

MECHANISMUS VYLUČOVÁNÍ VODÍKU NA RTUŤOVÝCH ELEKTRODÁCH

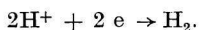
JAROSLAV KŮTA

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Dosud ne zcela vyřešeným problémem zůstává vylučování vodíku, který se na všech elektrodách, kromě na černěné platinové, vylučuje při potenciálu negativnějším, než odpovídá reversibilnímu potenciálu vodíkové elektrody; mluvíme o tom, že vodíkový ion se na většině elektrod vylučuje s přepětím.

Od objevení přepětí Casparim [1] roku 1899 byla tomuto základnímu elektrochemickému zjevu věnována řada prací. Omezíme se zde především na práce týkající se rtuťové elektrody, a to jak stálé, tak zvláště rtuťové kapkové elektrody, neboť právě velké přepětí na rtuti umožňuje polarografické metodě studovat látky při značně negativních potenciálech, na př. lze získat polarografickou křivku alkalických kovů v neutrálním, nebo vlnu zinku v kyselém prostředí, aniž je toto studium rušeno vývinem vodíku.

Původní definici Caspariho pro přepětí, který je definoval jako potenciální rozdíl elektrody, na níž se objeví bublinky vodíku, a reversibilní vodíkové elektrody v témž roztoku, zdokonalil Tafel [2]. Podle něho je přepětí udáno rozdílem potenciálů elektrody, na níž se vylučuje vodík při určité hustotě proudu, a potenciálu reversibilní vodíkové elektrody v témž roztoku. Tento rozdíl potenciálu se může skládat ze 3 součástí: 1. ohmického přepětí (t. j. ohmický potenciální rozdíl mezi měrnou elektrodou a referentní elektrodou), 2. z přepětí způsobeného koncentračními změnami v difusní vrstvě, 3. z t. zv. aktivačního přepětí (pojem zavedený Bowdenem a Agarem [3]), které je dáno aktivační energií některého z dílčích stupňů úhrnné reakce



V dalším pojednání budeme mít na mysli vždy jen toto přepětí, v literatuře někdy též zvané aktivační. Tafelova definice přepětí zůstává platnou dodnes. Jedna z největších hodnot přepětí se objevuje na rtuti a klesá v řadě: Cd, Zn, Sn, Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pd, W, Pt.

Experimentální část

Metody na měření přepětí

Metody na měření přepětí lze rozdělit na dvě hlavní skupiny. První skupina měření spočívá v tom, že zkoumaná elektroda se polarisuje proudem určité intenzity a měří se potenciál polarisované elektrody. Při přímém měření se

srovnává potenciál zkoumané elektrody s potenciálem standardní reversibilní elektrody pomocí potenciometrické metody. Ohmický odpor je eliminován pomocí Lugginovy kapiláry [4], která je těsně přitisknuta k zkoumané elektrodě. Podle [5] lze této jednoduché přímé metody užít až do hustoty proudu 10^{-1} A/cm².

Nepřímá nebo t. zv. komutátorová metoda [6] spočívá v tom, že se měří potenciál v periodě, kdy polarizační proud je přerušen, čímž se eliminuje ohmické přepětí a měří se minimum potenciálu, kterého je dosaženo na konci periody přerušení. Naměřením minimálního potenciálu pro široký obor period přerušení (10^{-5} až 0,1 s) lze získat jednak časový pokles polarisace, jednak stálou hodnotu, která se získá extrapolací na nulový čas přerušení proudu. Newbery [7] adaptoval pro toto měření katodový oscilograf, jehož použili i jiní autoři (na př. [8]). Hickling [9] používá elektronického přerušovače, kde doba přerušení je $5 \cdot 10^{-5}$ s. Avšak i komutátorovou metodou lze podle [10] měřit potenciál nejvýše do hustoty proudu 10^{-1} A/cm².

Pro velmi vysoké hustoty proudu je komutátorová metoda málo přesná. Pro tyto účely lze však použít metody přímé za dodržení určitých kautel. Je třeba: a) zvolit katodu o malém povrchu, čímž se zmenší ohmické přepětí a současně zahřívání roztoku, a b) postarat se o silné míchání, aby se odstranila koncentrační polarisace. Kabanov [11] odstranil tyto potíže tím, že nechal elektrolyt prudce proudit podél katody, kterou tvořil krátký tenký drátek, a mohl tak měřit přepětí až pro hustoty proudu 100 A/cm².

K přepětí vodíku se obzvláště hodí metoda polarografická, která dosavadní metody vysoko převyšuje svou přesností a reprodukovatelností. Zatím co u dosavadních způsobů měření byl měrné elektrodě z vnějška vnučován proud a měřen potenciál, je v tomto případě na rtuťovou kapkovou elektrodu vkládáno postupně zvětšující se napětí a měřen proud.

Elektrody a roztoky

V tomto článku chceme srovnávat výsledky pro přepětí získané na rtuťové elektrodě, zvláště na kapkové elektrodě. Rtuť lze snadno získat v čistém stavu několikanásobnou destilací. Měření přepětí na jiných elektrodách nedává tak reprodukovatelné výsledky, což plyne z toho, že hodnoty pro přepětí udávané různými autory pro různé kovy se značně liší, neboť je velmi těžké připravit pevné elektrody v čistém a reprodukovatelném stavu.

I když rtuť jako materiál elektrody lze získat v čistém stavu, výsledky pro přepětí na stálých Hg-elektrodách, kde se uplatňují časové vlivy, nejsou tak dokonalé jako tehdy, užijeme-li rtuťové kapkové elektrody.

Výsledky na rtuťových elektrodách

Na stálé Hg-elektrodě

První experimentální závislost mezi přepětím η a hustotou proudu i podal Tafel [2]:

$$\eta = a - b \log i, \quad (1)$$

kde a je konstanta charakteristická pro daný kov, závisící na kvalitě povrchu, složení roztoku a teplotě, b je konstanta, jejíž numerická hodnota obnáší pro většinu kovů 0,120 V a je tedy blízká hodnotě $\frac{2RT}{F} \cdot 2,3$.

Rovnice (1) nelze použít pro nízké hustoty proudu, protože se zmenšováním hustoty proudu k nulové hodnotě klesá η v souladu s experimenty k nule a ne k ∞ , jak by vyplývalo z rovnice (1).

Na kovech s malým přepětím byla zjištěna přímá úměrnost mezi přepětím a hustotou proudu

$$\eta = k i, \quad (2)$$

kde hodnota k , podobně jako konstanta a , závisí na kvalitě kovu.'

Při měření přepětí na rtuti při nízkých hustotách proudu ruší stopy depolarisátorů, zvláště kyslíku. Další potíž se vyskytne, použijeme-li hustot proudu 10^{-9} až 10^{-10} A/cm², neboť dochází k nabíjení elektrické dvojvrstvy a potenciál elektrody se ustavuje až po delší době. Měření při vysokých hustotách proudu ($> 10^{-3}$ A/cm²) je komplikováno hlavně ohmickým přepětím, které bývá často stejného řádu jako vlastní přepětí, a zahříváním roztoku. Kabanov [11] (str. 627) užíval přímé metody při měření přepětí na amalgamu stříbra, při čemž elektrolyt proudil kolem elektrody. Hickling a Salt [12] užíli elektronického přerušovače až k hustotě proudu 10 A/cm² a roztok míchali proháněním proudu plynu.

Nejasnosti o platnosti Tafelovy rovnice při vysokých proudových hustotách jsou patrné z diskusí v literatuře [13, 14].

Přepětí vodíku závisí na rtuťové katodě na teplotě. Při středních hustotách proudu se snižuje o 2 až 4 mV na 1 °C. Konstanta b v Tafelově rovnici roste v prvním přiblížení úměrně s absolutní teplotou [15].

Při studiu závislosti η na tlaku [16—18] na rtuťové katodě se zjistilo, že potenciál katody nezávisí na tlaku, t. j. přepětí klesá s rostoucím tlakem vodíku.

Pro interpretaci zjevu přepětí je důležitá jeho závislost na složení roztoku, avšak v literatuře je řada protichůdných experimentálních výsledků (srov. [19]). Avšak jak ukázalo nejprve polarografické studium přepětí (str. 629), tak i řada sovětských prací, má složení elektrolytu a koncentrace vodíkových iontů vliv na hodnoty přepětí.

Tak pro závislost potenciálu stálé rtuťové katody na koncentraci vodíkových iontů za přítomnosti nadbytečného elektrolytu bylo experimentálně nalezeno:

$$\pi = \text{konst} + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (3)$$

a protože $\eta = \pi - \pi_r$, kde $\pi_r = \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ značí potenciál reversibilní vodíkové elektrody, dostáváme pro závislost přepětí na koncentraci vodíkových iontů:

$$\eta = \text{konst} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (4)$$

Přidávání neutrálních solí zvyšuje, jak ukázal Bagočkij [20] na stálé rtuťové katodě lineárně hodnoty přepětí, při čemž tento vliv stoupá s valencí [21]. Tyto výsledky byly však již předtím nalezeny a interpretovány na rtuťové kapkové elektrodě (viz dále).

V alkalických roztocích bylo zjištěno [22, 23] na rtuťové katodě (a rovněž na niklu), že přepětí vodíku na rozdíl od kyselých roztoků se zmenšuje přibližně o 58 mV při zvětšení pH o 1.

Přepětí vodíku je na stálé rtuťové katodě některými látkami zvyšováno. V tomto směru působí podle Hicklinga a Salta [24] sirouhlík, kysličník arsenitý a chlorid rtuťnatý; naproti tomu však existuje velké množství látek, které přepětí snižují (str. 631).

Polarografické experimentální výsledky

Podstatné a velmi dobře reprodukovatelné experimentální poznatky pro poznání zjevu přepětí přinesla zvláště metoda polarografická. V starších polarografických pracích přepětí na křivkách intensity a napětí bylo charakterisováno vylučovacím potenciálem měřeným při malém proudu (řádově 10^{-7} až 10^{-6} A, t. j. při hustotě proudu řádu 10^{-5} až 10^{-4} A/cm²), později půlvolným potenciálem. Bockrisovu [5] výtku, že při polarografii se neudává hustota proudu, lze považovat za odstraněnou použitím zařízení na mechanické odtrhávání kapek. Při tomto způsobu nedochází k změně doby kapky s potenciálem a lze tak získat polarografické křivky závislosti potenciálu rtuťové katody na proudové hustotě.

Herasymenko a Šlendyk [25] našli, že v koncentrovaných roztocích silných kyselin se vylučovací potenciál posunuje s koncentrací vodíkových iontů podle vztahu:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln [H^+], \quad (5)$$

avšak ve zředěných kyselinách platí:

$$\pi = -\frac{2RT}{F} \ln [H^+]. \quad (6)$$

Rovnice (6) platí i pro kyseliny libovolné koncentrace za přítomnosti indifferenčního elektrolytu a pro ústojné roztoky.

Tito autoři ukázali jako první vůbec, že vylučovací potenciál vodíkových iontů se posunuje s rostoucí koncentrací neutrálních solí k negativnějším hodnotám, při čemž se blíží určité limitě. Účinek neutrálních solí roste s jejich valencí.

Důležitý experimentální fakt podal Novák [26], který ukázal, že půlvlnový potenciál silných kyselin je v 99,1% těžké vodě o 87 mV negativnější než v lehké vodě. Směrnice Tafelovy rovnice b obnášela v těžké vodě 0,113 V a v lehké vodě 0,102 V; v obou případech rostl koeficient b při vyšších teplotách méně, než by vyžadovala přímá úměrnost s absolutní teplotou.

V nedávné době se ukázalo [27], že výsledky Tomeše [28], který pracoval v 1N LiCl jako nadbytečném elektrolytu, jsou zatíženy maximem II. druhu. V 0,1N indifferenčních elektrolytech je vlna symetrická a její půlvlnový potenciál nezávisí na koncentraci vodíkových iontů. Také vliv valence kationtů na půlvlnový potenciál je dobře patrný; půlvlnový potenciál v 0,1N BaCl₂ je o 40 mV negativnější než v 0,1N KCl. Ukázalo se [27], že půlvlnový potenciál se posunuje o 18 mV, zvětší-li se výška reservoiru na dvojnásobek. Pokusy s regulovanou dobou kapky ukázaly, že půlvlnový potenciál nezávisí na průtokové rychlosti; pro jeho závislost na době kapky platí jednoduchá zákonitost:

$$\frac{\pi_{\frac{1}{2}}}{F} = \frac{RT}{F} \ln t,$$

kteřá podržuje svou platnost i pro posuny vylučovacích potenciálů (měřených při proudu 10⁻⁶ A) a pro posuny půlvlnových potenciálů kyseliny octové pro koncentrační obor 2.10⁻⁴ až 6.10⁻³ N CH₃COOH. Limitní proud vodíkové vlny jak v silných, tak i v slabých kyselinách ($K_a = 10^{-2}$ až 10⁻⁵ mol/l) je proudem difusním.

Bylo zjištěno [55], že limitní proudy slabých neredukovatelných kyselin klesají s přidáváním soli o stejném aniontu více, než by odpovídalo pouhému potlačování disociace. Půlvlnové potenciály se přitom posunují k negativním hodnotám a blíží se asymptoticky k určité mezní hodnotě. Při studiu kyseliny borité bylo nalezeno [29], že poskytuje vodíkovou vlnu, jejíž půlvlnový potenciál je o 350 mV negativnější než půlvlnový potenciál silné kyseliny. Limitní proud této kyseliny je proudem kinetickým, který je dvacetkrát menší než příslušný difusní proud kyseliny borité. O tom, že jde o proud způsobený redukcí vodíkových iontů, svědčí to, že přidáváním polyalkoholů (které tvoří s kyselinou boritou silnější komplexní kyseliny), vlna kyseliny borité roste, až za nadbytku na př. sorbitu vzroste dvacetkrát a změní se na vlnu difusní.

V nejnovejší době studoval vylučování vodíkových iontů polarograficky Tamamushi [30], který našel shodu s našimi výsledky [27] mimo závislost na koncentraci. Udává totiž, že půlvolný potenciál se při desateronásobném zmenšení koncentrace vodíkových iontů posune o 22 mV k pozitivnějším hodnotám. Proto jsme znovu přezkoušeli posuny s koncentrací tak, že půlvolný potenciál jsme měřili přímou metodou pomocí systému tří elektrod, avšak tento posun jsme nenašli.

Polarografická metoda přinesla řadu výsledků o vlivu stop některých látek na snížení přepětí. Tak Herasymenko a Šlendyk [31] popisují značné snížení přepětí po přidání stop kovů skupiny platiny. Podobně snižují přepětí vodíku některé organické látky obsahující aktivní skupiny, na př. —SH, >NH⁺ [32, 33, 34, 35]. Vytvoří se katalytické proudy, které jsou mnohonásobně větší, než by odpovídalo redukcí těchto organických látek. Rovněž některá barviva posunují podle [27] půlvolný potenciál vodíkové vlny k pozitivnějším hodnotám, z nichž zvláště účinná je toluyllová modř, která v koncentraci $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ posune $\frac{\pi}{2}$, 0,001N HCl v 0,1M KCl o 230 mV na stranu pozitivních hodnot potenciálů. Želatina [27] snižuje do určité koncentrace přepětí vodíku a současně snižuje výšku vlny. Je-li však přítomna ve větší koncentraci, pak, jak ukázal Hans [36], posunuje opět půlvolný potenciál k negativním hodnotám.

Na irreversibilitu přepětí ukazuje též Kalousek [37]. Nepodařilo se mu na přepínači získat oxydační proud, který by příslušel redukčnímu produktu vodíkových iontů.

Při oscilografickém studiu přepětí jak na kapkové, tak i na tryskové elektrodě dává vodíkový ion z roztoku silných kyselin na křivkách $dV/dt - t$ i $dV/dt - V$ katodický zářez, avšak na anodické větvi je jen malé prohnutí.

Teoretická část

Fakta o tom, že vylučování vodíku probíhá na většině katod irreversibilně, jsme podali v experimentální části. Nyní jde o to, rozhodnout, který proces je nejpomalejší a způsobuje irreversibilitu úhrnného procesu. Lze uvažovat následující procesy, jež probíhají na katodě při vylučování vodíku:

1. Transport solvatovaných vodíkových iontů k dvojvrstvě elektrody a případně jejich adsorpce na povrchu elektrody.
2. Neutralisace protonu, resp. částice H₂⁺ a) přechodem elektronu na proton, b) přechodem protonu k povrchu kovu, jenž poskytuje elektron.
3. Desolvatace protonu.
4. Adsorpce vodíkových atomů na povrchu katody.
5. Spojování vodíkových atomů v molekuly vodíku.

Teorie, které uvažují procesy (2), (3) a (4) za pomalé, zahrneme do skupiny *teorií pomalého vylučování*. Teorie, jež považují proces 5 za pomalý, se nazývají *teorií molalisace*. Ovšem, toto rozdělení je zase jen přibližné. První skupinu lze zhruba rozdělit na následující podskupiny:

Obecná teorie pomalého vylučování

Vylučování vodíku probíhá ve dvou stupních, z nichž prvý spočívá v příjmu elektronu vodíkovým iontem a druhý ve spojování vodíkových atomů na molekulu vodíku:



Již Smits [38] roku 1924 pokládal reakci (1') za pomalou. Stejnou koncepci mají Erdey-Grúz a Volmer [39], kteří ji po první formulovali matematicky.

Je-li U energie potřebná na přeskok elektronu z kovu na vodíkový ion v dvojvrstvě při absolutním nulovém potenciálu, $[\text{H}^+]_0$ koncentrace vodíkových iontů v elektrické dvojvrstvě a potenciální rozdíl mezi elektrodou a roztokem π , pak energie potřebná k vyloučení vodíkového iontu je snížena o obnos $\alpha \cdot \pi F$ a. pro počet neutralisací vodíkových iontů za 1 s lze psát:

$$Z_{\text{H}^+} = k'_1 [\text{H}^+]_0 e^{-\frac{U + \alpha \pi F}{RT}} = k_1 \cdot [\text{H}^+]_0 \cdot e^{-\frac{\alpha \pi F}{RT}} \quad (7)$$

kde α je konstanta zatím blíže neurčená, pro niž platí $\alpha < 1$. Pro inverzní děj, totiž ionisaci vodíkových iontů, lze analogicky položit:

$$Z_{\text{H}} = k'_2 [\text{H}]_0 e^{-\frac{W - \alpha \pi F}{RT}} = k_2 [\text{H}]_0 e^{\frac{\alpha \pi F}{RT}} \quad (8)$$

Zde $[\text{H}]_0$ značí koncentraci vodíkových atomů na povrchu elektrody a W energii potřebnou k ionisaci vodíkového atomu při potenciálu absolutní nuly.

Hustota proudu je dána rozdílem počtu neutralisací vodíkových iontů a počtu ionisací vodíkových atomů. Zanedbáním druhého členu výrazu pro hustotu proudu a položením $\eta = \pi - \pi_+$ dostáváme konečný vztah mezi přepětím při konstantní koncentraci vodíkových iontů a hustotou proudu:

$$\eta = \text{konst} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (9)$$

Pro konstantu α kladou tito autoři $\alpha = 0,5$ a pak lze obdržet pro faktor b hodnotu 0,116 V

Tuto teorii modifikoval Frumkin [40]. Předpokládá, že se vybíjejí jen ty ionty, které jsou v bezprostřední blízkosti elektrody. Do své teorie zavádí podle

Sternových představ pojem elektrokinetického potenciálu. Koncentrace vodíkových iontů v dvojrůstvě, která je ještě vzdálená nasycení, je pak dána vztahem:

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} \quad (10)$$

kde ψ_1 je střední hodnota potenciálu v rovině procházející centry těchto iontů a je rovna elektrokinetickému potenciálu nebo jen málo od něho odlišná. Označíme-li potenciální skok v Helmholtzově dvojrůstvě ψ a π celkový potenciální rozdíl elektroda-roztok, platí, že $\pi = \psi + \psi_1$. Stejným postupem jako v předchozím případě dostává pro závislost potenciálu katody na koncentraci vodíkových iontů a hustotě proudu

$$\pi + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 = \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \text{konst.}, \quad (11)$$

při čemž opět klade $\alpha = 0,5$.

Gurney [41] zpracoval teorii pomalého vylučování kvantově mechanicky. Jeho teorie je nyní odmítána, protože podle ní by přepětí mělo být nezávislé na materiálu elektrod a vlastnostech povrchu.

Teorie Butlera [42]

Tato teorie energetických hladin pro pomalé vylučování vodíku uvažuje hydratovaný proton v roztoku. Počítá s hydratační energií protonu, odpudivou energií mezi molekulou vody a vodíkovým atomem, ionizačním potenciálem vodíkového atomu a výstupní prací kovu. Ze závislosti těchto energií na vzdálenosti od elektrody vypočítává vztah mezi potenciálem katody a hustotou proudu.

Teorie Eyringa, Glasstona a Laidlera [43]

Tito autoři užili k výpočtu přepětí teorie o absolutních rychlostech reakčních. Specifická rychlost pro vyloučení nějakého iontu při nulovém potenciálu je dána vztahem:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} \quad (12)$$

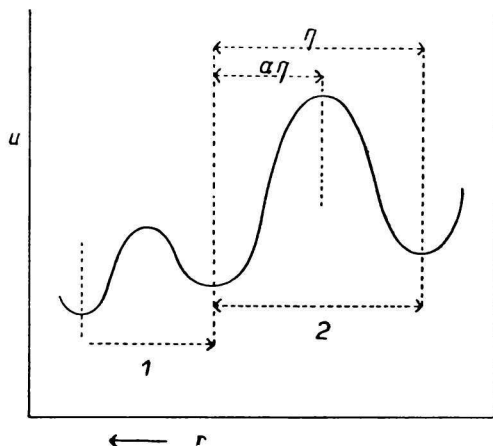
a specifická rychlost opačné reakce je analogicky:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}} \quad (13)$$

kde ΔG_1 a ΔG_2 jsou volné aktivační energie; význam ostatních symbolů je zřejmý.

Vycházíme-li z představy, že ion musí projít potenciální bariérou, a je-li π potenciální rozdíl mezi elektrodou a roztokem, pak vyloučení iontu je usnadněno o hodnotu $\alpha\pi F$. Skutečné rychlosti dostaneme, když specifické rychlosti násobíme aktivitami reagujících látek. Pro reversibilní elektrodu, kdy rychlosti obou procesů jsou sobě rovny, dostaneme známý vztah pro závislost potenciálu elektrody na aktivitě iontů.

Vzhledem k tomu, že přepětí za určitých podmínek nezávisí na pH roztoku, autoři soudí na základě představ Kimballa, Glasstona a Glassnera [44], že celkový potenciální rozdíl je rozložen ve 2 dvojrstvách, a že tudíž existují 2 potenciální bariéry (obr. 1).



Obr. 1. Závislost potenciální energie na vzdálenosti od elektrody.

V dvojrstvě roztoku se uplatňuje reversibilní potenciál, kdežto přepětí působí v elektrodové dvojrstvě. Pokud neprochází roztokem proud, je potenciál v elektrodové dvojrstvě nulový a potenciální rozdíl mezi roztokem a elektrodou je rozložen v dvojrstvě roztoku, t. j. reversibilní potenciál.

Jestliže protéká proud, je porušena elektrická rovnováha v elektrodové dvojrstvě a nastává přepětí. Jestliže pomalým stadiem ve vylučování vodíku je přechod protonů elektrodovou dvojrstvou, je specifická rychlost dána rovnicí:

$$k'_1 = k_1 \cdot e^{-\frac{\alpha\eta F}{RT}} \quad (14)$$

Pro opačnou reakci platí obdobně:

$$k'_2 = k_2 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}} \quad (15)$$

Pro proud daný rozdílem skutečných reakčních rychlostí pak platí:

$$i = \frac{F}{N} \left\{ C_1 \cdot k_1 \cdot e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} - C_2 \cdot k_2 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\}, \quad (16)$$

kde C_1 a C_2 jsou koncentrace reagujících látek, aniž je třeba a priori říci, jakého druhu jsou. Při vyšších hodnotách η lze zanedbat druhý člen v rovnici (16) a máme:

$$i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} \quad (17)$$

kde

$$i_0 = \frac{F}{N} C_1 \cdot k_1. \quad (18)$$

Z rovnice (17) plyne:

$$\eta = \text{konst} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (19)$$

Jestliže položí $\alpha = 0,5$, pak energetická bariéra je symetrická a pro b vychází opět 0,116 V.

Z teorie absolutních reakčních rychlostí určují, jaký druh částic se uplatňuje při elektrodovém procesu. Je-li $\eta = 0$, pak $i = i_0$:

$$i_0 = \frac{F}{N} C_1 \cdot k_1 = \frac{F}{N} C_1 \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} \quad (20)$$

Dosadíme-li za $\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$, máme:

$$i_0 = \frac{F}{N} \cdot C_1 \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_1}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}} = B_1 \cdot e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}} \quad (21)$$

Hodnotu i_0 lze obdržet interpolací hodnot přepětí v závislosti na hustotě proudu, ΔH_1 lze určit z temperaturního koeficientu, a tak vypočítat hodnotu B_1 .

Z poměrně malého počtu hodnot B_1 pro různé kovy, které jsou prakticky konstantní, i když jsou též výjimky, usuzují, že hodnota B_1 je konstantní, a tudíž i C_1 a ΔS_1 . Z toho vyvozují, že částice representovaná koncentrací C_1 je ve všech vodných roztocích stejná a že je to částice vody.

Předpokládají, že katoda je pokrytá vrstvou molekul vody, s níž sousedí jiná vrstva molekul vody spojená s roztokem. Pomalou reakcí je přenos protonů z molekuly vody v roztoku k vrstvě vody na elektrodě.

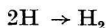
Teorie molalisace

Existuje však řada autorů, kteří soudí, že nejpomalejší rychlostí při vylučování vodíku je spojování vodíkových atomů v molekuly. Jako první předpokládá tento mechanismus Tafel [2], dále Heyrovský [45], Kobozev [46], Hickling [47] a j.

Podle této představy vyloučení vodíkového iontu je velmi rychlé, takže platí Nernstova formule:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]}{[H^+]}. \quad (22)$$

Vzniklé vodíkové atomy se nahromadí na katodě a tím způsobí přepětí. Tafel považuje rovnici



za nejpomalejší, takže pro proud daný rychlostí molalísace lze psát:

$$i = Fk [H]^2. \quad (23)$$

Odtud pro potenciál katody platí:

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 - \frac{RT}{2F} \ln i + \text{konst} \quad (24)$$

a pro přepětí při konstantní koncentraci vodíkových iontů:

$$\eta = \text{konst} - \frac{RT}{2F} \ln i. \quad (25)$$

Teorie Tafelova dobře interpretuje vztah mezi materiálem elektrody a přepětím. Přepětí podle této představy je malé pro kovy s velkým katalytickým účinkem na molalísaci a velké pro málo účinné katalysátory. Tato názorná představa byla však později některými autory odmítána (viz teorie pomalého vylučování) hlavně pro nesouhlas koeficientu b — podle rovnice (25) s hodnotou nalezenou experimentálně, která je asi 4krát větší.

Frumkin [13] uvádí jako dva hlavní důvody proti teorii molalísace:

1. neshodu mezi teoreticky a experimentálně nalezeným koeficientem b ,
2. podle této teorie prý nemá na přepětí vliv ani pH ani přítomnost jiných elektrolytů v roztoku.

Avšak tyto nedostatky původního mechanismu Tafelova lze odstranit, předpokládáme-li podle Heyrovského [45] detailnější mechanismus:



Reakci (4') pokládá Heyrovský za nejpomalejší z celkového procesu. Na základě této představy a za předpokladu adsorpce vodíkových iontů na povrchu elektrody odvozují Herasymenko a Šlendyk [25] vzorec pro vylučování vodíku v závislosti na proudu

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z \omega [H^+]^2}{1 + \omega [H^+]} - \frac{RT}{F} \ln i + \text{konst.} \quad (26)$$

Ve velkých koncentracích čisté kyseliny lze zanedbat 1 proti ω $[\text{H}^+]$ a pro posuny s koncentrací platí $\frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$. Ve zředěných roztocích naopak zanedbáme ω $[\text{H}^+]$ vůči 1 a máme pro posun $\frac{2RT}{F} \ln [\text{H}^+]$. Vzorec (26) vystihuje i vliv neutrálních solí, neboť neutrální soli vytlačují vodíkové ionty z povrchu elektrody a tím se potenciál stává negativnější.

Reakčního mechanismu Heyrovského bylo použito [27] pro odvození celých křivek intenzity a napětí.

Pro proud limitovaný reakcí (4') z uvedeného schématu platí:

$$i = n F z 10^{-3} \mu \cdot k [\text{H}]_0 [\text{H}^+]_0, \quad (27)$$

kde z značí volnou plochu elektrody, neboť si představujeme, že vyloučené molekuly vodíku setrvávají určitou dobu na povrchu elektrody a zmenšují tak volný povrch elektrody. Pro vyjádření volného povrchu elektrody bylo použito Langmuirovy adsorpční isothermy:

$$q - n = \frac{q}{1 + \omega C}, \quad (28)$$

kde q značí povrch kapky, n obsazený povrch elektrody a C koncentraci molekulárního vodíku. Koncentraci molekulárního vodíku lze pak vyjádřit vztahem:

$$C = \frac{A \cdot i \cdot \tau}{\delta \cdot q}, \quad (29)$$

kde τ je doba, po kterou setrvávají molekuly vodíku na povrchu elektrody a δ tloušťka vrstvy vodíkových molekul. Dále nutno mít na zřeteli podmínku pro difuzi vodíkových iontů

$$i = \kappa ([\text{H}^+] - [\text{H}^+]_0). \quad (30)$$

Z rovnice (27) až (30) a z rovnice Nernstovy dostaneme konečně:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln (i_d - i)^2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\kappa^2 \left(1 + \omega i \frac{A \cdot \tau}{\delta q}\right)}{n \cdot F \cdot q \cdot \mu \cdot k \cdot 10^{-3}}. \quad (31)$$

Zanedbáme-li 1 vůči členu $\omega i \frac{A}{\delta q}$ a dosadíme-li za κ a q , máme konečně

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_d - i}{i}\right)^2 \cdot t_1 + \text{konst.} \quad (32)$$

Tento vzorec vyhovoval experimentům.

Diskuse

Jak jsme se již zmínili v experimentální části, výsledky měření přepětí vodíku jsou nejlépe reprodukovatelné na rtuťových elektrodách, zvláště na kapkové elektrodě, kdežto na jiných kovech se liší.

Byla to právě polarografická metoda, která přinesla některé nové zákonitosti v přepětí, jako na př. logaritmickou závislost přepětí na době kapky a koncentraci.

Nalezená polarografická kritéria pro limitní proudy dovolují určit, jakým procesem je limitován proud. Pro rychlé reakce je proud limitován difusí a je při konstantním potenciálu úměrný $t_1^{\frac{1}{6}}$; proud řízený rychlostí reakce je úměrný $t_1^{\frac{2}{3}}$, kde t_1 značí dobu kapky. Ukázalo se, že limitní proud vodíkové vlny je úměrný $t_1^{\frac{1}{6}}$, t. j. je proudem difusním. Avšak proud, který je mnohem menší než proud difusní, na př. proud roztoku 0,5N HCl v 0,1N KCl při velké citlivosti galvanometru, je úměrný $t_1^{\frac{2}{3}}$ [48], t. j. jde o proud kinetický, jak ukazuje rovnice (27).

V kritickém hodnocení přehledu teorií přepětí chceme se přidržet představy o pomalé molalísaci, která je názorná, vysvětluje většinu experimentálních zákonitostí a svědčí pro ni polarografické a jiné experimenty. Zastánci teorie o pomalém vylučování vodíkového iontu nepřihlížejí většinou k experimentální skutečnosti nalezené Bonhoefferem [49], že se vzrůstající schopností kovů katalyzovat rekombinaci vodíkových atomů klesá přepětí vodíku na těchto kovech.

Teorii Eyringa, Glasstona a Laidlera [43, 44], která je modifikací základní představy o pomalém vylučování vodíkového iontu, kritizuje Frumkin [50] a uvádí dva hlavní důvody: 1. Předpoklad o nezávislosti přepětí na pH je nesprávný, neboť přepětí na rtuti za nadbytku indiferentního elektrolytu vzrůstá o 58 mV při desetinásobném poklesu koncentrace vodíkových iontů. 2. Předpoklad o chemisorbované vrstvě vody na kovu je v rozporu s experimentálními výsledky o adsorpci vody na kovech. K bodu 2 lze však podotknout, že vrstva vody u elektrody může být držena elektrostatickou silou, neboť molekuly vody mohou být v okolí elektrody polarisovány a kladný náboj dipólu je přitahován k negativně nabitě elektrodě.

Rovněž hodnoty B z rovnice (21), jež mají být konstantní, se mění pro různé kovy a různé hodnoty pH dokonce o několik řádů.

Proti teoriím pomalého vylučování lze podat několik námitek:

1. Vylučování většiny jednomocných iontů probíhá velmi rychle a je podivné, proč právě vylučování protonu má být pomalým procesem.

2. Hlavní oporou pro teorie pomalého vybijení vodíkového iontu je tvrzení, že z této představy lze odvodit experimentálně nalezenou závislost přepětí na koncentraci vodíkových iontů a hustotě proudu. Této shody je však dosaženo formálně, a to tím, že koeficient α je položen roven 0,5, což předpokládá symetrickou bariéru.

3. Tyto teorie nedávají uspokojivé vysvětlení přepětí v závislosti na povaze kovu a vlastnostech povrchu. Hickling [14] udává, že přepětí by podle teorie pomalého vylučování mělo záviset na výstupní práci elektronu z kovu (thermionic work function), a to tak, že čím je tato práce větší, tím větší má být přepětí. Pokusy však ukazují, že závislost je obrácená.

Hlavní námitku zastánců teorie pomalého vylučování vodíkových iontů, že totiž představa o pomalé molalisaci nedává správnou závislost přepětí na koncentraci vodíkových iontů a hustotě proudu, odstraníme, přijmeme-li reakční schema Heyrovského pro molalisaci. Z tohoto schematu bez dalšího předpokladu vychází pro závislost potenciálu katody na koncentraci vodíkových iontů před členem $\log [H^+]$ koeficient 0,116 V (srov. rovnice (32)). Pouze k vysvětlení faktoru před $\ln i$ je třeba učinit předpoklad o zaplňování povrchu elektrody molekulami vodíku.

Frumkin [13] a Bockris [5] namítají sice, že částice H_2^+ , předpokládaná v tomto mechanismu, je hypotetická; byla však dokázána v plynném stavu a byla v poslední době předpokládána i v roztocích [51]. Pro vylučování vodíkového iontu na rtuťové kapkové elektrodě byly odvozeny [27] též vztahy (33) a (34) za předpokladu o pomalém vylučování vodíkového iontu.

Pro proud totiž v tomto případě platí:

$$i = F \cdot q \cdot \mu \cdot 10^{-3} k_1 [H^+] \cdot e^{-\frac{\alpha n F}{RT}} \quad (33)$$

zanedbáme-li rychlost zpětné reakce. Zavedením difusní podmínky dostaneme

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_d - i} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{\pi}{F \cdot q \cdot \mu k_1 \cdot 10^{-3}} \quad (34)$$

Tento vzorec je formálně shodný s naším vzorcem (32), položíme-li $\alpha = 0,5$. Námitky vůči α byly již podány. Je-li α konstanta, pak jak faktor před $\ln (i_d - i)$, tak i před $\ln i$ se má měnit stejně s teplotou. Zatím co v prvním případě tato změna platí, faktor před $\ln i$ se s teplotou stále více zmenšuje pod hodnotu $\frac{2RT}{F}$ 2,3 [26].

Uvažujeme-li pomalost dehydratace jako příčinu pomalého vylučování vodíkového iontu, bylo by možno očekávat, že vylučování vodíkového iontu z těžké vody, kde deuteriový ion je méně pevně držen, protože má menší volnou energii a poněkud menší dipólový moment, bude probíhat při poten-

ciálu pozitivnějším. Ve skutečnosti však se těžký vodík vylučuje o 87 mV [26] negativněji než lehký vodík. Rovněž směrnice b je v těžké vodě větší než v lehké. Heyrovský [45] teoreticky odvozuje na základě svého mechanismu ve shodě se separačním koeficientem pro posun půlvlnového potenciálu v těžké vodě 81 mV, což je velmi blízké experimentálně nalezené hodnotě.

Představa o pomalé molalisaci předpokládá, že ustavování rovnováhy reakce $H^+ + e \rightarrow H$ je dosti rychlé, jak tomu nasvědčuje též oscilografický výzkum na kapilárních elektrodách. Na diagramech $dV/dt - t$ pozorujeme při potenciálu asi 150–200 mV negativnějším než v normální polarografii, tedy při potenciálu $-1,770$ V proti NKE stejný katodický zářez, jaký způsobují dvojmocné kationty, na př. Cd^{2+} . Při velké koncentraci vodíkových iontů objevuje se malý zářez podobný anodickému vylučování jednomocných iontů, který nasvědčuje zpětné reakci $H \rightarrow H^+ + e$.

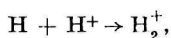
Rovněž Ferguson [52] a podobně i Adam [53] usuzují, že potenciál je určen reversibilním jednoelektronovým příjmem a odmítají představu o pomalém vylučování vodíkového iontu nebo o pomalém přenosu elektronu.

V literatuře též nacházíme tvrzení, že na kovech s nízkým přepětím je určující reakcí molalisace, kdežto na kovech s vysokým přepětím se pokládá pomalé vylučování vodíkového iontu za reakci určující rychlost celkového procesu.

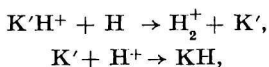
Možnost dvojího mechanismu nevysvětluje [54] experimentální fakta. V rozporu s uvedeným předpokladem bylo prokázáno [54], že spojování vodíkových atomů v molekuly probíhá pomaleji na kovech s velkým přepětím.

Představa o pomalé molalisaci vysvětluje uspokojivě, i když zatím jenom kvalitativně, pozorovaná snížení přepětí i na různých kovech. Vliv stop kovů skupiny platiny lze přičíst tvorbě aktivních center, na nichž je katalyticky urychlena molalisace. Zdá se nepravděpodobné, že malé množství atomů Pt na hladkém povrchu rtuti způsobí adsorpci vodíkových atomů, která podle některých autorů, na př. Frumkina [13], je v souvislosti s přepětím. Kovy s velkým přepětím adsorbují vodíkové atomy v malé míře, kdežto kovy s malým přepětím se vyznačují velkou adsorpční energií vazby H-atomů k povrchu.

Katalysu v roztoku lze vyložit tak, že katalysátory jsou adsorptivní látky s labilním vodíkem, které usnadňují reakci



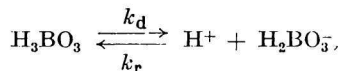
takže tato reakce v přítomnosti katalysátoru probíhá následovně:



při čemž katalysátor KH se regeneruje reakcí s vodíkovým iontem.

Závěrem je třeba ještě říci, že polarografický výzkum přepětí dává též možnost sledovat rychlosti disociace, resp. rekombinace neredukovatelných slabých kyselin. Z poklesů limitních proudů přidáváním aniontu kyseliny, čímž je podporována rekombinace, a z posunů půlvlnových potenciálů bylo možno [55] odhadnout rychlostní konstantu disociace a rekombinace některých neredukovatelných kyselin.

Kinetický proud kyseliny borité je připisován [29] rychlosti vzniku depolarisátoru, t. j. vodíkových iontů, podle rovnice



kde k_d je rychlostní konstanta disociace a k_r rychlostní konstanta rekombinace. Z experimentálních výsledků [29] bylo možno [56] vypočítat rychlostní konstantu disociace této kyseliny.

Souhrn

Je podán experimentální přehled výsledků přepětí na rtuťových elektrodách a upozorněno na nové výsledky získané na rtuťové kapkové elektrodě, a to jak v roztoku silných, tak i slabých kyselin. Přepětí vodíku závisí logaritmickým vztahem na koncentraci kyseliny a době kapky a proud, který je ještě velmi malý vzhledem k limitnímu proudu, je úměrný $\frac{2}{t_1}$, t. j. jeví se proudem kinetickým, kdežto limitní proud je proudem difusním. Limitní proudy slabých neredukovatelných kyselin se chovají difusně a klesají s přidáním aniontu těchto kyselin, při čemž se půlvlnový potenciál posunuje k negativním hodnotám. U kyseliny borité se zjistilo, že proud je kinetický. V teoretické části je uveden přehled hlavních teorií přepětí vodíku a podáno matematické odvození vlny vodíkových iontů jak za předpokladu pomalé molalisace podle reakčního schématu Heyrovského, tak i za představy o pomalém vylučování vodíkového iontu. Dále je poukázáno na možnost stanovit z polarografických dat hodnoty konstant disociace a rekombinace slabých neredukovatelných kyselin.

МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РТУТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

ЯРОСЛАВ КУТА

Полярграфический институт Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

Подан обзор экспериментальных результатов исследования перенапряжения водорода на ртутных электродах и присоединены собственные результаты, полученные на ртутном капельном электроде как в растворе сильных, так и слабых кислот. Было в особенности показано, что перенапряжение водорода зависит ло-

гарифмическим отношением от концентрации и периода капли и что ток, который ещё весьма мал по отношению к предельному току, пропорционален $\frac{2}{t_1^3}$ то есть является током кинетическим, тогда как предельный ток имеет характер тока диффузионного. Далее было установлено, что предельные токи слабых невосстанавливающих кислот ведут себя как диффузионные и понижаются с добавкой аниона этих кислот, причём потенциал полувольтны сдвигается к отрицательным значениям. В случае борной кислоты было найдено, что ток является кинетическим. В теоретической части подан обзор главных теорий перенапряжения водорода и для экспериментальных результатов на ртутном электроде подан тематический вывод как при предположении медленной молялизации по реакционной схеме Гейровского, так и из представления водородного иона. Далее отмечена возможность определения по полярографическим данным значений констант диссоциации и рекомбинации слабых невосстановимых кислот.

DER MECHANISMUS DER WASSERSTOFFABSCHIEDUNG AN QUECKSILBERELEKTRODEN

JAROSLAV KŮTA

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Es wurde eine Übersicht der experimentellen Ergebnisse der Erforschung der Wasserstoffüberspannung an Quecksilberelektroden gegeben und auf die neuen Resultate aufmerksam gemacht, die an der tropfenden Quecksilberelektrode erhalten wurden, und zwar sowohl in Lösungen starker als auch schwacher Säuren. Die Wasserstoffüberspannung hängt in einer logarithmischen Beziehung von der Konzentration der Säure und der Tropfdauer ab und der Strom, der in Betracht zum Grenzstrom noch sehr gering ist,

ist proportional $\frac{2}{t_1^3}$, d. h. erscheint als kinetischer Strom, wogegen der Grenzstrom ein Diffusionsstrom ist. Die Grenzströme schwacher unreduzierbarer Säuren besitzen einen Diffusionscharakter und sinken bei Zugabe ihrer Anionen, wobei sich das Halbstufenpotential zu negativeren Werten verschiebt. Bei der Borsäure wurde festgestellt, dass der Strom eine kinetische Natur besitzt. Im theoretischen Teil wird eine Übersicht der Haupttheorien der Wasserstoffüberspannung angeführt und eine mathematische Ableitung der Wasserstoffionenstufe sowohl unter der Voraussetzung der langsamen Molalisation nach dem Reaktionsschema von Heyrovský, als auch unter der Vorstellung über die langsame Abscheidung des Wasserstoffions, gebracht. Weiter wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die Werte der Dissoziationskonstanten und Rekombinationskonstanten schwacher unreduzierbarer Säuren aus den polarographischen Daten zu beschätzen.

LITERATURA

1. Caspari W. A., Z. phys. Chem. 30, 89 (1899).
2. Tafel J., Z. phys. Chem. 34, 200 (1900); 50, 641, 713 (1905).
3. Bowden F. P., Agar J. N., Ann. Repts on Progress Chem. (Chem. Soc. London) 35, 90 (1938).
4. Luggin N., Z. phys. Chem. 32, 208 (1900).
5. Bockris J. O'M., Chem. Rev. 3, 525 (1948).
6. Newbery E., J. Chem. Soc. 105, 2422 (1914).
7. Newbery E., Proc. Roy. Soc. (London) 107 A, 487 (1925).
8. Ferguson A. L., Chen G. M., J. Phys. Chem. 36, 2437 (1932); 38, 1117 (1934); 39, 191 (1935).
9. Hickling A., Trans. Faraday Soc. 33, 1540 (1937).
10. Bockris J. O'M., Trans. Faraday Soc. 43, 417 (1947).

11. Kabanov B. N., *Acta Physicochim. URSS* 5, 193 (1936).
12. Hickling A., Salt F. W., *Trans. Faraday Soc.* 36, 1226 (1940); 37, 224, 319, 333, 450 (1941).
13. Frumkin A. N., Bagočij V. S., Jofa Z. A., Kabanov B. N., *Kinetika elektrodnych processov*, Moskva 1952, 132.
14. Hickling A., *Faraday Soc. Discuss. I*, 127 (1947).
15. Jofa Z. A., Mikulin K. P., *Ž. fiz. chim.* 18, 137 (1944).
16. Goodwin H. M., Wilson L. A., *Trans. Electrochem. Soc.* 40, 113 (1921).
17. Bircher S. J., Harkins W. D., *J. Amer. Chem. Soc.* 45, 2890 (1923).
18. Bockris J. O'M., Parsons R., *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948).
19. Cit. [13], 138.
20. Bagočij V. S., *Doklady AN SSSR* 58, 1387 (1949).
21. Levina C. D., Zarinskij V. A., *Ž. fiz. chim.* 9, 627 (1937); 10, 586 (1937).
22. Jofa Z. A., Pečkovskaja Z. B., *Doklady AN SSSR* 59, 265 (1948).
23. Kapcan O. L., Jofa Z. A., *Ž. fiz. chim.* 26, 193, 201 (1952).
24. Hickling A., Salt F. W., *Trans. Faraday Soc.* 37, 333 (1941).
25. Herasymenko P., Šlendyk J., *Z. phys. Chem. A* 149, 123 (1930).
26. Novák J., *Collection* 9, 207 (1937).
27. Kůta J., *Diss. práce*, Karlova universita v Praze 1950; *Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu I*, Praha 1951, 845; *Chem. listy* 45, 112 (1951); *Collection* 16, 1 (1951).
28. Tomeš J., *Collection* 9, 150 (1937).
29. Kůta J., *Chem. listy* 48, 1493 (1954).
30. Tamamushi R., *Bull. Chem. Soc. Japan* 25, 287, 294 (1952); 26, 56 (1953).
31. Herasymenko P., Šlendyk I., *Collection* 5, 479 (1933).
32. Pech J., *Collection* 6, 190 (1934).
33. Brdička R., *Collection* 5, 112 (1933); 9, 76 (1937); *Biochem. Z.* 272, 104 (1934).
34. Kirkpatrick H. F. W., *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 18, 245, 338 (1945); 19, 8, 127, 526 (1946); 20, 87 (1947).
35. Knobloch E., *Collection* 12, 407 (1947).
36. Hans W., Jentsch W., *Z. Elektrochem.* 56, 648 (1952).
37. Kalousek M., *Chem. listy* 40, 149 (1946); *Collection* 13, 105 (1948).
38. Smits A., *Z. phys. Chem. A* 172, 470 (1935).
39. Erdey-Grúz T., Volmer M., *Z. phys. Chem. A* 150, 203 (1930).
40. Frumkin A., *Z. phys. Chem. A* 164, 121 (1933).
41. Gurney R. N., *Proc. Roy. Soc. (London) A* 134, 137 (1932).
42. Butler J. V. A., *Proc. Roy. Soc. (London) A* 157, 423 (1936).
43. Eyring H., Glasston S., Laidler K. J., *J. Chem. Phys.* 7, 1053 (1939).
44. Glasston S., Laidler K. J., Eyring H., *The theory of rate processes*, New York 1941.
45. Heyrovský J., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 44, 499 (1925); *Actualités scientifiques et industrielles* No. 90, Herman, Paris (1934); *Chem. listy* 29, 295 (1935); *Collection* 9, 273, 345 (1937); *Chem. Rev.* 24, 125 (1939).
46. Kobozev N. I., Nekrasov N. I., *Z. Elektrochem.* 36, 529 (1930).
47. Hickling A., Salt F. W., *Trans. Faraday Soc.* 38, 474 (1942).
48. Kůta J., dosud neověřeno.
49. Bonhoeffer P., *Erg. exakt. Naturwiss.* 6, 201 (1927).
50. Frumkin A., *Acta Physicochim. URSS* 12, 481 (1940).
51. Weiss J., *Nature* 165, 728 (1950).
52. Ferguson A. L., *Faraday Soc. Discuss. I*, 50 (1947).
53. Adam N. K., *Faraday Soc. Discuss. I*, 129 (1947).
54. Cit. [14], 140.
55. Hanuš V., Kůta J., dosud neověřeno.
56. Koutecký J., Hanuš V., dosud neověřeno.