, 686 (1942).
- 61) R. Brdička : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 522 (1947).
- 62) M. Vöriškova : ibid. **12**, 607 (1947).
- 63) E.C. Gregg a W.P. Tyler : J. Am. Chem. Soc. **42**, 4561 (1950).
- 64) R. Haul a E. Scholz : Z. Elektrochemie **52**, 226 (1948).
- 65) K. Wiesner : Chem. listy **40**, 91 (1946); Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 596 (1947).
- 66) I. Tachi : Mem. College of Agricult., Kyoto Imp. Univ. No. 22, 42 (1938).
- 67) J. Heyrovský, F. Šorm a J. Forejt : Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 11 (1947).
- 68) J. Heyrovský : Chem. listy **35**, 155 (1941).
- 69) J. Heyrovský a J. Forejt : Z. phys. Chem. **193**, 77 (1943).
- 70) J. Heyrovský : Faraday Soc. Discussion 1947, No 1, 212.
- 71) J. Heyrovský : Sbornik I. mezinar. polar. sjezdu III, 268 (1952).