

О МАКСИМУМАХ КРИВЫХ ЗАВИСИМОСТИ ТОКА ОТ НАПРЯЖЕНИЯ

Б. Брунс, А. Фрумкин, Э. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская

Максимумы кривых зависимости силы тока от напряжения впервые были найдены и подробно описаны Гейровским и его сотрудниками¹.

Чтобы объяснить появление максимумов, Гейровский ввел понятие об „адсорбционном“ токе, который может превосходить обыкновенный „диффузионный“ ток. Теория Гейровского была подвергнута критике в работе Б. Брунса и А. Фрумкина².

Видоизменением этой теории является теория Ильковича³. Согласно Ильковичу, падение силы тока после максимума вызвано падением концентрации восстанавливающегося вещества вблизи катода со временем. Однако можно показать (см. ниже), что если концентрация в объеме раствора сохраняется постоянной, максимальная сила тока при покоящемся катоде может наблюдаться очень продолжительное время, мгновенно падая при небольшом увеличении вольтажа. Чтобы объяснить максимумы в случае восстановления неэлектролитов, как, например, кислорода, Илькович утверждает, что неоднородное электрическое поле вокруг капающего электрода втягивает растворенные молекулы с постоянным или индуцированным дипольным моментом. В действительности же молекулы кислорода в среде с большей диэлектрической постоянной, как вода, конечно, должны отталкиваться от электрода, а не притягиваться к нему.

Б. Брунс и А. Фрумкин показали, что покоящийся ртутный катод до тех пор, пока напряжение не превзошло значения, соответствующего максимуму силы тока, находится в состоянии интенсивного движения. Размешивание жидкости, вызываемое этим движением, делает возможной силу тока, значительно превышающую ту, которая была бы получена в случае неподвижной поверхности катода. Резкое падение силы тока с возрастанием наложенного вольтажа они объяснили как следствие резкого изменения заряда поверхности, делая некоторые допущения о вероятности адсорбции и десорбции ионов в двойном электрическом слое. Движение поляризованного ртутного катода было позднее описано также Зейделем⁴ и Антзейлером⁵.

Мы попытаемся показать, что более детальный анализ движения ртутного электрода позволяет объяснить скачок силы тока при возрастании напряжения без каких-либо дополнительных предположений.

Экспериментальная часть

Опыты были проведены с покоящимися ртутными катодами различного размера в растворах ртутных солей, в которых максимум на кривых зависимости силы тока от напряжения вполне ясно выражен и воспроизводим.

Максимальная сила тока может поддерживаться неограниченно долгое время, если общее количество ртутной соли в растворе сохраняется постоянным. В противном случае через некоторое время концентрация ртутной соли вблизи катода падает, и наблюдается резкое падение силы тока, так как с уменьшением концентрации ртутной соли максимум силы тока сильно снижается. При медленно протекающем электролите в растворе 0,004 N $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и 0,003 N HNO_3 сила тока, соответствующая 96% максимума, может поддерживаться при ртутном катоде в 7 мм диаметром в течение 30 мин. Если же наложенный вольтаж увеличить на 5%, сила тока падает до 15% от своего первоначаль-

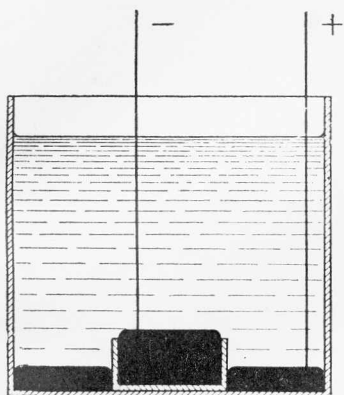


Рис. 1.

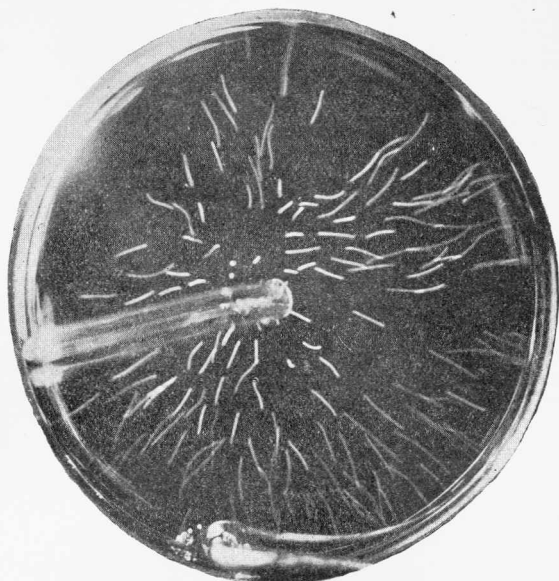


Рис. 2.

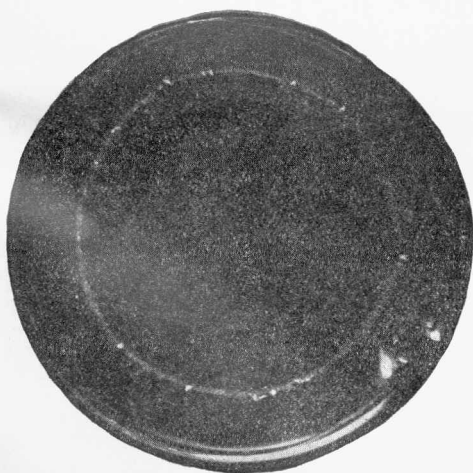


Рис. 3.

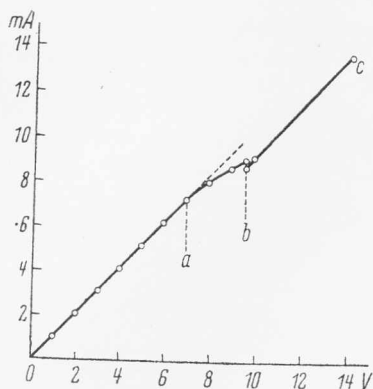


Рис. 4.

ного значения. С катодом указанного размера мы исследовали зависимость максимума силы тока от концентрации ртутной соли и другого электролита. Эти опыты будут подробно описаны в дальнейшем. Сейчас мы хотим только отметить, что максимум силы тока в растворе $C_1 \text{Hg}_2\text{A}_2 + C_2 \text{HA}$ или $C_1 \text{Hg}_2\text{A}_2 + C_2 \text{MeA}$, если C_1 постоянно и $C_2 > C_1$, выражается уравнением:

$$i_{\max} = b - a \lg C_2.$$

При C_1 равном 0,00214N, $a = 0,0057$ в присутствии HNO_3 и $a = 0,0034$ в присутствии H_2SO_4 ; b равнялось в первом случае — 0,0025, а во втором 0,0004. Значение b зависит преимущественно от природы катиона; например в азотнокислых растворах K^+ , Ba^{++} , La^{+++} , Th^{++++} и H^+ равно соответственно 0,0018; 0,0002; 0,0017; 0,0019; 0,0021.

Движения поверхности лучше всего наблюдать на очень большом ртутном катоде. В этих опытах мы применяли в качестве катода кристаллизатор диаметром в 80 мм, наполненный до краев ртутью, помещенный в большую круглую банку, на дно которой наливалась ртуть, служившая анодом. Общее расположение электродов ясно из рис. 1. Применявшийся нами раствор состоял из 0,02 N $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и 0,002 N HNO_3 . При таких размерах катода можно легко проследить следующие три периода.

При возрастании накладываемой разности потенциалов на катоде наблюдается все возрастающее движение поверхности ртути, идущее от центра к периферии. Это движение очень легко проследить, если сыпать в центр катода мелкие стеклянные шарики, движение которых может быть легко сфотографировано. На рис. 2 дана подобная фотография с выдержкой в 0,5 сек.

Как будет видно из дальнейшего, ртуть на краях катода по мере возрастания напряжения между электродами постепенно поляризуется. Когда поляризация периферии катода достигнет максимума электрокапиллярной кривой ртути, на катоде появляется ясно обозначенное кольцо, которое при дальнейшем увеличении напряжения, сужаясь, начинает передвигаться к центру катода. Кольцо представляет собой область, где поляризация соответствует максимуму поверхностного натяжения, что хорошо заметно по движению ртути. Все, что попадает на катод в этот период, сосредоточивается на кольце.

На рис. 3 дана фотография кольца, снятая при наличии на поверхности катода стеклянных шариков. При дальнейшем возрастании напряжения кольцо, достигнув максимума, внезапно быстро спадает к центру, и вся поверхность ртути оказывается заполяризованной. В этот период движение поверхности не носит столь определенного характера, как в первые два периода. На поверхности заметны медленные беспорядочные движения, направленные преимущественно к центру. Если мы теперь сравним состояние поверхности катода с кривой зависимости силы тока от напряжения (рис. 4), то обнаружим полное соответствие. Первому периоду — движению от центра к периферии — соответствует линейное возрастание тока с ростом напряжения. С момента образования кольца (точка a) начинается заметное отклонение от прямолинейности, что вполне понятно, так как внешняя часть катода уже сильно заполяризована, и плотность тока на ней меньше. В момент исчезновения кольца (точка b) сила тока падает (скачок), после чего идет дальнейшее возрастание силы тока ($b - c$).

При обратном снижении напряжения поверхность остается заполяризованной даже при силе тока значительно ниже той, при которой наступила поляризация всего катода (см. рис. 7).

Описанные явления протекают иначе, если анод поместить не вокруг катода, как это дано на рис. 1, а над катодом в виде диска амальгамированной платины, диаметром меньше катода (6 см). В последнем случае поляризоваться начинает сперва середина катода, и в первый период движение ртути идет от краев к центру. Затем в центре образуется кольцо, расширяющееся по мере возрастания напряжения; достигнув определенного максимального диаметра, оно внезапно расширяется до краев катода. Подобное протекание поляризации наблюдалось в первой работе Б. Брунса и А. Фрумкина. В этом случае анод был ниже

катода, но плотность тока была сильнее в центре катода, так как капля ртути была несколько ниже краев стеклянной чашечки, в которой она заключалась. Для выяснения причины движения поверхности катода был измерен его потенциал в отдельных точках.

С этой целью мы сконструировали сифон, оканчивающийся стеклянной трубкой настолько тонкой, что она гнулась, не погружаясь в ртуть, и соединенный через каломельный электрод с электрометром Перука чувствительностью 0,0044 V на деление. В этом случае обеспечивалось тесное соприкосновение конца капилляра с поверхностью ртути и тем устранялась возможность ошибки, связанной с омическим падением потенциала в растворе. Чтобы не менялось расстояние от ртути до конца сифона, последний был прикреплен к плавающей по поверхности электролита чашке. Передвигая чашку, мы могли быстро производить измерения потенциала отдельных участков катода.

Результаты этих измерений даны на рис. 5, откуда виден характер изменения потенциала от центра по радиусу катода. В середине катода почти отсутствует поляризация, которая быстро возрастает по мере приближения к краю. Чтобы сравнить состояние поверхности в первом периоде с состоянием после поляризации, мы произвели измерения потенциала поляризованного катода при той же силе тока, при которой были произведены измерения до поляризации. Как видно из рис. 5, возрастание потенциала от центра к краю на заполяризован-

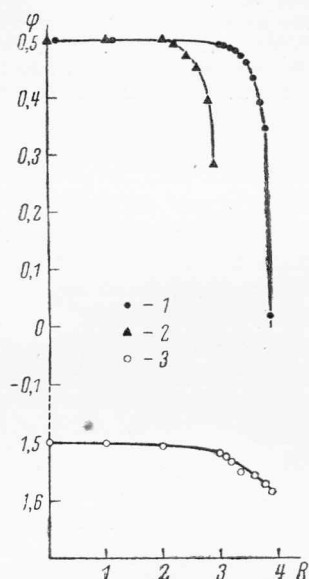


Рис. 5. Потенциалы катода.
1 — до появления кольца;
2 — в присутствии кольца;
3 — после исчезновения кольца.

периода с состоянием после поляризации, мы произвели измерения потенциала поляризованного катода при той же силе тока, при которой были произведены измерения до поляризации. Как видно из рис. 5, возрастание потенциала от центра к краю на заполяризован-

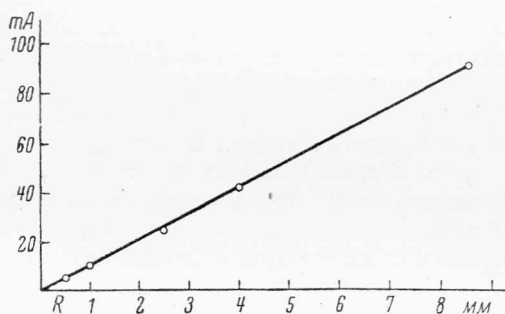


Рис. 6.

ной поверхности значительно меньше (примерно в 7 раз), чем на незаполяризованной.

Из этих данных ясно, что движение в первом периоде должно быть значительно сильнее, так как вызывается значительно большим градиентом поляризации на поверхности, чем в последнем периоде.

Такая же разница в ходе потенциала незаполяризованной и заполяризованной частей катода наблюдается и в период наличия кольца на поверхности. На рис. 5 даны потенциалы поверхности в присутствии кольца, которое было расположено в промежутке от 2,9 до 3,6 см от центра катода. Как видно, градиент незаполяризованной части катода внутри кольца значительно больше, чем вне кольца.

Очень интересна зависимость силы тока в момент максимума от диаметра катода. Если измерения проводились при одном и том же размере анода и одинаковом расстоянии от него поверхности катода, то сила тока в момент максимума в широком интервале пропорциональна радиусу катода, как это видно из рис. 6. Эта, на первый взгляд, странная зависимость становится до некоторой степени понятной, если принять во вни-

мание, как это следует из рис. 5, что центр катода практически не поляризован, а поляризуется только его край. Поэтому величина всей силы, вызывающей движение жидкости, пропорциональна периметру, т. е. радиусу катода, и этой же величине пропорционально количество восстанавливающегося вещества, а следовательно, и максимальная сила тока. Увеличение вязкости должно замедлять движение жидкости и, следовательно, снижает максимальную силу тока.

Проверка этого вывода в отношении вязкости была проведена нами путем измерения максимума силы тока при различных температурах от 0 до 70° С. Как видно, произведение силы тока на вязкость остается примерно постоянным, изменяясь не более чем на 16%, в то время как вязкость меняется более чем в 4 раза.

Зависимость максимума силы тока от вязкости раствора:

°С	$A \cdot 10^3$	$\eta \cdot 100$	$A\eta \cdot 10^5$
0	13,5	17,9	241
25	25,7	8,9	229
50	39,9	5,5	220
70	49,9	4,1	205

В связи с изложенным было интересно провести электролиз с твердым ртутным катодом, возможность движения которого естественно отпадает. С этой целью были

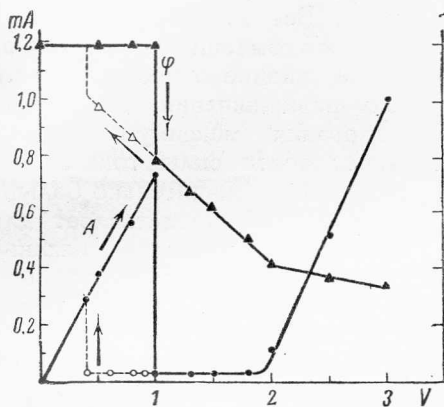


Рис. 7.

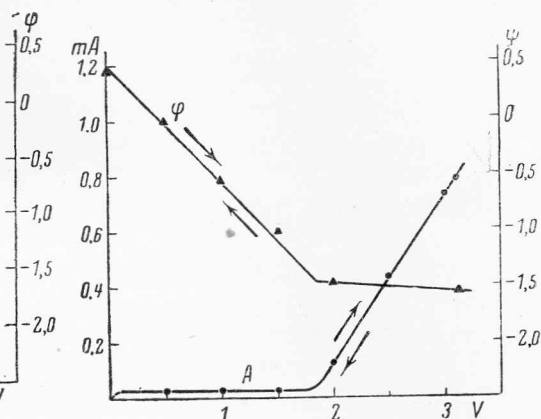


Рис. 8.

поставлены опыты в растворе 70% метилового спирта и 30% воды, содержащем $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 . Чтобы устранить влияние каких-либо факторов, кроме изменения агрегатного состояния ртути, опыты проводились параллельно при температуре на 1° ниже и на 1° выше точки плавления ртути. Температура во время измерения поддерживалась с точностью до 0,1°. На приложенном рис. 7 дана зависимость силы тока от напряжения и потенциалы середины катода для жидкой ртути. Диаметр катода был около 5 мм.

Из рис. 8 видно, что характер кривой в смеси метилового спирта с водой на жидкой ртути при -38°C не отличается от обычных кривых получаемых в водном растворе. Совершенно иная зависимость получается для твердой ртути, как видно из рис. 8.

При наложении очень небольшого вольтажа поверхность ртути вся поляризуется, и мы получаем типичную кривую с остаточным током. При напряжении в 1,8 В начинается выделение водорода. Опыты с твердой ртутью показывают, следовательно, что появление максимального тока связано с движением поверхности жидкой ртути. Необходимо заметить, что с твердой ртутью при значительно более высоких напряжениях наблюдается внезапное падение силы тока. Это явление требует еще дальнейшего исследования. Аналогичное падение наблюдается и с жидкой ртутью после обычного скачка, если достаточно увеличить прилагаемый вольтаж. Изменение формы кривой зависимости тока от напряжения, соответствующее точке плавления ртути, можно наблюдать при обычных температурах, если прибавить к электролиту 1% желатины. При темпе-

ратуре выше точки плавления желатины получается кривая с максимумом тока, между тем как в затвердевшей желатине получается кривая с остаточным током.

Обсуждение результатов

Опыты с большим катодом показывают, что существование максимума силы тока на ртутном катоде связано с определенной стадией движения. После падения силы тока движение почти прекращается; поверхность ртути остается также спокойной, если накладываемую разность потенциалов после этого значительно уменьшить. При снижении разности потенциалов на покоящемся катоде всегда наблюдается обычный диффузионный ток. Диффузионный ток, соответствующий спокойному состоянию ртутной поверхности, должен быть значительно слабее, чем максимальный, как это было показано в работе Б. Брунса и А. Фрумкина.

В другой работе было показано⁶, что максимум на кривой зависимости силы тока от напряжения исчезает, если раствор искусственно сильно перемешивать. Все эти наблюдения без всякого сомнения подтверждают наше мнение о необходимости саморазмешивания для существования максимума кривых зависимости силы тока от напряжения. Значительно больше затруднений представляет для объяснения внезапное падение

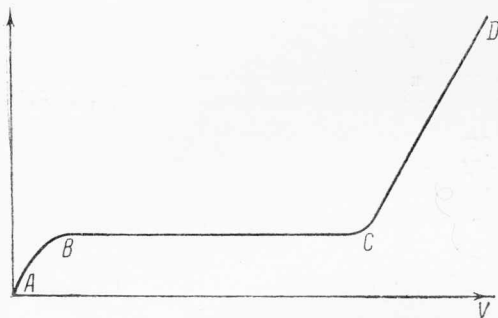


Рис. 9.

силы тока при определенном значении наложенной разности потенциалов. Мы попытаемся показать, что это может быть сделано путем анализа связи между „саморазмешиванием“ и поляризацией катода.

На рис. 9 показана зависимость между поляризацией электрода и силой тока в том случае, когда на электроде возможны два процесса (в нашем случае разряд ионов Hg_2^{++} и ионов H^+), зависимость, наблюдающаяся при постоянном размешивании электролита¹⁾. Движение катода возникает либо вследствие разности поверхностных натяжений в различных участках катода, либо вследствие флуктуаций поверхностного натяжения во времени. Рассмотрим сперва первый фактор. При катоде конечных размеров плотность тока в различных его частях различна, что вызывает разницу в поверхностных натяжениях и движение поверхности ртути. Кривая $ABCD$ показывает, что разница в поляризации, соответствующая незначительным разностям в плотности тока, мала в начале кривой, затем возрастает с увеличением i , достигает очень резкого максимума в области $B-C$ и снова падает, когда поляризация соответствует началу второго процесса. Таким образом имеется оптимальная область для значения тока около $B-C$, в которой саморазмешивание будет наиболее эффективным.

Влияние саморазмешивания поэтому должно выразиться в превращении кривой $ABCD$ в кривую с максимумом. Если с возрастанием поляризации мы достигнем точки, после которой саморазмешивание начинает падать, то это обуславливает уменьшение подачи восстанавливающегося вещества, а следовательно, дальнейшее увеличение поляризации и т. д., до тех пор пока мы не достигнем точки, после которой дальнейшее увеличение катодной поляризации прекращается вследствие нарастания второго электродного процесса. Промежуточная часть кривой $ABCD$, выражающей

¹⁾ Возможность второго процесса при наличии в растворе только одного вещества, способного к восстановлению, представляется в виде выделения водорода из молекул воды.

зависимость между током и напряжением, соответствует вследствие этого нестабильным состояниям, чем и объясняется внезапное падение силы тока, наблюдаемое при определенном вольтаже. Изложенная здесь теория хорошо согласуется с измерениями градиентов потенциалов, описанными выше. Разницы в потенциалах между различными участками катода достигают максимального значения при максимальной силе тока; в случае большого катода может быть показано, что максимальное значение определяется характером обоих электролитических процессов, протекающих на катоде, причем одна часть катода полностью поляризована, в то время как другая остается практически незаполяризованной.

Скачок в кривой зависимости силы тока от напряжения в значительной степени определяется величиной омического сопротивления в момент, когда сила тока начинает падать с возрастанием напряжения. Если омическое падение напряжения велико, то при определенном наложенном вольтаже должно наблюдаться сильное увеличение поляризации даже при небольшом понижении силы тока, как это показано на рис. 4. При малом омическом падении потенциала большое увеличение поляризации невозможно, так как с увеличением поляризации сила тока очень снижается; в этом случае может быть получена форма кривой, показанная на рис. 7, причем может наблюдаться предельный ток и при возрастающей поляризации. Если кривая i, φ имеет максимум и минимум, то при монотонном изменении величины $i - \frac{\varphi}{w}$ (w — общее сопротивление цепи) с увеличением поляризации кривая зависимости между силой тока и напряжением также будет иметь максимум и минимум, однако без внезапного падения силы тока (округленный максимум).

Движение катода очень неравномерно, и размешивание меняется во времени. Поэтому потенциал в отдельных точках поверхности также меняется со временем, что в свою очередь приводит к движению на отдельных участках катода. Несомненно, что изменение размешивания во времени приведет к значительно большим изменениям потенциала в области $B-C$, чем в области $A-B$ и $C-D$, и влияние этого фактора может привести к изменению кривой $ABCD$ в кривую с максимумом в той же степени, как и влияние разности потенциалов между различными участками катода.

Таким образом мы показали, что саморазмешивание катода уменьшается, когда поляризация части катода достигает значения, при котором начинается второй электродный процесс. Последнее является основным объяснением появления максимумов на кривых зависимости тока от напряжения на ртутном катоде. Однако мы не можем утверждать, что уменьшение саморазмешивания не может быть вызвано другими явлениями на катоде. Например, именно в случае восстановления ионов ртути в кислом растворе, когда оба процесса соответствуют различным ветвям электрокапиллярной кривой, саморазмешивание может падать вследствие гидродинамических причин, когда поляризация, соответствующая максимуму электрокапиллярной кривой, будет осуществлена в некоторой части катода. В действительности при применении ртутных катодов меньших размеров падение силы тока, как показано, например, на рис. 7, наблюдается иногда при вольтажах, которые являются слишком низкими для сколько-нибудь заметного выделения водорода. Вследствие этого является весьма важным детальное изучение распределения потенциала на поверхности катода и его движения в этом случае, что мы предполагаем сделать в дальнейшем.

Поверхностное натяжение ртути не изменяется при небольших изменениях потенциала вблизи максимума электрокапиллярной кривой, вследствие чего движения катода не могут появляться, если первоначальная поляризация соответствует этой точке. Этим объясняется, как это было уже указано Фрумкиным и Брунсом, исчезновение максимума на кривой

зависимости тока от напряжения в том случае, когда потенциал восстановительного процесса соответствует максимальному поверхностному натяжению ртути, открытому Гейровским и Вaskaутзаму⁷. Сам Гейровский считает, что исчезновение вызывается исчезновением электрокинетического потенциала в максимуме электрокапиллярной кривой, необходимого, согласно его теории, для поддержания „адсорбционного тока“. Однако исчезновение максимума наблюдается также в присутствии иодидов и роданистых солей. Как хорошо известно, анионы этих солей сильно адсорбируются на поверхности ртути, вследствие чего электрокинетический потенциал в растворах этих солей не исчезает в электрокапиллярном максимуме.

Адсорбированные вещества оказывают тушащее действие на движение поверхности жидкости. Теория этого явления дана Р. Ивановым и В. Шулейкиным⁸. Они показали, что тушащее действие есть следствие поглощения энергии, вызываемого необратимостью изменений поверхностного натяжения, которое происходит при растягивании и сжатии поверхностной пленки. Возможно, что подавление максимума силы тока в присутствии капиллярно-активных веществ⁹ является аналогичным явлением и должно быть объяснено как проявление демпфирующего действия адсорбированной пленки на движение ртутного катода.

Аналогичное объяснение может быть дано и для подавляющего действия поливалентных анионов, когда максимум наблюдается при потенциале, соответствующем положительному заряду поверхности ртути и для действия поливалентных катионов в противоположном случае¹⁰. Когда поверхность увеличивается, то ионы с зарядом, противоположным заряду поверхности, адсорбируются, а при уменьшении поверхности—десорбируются. Поскольку равновесие между поверхностным слоем и раствором не может устанавливаться моментально, сжатие и расширение заряженной поверхности должно быть в известной степени необратимо, и заряд должен оказывать демпфирующее действие так же, как и капиллярно-активные вещества. Необратимость, а следовательно, и демпфирующее действие должны быть наиболее резко выражены в том случае, когда заряд велик при малой концентрации электролита, как это имеет место при поливалентных ионах. Однако есть еще одна причина для подавляющего действия электролитов. Движение поверхности ртути, вызванное разностью поверхностных натяжений различных участков, всегда будет направлено от точек с большим абсолютным значением электрического заряда к точкам с меньшим зарядом и, следовательно, должно стремиться выравнивать разницы в зарядах и потенциалах, являющиеся причиной движения. В этом смысле поверхность ртути ведет себя так, как будто она обладала очень большой поверхностной проводимостью. Этот эффект будет возрастать, если заряд ртути на единицу поверхности возрастает. Из теории двойного слоя следует, что на известном расстоянии от максимума электрокапиллярной кривой заряд ε при постоянном потенциале в первом приближении выражается линейной функцией от логарифма концентрации:

$$(\varepsilon) = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg C,$$

где n — валентность иона, притянутого к поверхности ртути. Измерения, приведенные выше, показывают, таким образом, что понижение максимальной силы тока, обусловленное возрастанием концентрации индифферентного электролита, пропорционально увеличению заряда, причем фактор пропорциональности остается примерно тем же для одно- и двухвалентных анионов. Полная зависимость максимальной силы тока от заряда должна быть, однако, более сложной, поскольку движение катода не может возникнуть на незаряженной поверхности, и присутствие электролита необходимо для образования поверхностного заряда. В действительности,

когда восстановление происходит при потенциале, близком к электрокапиллярному максимуму, как в случае кислорода и дианистой ртути, то наблюдается вместо обычного понижения некоторое повышение максимальной силы тока с увеличением концентрации электролита для очень низких концентраций¹¹. Эти явления безусловно нуждаются еще в детальном изучении раньше, чем могут быть сделаны определенные выводы об их механизме.

Влияние заряда на механические свойства ртутной поверхности могут не только явиться одной из причин появления максимума, но могут также иметь значение и при подавляющем действии электролитов, так как заряд поляризованной поверхности должен оказывать более сильное демпфирующее действие на поверхностные движения, чем заряд неполяризованной поверхности.

Рассматривая проблему явлений на поляризованном ртутном катоде, мы не пытаемся дать в настоящий момент количественной теории на основе представления о „саморазмещивании“, изложенном здесь в общем виде. Для этого в первую очередь было бы необходимо провести измерения разностей потенциалов в различных точках и изменений потенциалов во времени при различных условиях поляризации.

При применении теории к капельному электроду возникают новые усложнения вследствие того, что средняя плотность тока не остается постоянной во время образования капли при определенном наложенном вольтаже. Не касаясь здесь подробнее этих вопросов, мы бы хотели только указать, что движения ртутной поверхности должны препятствовать определению поверхностного натяжения ртуть/раствор методом взвешивания капель в области максимума силы тока. Этим, повидимому, объясняются так называемые „аномалии электрокапиллярной кривой“, открытые Кучера и исследованные Гейровским и Жимунеком¹².

Выводы

Предложена теория максимума кривой зависимости силы тока от напряжения, которая основана на опытах, проведенных с большим ртутным катодом и с твердой ртутью. Эта теория объясняет явление максимума саморазмещиванием, вызываемым движениями поверхности ртути. Эти движения определяются разностью поверхностных натяжений в различных частях катода и изменениями поверхностных натяжений во времени, причем показано, что эти движения должны быть наиболее резко выражены при определенных условиях поляризации.

Москва.

Физико-химический институт им. Карпова
Электрохимическая лаборатория МГУ

Поступило в редакцию
11 октября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярнографический метод, 70—86, ОНТИ, 1937.
2. Acta Physicochimica URSS, **1**, 232, 1934.
3. Ilkovich, Collection, **8**, 13, 1936.
4. Seidell, Z. angew. Chem., **48**, 463, 1935.
5. Antweiler, Z. Elektrochem., **43**, 596, 1937.
6. З. Иофа и А. Фрумкин, ДАН, **20**, 293, 1938.
7. Heyrovsky a. Vascoutzanu, Collection, **3**, 418, 1931.
8. Р. Иванов и В. Шулейкин, ДАН, серия геогр., 325, 345, 1937.
9. Rasch, Bull. Acad. Sc. Bohème, 1929; Rayman, Collection, **3**, 314, 1931; Homano, Collection, **5**, 427, 1933.
10. Heyrovsky a. Dillinger, Collection, **2**, 626, 1930.
11. Dillinger, Bull. Acad. Sc. Bohème, 1929; Varasowa, Collection, **2**, 8, 1930.
12. Heyrovsky a. Žimunek, Phil. Mag., **7**, 951, 1929.