

METODA BEZROZMĚRNÝCH PARAMETRŮ PRO VÝPOČET POLARO GRAFICKÝCH PROUDŮ ŘÍZENÝCH CHEMICKOU REAKCÍ V ROZTOKU

JAROSLAV KOUTECKÝ

Laboratoř fyzikální chemie Československé akademie věd v Praze

V době I. mezinárodního polarografického sjezdu v Praze bylo sice po Hanušově [1] studii o rekombinaci kyseliny fenylglyoxylové jasno, že mezi řešeními Kouteckého a Brdičky [2] a experimenty existují neshody, avšak nebylo jasno, čím jsou způsobeny. Všichni pracovníci, kteří se zabývali touto problematikou, byli tehdy přesvědčeni, že tento nesouhlas nemůže být způsoben tou okolností, že jmenovaní autoři neuvažovali přesně vliv růstu kapkové elektrody (srovnej na př. [1]). Ukázalo se však, že tento názor byl mylný, a tak, když bylo podáno řešení problému kinetických proudů s ohledem na růst kapky, dosáhlo se naprosté shody takto opravené teorie s experimenty. Metodu, kterou bylo dosaženo vyřešení těchto problémů, lze nazvat metodou bezrozměrných parametrů, neboť se v ní transformují rovnice, definující problém, na formu, v níž nezávisle proměnnými jsou bezrozměrné veličiny. Pro polarografické problémy je na př. charakteristická transformace [3, 4]:

$$s = \frac{x}{\sqrt{\frac{12}{7} Dt}}, \eta = C \cdot t^\alpha, \quad (1)$$

kde x je vzdálenost od povrchu kapkové elektrody, t čas, D difusní koeficient. Je pochopitelné, že tato metoda není jediná, jež je schopna vyřešit problémy kinetických proudů. Již v roce 1948 Mejman [5] studoval teoreticky vylučování vodíku v znamenité práci, jež unikla pozornosti polarografistů, v níž použil metody velmi blízké mé metodě bezrozměrných parametrů. Mejman však použil své metody pouze na problém pomalého jednosměrného elektrodového děje na kapkové elektrodě. Smutek [6] pak nedávno ukázal, že problémy kinetických proudů jsou řešitelné též Laplaceovou transformací. Některé speciální příklady z teorie vedení tepla zpracoval metodou bezrozměrných parametrů Ribaud [7].

Do dneška bylo vypracováno řešení většího počtu depolarizačních schemat, která mají praktickou aplikaci, a na základě publikovaných prací není nijak obtížné podat řešení dalších problémů, pokud vřazená chemická reakce je monomolekulární nebo kvasimonomolekulární. Výsledky pro běžnější případy uvedl Brdička ve svém referátu [8] a bude o nich mluvit i Hanuš [9].

Vlastní řešení matematické formulace problému je ve skutečnosti druhou fází teoretického zpracování daného depolarizačního schématu. Velmi důležitá je správná formulace krajových podmínek a provedení zjednodušení, jež je možno učinit na základě předběžných znalostí vlastností zkoumaného systému. Sem spadají zjednodušení, která lze provést, jestliže vřazená reakce je velmi rychlá. Tato zjednodušení vedou k tomu, že lze vliv chemické reakce respektovat v krajových podmínkách. Je to pochopitelné: Jestliže chemická reakce v roztoku spěje velmi rychle do rovnováhy, je rovnováha vzhledem k chemické reakci porušena pouze v nejbližším okolí elektrody, jež je zanedbatelné proti prostoru, v němž jsou nenulové koncentrační gradienty difundujících látek. Je tedy možno poměry v této velmi tenké vrstvě popsat s použitím krajové podmínky vystihující ovlivnění systému v povrchu elektrody. Tuto velmi tenkou vrstvu, v níž není ustavena chemická rovnováha, lze nazvat podle terminologie přibližné metody Brdičky a Wiesnera [10] reakční vrstvou. Není však přesně totožná s tak zvanou vrstvou μ , pro niž používají novější verze přibližné metody hodnoty $\mu = \sqrt{D\tau}$, neboť v této vzdálenosti od elektrody ještě zdaleka není rovnováha ustavena. Parametr μ je pouze mírou, která nám umožňuje přesvědčit se, zda řádová velikost reakční vrstvy je malá proti tloušťce difusní vrstvy, jak musí být, má-li být vystižení vlivu reakce na uvažovaný systém pomocí krajových podmínek platné.

Přiblížení pro velmi rychlou chemickou reakci značně zjednodušuje formulaci problému a usnadňuje tedy jeho řešení. Zvláště se jeho výhody uplatňují při řešení dvou skupin problémů kinetických polarografických proudů, které byly poslední dobou řešeny. Je to řešení depolarizačních schémat, jichž se zúčastňují látky s různými difusními koeficienty, a schémat, do nichž je vřazena nelineární chemická reakce v roztoku. Problémy spadající do první skupiny mají význam především tehdy, hraje-li v depolarizačním schématu roli difuze vodíkového iontu. Pro velmi rychlé reakce bylo provedeno řešení v několika případech, je však vždy spojeno s dosti zdoluhavým odhadováním řádové velikosti různých členů, jež je třeba zanedbat v základních rovnicích, aby řešení nabylo jednoduché formy [11, 12].

Obecnější význam pravděpodobně mají systémy s vřazenými chemickými reakcemi vyšších řádů. Zde se metoda bezrozměrných parametrů velmi dobře uplatňuje a řeší dokonce některé problémy sem spadající snáze než problémy s monomolekulárními reakcemi (na př. případ, kdy depolarisátor vzniká vratným rozpadem inaktivního dimeru).

Obecný postup řešení metodou bezrozměrných parametrů, jež je aplikovatelný i na nelineární problémy, probíhá v těchto krocích [13]:

Nejobecnější popis problému je dán soustavou rovnic:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 a_i}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial a_i}{\partial x} + F_i(a_1, \dots, a_n), \quad (2)$$

$$t = 0, \quad x > 0 \quad a_i = \alpha_i, \quad (3)$$

$$t > 0, \quad x = 0 : D_i \frac{\partial a_i}{\partial x} = \sum_{j=1}^n m_{ij} a_j, \quad (4)$$

kde druhý člen pravé strany rovnice (2) popisuje expansi elektrody proti roz-
toku a třetí chemickou reakci v roztoku. a_i , D_i jsou koncentrace a difusní
koeficienty látek A_i , m_{ij} jsou povrchové reakční rychlosti elektrodových
reakcí, jež jsou funkcemi potenciálu vloženého na elektrodu. Jestliže jde o re-
akce monomolekulární, lze poslední člen pravé strany (2) psát ve tvaru:

$$F_i(a_1 \dots a_n) = \sum_{j=1}^n k_{ij} a_j. \quad (5)$$

Při řešení nejprve najdeme ty lineární kombinace koncentrací tvaru

$$\psi_k = \sum_{l=1}^n \kappa_{kl} a_l, \quad (6)$$

které splňují rovnice typu

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial t} = \bar{D}_k \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial \psi_k}{\partial x}. \quad (7)$$

Jestliže platí rovnice (5), je možno rovnice zbylé po transformacích typu (6),
vedoucích k rovnicím (7), transformací stejného tvaru převést na rovnice
tvaru:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \bar{D}_i \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} - \lambda_i \varphi_i, \quad (8)$$

které další transformací

$$\psi_i = \exp(\lambda_i t) \cdot \varphi_i$$

převedeme opět na tvar (7). Rovnice tohoto tvaru transformací nezávisle
proměnných (1) převedeme na rovnice tvaru:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + 2s \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{12}{7} \alpha \eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = 0, \quad (9)$$

jejichž obecný integrál je:

$$\psi = \sum_i c_i f_i(s) \eta^i, \quad (10)$$

kde $f_i(s)$ splňují tyto obyčejné diferenciální rovnice:

$$\frac{d^2 f_i}{ds^2} + 2s \frac{df_i}{ds} - \frac{12}{7} \alpha_i f_i = 0. \quad (11)$$

Řešením rovnice (11) pomocí řad zjistíme, že obecný integrál rovnice (9) lze psát:

$$\psi = \sum_i [\alpha_i K_{\frac{6}{7}\alpha_i}(s) + b_i L_{\frac{6}{7}\alpha_i}(s)] \eta^i, \quad (12)$$

kde $K_{\frac{6}{7}\alpha_i}$ a $L_{\frac{6}{7}\alpha_i}$ jsou dvě nezávislá řešení (11) ve formě řad, z nichž první obsahuje sudé mocniny s , kdežto druhé liché mocniny této proměnné.

Pohodlnost metody bezrozměrných parametrů se zakládá na tom, že koncentrace zúčastněných látek anebo funkce, které jednoduše souvisí s koncentracemi, lze vyjádřit ve tvaru (12). Krajobové podmínky, které jsou podle (1) jen funkcí η , tedy funkcí času, jsou pak vyjádřeny rovnostmi mezi mocninnými řadami v η , takže odtud lehce získáme vztahy pro koeficienty c_i . Poněvadž se součiny mocninných řad lze poměrně snadno pracovat, je možno této metody snadno užít na nelineární problémy, v nichž mají krajobové podmínky nelineární formu. Problémy, jejichž nelinearita nemůže být zahrnuta jen do krajobových podmínek, lze touto metodou také zpracovat pomocí pravidel o integrálech diferenciálních nehomogenních rovnic, jsou-li známy integrály příslušných homogenních rovnic. Je-li chemická reakce vřazená do depolarizačního schématu velmi rychlá, lze, jak ihned rozvedeme, převést problém na nelineární pouze v krajobových podmínkách. Je-li naopak vřazená chemická reakce velmi pomalá, je možno považovat kinetický člen za korekční a lze jednoduše aplikovat postup vycházející ze známých integrálů homogenních rovnic.

Často je možno u velmi rychlých reakcí psát rovnice (2) v přibližné formě, vyjadřující, že se ustavuje velmi rychle rovnováha mezi chemickou reakcí a difusí:

$$D_i \frac{\partial^2 a_i}{\partial x^2} - \Phi_i(a_i; \psi_1 \dots \psi_m) = 0, \quad (13)$$

kde ψ_i jsou definovány rovnicemi (6). Pro malé hodnoty vzdálenosti od elektrody x mohou být funkce ψ_i považovány za nezávislé na x , takže je možno ihned provést integraci a dostaneme výsledek ve formě:

$$D_i \left(\frac{\partial a_i}{\partial x} \right)^2 = 2 \int \Phi_i(a_i; \psi_1 \dots \psi_m) da_i + K. \quad (14)$$

Protože rovnováha vzhledem k chemické reakci je ustavena ve vzdálenostech od elektrody, jež jsou malé proti tloušťce difusní vrstvy, lze určit

konstantu K z podmínky rovnováhy v místech vzdálených od povrchu elektrody řádově více, než je tloušťka „reakční vrstvy“ V těchto místech je totiž obvykle gradient koncentrace zanedbatelně malý proti hodnotám, jichž nabývá v „reakční vrstvě“ Po určení K reprezentuje rovnice (14) vztah mezi koncentrací a_1 a gradientem této koncentrace, což umožňuje vyloučit funkce a_1 z formulace problému, zcela analogicky jako v případě, kdy do depolarizačního schématu je vřazena monomolekulární chemická reakce v roztoku. V případě nemonomolekulární vřazené reakce vzniknou tímto postupem nelineární krajové podmínky, avšak zbylé diferenciální rovnice jsou lineární a lze snadno udat jejich obecný integrál. Aplikujeme-li metodu bezrozměrných parametrů, lze nelineární krajové podmínky snadno zpracovat a tak získat výraz pro polarografický proud.

Nelineární problémy, jež se vyskytují při řešení depolarizačních schémat s vřazenými pomalými chemickými reakcemi v roztoku, jsou značně obtížnější pro matematické zpracování. Zásadně je ovšem řešení možné i zde a bylo skutečně na konkrétním případě dismutace uranu provedeno až do konce [14]. Numerické výpočty jsou zde ovšem spojeny s nepohodlnými přibližnými integracemi, které jsou značně zdlouhavé.

Jako dvou velmi názorných případů řešení depolarizačního schématu s vřazenou velmi rychlou reakcí bimolekulární všimneme si (1) vzniku depolarisátoru monomerisací z elektrodově inaktivního dimeru, (2) vlivu následné nevratné dimerisace na polarografickou vlnu [15].

Aplikací úvah, jež jsme obecně nastínili, lze ukázat, že problém monomerisace je definován touto matematickou formulací:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial \psi}{\partial x}, \\ s = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial s} &= \xi \psi^3; \quad s \rightarrow \infty \quad \psi \rightarrow 1, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

kde

$$\xi = \frac{\sqrt{\frac{4}{7} kt}}{(b^* K)^{\frac{1}{4}}}, \quad \psi = \frac{2b + a}{2b^*}, \quad (16)$$

kde k je rychlostní konstanta monomerisace, K rovnovážná konstanta, b^* počáteční koncentrace dimeru, a , b koncentrace monomeru, resp. dimeru.

Poněvadž v této formulaci jsou pouze dvě nezávisle proměnné a poněvadž proud je definován jako veličina úměrná gradientu koncentrace v rovině $x = 0$, a tedy $s = 0$, je poměr okamžitého limitního proudu k proudu difusnímu veli-

činou závislou na jediném parametru ξ , a tedy nutně poměr průměrného limitního proudu k průměrnému difuznímu proudu je funkcí pouze

$$\xi_1 = \frac{\sqrt{\frac{4}{7} kt_1}}{(b^* K)^{\frac{1}{4}}}.$$

Z této skutečnosti je možno bez řešení rovnic (15) předpovědět, jak souvisí změna limitního proudu při změně doby kapky se změnou tohoto proudu při změně koncentrace dimeru. Tyto úvahy jsou velmi důležité, neboť umožňují zjistit, zdali daná experimentální polarografická data jsou v soulasu s tímto mechanismem monomerisace.

Problém následné nevratné dimerisace lze převést způsobem, který byl zde popsán, na tuto matematickou formulaci:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial \psi}{\partial x}, \\ s = 0 : \frac{\partial \psi}{\partial s} &= \eta \cdot \psi^{\frac{3}{2}}; \quad s \rightarrow \infty \quad \psi \rightarrow 1. \\ \psi &= \frac{c}{c^*}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Z ní plyne, že průměrný proud bude záviset na parametru

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{D_1}{D_2} \frac{8}{7} \cdot k c^* t_1},$$

kde k je rychlost nevratné dimerisace, c^* je počáteční koncentrace depolarisátoru, D_2 difusní koeficient depolarisátoru, D_1 difusní koeficient produktů depolarisace, c koncentrace depolarisátoru.

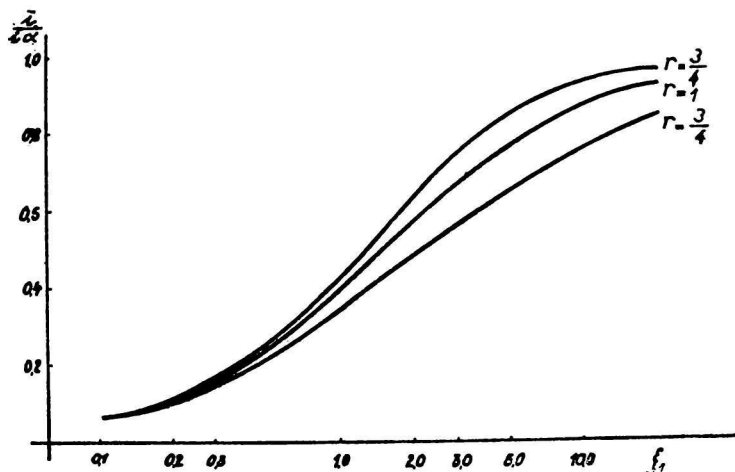
Krajová podmínka u obou případů a pochopitelně též u lineárního případu rekombinace kyseliny v pufrovaném prostředí má obecný tvar

$$\frac{\partial \psi}{\partial s} = \xi \psi^r, \quad (18)$$

kam je nutno dosadit za r hodnotu $3/4$ v případě předřazené monomerisace, 1 v případě rekombinace [4] a konečně $3/2$ v případě následné dimerisace. Poněvadž jinak formulace je ve všech případech formálně stejná, je zajímavé srovnat charakter funkcí, jež jsou výsledkem řešení v těchto třech případech a jež vesměs udávají poměr průměrného proudu k průměrnému difuznímu proudu (obr. 1).

Jak bylo patrné z tohoto přehledu, je teorie transportu látek k povrchu elektrody dnes natolik ucelená, že lze zásadně řešit libovolné schéma depolarisační, pokud v něm nevystupuje adsorpce. Protože tedy lze tento úsek považovat

za zhruba uzavřený, bude v budoucnu nejspíše těžiště teoretické práce v polarografii v hledání mechanismů depolarisačního děje; ty pak může teorie transportu látek k povrchu elektrody napomáhat verifikovat. Je zarážející, že i v případech dnes již skoro klasických, jako je rekombinace kyselin, je nutno se omezovat na vyhodnocování limitních proudů, neboť není znám mechanismus depolarisačního děje dosti zevrubně. Dalším problémem, který bude nutno



Obr. 1. Závislost poměru i/i_d na bezrozměrném parametru ξ_1 pro různá r rovnice [18].

blíže zkoumat, jsou děje v bezprostřední blízkosti elektrody, jež jsou důležité pro studium extrémně rychlých reakcí, kdy t. zv. reakční vrstva je téže řádové velikosti jako elektrodová dvojrstva a kdy je srovnatelná s délkou difusního skoku (srov. [16]).

Bylo by žádoucí, aby tyto problémy teoretické polarografie byly českou polarografickou školou pěstovány, aby tak bohatých výsledků experimentálních, u nás dosažených, se vhodně použilo k poznání vlastní fyzikálně-chemické povahy dějů nastávajících při depolarisačním procesu.

Souhrn

Metoda bezrozměrných parametrů, která používá transformace

$$s = \frac{x}{\sqrt{\frac{12}{7} Dt}}, \quad \eta = C \cdot t^x$$

umožňuje řešení depolarisačních schemat, do kterých jsou vřazeny chemické reakce. Značné zjednodušení obecné formulace problému je možno provést, jsou-li zúčastněné chemické reakce velmi rychlé. Pak lze respektovat vliv re-

акце v roztoku v krajových podmínkách. Zvláště důležité je toto přiblížení u problémů, kde chemické reakce nemohou být pokládány za monomolekulární, takže příslušné diferenciální rovnice jsou nelineární. Velmi jednoduše lze tak formulovat problém polarografického limitního proudu, vzniká-li depolarisátor vratnou monomerisací z inaktivního dimeru, a problém polarografické vlny při dimerisaci produktu depolarisace. Tyto formulace se vyznačují nelineární krajovou podmínkou pro povrch elektrody, avšak diferenciální rovnice mají jednoduchý tvar rovnic difusních. Byla provedena tabulace řešení uvedených problémů. Hlavní úsilí v teorii polarografie bude třeba věnovat výzkumu mechanismu depolarisace a výzkumu dějů v bezprostřední blízkosti elektrody, neboť problém transportu depolarisátoru k povrchu elektrody i pro značně komplikovaná depolarisační schémata je možno považovat za zásadně vyřešený. Existuje však poměrně málo případů, kdy lze bezpečně použít teorie transportu depolarisátoru, neboť depolarisační schéma není zaručeno.

**МЕТОД БЕЗРАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ТОКОВ, УПРАВЛЯЕМЫХ ХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИЕЙ В РАСТВОРЕ**

ЯРОСЛАВ КОУТЕЦКИЙ

Лаборатория физической химии Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

Метод безразмерных параметров, пользующийся преобразованием

$$s = \frac{x}{\sqrt{\frac{12}{7} Dt}}, \quad \eta = c \cdot t^\alpha$$

позволяет решать деполяризационные схемы, в которые включены химические реакции. Значительно упростить общую формулировку проблемы можно в том случае, если принимающие участие химические реакции весьма быстры. Тогда можно учесть влияние реакции в растворе в краевых условиях. Особенно важно это приближение у проблем, в которых химические реакции нельзя считать мономолекулярными, так что соответствующие дифференциальные уравнения нелинейны. Весьма просто можно таким образом формулировать проблему полярографического предельного тока, если деполяризатор возникает в результате обратной мономеризации из неактивного димера, а проблему полярографической волны при димеризации продукта деполяризации. Эта формулировка характеризуется нелинейным краевым условием для поверхности электрода, но дифференциальные уравнения имеют простую форму диффузионных уравнений. Было произведено табелирование решения приведенных проблем. Главные усилия в теории полярографии будет нужно обратить на исследование механизма деполяризации и на исследование процессов в непосредственной близости от электрода, так как проблему транспорта деполяризатора к поверхности электрода и для значительно сложных деполяризационных схем можно считать принципиально решенной. Существует однако довольно мало случаев, при которых теорией транспорта деполяризаторов можно воспользоваться без опасений, так как схема деполяризации не гарантирована.

DIE METHODE DER DIMENSIONSLOSEN PARAMETER ZUR BERECHNUNG DER DURCH EINE CHEMISCHE REAKTION IN DER LÖSUNG BESTIMMTEN POLAROGRAPHISCHEN STRÖME

JAROSLAV KOUTECKÝ

Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Die Methode der dimensionslosen Parameter, die die Transformation

$$s = \frac{x}{\sqrt{\frac{12}{7} Dt}}, \eta = C \cdot t^\alpha,$$

benützt, ermöglicht die Lösung von Depolarisationsschemen, in welche chemische Reaktionen eingeschaltet sind. Eine bedeutende Vereinfachung der allgemeinen Formulierung des Problems kann dann durchgeführt werden, wenn die beteiligten chemischen Reaktionen sehr schnell sind. In diesem Fall kann der Einfluss der Reaktion in der Lösung in den Randbedingungen respektiert werden. Diese Annäherung ist besonders wichtig bei Problemen, wo die chemischen Reaktionen nicht für monomolekular gehalten werden können, so dass die entsprechenden Differentialgleichungen nichtlinear sind. Sehr einfach kann so das Problem des polarographischen Grenzstroms formuliert werden, wenn der Depolarisator aus dem inaktiven Dimer durch eine reversible Monomerisation gebildet wird, und das Problem der polarographischen Stufe bei der Dimerisation des Depolarisationsproduktes. Diese Formulierung zeichnet sich durch eine nichtlineare Randbedingung für die Elektrodenoberfläche aus, die Differentialgleichungen besitzen jedoch die einfache Gestalt der Diffusionsgleichungen. Es wurde eine Tabellierung der Lösungen für die angeführten Probleme durchgeführt. Die hauptsächlichsten Bestrebungen in der Theorie der Polarographie werden der Erforschung des Depolarisationsmechanismus und der Erforschung der Vorgänge in der unmittelbaren Nähe der Elektrode gewidmet werden müssen, denn das Problem des Depolarisatortransportes zur Oberfläche der Elektrode kann auch für bedeutend komplizierte Depolarisationsschemen als grundsätzlich gelöst betrachtet werden. Es existieren jedoch verhältnismässig wenige Fälle, bei welchen die Theorie des Depolarisatortransportes mit Sicherheit angewendet werden kann, da die Richtigkeit des Depolarisationsschemas nicht verbürgt ist.

LITERATURA

1. Hanuš V., *Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu I*, Praha 1951, 811.
2. Koutecký J., Brdička R., *Collection 12*, 337 (1947).
3. Koutecký J., *Chem. listy 47*, 9 (1953); *Collection 18*, 311 (1953).
4. Koutecký J., *Chem. listy 47*, 323 (1953); *Collection 18*, 597 (1953).
5. Mejman N., *Ž. fiz. chim. 22*, 1454 (1948).
6. Smutek M., *Chem. listy 48*, 464 (1954).
7. Ribaud G., *Compt. Rend. 226*, 104, 204, 449 (1948).
8. Brdička R., *Chem. zvesti, 10*, 670 (1954).
9. Hanuš V., *Chem. zvesti, 10*, 702 (1954).
10. Brdička R., Wiesner K., *Chem. listy 40*, 66 (1946); *Collection 12*, 138 (1947).
11. Koutecký J., *Chem. listy 47*, 1758 (1953); *Collection 18*, 857 (1954).
12. Koutecký J., *Chem. listy 48*, 360 (1954); *Collection 19*, 1093 (1954).
13. Koutecký J., *Nature 174*, 233 (1954).
14. Koutecký J., Koryta J., *Chem. listy 48*, 996 (1954); *Collection 19*, 845 (1954).
15. Koutecký J., Hanuš V., *Chem. listy 48*, 1446 (1954); *Collection (v tisku)*.
16. Smutek M., *Chem. listy 46*, 653 (1952).