

REFERÁTY

ANORGANICKÉ SLOUČENINY DUSÍKU S HLEDISKA OBECNÉ
A ANALYTICKÉ POLAROGRAFIE

JIŘÍ MAŠEK

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Úvod

Polarografické chování anorganických sloučenin dusíku je důležité jak s teoretického hlediska, tak s hlediska analytického. Při elektrodoých reakcích těchto sloučenin jde totiž nejčastěji o víceelektronové přenosy, které je nutno považovat za řadu následných reakcí, a celkové reakce se pak vyznačují úplnou irreversibilitou elektrodoých dějů, dále velkou citlivostí ke změnám složení základního elektrolytu a různými anomáliemi, jako je na př. diskontinuita a hystereze na polarografických křivkách dusičnanů, dusitanů a hydroxylaminu. Ačkoliv tyto vlastnosti elektrodoých dějů nejsou specifické pro anorganické sloučeniny dusíku, lze těchto látek s výhodou užít k jejich studiu. Polarografické chování těchto sloučenin je velmi důležité též pro analytickou chemii, neboť v tomto oboru poskytuje polarografická metoda v mnohých případech jedinou možnost přímého stanovení, jež je velmi citlivé následkem víceelektronových přenosů při elektrodoých reakcích.

Sloučeniny, o nichž se bude jednat v tomto přehledu, jsou dusičnany, dusitany, kyselina dusitá, kysličníky dusíku, kovové komplexy, obsahující skupinu NO nebo NO₂, hydroxylamin a hydrazin. Podle jejich polarografického chování lze je rozdělit do tří skupin:

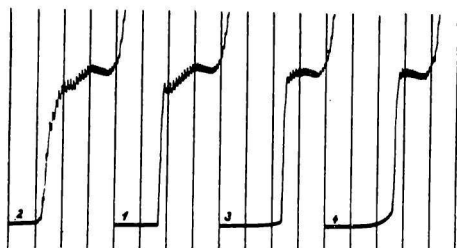
- I. dusičnany a dusitany,
- II. kyselina dusitá, kysličníky dusíku a kovové komplexy, obsahující skupinu NO nebo NO₂,
- III. hydroxylamin a hydrazin.

1. Dusičnany a dusitany

Dusičnany a dusitany se redukují buď za jistých podmínek přímo na elektrodě, nebo se redukují katalyticky, t. j. oxydují produkty redukce jiných látek, na př. uranylových iontů, což se projevuje značným zvýšením příslušné polarografické vlny.

Oba tyto anionty byly z počátku považovány za polarograficky inaktivní, neboť se v obvyklých základních elektrolytech, jako v KCl nebo NaCl neprojevují žádnými depolarisačními účinky. Teprve práce Tokouky a Růžičky [1, 2, 3] ukázaly, že dusičnany a dusitany poskytují polarografickou vlnu, jejíž výška, tvar a poloha na ose potenciálů silně závisí na povaze, iontové síle a pH základního elektrolytu. Vlny dusičnanů a dusitanů mají též půlvlnový potenciál a liší se pouze různou výškou, což je způsobeno různou spotřebou elektronů při elektrodové reakci. Pozoruhodný vliv na redukci dusičnanů a dusitanů má mocenství kationtů základního elektrolytu: za přítomnosti jednomocných kationtů buď nelze pozorovat žádnou depolarisaci (za přítomnosti Na⁺ nebo K⁺), nebo vznikne nezřetelná vlna s půlvlnovým potenciálem u $-2,1$ V proti nasycené kalomelové elektrodě (za přítomnosti Li⁺ nebo (CH₃)₄N⁺). V roztocích dvojmocných kationtů vznikne již dobře vyvinutá vlna s půlvlnovým potenciálem asi $-1,8$ V, jejíž výška je však při stejné koncentraci depolarisátoru značně menší než za přítomnosti

trojmocných kationtů, kde půlvlnový potenciál činí asi $-1,2$ V. Tento vliv mocenství je sice převládající, přesto se však uplatňují i individuální vlivy povahy kationtů základního elektrolytu [4]. Většinou se redukce dusičnanů nebo dusitanů usnadňuje při přechodu od nižších k vyšším atomovým číslům kationtů základního elektrolytu. Kromě pravděpodobných vlivů iontového poloměru a hydratačního stupně se zde uplatňuje též koncentrace vodíkových iontů, která se nastaví podle různého stupně hydrolysy. Tento vliv je zřetelný zvláště na křivkách v roztocích trojmocných kationtů. Proto se také k získání křivek dusičnanů a dusitanů používá nejčastěji soli vzácných zemin a z nich nejvíce soli

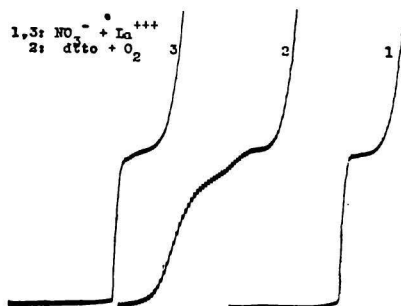


Obr. 1. Vliv pH roztoku na diskontinuitní redukci dusičnanů.

1	15 ml 0,1 M-KCl + 1 ml 0,5 M-LaCl ₃ + 0,51 M-NaNO ₃	+ 0,1 ml 0,1 M-NaOH
2	dtto	+ 0,15 ml 0,1 M-HCl
3	dtto	+ 0,05 ml 0,1 M-HCl
4	dtto	

zač. $-1,0$ V; 200 mV/absc.; citl. 1 : 70

lanthanu, neboť tyto soli se z trojmocných kationtů nejméně hydrolysuji. Za přítomnosti trojmocných kationtů dosahuje vlna dusitanů a dusičnanů největší výšky a nejpositivnějšího redukčního potenciálu a hodí se též nejlépe k analytickým účelům. Křivka za přítomnosti trojmocných kationtů se liší od obvyklých polarografických vln velmi strmým vzestupem proudu, který v slabě kyselých roztocích přechází ve zřetelnou diskontinuitu. Typickou křivku tohoto druhu ukazuje obr. 1, křivka 1. Na horní části křivky se objevuje druhá vlna, která se vysvětluje jako redukce hydroxylaminu na amoniak [5]. Na křivce 2 lze pozorovat, že zalkalisováním roztoku diskontinuita zmizí.

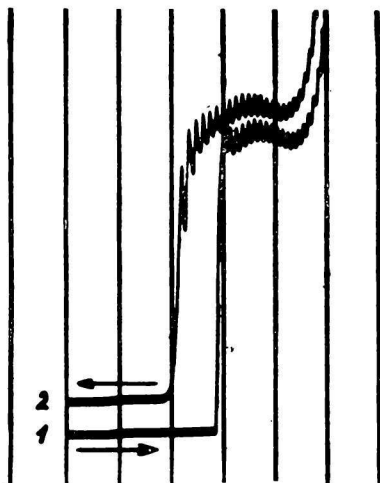


Obr. 2. Vliv redukce kyslíku na diskontinuitní redukci dusičnanů.

1	10^{-1} M-LaCl ₃ , 10^{-3} M-NaNO ₃ , roztokem prováděn dusík
2	dtto roztokem prováděn kyslík
3	dtto roztokem prováděn dusík

zač. $-1,0$ V; 200 mV/absc.; citl. 1 : 100

Další křivky 3 a 4 ukazují, že postupným okyselováním roztoku se potenciál diskontinuity posouvá k negativnějším hodnotám a že k redukcí dusičnanů může dojít teprve tehdy, když vodíkové ionty jsou v okolí elektrody dostatečně vyčerpány. Obr. 2 ukazuje, že diskontinuita úplně zmizí a vlna získá obvyklý exponenciální tvar, je-li okolí elektrody alkalisováno předřazenou redukcí kyslíku. Další anomální zjev, který je spojen s diskontinuitní redukcí dusičnanů a dusitanů, je t. zv. polarografická hystereze. Na obr. 3, který



Obr. 3. Hystereze polarografické křivky.

1 $3 \cdot 10^{-2}$ M-LaCl₃, $6 \cdot 10^{-4}$ M-NaNO₃, registrováno od pozitivních potenciálů k nega-

2 dtto registrováno v obráceném směru
zač. —1,0 V; 200 mV/absc.; citl. 1 50

tento zjev ukazuje, lze pozorovat, že ostrý vzestup proudu se nalézá u různých potenciálů při pouhém obrácení směru, v jakém křivku registrujeme. Křivka 1 je registrována od kladných potenciálů k zápornějším, křivka 2 obráceně. Při teoretickém zpracování těchto zjevů [6—11], které zde nebude vzhledem k jeho složitosti uváděno, byla vyřešena jedna otázka, která je důležitá pro obecnou polarografii. Dříve se totiž při práci s kapkovou elektrodou předpokládalo, že se reakční zplodiny nepřenášejí s jedné kapky na druhou, t. j. že děje, které se odehrávají na jedné kapce, nejsou ovlivněny ději na kapce předcházející. Při vysvětlení hystereze a diskontinuity se však ukázalo, že takovéto přenášení roztoku změněného depolarizačním dějem s kapky na kapku musí existovat, a tento předpoklad byl též v poslední době experimentálně potvrzen [12—15].

Velký vliv mocností kationtů základního elektrolytu není specifický pro elektroredukcí dusičnanů a dusitanů, nýbrž se vztahuje též na redukcí celé řady jiných aniontů. Nicméně však u dusičnanů byl tento vliv studován podrobněji a pro jeho vysvětlení existují dvě mezní hypotesey:

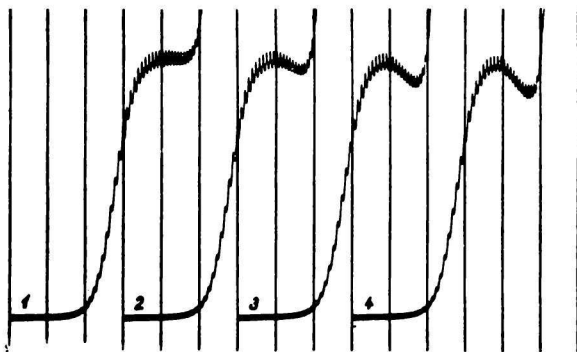
1. Povaha vícemocných kationtů ovlivňuje především strukturu elektrické dvojrstvy v mezifázi mezi elektrodou a roztokem.

2. Vícemocné kationty mění svým polem strukturu aniontů v roztoku. Redukci pak podléhají výhradně deformované anionty.

Druhá hypotéza byla vypracována na základě té okolnosti, že existuje paralelita mezi redukovatelností a posunem extinkčních křivek dusičnanů v roztocích vícemocných kationtů [4, 16, 17, 18]. Při bližším studiu této závislosti se však ukázalo, že v koncentračním oboru vícemocných kationtů, kde posun extinkčních křivek leží ještě v rámci experimentálních chyb, činí posun redukčních potenciálů již několik desetín voltu [19]. Z toho vyplývá, že značné usnadnění redukce aniontu za přítomnosti vícemocných kationtů nelze vysvětlit strukturálními změnami aniontů v roztoku, nýbrž že je nutno toto vysvětlení hledat ve vlastnostech elektrické dvojevrstvy.

Druhý způsob, kterým se dusičnany a dusitaný projevují polarograficky, je jejich katalytická redukce za přítomnosti jiných látek, na př. molybdenových [20, 21] nebo uranylových iontů [22, 23, 24]. V těchto případech jde o chemickou oxidaci zplodiny elektrodové reakce dusičnanu nebo dusitanu na povrchu elektrody. Kinetický charakter příslušné polarografické vlny se však ukáže pouze při velkém nadbytku dusičnanových nebo dusitanových iontů ve srovnání s koncentrací katalysátoru, kdy je výška vlny též přímo úměrná druhé odmocnině z koncentrace těchto aniontů. Toto chování je v plném souhlasu s teorií katalytických proudů [25]. Při srovnatelných koncentracích katalysátoru a aniontů získává křivka difusní charakter, což se projevuje lineární závislostí výšky vlny na koncentraci aniontů a umožňuje jejich pohodlné a přesné stanovení.

Depolarizační účinky dusičnanů lze pozorovat v slabě kyselých roztocích i bez přítomnosti vícemocných kationtů nebo katalysátorů. Ta se však projevuje pouze vznikem minima na limitním proudu vodíkové vlny (obr. 4), které je způsobeno ochuzováním okolí elektrody na vodíkové ionty hydroxylovými ionty vznikajícími během redukce dusičnanů [26, 32].



Obr. 4. Vliv dusičnanových iontů na redukci vodíkových iontů.

1 15 ml 0,1 M-KCl + 0,3 ml 0,1 M-HCl

2 dtto

3 dtto

4 dtto

zač. —1,0 V; 200 mV/absc.; citl. 1 50

+ 0,05 ml 0,1 M-NaNO₃

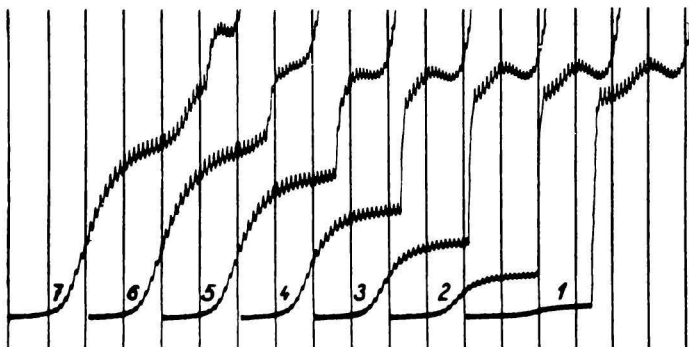
+ 0,05 ml 0,1 M-NaNO₃

+ 0,05 ml 0,1 M-NaNO₃

Všechny dosud popsané reakce dusičnanů a dusitanů jsou irreversibilní a velmi citlivé na změny složení základního elektrolytu a pH roztoku. To je snadno pochopitelné, neboť při redukci těchto aniontů nejde o jednoduchou elektrodovou reakci, nýbrž o děj složený z řady rychlých konsektivních reakcí, které mohou být jak elektrolytické, tak chemické povahy. Při některých z těchto reakcí se spotřebují vodíkové ionty, což se projevuje ovlivněním konstanty difusního proudu nejen koncentrací vodíkových iontů v roztoku,

nýbrž též změnami koncentrace dusičnanů, dusitanů nebo vícemocných kationtů. Z téhož důvodu se též značně liší údaje v literatuře o počtu elektronů, vyměněných při elektrodové reakci, a o příslušných redukčních zplodinách podle toho, za jakých podmínek byly pokusy prováděny [1, 2, 22, 27—31]. Z coulometrických pokusů, spojených s chemickým určováním reakčních zplodin bylo zjištěno [32], že při redukci dusičnanů vzniká vždy několik zplodin, převážně však hydroxylamin a amoniak.

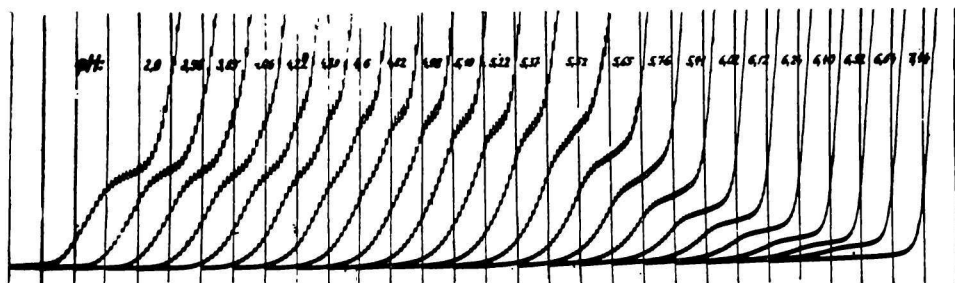
Při polarografických metodách stanovení dusičnanů a dusitanů se využívá obou reakcí těchto aniontů na rtuťové kapkové elektrodě: přímé redukce za přítomnosti vícemocných kationtů, jakož i katalytické reakce za přítomnosti katalysátorů. K získání vlny, která odpovídá přímé redukci obou aniontů, se používá vzhledem k malému stupni hydrolysy solí vzácných zemin a z nich ponejvíce LaCl_3 . Jako katalysátor se nejlépe hodí uranylové ionty. U obou metod vlny dusičnanů a dusitanů koincidují, avšak jednoduchými operacemi lze oba anionty stanovit vedle sebe. Dělení lze provádět buď okyselením roztoku, čímž za přítomnosti dusitanů vznikne pozitivnější vlna [1, 3, 33—35, 51], nebo lze dusitany rozložit azidem sodným [30, 36], nebo oxydovat peroxidem vodíku na dusičnany [31, 37]. Při použití molybdenanových iontů jako katalysátoru se naskýtá ještě další možnost dělení, a to tím, že dusičnany zvyšují pouze druhou, negativnější vlnu, kdežto dusitany zvyšují první pozitivnější vlnu [20, 21]. Látky, které stanovení dusičnanů a dusitanů ruší, jsou hlavně sírany, fluoridy a částečně též těžké kovy. Jsou však vypracovány metody, které umožňují stanovit oba anionty i za přítomnosti těchto rušivých látek [38—41]. Tak byly vypracovány speciální metody pro polarografické stanovení obou aniontů na př. v mořské vodě [40], v pitné vodě [42], ve fosfatačních lázních [43], ve výbušninách [44], v krvi a moči [45, 46], v jemných chemikáliích [37] a pro stanovení malých množství dusičnanů v dusitanu sodném [36]. Obecně se pro analytické účely katalytická metoda za použití solí uranly jako katalysátoru hodí lépe než metoda, která používá vícemocných kationtů, neboť první metoda je daleko méně citlivá na vliv rušivých látek a umožňuje stanovení v širším oboru koncentrací [47]. Pro stanovení dusičnanů a dusitanů v odpadních vodách se též osvědčila metoda, která používá k získání vlny zirkonylových solí [48—50]. Všechny tyto metody se vyznačují neobyčejnou citlivostí a přesností, kterou předstihují ostatní analytické metody pro stanovení dusičnanů a dusitanů.



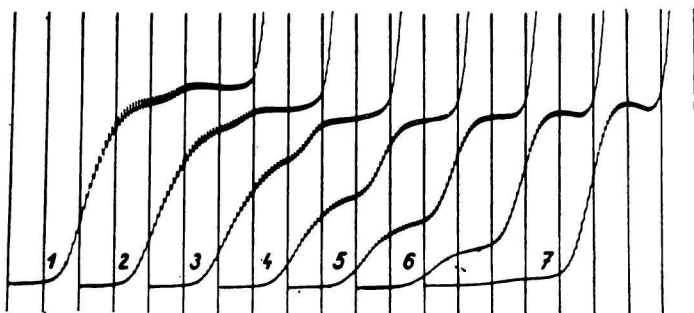
Obr. 5. Dusitan v kyselém nepufrovaném prostředí za přítomnosti La^{3+} . $8 \cdot 10^{-2}$ M-KCl, $3 \cdot 10^{-2}$ M- LaCl_3 , $1,09 \cdot 10^{-3}$ M- NaNO_2 , okyseleno HCl, hodnota pH roztoku: (1) 4,5; (2) 3,7; (3) 3,4; (4) 3,15; (5) 3,0; (6) 2,88; (7) 2,82; zač. —0,6 V; 200 mV/abs.; citl. 1 : 70.

II. Kyselina dusitá a kysličníky dusíku

Okyslením neutrálního roztoku dusitanu se objeví vlna s půlvolným potenciálem asi $-1,0$ V proti NKE, nezávisle na přítomnosti vicemocných kationtů nebo katalysátorů (obr. 5). Tato vlna v kyselém prostředí byla nalezena ještě před objevením redukce dusičnanů a dusitanů na rtuťové kapkové elektrodě, a protože tehdy byly dusitany a dusičnany považovány za ionty polarograficky inaktivní, byla tato vlna připisována redukci kyslíčnicku dusnatého, který vzniká rozkladem kyseliny dusité [51]. Později však bylo zjištěno [52, 53], že kysličník dusnatý poskytuje vlnu s půlvolným potenciálem $-0,5$ V proti NKE, která zmizí po krátkém styku roztoku se vzdušným kyslíkem nebo po krátkém probublání roztoku indierentním plynem. Sytí-li se kyselý základní roztok kysličníkem dusnatým, vznikne též druhá vlna s půlvolným potenciálem $-1,0$ V, která je nejen co do půlvolného potenciálu, ale i ve všech ostatních vlastnostech totožná s vlnou, která se získá v kyselých roztocích dusitanů [54, 55]. Stejná vlna se získá též s kysličníkem dusičitým. Teprve v poslední době bylo dokázáno, že tato vlna přísluší ve všech případech kyselině dusité, která se v nepufrovaném prostředí redukuje na hydroxylamin a v pufrovaném prostředí v určité oblasti pH až na amoniak (jak ukazuje vznik druhé vlny u pH 4,22 na obr. 6). Při déle trvajícím provádění indierentního plynu roz-

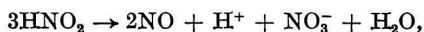


Obr. 6. Závislost vlny kyseliny dusité na pH v acetátovém pufru. $5 \cdot 10^{-2}$ M-NaAc, $1 \cdot 10^{-1}$ M-LiCl, $1,36 \cdot 10^{-3}$ M-NaNO₂, pH měněno přidavkem HCl; zač. při pH 7,44—5,76 u $-1,0$ V, při pH 5,65—4,38 u $-0,8$ V, při pH 4,22—2,9 u $-0,6$ V; 200 mV/absc.; citl. 1 : 50.



Obr. 7. Vliv probublávání roztoku indierentním plynem na vlnu kyseliny dusité. $8 \cdot 10^{-2}$ M-KCl, $1,18 \cdot 10^{-3}$ M-NaNO₂, $3,07 \cdot 10^{-3}$ M-HCl v 11,4 ml; probubláváno dusíkem rychlostí 2,5 l/min při teplotě 20 °C; časové intervaly mezi jednotlivými křivkami 20 min; zač. $-0,6$ V; 200 mV/absc.; citl. 1 : 100.

tokem se vlna kyseliny dusité snižuje až do úplného odstranění, jak ukazuje obr. 7, při čemž na vodíkové vlně vzniká minimum, svědčící o přítomnosti dusičnanu. Dochází se tedy k rozpadu kyseliny dusité podle rovnice

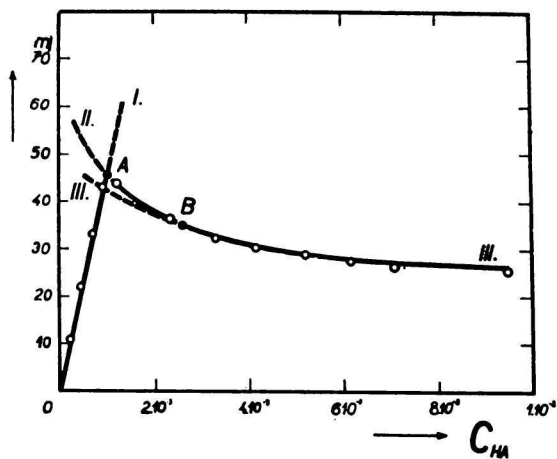


který se odstraňováním kyslíčnicku dusnatého jako reakční zplodiny urychluje. Podrobnější pokusy však bylo zjištěno [56], že rozpadu podle uvedené rovnice při pokojové teplotě podléhá asi 1/4 celkového množství kyseliny dusité, kdežto zbytek se vyubílá indiferentním plynem ve formě HNO_2 . Toto zjištění je důležité v analytické praxi, neboť ukazuje, že při odstranění probubláváním roztoku indiferentním plynem a při rychlé práci lze chyby, vzniklé rozpadem kyseliny dusité, udržet v mezích polarografické přesnosti.

Také ze studia polarografického chování kyseliny dusité vyplynuly vztahy, důležité v obecné polarografii. Na případu kyseliny dusité byly totiž s konečnou platností potvrzeny dva principy, které platí pro polarografii v nepufrovaném prostředí a které lze vyjádřit takto:

1. Dodávají-li se při určité elektrodové reakci v nepufrovaném prostředí vodíkové ionty z jiného protondonoru než z vody, nemůže již v téže vlně voda fungovat jako protondonor.

2. V nepufrovaném prostředí se iontové rovnováhy ustavují s mnohem větší rychlostí, než je rychlost difuze.



Obr. 8. Závislost výšky vlny kyseliny dusité v kyselém nepufrovaném prostředí na koncentraci dusitanu.

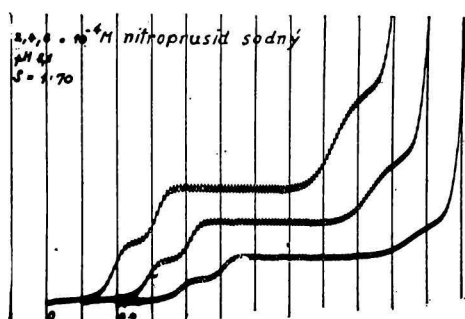
Plně vytažené křivky jsou teoretické, experimentální body jsou označeny kroužky. Čárkovane vytažené křivky jsou teoretické křivky mimo obor jejich platnosti.

Na základě těchto principů lze počítat veškeré proudové vztahy v nepufrovaném prostředí za použití jednoduchých difusních rovnic. Tak byly na př. vypočteny vztahy pro závislost výšky vlny nedisociované kyseliny na koncentraci aniontů v nepufrovaném prostředí. Tato závislost, kterou ukazuje obr. 8, je důležitá na př. pro případy, kdy se používá vlny kyseliny dusité ke stanovení dusičnanů a dusitanů vedle sebe. Výška bodu A na lineární větvi I této závislosti je přímo úměrná koncentraci vodíkových iontů v roz-

toku, a proto je nutno při analytických pracích roztok vždy dostatečně okyselit, abychom se nedostali na větev II nebo III, kde vlna klesá s rostoucí koncentrací dusitanů.

Jak již bylo řečeno, lze vlny kyseliny dusité využít ke stanovení dusitanů za přítomnosti dusičnanů. Rovněž lze této vlny použít ke stanovení kyslíčnicku dusnatého, dusičitého a jeho dimeru. Kyslíčnick dusný je polarograficky inaktivní a ostatní kyslíčnický dusíku jsou v plynné fázi za normálních podmínek tlaku a teploty nestálé a přeměňují se v uvedené kyslíčnický. Jestliže jde o stanovení celkového množství kyslíčnicků dusíku, je výhodné je absorbovat ve vhodném oxydačním činidle a stanovit polarograficky jako dusičnany [57].

K uvedeným látkám lze zařadit též sloučeniny, které obsahují skupiny NO nebo NO₂ komplexně vázané, tedy na př. nitroprusid a komplexy podobné struktury. Všechny tyto sloučeniny, které obsahují skupinu NO nebo NO₂, poskytují tři polarografické vlny, které co do výšky a potenciálu závisí na pH [58—60]. Obr. 9 ukazuje tyto vlny



Obr. 9. redukční vlny nitroprusidu.

Britton-Robinsonův pufr o pH 8,1, koncentrace nitroprusidu 2,0; 4,0; 6,0 · 10⁻⁴ M; zač. 0,0 V; 200 mV/absc.; citl. 1 · 10⁻⁷.

u nitroprusidu. První vlna odpovídá redukci NO⁺ na NO, druhá redukci NO na NO⁻ a třetí redukci NO⁻ na hydroxylamin.

III. Hydroxylamin a hydrazin

Hydroxylamin a hydrazin se jako jediné z anorganických sloučenin dusíku oxydují na rtuťové kapkové elektrodě [61]. Půlvolnové potenciály anodických vln závisí na pH roztoku. Ve 4 M-hydroxydu sodném činí půlvolnový potenciál hydroxylaminu — 0,43 V a hydrazinu — 0,32 V proti NKE. Obě vlny se velmi dobře hodí k analytickým účelům, takže tímto způsobem lze hydroxylamin stanovit až do koncentrace 10⁻⁶ M a hydrazin až do koncentrace 5 · 10⁻⁷ M. Jde-li o stanovení hydroxylaminu za přítomnosti hydrazinu, lze k tomuto účelu použít redukční vlny hydroxylaminu v pufovaném prostředí [62, 63]. Tato vlna se rovněž velmi dobře hodí k analytickým účelům. V nepufovaném prostředí poskytuje hydroxylamin dvě vlny, jejichž výška silně závisí na pH roztoku. Negativnější vlna se posouvá se stoupajícím mocenstvím kationtů základního elektrolytu k pozitivnějším potenciálům a za přítomnosti trojmocných kationtů se na ní ukazuje proudová diskontinuita, podobně jako u dusičnanů a dusitanů [5]. Hydroxylamin se redukuje též katalyticky [64, 65].

Závěrem tohoto přehledu lze říci, že polarografie anorganických sloučenin dusíku umožnila řešit řadu analytických problémů, u nichž se ostatní chemické a fyzikálně-

chemické metody ukázaly nedostačujícími. O tom svědčí též skutečnost, že většina polarografických metod ke stanovení těchto látek byla vypracována za účelem najít nikoliv novou, nýbrž lepší analytickou metodu, při čemž se polarografie plně osvědčila.

LITERATURA

1. Tokuoka M., *Collection* 4, 444 (1932).
2. Tokuoka M., Růžička J., *Collection* 6, 339 (1934).
3. Tokuoka M., *Mem. Fac. Sci. Agric. Taihoku imp. Univ.* 9, 197 (1936).
4. Holleck L., *Z. phys. Chem.* 194, 140 (1944).
5. Ždanov S. I., Frumkin A. N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 92, 789 (1953).
6. Mašek J., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu III*, Praha 1951, 382, 386, 390.
7. Mašek J., *Chem. Listy* 46, 200 (1952); *ibid. Chimija* 3, 385 (1952).
8. Mašek J., *Chem. Listy* 46, 386 (1952); *ibid. Collection* 18, 583 (1953).
9. Frumkin A. N., Ždanov S. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 92, 629 (1953).
10. Frumkin A. N., Ždanov S. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 96, 793 (1954).
11. Frumkin A. N., Ždanov S. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 97, 867 (1954).
12. Hans W., Henne W., Meurer E., *Z. Elektrochem.* 58, 836 (1954).
13. Smolef I., *Chem. Listy* 47, 1667 (1953); *ibid. Collection* 19, 238 (1954).
14. Smolef I., *Chem. Zvesti* 8, 867 (1954).
15. Smolef I., *soukromé sdělení*.
16. Holleck L., *Z. Elektrochem.* 46, 69 (1940).
17. Holleck L., *Z. Elektrochem.* 49, 496 (1943).
18. Holleck L., *Z. Elektrochem.* 49, 400 (1943).
19. Grabowski Z. R., Turnowska W., *Rocz. Chem.* 29, 746 (1955).
20. Johnson M. G., Robinson R. J., *Anal. Chem.* 24, 366 (1952).
21. Chow D. T. W., Robinson R. J., *Anal. Chem.* 25, 1493 (1953).
22. Kolthoff I. M., Harris W. E., Matsuyama G., *J. am. chem. Soc.* 66, 1782 (1944).
23. Harris W. E., Kolthoff I. M., *J. am. chem. Soc.* 67, 1488 (1945).
24. Koryta J., *Chem. Listy* 49, 17 (1955).
25. Koutecký J., *Chem. Listy* 47, 9 (1953).
26. Kemula W., Grabowski Z. R., *C. R. Soc. Sc. Let. Varsovie* III, 78 (1951).
27. Sinjakova S. I., Karanovič G. G., *Trudy Kom. anal. chim. II(V)*, 65 (1949).
28. Grabowski Z. R., *Rocz. Chem.* 27, 285 (1953).
29. Meites L., *J. am. chem. Soc.* 73, 4115 (1951).
30. Kaufman F., Cook H. J., Davis S. M., *J. am. chem. Soc.* 74, 4997 (1952).
31. Keilin B., Otvos J. W., *J. am. chem. Soc.* 68, 2665 (1946).
32. Collat J. W., Lingane J. J., *J. am. chem. Soc.* 76, 4234 (1954).
33. Hohn H., *Chemische Analysen mit dem Polarographen*, in: *Anleitungen für die chem. Laboratoriumpraxis*. Band III, Book. Samml. E. Zintl. Vg. J. Springer, Berlin 1937.
34. Schwarz K., *Z. anal. Chem.* 115, 161 (1938, 1939).
35. Namba K., Yamashita T., *J. Ind. Explosives Soc. Japan* 13, 151 (1952).
36. Haslam J., Cross L. R., *J. Soc. chem. Ind.* 64, 259 (1945).
37. Osborn G. H., *Analyst* 75, 671 (1950).
38. Gochštejn Ja. P., *Ž. prikl. Chim.* 10, 521 (1937).
39. Gochštejn Ja. P., *Ž. obšč. Chim.* 10, 1657 (1940).
40. Chow D. T. W., Robinson R. J., *J. Mar. Res.* 12, 1 (1953).
41. Cinquina G., *Chimica (Milano)* 3, 363 (1948).
42. Akano R., Matsubara T., Chuda K., Watanabe M., *Mitt. med. Akad. Kyoto* 21, 1689 (1937).
43. Bigalli D., Cinquina G., *Korr. Metallsch.* 19, 282 (1943).
44. Pearson J., Howard A. J., *Analyst* 74, 182 (1949).
45. Scott E. W., Bambach K., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 136 (1942).
46. Scott E. W., *J. Industr. Hyg.* 25, 20 (1943).
47. Mašek J., *Chem. Listy* 46, 683 (1952).
48. Rand M. C., Heukelekian H., *Anal. Chem.* 25, 878 (1953).
49. Lawrance W. A., Briggs R. M., *Anal. Chem.* 25, 965 (1953).
50. Love S. K., Thatcher L. L., *Anal. Chem.* 27, 683 (1955).
51. Heyrovský J., Nejedlý V., *Collection* 3, 126 (1931).
52. Riccoboni L., Lanza P., *Ric. Sc.* 18, 1055 (1948).
53. Riccoboni L., Lanza P., Favero P.,

- Mem. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. nat., serie VIII, vol. III, Sez. II, fasc. I (1950). 54. Mašek J., Chem. Listy 50, 523 (1956). 55. Mašek J., Chem. Listy 50, 651 (1956). 56. Mašek J., dosud nepublikováno. 57. Cholak J., McNary R. R., J. Ind. Hyg. Tox. 25, 354 (1943). 58. Lanza P., Corbellini A., Ric. Sc. 22 (Suppl. A), 127 (1952). 59. Kolthoff I. M., Toren P. E., J. am. chem. Soc. 75, 1197 (1953). 60. Zuman P., Kabát M., Chem. Listy 48, 368 (1954). 61. Vivarelli S., Annali Chim. 41, 415 (1951). 62. Petrů F., Chem. Listy 41, 255 (1947). 63. Vodrážka Z., Chem. Listy 45, 293 (1951). 64. Blažek A., Koryta J., Chem. Listy 47, 26 (1953); Collection 18, 326 (1953). 65. Koryta J., Chem. Listy 48, 514 (1954); Collection 19, 666 (1954).