

ŘEŠENÍ POLAROGRAFICKÝCH KINETICKÝCH PROUDŮ BIMOLEKULÁRNÍCH CHEMICKÝCH REAKCÍ POMOCÍ PŘIBLIŽNÉ METODY

VLADIMÍR HANUŠ

Laboratoř fyzikální chemie Československé akademie věd v Praze

V souhrnném referátu [1] bylo mezi jiným ukázáno, jaký význam příslušel přibližné metodě při řešení kinetických proudů. Až do roku 1947 byla přibližná metoda, zavedená Brdičkou a Wiesnerem [2], jedinou pomůckou pro diskusi reakčních mechanismů a pro vyhodnocování rychlostních konstant z kinetických proudů. Roku 1948 se pokusili Koutecký a Brdička [3, 4] o přesné řešení tohoto problému a učinili jenom jediný předpoklad týkající se vlivu růstu kapkové elektrody na difusní tok depolarisátoru; tento jediný předpoklad byl však neoprávněný a řešení Kouteckého a Brdičky, i když bylo správnější, vedlo k méně přesným výsledkům než řešení přibližná, zavedená Wiesnerem a Brdičkou. Tuto skutečnost jednoznačně ukázal Koutecký [5] roku 1952 tím, že podal úplné řešení polarografických kinetických proudů s analogickou přesností, s jakou svého času rozřešil difusní proudy Ilkovič. Kouteckému se též v krátké době podařilo zobecnit řešení na celou řadu možných reakčních mechanismů, zvláště u reakcí monomolekulárních a pseudomonomolekulárních [6]. Ukázalo se, že za jistých podmínek přesné řešení i přibližná metoda vesměs vedou k pozoruhodně podobným výsledkům. Z tab. 1, udávající přehled výsledných vzorců obou metod, vyplývá, že rozdíly mezi oběma metodami jsou daleko menší než odpovídá obvyklým experimentálním chybám.

Thematem tohoto sdělení je ukázat význam a omezení přibližné metody pro řešení polarografických kinetických proudů u bimolekulárních dostatečně rychlých reakcí.

Nejprve podáme stručný přehled výchozích bodů přibližné metody.

1. Podmínkou pro použitelnost přibližné metody v jednoduché formě je dostatečná rychlost chemické reakce. Jestliže se depolarisátor nebo zplodina depolarisace inaktivují vratnou reakcí s rychlostní konstantou, jejíž hodnota je daleko větší než reciproká hodnota doby kapky, $1/t_1$, je ve velké části difusního prostoru prakticky zachována rovnováha mezi všemi difundujícími složkami a rovnovážný poměr je porušen pouze v blízkém okolí elektrody, v t. zv. reakční vrstvě. Nevratné reakce, které mají význam jen jako reakce následné k elektrodovému ději, lze považovat za zvláštní případ reakcí vratných.

Tab. 1. Srovnání výsledných vzorců přesného a přibližného řešení pro monomolekulární (nebo pseudomonomolekulární) reakce

typ reakce	přesné řešení	přibližné řešení $\mu = \sqrt{D/k_i}$
$A \xrightleftharpoons[+ ne, k_2]{- ne, k_1} B$ $k_1 = f_1(\pi_0, \pi)$ $k_2 = f_2(\pi_0, \pi)$	[5] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,87 \sqrt{t_1} \frac{k_1}{\sqrt{D_A}}}{1 + 0,87 \sqrt{t_1} \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}} \right)}$	[7] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,81 \sqrt{t_1} \frac{k_1}{\sqrt{D_A}}}{1 + 0,81 \sqrt{t_1} \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}} \right)}$
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1 H^+} AH \xrightarrow{\pi \gg \pi_0} Z$ $k_2 \gg 1/t_1$ $K = \frac{k_1 k_2}{k_1} \gg [H^+]$	[5] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,87 \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K}} [H^+]}{1 + 0,87 \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K}} [H^+]}$	[2] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,81 \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K}} [H^+]}{1 + 0,81 \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K}} [H^+]}$
$A^2 \xrightleftharpoons[k_2']{k_2 H^+} AH \xrightleftharpoons[k_2']{k_1 H^+} AH_2 \xrightarrow{\pi \gg \pi_0} Z$ $k_2, k_2', k_1' \gg 1/t_1$ $K_1 = \frac{k_1'}{k_1} \gg [H^+]$ $K_2 = \frac{k_2'}{k_2}$	[8] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,87 \omega}{1 + 0,87 \omega}$ $\omega = \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K_1}} \frac{[H^+]^2}{[H^+] + K_2}$	[9] $\frac{i}{i_d} = \frac{0,81 \omega}{1 + 0,81 \omega}$ $\omega = \sqrt{\frac{t_1 k_1}{K_1}} \frac{[H^+]^2}{[H^+] + K_2}$
$A \xrightleftharpoons[ne, \pi_0, \pi]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$ $\frac{A_0}{B_0} \neq f(t)$ $k_1 \gg k_2, 1/t_1$	[10, 11] $\frac{\pi_1}{2} = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \left(\ln 0,87 + \frac{1}{2} \ln k_1 t_1 \right)$	[7, 12] $\frac{\pi_1}{2} = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \left(\ln 0,87 + \frac{1}{2} \ln k_1 t_1 \right)$
$A \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} B \xrightarrow{\pi \gg \pi_0} D$ $C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1'} B$ $k_1', k_2' \gg k_1, k_2 \gg 1/t_1$	[8, 10] $\frac{i}{i_d} = 0,815 \sqrt{\frac{t_1}{k_1 + k_2}} \frac{k_1 [A] + k_2 [C]}{[A] + [C]}$	[13] $\frac{i}{i_d} = 0,815 \sqrt{\frac{t_1}{k_1 + k_2}} \frac{k_1 [A] + k_2 [C]}{[A] + [C]}$
$A \xrightleftharpoons[k_1]{\pi \gg \pi_0} B$ $k_1 \gg 1/t_1$	[14] $\frac{i}{i_d} = 0,81 \sqrt{t_1 k_1}$	[7, 12, 15, 16] $\frac{i}{i_d} = 0,81 \sqrt{t_1 k_1}$

2. Výchozí představou přibližné metody je Wiesnerova interpretace tloušťky reakční vrstvy pomocí difusního posunu elektroaktivní složky za její střední dobu života.

3a, b. Při výpočtu reakčně kinetického proudu je elektrochemický ekvivalent množství depolarisátoru počítán buď 3a z množství přeměněného v t. zv. reakčním prostoru, určeném součinem středního povrchu elektrody a tloušťkou reakční vrstvy, nebo 3b pomocí prvního Fickova zákona z množství depolarisátoru či zplodiny depolarisace, přiváděné či odváděné difusním tokem, při čemž je koncentrační gradient elektroaktivní formy na povrchu elektrody vyjadřován přibližným vztahem:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_0 = \frac{\Delta a}{\mu},$$

kde Δa je rozdíl koncentrací na povrchu elektrody a na okraji reakční vrstvy a μ je tloušťka reakční vrstvy.

4. Dalším zjednodušením je používání Ilkovičovy konstanty polarografického difusního toku k vyjádření průměrných koncentrací elektroaktivních látek v reakční vrstvě

$$B_0 = (\bar{i}_a - i)/\kappa \quad \text{anebo} \quad B_0 = i/\kappa,$$

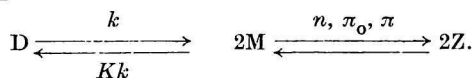
při čemž Ilkovičova konstanta byla odvozena pro difuzi při konstantní koncentraci látek na elektrodě, kdežto koncentrace elektroaktivních látek, poskytujících depolarisátor nebo vznikajících ze zplodiny depolarisace, jsou i na elektrodě časově proměnné.

Splnění podmínky 1 lze jednoduše kontrolovat, často přímo z polarografických dat. Zjednodušení 3a a 3b zahrnují v sobě několik dalších zjednodušení, z nichž nejzávažnější je předpoklad o vlivu růstu kapkové elektrody, v případě 3a zanedbání koncentračního gradientu v reakční vrstvě a v případě 3b zanedbání reakční rychlosti v nejbližším okolí elektrody. Je třeba poznamenat, že řešení 3a a 3b vedou navzájem k stejnému výsledku jen tehdy, klademe-li pro tloušťku reakční vrstvy $\mu = \sqrt{D\tau}$, a nikoliv $\mu = 0,5\sqrt{2D\tau}$, jak původně navrhl Wiesner; skutečné odůvodnění plyne jedině ze srovnání s přesným řešením Kouteckého [5, 6]. Dále je zajímavé, že řešení difusních rovnic pro pomalý elektrodový děj, bez účasti chemických reakcí uvnitř rozvodu, vede prakticky ke stejnému výsledku jako řešení přibližné, u něhož jediným zanedbáním je zjednodušení 4; je proto pravděpodobné, že zjednodušení 4 lze provést i u ostatních kinetických proudů a zvláště v uvažovaných případech, pro něž $k_1 \gg 1/t_1$ a tloušťka reakční vrstvy je tedy daleko menší než tloušťka vrstvy difusní.

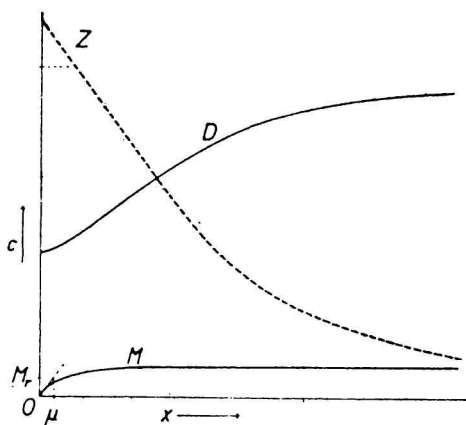
Souhrnem lze říci, že zjednodušení v přibližné metodě je tolik a tak závažných, že Brdička, Wiesner i další uživatelé vesměs neočekávali od této metody více než zjištění bezrozměrných funkčních parametrů a řádový odhad rychlostních konstant. Pozoruhodnou shodu přibližné metody s přesným řešením podaným Kouteckým lze vysvětlit dosud jenom tím, že u přibližné metody se chyby vzájemně neobyčejně dokonale kompensují. Považujeme za důležité zjistit, do jaké míry je přibližná metoda v jednoduché formě schopna řešit bimolekulární reakce, což tedy jsou nelineární problémy, u nichž je přesné numerické řešení dosti obtížné. Jako příklady jsou vybrány reakce nejjednodušších typů, u nichž je v několika případech známo přesné řešení, takže je možno kontrolovat výsledky přibližné metody.

Příklad 1

Rozpad inaktivního dimeru D, předřazený elektrodovému ději, na elektroaktivní monomer M



Jestliže proud příslušející elektrodové přeměně je omezen nejenom difusí, ale i rychlostí chemické reakce, pak pro dostatečně rychlé reakce ($Kk \gg 1/t_1$) musí platit, že $Kc \gg 1$, kde c značí celkovou analytickou koncentraci. Při dosažení limitního proudu, t. j. potenciálového oboru, v němž proud není funkcí potenciálu, je koncentrace depolarisátoru na elektrodě prakticky nulová. Situaci v okolí elektrody lze znázornit schematickým grafem (obr. 1), v němž



Obr. 1. Rozpad inaktivního dimeru, předřazený elektrodovému ději, na elektroaktivní monomer — schematické znázornění závislosti koncentrace na vzdálenosti od elektrody v čase t , pro který platí $1/k_1 < t < t_1$ (pro zřetelnost je naznačen případ pro $Kc < 1$ a $Kk > 1/t_1$, nikoliv $Kc \ll 1$ a $Kk \gg 1/t_1$, uvažovaný v textu).

jsou naznačeny koncentrace jednotlivých složek jako funkce vzdálenosti od elektrody. V blízkém okolí elektrody je vlivem elektrodové reakce koncentrace monomeru nižší než rovnovážná a je poněkud doplňována rozkladem dimeru na monomer; úbytek koncentrací monomeru i dimeru v okolí elektrody je částečně vyrovnáván difusí z vnitřku roztoku. V nějaké vzdálenosti od elektrody lze předpokládat prakticky rovnovážný poměr mezi dimerem a monomerem. Prostor, v němž je rovnováha porušena, je t. zv. reakční prostor. Z podmínky $Kk \gg 1/t_1$ plyne, že reakční prostor je daleko menší než prostor difusní, z podmínky $Kc \gg 1$ plyne, že rovnovážná koncentrace monomeru je daleko menší než koncentrace dimeru.

Velikost kinetického proudu můžeme odhadnout, dosadíme-li podle zjednodušení 3b za

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_0 = \frac{\Delta M_r}{\mu}$$

kde ΔM_r je rozdíl koncentrací monomeru na elektrodě a na vnějším okraji reakční vrstvy a μ je efektivní vzdálenost posunu monomeru za jeho střední dobu života.

Pro limitní kinetický proud platí podle zjednodušení 4:

$$\Delta M_r = M_r = \sqrt{(i_d - i)/zK}$$

a v hrubém odhadu* klademe

$$\mu \geq \sqrt{D/t_1 k KM_r}$$

Řešením obdržíme velice jednoduše výsledek

$$i/i_d \geq 0,815 \alpha (1 - i/i_d)^{\frac{3}{4}}$$

kde

$$\alpha = \sqrt{t_1 k / \sqrt{cK}}$$

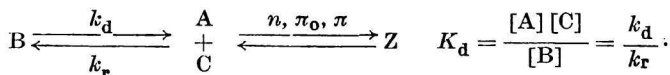
je bezrozměrný parametr. Pro praktické použití lze snadno udat funkci $i/i_d \geq f(\alpha)$, která je znázorněna v semilogaritmickém měřítku grafem na obr. 2, spolu s přesným řešením [17].

Tvar kinetické vlny lze zjistit zcela analogicky, dosadíme-li za M_0 a Z_0 příslušné potenciálové funkce.

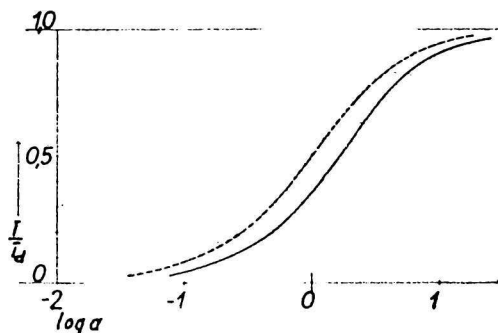
* Znaménko meze plyne z toho, že v okolí elektrody je rychlost bimolekulární inaktivace menší, protože \bar{M} v reakční vrstvě je menší než M_r .

Příklad 2

Disociace inaktivní látky, předřazená elektrodovému ději, na látku elektroaktivní a látku elektroinaktivní:



Jestliže platí $k_r C_r \gg 1/t_1$ a limitní proudy jsou omezeny vedle difuze též reakční rychlostí (tedy $K_d/c \ll 1$), je opět jako v prvním případě reakční prostor, v němž je rovnováha porušena chemickou reakcí, daleko menší než pro-



Obr. 2. Rozpad inaktivního dimeru, předřazený elektrodovému ději, na elektroaktivní monomer — závislost $i/i_d = f(\log \alpha)$, kde α je bezrozměrný parametr $\sqrt{t_1 k_r / \sqrt{c K}}$; plná čára je řešení přesné, čárkovaná přibližné.

stor difusní. Od prvního příkladu se tento příklad liší pouze tím, že disociací vzniká vedle elektroaktivní složky stejné množství složky inaktivní, které v reakčním prostoru působí zvýšení rychlosti rekombinace.

S analogickými zjednodušeními jako u prvního příkladu lze pro limitní kinetický proud napsat vztahy:

$$i = nFqD_A A_r / \mu_r,$$

kde

$$\mu = \sqrt{D_A / (k_r C_r)}, \quad A_r = K_d B_r / C_r,$$

při čemž

$$B_r = (i_d - i) / \kappa_B \quad \text{a} \quad C_r = i / \kappa_C.$$

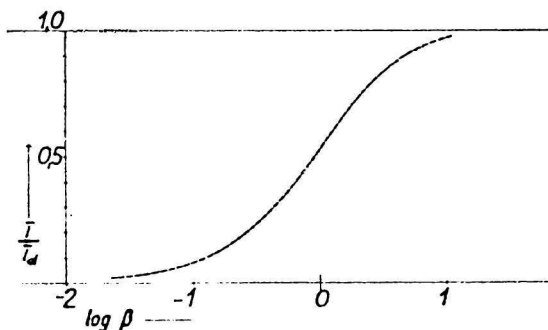
Dosazením a jednoduchou úpravou obdržíme výraz:

$$i/i_d = 0,815^{\frac{2}{3}} \beta^{\frac{1}{3}} (1 - i/i_d)^{\frac{2}{3}},$$

kde

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \sqrt{\frac{D_C}{D_B}} \frac{k_d K_d t_1}{c}$$

je bezrozměrným parametrem reakce, při čemž lze snadno tabelovat funkci $i/i_d = f(\beta)$, která je znázorněna na obr. 3.

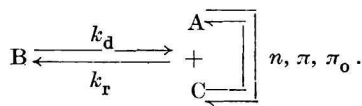


Obr. 3. Disociace inaktivní látky, předřazená elektroodovému ději, na látku elektroaktivní a látku elektroinaktivní — závislost $i/i_d = f(\log \beta)$, kde β je bezrozměrný parametr

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \sqrt{\frac{D_C}{D_B}} \frac{k_d K a t_1}{c}$$

Příklad 3

Intramolekulární disproportionace, předřazená elektroodovému ději, při níž vznikají elektroaktivní formy oxydovaná a redukovaná:



Od předešlého příkladu je rozdíl pouze v tom, že za C_r je nutno dosadit, jak vyplývá z látkové bilance difuze, $C_r = 2i/\alpha_c$.

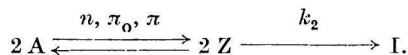
Výsledek je rovněž velmi podobný:

$$i/i_d = f\left(\frac{\beta}{2}\right),$$

kde f a β jsou stejné funkce jako v předešlém případě.

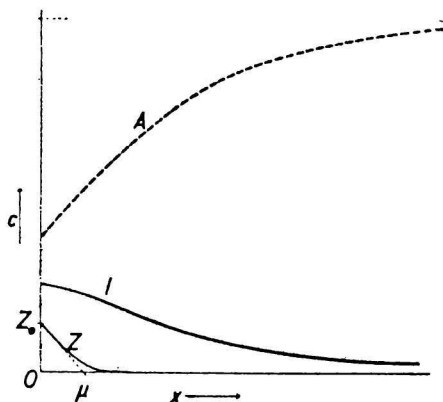
Příklad 4

Inaktivace zplodiny elektroodového děje dimerisací:



Podléhá-li zplodina elektroodové přeměny inaktivaci chemickou reakcí, probíhá elektroodová reakce s menším vynaložením potenciálové energie, což se projevuje především v charakteristickém posunu polarografické vlny. Pro jednoduchost předpokládáme dokonale mobilní rovnováhu mezi elektrodou a slož-

kami A a Z. Situaci v okolí elektrody lze opět ilustrovat schematickým grafem, v němž je znázorněna závislost koncentrace jednotlivých složek na vzdálenosti od elektrody. Jestliže inaktivace probíhá dostatečnou rychlostí ($k_i \gg 1/t_1$), je reakční prostor daleko menší než prostor difusní a do roztoku difunduje od elektrody prakticky pouze inaktivní látka (obr. 4).



Obr. 4. Inaktivace zplodiny elektrodového děje dimerisací — schematické znázornění závislosti koncentrace na vzdálenosti od elektrody v čase t , pro který platí $1/k_i < t < t_1$ (pro zřetelnost je naznačen případ pro $k_i > 1/t_1$, nikoliv $k_i \gg 1/t_1$, uvažovaný v textu).

Proud je určen difusním tokem depolarisátoru, $\bar{i} = \bar{i}_d - \kappa A_0$ a difusním tokem elektroaktivní zplodiny, pro který podle přiblížení 3b lze psát $\bar{i} = n\bar{F}\bar{q}D Z_0/\mu$, kde $\mu = \sqrt{D/(k_2 Z_0)}$. Pomocí těchto vztahů a Petersovy rovnice pro poměr A_0/Z_0 obdržíme rovnici polarografické vlny:

$$\lambda = e^{\frac{nF}{RT}(\pi_0 - \pi)} = \sqrt[3]{\frac{\gamma}{1,51}} \frac{1 - i/i_d}{(i/i_d)^{\frac{2}{3}}},$$

kde

$$\gamma = ck_2 \cdot t_1,$$

kteřou lze upravit na

$$i/i_d = f\left(\frac{\gamma}{\lambda^3}\right),$$

při čemž funkci lze snadno tabelovat (obr. 5).

Půlvalnový potenciál polarografické vlny závisí na koncentraci depolarisátoru, době kapky a rychlostní konstantě inaktivace podle vztahu:

$$\frac{\pi_{\frac{1}{2}}}{2} = \pi_0 - 0,36 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{3nF} \ln c \cdot k \cdot t_1.$$

Příklad 5

Dismutace následná k elektrodovému ději, při níž se zčásti regeneruje depolarisátor:

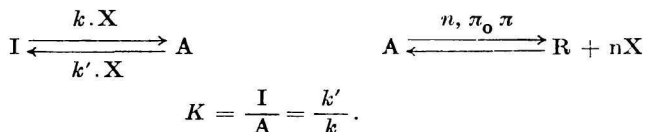


Tento případ je zcela analogický předcházejícímu, liší se pouze koeficientem, který vyplývá z materiálové bilance (jestliže B je jedoelektronová zplodina redukce, je C ekvivalentní dvoelektronové redukční zplodině). Také výsledek se liší pouze koeficientem ($x = 0,25$):

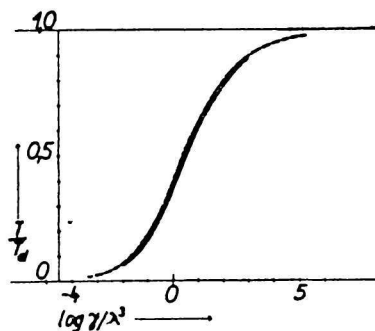
$$i/i_d = f\left(\frac{x \gamma}{\lambda^3}\right).$$

Příklad 6

Katalysa vratné reakce, předřazené elektrodovému ději, produktem elektrodové reakce:



Jestliže je inaktivace elektroaktivní formy dostatečně rychlá ($k'X \gg 1/t_1$), je elektrodovou reakcí porušena rovnováha mezi aktivní a inaktivní složkou jenom v t. zv. reakčním prostoru a ve zbytku difusního prostoru lze předpokládat rovnováhu.



Obr. 5. Inaktivace zplodiny dokonale mobilního elektrodového děje dimerisací — závislost $i/i_d = f(\log \gamma/\lambda^3)$, kde

$$\lambda = e^{-\frac{nF}{RT}(\pi_0 - \pi)} \quad \text{a} \quad \gamma = c k_2 t_1.$$

Plná čára je přesné řešení, čárkovaná přibližné.

Podle zjednodušení (3a) lze proud vyjádřit vztahem:

$$i = nF\bar{q} \mu k X_0 I_0,$$

kde

$$\mu = \sqrt{D_A/k'X_0}, \quad X_0 = i/\kappa_X, \\ I_0 = (i_d - i)/\kappa.$$

Odtud obdržíme pro poměr i/i_d výraz:

$$i/i_d = 0,815^2 \frac{D}{D_X} \frac{nt_1kc}{K} (1 - i/i_d),$$

který je identický s přesným řešením podaným Kouteckým [17].

Složitější reakce tohoto typu, uplatňující se na př. při redukcí některých karbonylových sloučenin v nepufrovaném prostředí, u nichž je dehydratace katalysována ionty OH^- , vznikajícími redukcí, studuje podrobněji po teoretické i experimentální stránce akademik Brdička.

Závěrem se pokusím zhodnotit význam přibližné metody. Ve své jednoduché formě je přibližná metoda, jak bylo řečeno již úvodem, omezena na reakce dostatečně rychlé, na rozdíl od přesné metody, v níž je zásadně možno řešit i reakce relativně pomalé.

Pro řešení lineárních problémů (monomolekulárních reakcí) nemá přibližná metoda žádného zvláštního významu, i když odchylky od přesného řešení jsou vesměs menší než obvyklé experimentální chyby. Pokud se vyskytnou nové lineární problémy, lze očekávat, že je bude možno převést na některý z případů přesně vyřešených. Určitý praktický význam může mít přibližná metoda vzhledem k své názornosti, vycházející z jednoduché látkové bilance difuze, tehdy, liší-li se reagující složky difusními koeficienty; přesné řešení bylo podáno jen pro několik speciálních případů a není příliš odlišné od přibližného.

U nelineárních problémů, jak je zatím možno ukázat jen na několika příkladech, vede přibližná metoda v jednoduché formě k méně přesným výsledkům. Hodnoty rychlostních konstant, vypočitatelné pomocí přibližné metody z experimentálních dat, mohou být zatíženy až dvojnásobnou či trojnásobnou chybou a nad meze obvyklých experimentálních chyb. Naproti tomu tvar bezrozměrného parametru vystihuje přibližná metoda zcela správně a v mezích experimentálních chyb vystihuje správně i tvar závislosti polarografických dat na jednotlivých faktorech (t_1 , c , k , K).

Význam přibližné metody u nelineárních problémů lze shrnout takto:

1. názorné rozdělení prostoru v okolí elektrody na vrstvu reakční a vrstvu difusní, jež je východištěm přibližné metody, ujasňuje položení krajových podmínek pro přesné řešení problému;

2. řešení přibližnou metodou je velmi jednoduché a natolik správné, že umožňuje rychlou kontrolu správnosti mechanismu navrženého pro výklad experimentálních dat;

3. u systému, jehož složky se liší difusními koeficienty, umožňuje přibližná metoda při uvažování látkové bilance difuze stejně jednoduché řešení, kdežto přesné řešení, i když je už zásadně možné, je značně komplikovanější (srovnání je však dosud provedeno jen v několika případech).

Souhrn

Jsou diskutovány výchozí představy a zjednodušení přibližné metody Wiesnera a Brdičky a u šesti reakcí jsou výsledky srovnány s výsledky přesného řešení Kouteckého. Použití přibližné metody pro řešení nelineárních problémů u dostatečně rychlých reakcí je ukázáno na šesti příkladech. Závěrem je shrnut význam a omezení přibližné metody.

РЕШЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КИНЕТИЧЕСКИХ ТОКОВ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ПРИБЛИЖЕННОГО МЕТОДА

ВЛАДИМИР ГАНУШ

Лаборатория физической химии Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

Обсуждаются исходные представления и упрощения приближенного метода Визнера и Брдиčky, а у шести реакций результаты сравниваются с результатами точного решения К о у т е ц к о г о. Применение приближенного метода для решения нелинейных проблем у достаточно быстрых реакций показано на шести примерах.

В заключение резюмируется значение и ограничение приближенного метода.

DIE LÖSUNG DER POLAROGRAPHISCHEN KINETISCHEN STRÖME VON BIMOLEKULAREN CHEMISCHEN REAKTIONEN MIT HILFE DER ANNÄHERUNGSMETHODE

VLADIMÍR HANUŠ

Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Es werden die Ausgangsvorstellungen und die Vereinfachung der Annäherungsmethode von Wiesner und Brdička besprochen und bei sechs Reaktionen werden die Ergebnisse mit den Resultaten der exakten Lösung von Koutecký verglichen. Die Anwen-

dung der Annäherungsmethode zur Lösung nichtlinearer Probleme bei genügend schnellen Reaktionen wird an sechs Beispielen gezeigt. Abschliessend werden die Bedeutung und die Begrenzung der Annäherungsmethode zusammengefasst.

LITERATURA

1. Brdička R., Chem. zvesti, 10, 670 (1954).
2. Wiesner K., Z. Elektrochem. 49, 164 (1943).
Brdička R., Wiesner K., Collection 12, 39 (1947).
Wiesner K., Chem. listy 41, 6 (1947).
3. Koutecký J., Brdička R., Collection 12, 337 (1947).
4. Koutecký J., Sborník 1. mezinár. polarograf. sjezdu I, Praha 1951, 818; Chém. listy 46, 193 (1952); Collection 13, 183 (1953).
5. Koutecký J., Chem. listy 47, 323 (1953); Collection 18, 597 (1953).
6. Koutecký J., Chem. listy 47, 1293 (1953); Chem. listy 47, 1758 (1953).
7. Hanuš V., nepublikováno.¹
8. Koutecký J., Chem. listy 48, 360 (1954); Collection (v tisku).
9. Hanuš V., Brdička R., Chem. listy 44, 291 (1950).
10. Koutecký J., soukromé sdělení.
11. Kern D. M. H., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1011 (1954).
12. Kern D. M. H., J. Amer. Chem. Soc. 75, 2473 (1953).
13. Los J. M., Wiesner K., J. Amer. Chem. Soc. 75, 6346 (1953).
14. Koutecký J., Chem. listy 47, 9 (1953) Collection 18, 311 (1953).
15. Pospíšil Z., Chem. listy 47, 33 (1953).
16. Blažek A., Koryta J., Chem. listy 47, 26 (1953).
17. Koutecký J., soukromé sdělení; Nature 174, 233 (1954).

i

¹ Seminář *Polarografické rozhovory*, Praha 1948—1949.