

序 文†

私がブラーグの J. Heyrovský 教授の下に留學して滴下水銀電極の研究を始めたのは 1923 年 6 月であった。思えば昨日のようでもあるが、ちょうど 30 年の日子が過ぎた。そして今や Polarograph は電氣化學の一分科として確實な地歩を占めると共に、分析化學に於ても獨特な地位を占めるに到った。京都が Polarography の一中心であり、その間館勇教授の指導のもとに多くの貴重な研究が發表せられ、又多くの學者が養成された。京都に於ては理學部の石橋教授や農學部の近藤教授、武居教授により基礎理論に於ても應用方面に於ても急激な發展を遂げつつある。

誠に今回の著述は人と場所と時機を得たものである。

願れば 1924 年 Heyrovský 教授とわかる時、先生は無機化學へ、私は有機化學へと進むように約束したが、有機化學方面は特に基礎方面に缺けていたので、進展が意の如く行かなかった點自責の念に堪えない。幸に館教授の多年の努力はかかる困難と缺點を克服して、最近の 5 年間の業績は誠に敬仰すべきものがある。私自身は 11 年前に東北に去って同方面の研究に携わっていたが、幸に當地に於ても約 4 年前より研究を開始し應用方面に進むことができ、また有爲な中國人同志の研究者も培養された。また急需に應じる爲、目下極譜分析法なる小冊子を編輯中である。今や私自身の日本への歸國も月餘に迫り、速成講義を受持って最後の努力をしている。私は歸國後はポーログラフ研究會同人の列尾に加わって研究に進める日を樂んでいる。

ポーログラフの研究は進んで來て、1950 年の Zuman 氏の綜説に依れば 971 例の有機化合物の半波電位は測定され、その内 104 例は可逆酸化還元性である。有機極譜も將來研究すべき問題が多い。

また測定裝置自身にも多くの新提案があり、自記 Polarograph は東京大學で完成せられ、Oscillograph polarograph は京都に於て既に使われている。この方面は L. A. Matheson の發明後多數の提案あり、J. Heyrovský 教授の i - E 曲線の研究などは今後は反應機構の研究に必らず新分野を展開すると思う。

Polarography は 30 歳になったが今後の發展は豫測できないほど洋々たる前途がある。

本書はその意味に於て日本に於ける第一の里程碑であり、今後は更に發展と擴大が豫想される。

† 本序文はポーログラフの創始者の一人である志方益三博士が執筆者の乞に應じて長春より運って來られたものである。

ここに遙かに執筆者各位に深甚の敬意を送ると共に各界へ本書を推薦する次第である。

中國科學院長春綜合研究所に於て

志 方 益 三

1953 年 3 月 25 日誌

編 者 序 文

1950 年はわが國においてポーラログラフイーがはじめられてから 25 週年にあたつた。私達はこの年を記念して講習會、講演會などの行事を行なつたが、そのひとつとしてかねてから計畫をすすめていた著書“ポーラログラフイー”の刊行を實現したいと願つた。その後 3 年を経過したが、幸にもここに本書の上梓を見るに到つたので、ポーラログラフイーの創世紀を回顧するとともに本書のもつ意義をあきらかにしたいと思う。

いうまでもなくポーラログラフイーは私達の師父 Heyrovský 及び志方兩先生によって生み出されたものである。ここで簡単に兩先生の歩まれた途を回顧してみよう。

Jaroslav Heyrovský 先生†は 1890 年 12 月 20 日中欧の古都プラークに生れた。1910 年 W. Ramsay 卿の學風をしたってロンドンに渡り、1913 年より F. G. Donnan 教授の指導を受け、學位論文の課題として“アルミニウムの電極電位の測定”をえらび研究生生活に入つた。ところがアルミニウムは不働態性を示すので Donnan 教授の助言によって、毛細管からアルミニウムアマルガムを徐々に流出させ、絶えず更新する電極表面を得るようにして電位を測定した。このことは Heyrovský 先生の電氣化學者としての將來を決定するとともに、ポーラログラフイーの核心ともいふべき滴下水銀電極に先生を結びつける蘊緒となつたのである。1914 年夏プラークに歸郷中に第一次大戦が勃發したので研究の場所をプラークの Charles 大學にうつし、J. S. Straböhner 教授のもとで研究を完成することになった。1918 年秋“*The electro-affinity of Aluminium*”によって Philosophical Doctor の資格を得た。このとき論文審査にあたつた物理學の R. Kučera 教授はその頃滴下水銀電極をつかつて電氣毛管現象の研究をしていたが、同教授の試問に明解に返答する若い研究者の明敏な頭腦を洞察した教授は自分の研究の將來を Heyrovský 先生に托することを決心した。そして 2 つの極大をもつような電氣毛管曲線の變則現象について述べ、“これは物理化學者によってのみ解決されるものである”と激勵した。そして翌日には自分自身で滴下水銀装置を説明し、變則的な電氣毛管現象に關する報文の別刷をあたえた。さらに實驗物理の教室の助手を研究に協力させるよう申し出た。このようにしてそれから 2 年間 Heyrovský 先生は滴下水銀電極の電位を變化させながら水銀滴を秤量し、電氣毛管曲線を描く仕事に没頭した。

1919 年はじめ先生は B. Brauner 教授のもとで無機及び分析化學の教室の助手に任命され、アルミ酸の研究等の方向へも手をのばさざるを得なくなつたが、翌 1920 年 10 月物理化學教室の講師となり、再び滴下水銀電極の研究に専念するようになった。そして先生は滴下水銀電極で

† R. Brdicka: *Collection*, 15 (1950) 691 によるところが多い。

の亜鉛、カドミウム、マンガン、バリウム等の金属イオンの分解電圧を、各電圧での滴の重さを秤ることによって測定しようと考えた。しかしこの方法では充分な精度で測定することができなかった。同時に滴下極を通る電流を測定しようとした。そしてここに滴下電極を使う電流電圧曲線の研究が開始された。ちょうどこの頃わが志方先生が Heyrovský 研究室を訪れたのである。

志方益三先生は 1895 年東京に生れた。東京大学農学部農藝化学科を卒業後東京工業試験所で、當時新しい學問として興りつつあった有機電気化学に強い興味をもって、ベンゼンの電解酸化等の研究を行なった。1923 年新しく設立された京都大学農学部に地位を約束されて留學の途につき、まずベルリンの I. Traube 教授のもとで膠質學に関する研究を行なった。しかし電気化学の研究への意欲は臍裡を去らず、ヨーロッパ各國を旅行中たまたま Heyrovský 先生の研究室を訪れ、ちょうどその頃はじめて學會に發表された滴下水銀電極による金属イオンの析出の研究につよく惹かれた。そして遂に 1923 年 6 月より Heyrovský 先生の協力者となり、滴下水銀電極の研究を開始し、ポーログラフ完成への途がひらけたのである。當時を回想して志方先生は次のように述べておられる[†]。

“最初先生 (Heyrovský 先生) の實驗を傍で見ながら水銀滴の落下回数をストップウォッチで測定する仕事を手傳っていたが、1 ヶ月後水銀滴下電極を用いてメトロペンゼンの電解還元電圧の研究を開始した。大學は 7~8 月は休暇で、先生は Pojerady という温泉へ避暑されたが、私は休暇中も實驗することを許されたので實驗に没頭し、日曜日には實驗結果を持って温泉に先生を訪問し川で泳いだり砂場で夏日を浴びながら研究の話をしたりして、夜ブラグに歸って来るというような生活をつづけた。そして 10 月に Heyrovský 先生とロンドンに旅行して Faraday Society の電極反応に関する Discussion に参加した。Heyrovský 先生の電位に関する理論その他と、先生との協同研究のメトロペンゼンに関する報告 2 篇を報告した。Heyrovský 先生の恩師 Donnan 教授の所にはちょうど龜山直人博士が留學されていた。

加電壓の方法を自動化したいというのは Heyrovský 先生のかねてからの念願で、物理教室の人にも頼んであるが半年経っても解決がつかないと述懐された。私は毎日標準抵抗器を 2 臺据付けて A を 50 オーム減らして B を 50 オーム増して行くというようにして電圧を加え、それに相當する電流を Lamp and Scale で読んで行くという仕事なので、電解を 2 回すると目は眩むように疲勞した。そして翌日來て電解電流電圧曲線を方眼紙に 2 回書くと 1 時間半を費さねばならない故に夜 7 時 8 時まで働いても毎日平均 2 回の實驗は困難であった。私もなんとか機械化せねばならぬと常に考えていた。

ロンドンからブラグへ歸った後 12 月頃かと思うが、ポテンシオメーター式に 2 本の抵抗線

[†] 化学の領域 5 (1951) 65.

を巻いて金属輪を滑らせよという着想を得て先生に話した所が先生は非常に喜んだ。翌日先生が來て君の考は實用化できる、ただし 1 本の抵抗線で充分だと云われた。それで 0.1 ボルト毎に寫眞のフィルムを回轉して寫眞を撮った。そして更に進んで現在の原理のものを作った。”

こうして 1925 年 5 月オランダの化學會誌 *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* の Brauner 教授記念號 (46 卷 No. 5) に Researches with the dropping mercury electrode, Part II として “The Polarograph” なる報告が Heyrovský, 志方兩先生の名によって發表された。それは本文僅か 3 頁の短い報告であったが、實に今日のポーログラフの源泉となったものである。その時、兩先生とも 30 歳をわずかに出る少壯科學者として盛んな意氣であり、ポーログラフは洋々たる多幸な前途をもつことができたのである。

志方先生は 1924 年秋に歸朝され、京都大学農学部林産化學講座の教授として赴任され、翌 25 年 2 月に筆者館は先生の助手としてポーログラフの研究に協力することになった。そして實驗室をととのえ、ブラグから持ち歸ったポーログラフを動かし、最初のポーログラムの撮影に成功したのは實に 1925 年 6 月 18 日であった。この日はちょうど京都大学の創立記念日であり、この日の感激は終生忘れえぬものである。私たちはこの輝しい日をわが國のポーログラフの誕生の日として永く記念したいと考えている。

その後ポーログラフはブラグにおける Heyrovský 先生の研究室と京都の志方先生の研究室を中心として發展し、理論體系をだんだんと組立ててゆくとともに廣い應用の面を次々と開拓して行ったので、今日廣く世界の各地に普及し、この盛大な現況を見るに至ったのである。ちなみに 1951 年までの關係報文数は 3765 篇の多きに達している (Heyrovský-Müller の文獻集[†]による)。わが國においても、かつては限られた研究室において特殊な用途に用いられたにすぎなかったが、今日は廣く各方面に利用されるようになり、各地の研究室はもちろんのこと、工場において、また山深い鑛山の現場において、日々ポーログラフは活躍している。このような現状において本書が刊行されるに到ったことは何よりもよろこばしく感ずる次第である。

1945 年 8 月太平洋戦争の終結と共に、志方先生の傳統をひきつぐ私たちの研究室においても、ポーログラフ一發祥の地の一つとしての自覺を新たにし、新しい意欲で研究にのぞもうと決意した。そして研究のかたわらわが國で要望されながら完成されなかったポーログラフの包括的な著書を私たちの手でまとめようと志した。1946 年の秋頃から研究室のポーログラフ・グループの絶大な努力によって 2000 枚に餘る原稿が出来上った。しかしながら當時の出版事情はそのような大著の出版を容易に許さなかった。そして又その頃から漸く入手し得た 1941 年以後の新しい外國文獻によって新しい發展の多數の業績に接し、私たちの原稿は次々と増補改訂を加えねばならなくなった。1951 年に到り慶應出版常務山根勝亮氏の御紹介により岩

[†] Collection, 16 (1951) supplement I.

波書店が本書の刊行を引受けて下さるようになったので、最初の計畫を半分に縮少し、新しい編成でここにみられるような内容のものにすることができた。

本書は鈴木信、塚本務、小出眞次、神原富民の諸君、更に途中から千田貢君を加え、補助員として村山禮三君、奥田光子嬢が参加し、これらの諸君の完全なチームワークが完成したもので、筆者はこれらの諸君に深甚な謝意と敬意を表したい。各執筆者はつとめて廣く内外の文獻に目を通し、内容を完璧にするとともに、最も斬新なものとするように努めたが、誤解、脱落も少なくないであろうし、またすべての文獻を入手し得なかった事情により意に満たない點も数多くある。さらに印刷中にも新しい重要な研究報告が續々あらわれ、さらに増補の必要を痛感している。また紙数の制限のため、理論の展開が不充分であったり、各論にはほとんど標題をあげる程度に止めたところもある。これらについてはすすんで原著に接せられるようお願いする。それには巻末の文獻集を有効に利用されることを期待する。

ポーログラフイーの創始者の2人の先生は今なお共に健在でポーログラフイーの研究に精進されている。Heyrovský 先生は1950年6月より Charles 大學物理化學教室を受弟子 R. Brdička 教授にゆずり、新たにチェコスロヴァキア政府によって設立されたポーログラフ中央研究所の所長に就任され、世界のポーログラフイストから師父と仰がれておられる。1950年12月には輝しい還暦の日を迎えられ、1951年2月にはそれを慶賀する盛大な第1回國際ポーログラフ會議がブラグで催された。一方、志方先生は1942年滿州國大陸科學院に赴任され、太平洋戦争及び戦後の波亂の中にも科學者としてのひとすじの道を歩まれ、現在中華人民共和國長春市長春綜合研究所にあって新生中國の建設におとろえぬ若々しい情熱をかたむけておられる。最近には多忙な公務の中で、中國語のポーログラフイーの著述を完成された由、今なおポーログラフイーの創始者の偉容を示しておられる。私たちは私たちを育て下さったこの偉大な兩先生にかぎりない尊敬と感謝の意を表するために本書を謹んで兩先生に捧げる次第である。

本書の執筆にあたって内外の多數の研究者達の業績を放恣に引用し、原圖を拜借したことについて、各原著者ならびに掲載誌編集者に寛恕をお願いすると共に謝意を表したい。また出版にあたっては援助を惜まれなかった柳本、島津兩製作所にも感謝しなければならない。最後に困難な事情のもとで本書の出版を引受けて下さった岩波書店の各位に厚く御禮申し上げる次第である。

1953年3月3日 渡米の前に

館 勇

京都大學農學部林産化學教室にて

凡 例

1. 数式、圖および表の番号は各編毎の通し番號とし、最初の數字で編の番號を示した。例えば (2, 24) 式は第2編の24式を意味する。ただし第4編の化學構造式は各章ごとの通し番號にしてある。
2. 本文中の文獻番號は第5編の文獻集の番號を示す。2人以上の共著によるものは必ずしも文獻集の中の著者名によってはいない。文獻集に採録されていない文獻は脚註に示した。この場合著者名の明らかなものはこれを省略した場合もある。
3. 本文中の單位の名稱および表示法は一般に用いられているものを用いた。度量衡は主として C.G.S. 單位であらわした。溫度はすべて攝氏に統一し、攝氏單位を示す C をはぶいた。用いた略字の主なものを次にあげる。
A: アンペア. mA: ミリアンペア. μ A: マイクロアンペア (10^{-6} A). μ F: マイクロファラッド.
 Ω : オーム. V: ボルト. mV: ミリボルト. n: 規定濃度. mol: モル濃度 (1 l 中の). π : ポーログラフ法の電極電位. $\pi_{1/2}$: 半波電位. E: その他の場合の電極電位あるいは加電壓. i, I : 電流. i_d, I_d : 限界擴散電流. C, []: 濃度. 右肩に 0 の添字を附した場合は電極界面の濃度をあらわす. D: 擴散恒數. F: フェラデー恒數. R: ガス恒數, 電氣抵抗. T: 絕對溫度. t: 時間. τ : 滴下水銀極の滴下時間. m : 滴下水銀の毎秒の流出量. n : 電解に關與する電子數. q : 電極表面積. e: 電子. vs. N.C.E. (S.C.E.): 1 規定 (飽和) 甘汞電極標準の電位.

以上

序 論

ポーログラフ法 (Polarographic method) とは一種の電気分解法であって、一つの極として内径 0.01 mm 内外の毛細管から徐々に落下する水銀滴粒を用い、その対極としては比較的広い表面積を有する非分極性の水銀電極を用いて電解を行い、その際得られる電解電流電圧曲線を解析することにより電解状況を研究する方法である。この方法は 1922 年ブラーグのカール大学の J. Heyrovský 教授によって始められたものであって、同教授は滴水銀極 (Dropping mercury electrode) における界面電位の研究中にこの極が電気分解に用いられて優秀な性能を持つことを見出して研究をすすめた結果^(12, 13)、今日のポーログラフ法の基礎を確立したのである。たまたま當時滞歐中であった元京都大学教授志方益三博士はこの問題に興味を持って Heyrovský 教授と共同研究の結果、この電解電流電圧曲線を自動的に寫真印畫紙に記録する装置を考案し、その装置をポーログラフ (Polarograph) と名付けた⁽³⁶⁾。それまでは電解電圧と電流の測定値をグラフ上に記録して電流電圧曲線 (Current-voltage curve) を作っていたため非常に時間と労力を要し、一つの曲線を畫くのに 2~3 時間を要していたのであったが、この装置が出来てからは測定時間が短時間ですみ労力を要せず且つ正確な連続曲線が得られ非常に便利になった。

以來 Heyrovský 教授等は主として金属イオンの還元析出電位 (Reduction potential, Deposition potential) を測定する研究をすすめるこの曲線にあらわれる擴散電流 (Diffusion current) が溶液中の被析出金属イオンの濃度と比例関係にあることを見出し、定性定量分析にこの方法が利用できることを明らかにした。志方教授はこの方法によってニトロベンゼンが電解還元されることを知り、この方法が有機化合物の電解還元の研究に用い得ることを明らかにし、更に又現在においても尚ポーログラフ法の最大の問題の一つである極大現象 (Maximum phenomenon) を見出した。その後 Heyrovský 等ブラーグ學派は主として無機イオンのポーログラフ的研究を行いこの方法が種々の電気化學的、物理化學的問題の研究に廣い應用範囲を持つことを實證し、又金属分析法として優秀な方法であることを示した。特に本法が微量分析に適していることは V. Mejer の研究⁽³⁷⁶⁾によって明らかにされた。志方博士は歸朝後當研究室に於いて主として有機化合物に關する研究を進め電解還元電圧と分子の化學構造との關係、有機分析に對する本法の應用その他多くの興味ある研究を行った。

1934~35 年 Heyrovský 及 Ilkovič⁽³⁶⁸⁾は半波還元電位 (Half-wave potential) の理論を確立しこの電位が被還元物質を特性づける恒数であることを示し、更に擴散電流の理論的考察の結果有名な Ilkovič 式⁽³⁰⁴⁾を提出して擴散電流に及ぼす諸因子の影響を明らかにして、この電流の大きさが一定の條件下では被還元物質の濃度と比例することを示し、ここに定性定量分析に對する

理論的基礎が確立された。

その後ポーラログラフ法は廣く各方面に利用されるようになり、ドイツ、イタリア、ソ聯等とくに 1940 年頃よりアメリカに於いて急激にその利用が増大しつつある。主な用途は金屬、鑛石等の分析その他各種の無機分析であるが、1933 年 Brdička⁽²⁴⁶⁻²⁴⁹⁾ が蛋白波を発見して以來本法の生化学、醫學方向における應用進歩にもすばらしいものがある。有機化合物は現在の所定性分析にはかなりの困難があるが、醫藥品の純度検定、定量等には利用範圍廣く又一般生化学方向においても有力な研究手段の一つとなりつつある。かように應用範圍は極めて多方面に亘りこれを一一列挙することは到底不可能なことであるが、重要な應用例については各編に於てでき得る限り述べるつもりである。

ポーラログラフ法がかように多方面に應用の途を持ち多くの學者の興味を惹いたのは、この方法が普通の電氣分析法と著しく異なった特徴を持っているからである。すなわち最初に述べたように電極として完全に分極する滴下水銀電極と非分極性の水銀極とを用いるために分極現象は滴下極に於いてのみ起り、且つ滴下極の表面は常に更新されて行くから、履歴現象が全くなく完全に再現性を持っている。しかも電極の表面積が小さく、流れる電流もごく微弱であるから 1 回の電解によって生ずる電解生成物の量も極めて僅かであって、實際的には電解液の組成は殆んど變化しない。従って同一液を数度くりかえして電解を行っても常に同じ結果を與えるし、電解後の液を他の分析に使用しても差支えは認められない。また僅少の試料によって電解狀況が精密に研究できるので被還元物質の濃度は 10^{-5} mol/l 程度でも分析可能であり、電解液も極端な場合には 0.1 cc 程度あれば差支えないから、極めて微量の試料で電解研究することも可能である。尙また電解液中に數種の被電解物質が共存する場合にも電流電壓曲線にはそれぞれ獨立に電解電流を示すから理想的な場合には 1 度の電解操作で（すなわち 1 本の電流電壓曲線を記録するだけで）同時に數種の物質の分析をすることもできるのである。

このようにポーラログラフ法は分析化学のみならず各方面に廣い應用分野を持っており、電氣化学的研究に新しい手段を提供したものであって、これによって多數の研究が行われている。そして現今では電氣化学的方法から發展してポーラログラフ（Polarography）と呼ばれる電氣化学の一つの新しい部門を構成しつつあると云ってもよいであろう。

以下本書においてはポーラログラフ法の重要な基礎理論、實驗操作法及び無機化学、有機化学におけるポーラログラフ法の實驗例を編を追って述べて行くが、最初にまずポーラログラフ法の概略を説明し以後の理解を容易ならしめようと思う。



第 1 章 ポーラログラフ法の概要

§ 1 金屬單極電位差 (Single electrode potential of metal)

一つの金屬をその金屬イオンを含む溶液中に浸漬するとその金屬と溶液との間に電位差が生ずる。これをその金屬の單極電位差といい、その値は Nernst 式によって次の如くに示される。

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \dots\dots\dots (0, 1)$$

ここに π : 單極電位差 R : ガス恒数
 P : 電離溶壓 F : ファラデー恒数
 p : 滲透壓 n : イオンの原子價
 T : 絶對溫度

15°~20° では上式は次式のようになる。

$$\pi = -\frac{0.058}{n} \log \frac{P}{p} \dots\dots\dots (0, 1')$$

一定溫度では與えられた金屬の電離溶壓は一定であり、又滲透壓は濃度に比例するものと考えれば、(0, 1') 式は次のように書きかえられる。

$$\pi = \pi_0 + \frac{0.058}{n} \log C \dots\dots\dots (0, 2)$$

ここに C : 金屬イオン濃度。

π_0 は $C=1$ の場合の單極電位差でこのものはその金屬に特有の恒数となる。これをその金屬の標準單極電位差という。この Nernst の式からわかるように金屬の電位というのは金屬がイオンとなって溶液中に溶けて出ようとする傾向即ち金屬が電子を放出しようとする力と金屬イオンの濃度との相對比によって定まるものである。そしてその兩者の大小云いかえれば (0, 1) 式における P と p との大小によって金屬と溶液との電荷のとり方が定まる。即ち (i) $P > p$ の場合には金屬はイオンとなって溶液に入るから溶液は陽に金屬は陰に帯電する。(ii) $P = p$ の場合は電位差は生じない。(iii) $P < p$ の場合には金屬は陽に溶液は陰に帯電する。

各金屬はそれぞれ特有の電離溶壓を持っているが、その大きさの順は次の如く K が最も大き

† この場合イオン濃度の高い溶液程金屬と溶液との間の電位は正に向っている。この記載法は一般に用いられているものであるが、G. N. Lewis 一氏は逆に金屬から溶液へ陽電氣が流れるときを正としている。従って Lewis 流に (0, 2) 式を記せば

$$\pi = \pi_0 - \frac{0.058}{n} \log C$$

となる。

本書では一般に用いられている記載法を採用する。

文 獻 集

1888

1. NERNST, W.: Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. I. Theorie der Diffusion. *Z. physik. Chem.* 2 (1888) 613-637.

1889

2. NERNST, W.: Die elektromotrische Wirksamkeit der Ionen. *Ibid.* 4 (1889) 129-181.

1898

3. PETERS, R.: Über Oxydations- und Reduktionsketten und den Einfluss komplexer Ionen auf ihre elektromotrische Kraft. *Ibid.* 26 (1898) 193-236.

1903

4. KUČERA, G.: Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. *Ann. Physik [Drude]* 11 (1903) 529-560; 698-725.

1904

5. BRUNNER, E.: Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. physik. Chem.* 47 (1904) 56-102.

1905

6. EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Physik.* (4) 17 (1905) 549-560.
7. NERNST, W. und MERRIAM, E. S.: Zur Theorie des Reststroms. *Z. physik. Chem.* 53 (1905) 235-244.

1906

8. BRUNNER, E.: Beiträge zur Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen. *Ibid.* 56 (1906) 321-347.

1907

9. EUCKEN, A.: Über den stationären Zustand zwischen polarisierten Wasserstoffelektroden. *Ibid.* 59 (1907) 72-117.

1910

10. GOUY, L.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. physique* 9 (1910) 457-468.

1913

11. CHAPMAN, D. L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Phil. Mag.* [6] 25 (1913) 475-481.

1922

12. HEYROVSKÝ, J.: Electrolysis with the Mercury Dropping Cathode. *Chem. Listy* 16 (1922) 256-304.

1923

13. HEYROVSKÝ, J.: Electrolysis with a Dropping Mercury Cathode. I. Deposition of Alkali and Alkaline Earth Metals. *Phil. Mag.* [6] 45 (1923) 303-315.
14. WILSON, R. F. and YOUTZ, M. A.: The Importance of Diffusion in Organic Electrochemistry. *Ind. Eng. Chem.* 15 (1923) 603-606.

1924

15. BAYERLE, V. and TAMELÉ, M.: Preparation of Pure Hydrogen. *Chem. Listy* 18 (1924) 389-390.
16. HEYROVSKÝ, J.: The Processes at the Mercury Dropping Cathode. I. The Deposition of Metals. *Trans. Faraday Soc.* 19 (1924) 692-702.
17. HEYROVSKÝ, J.: II. The Hydrogen Overpotential. *Ibid.* 19 (1924) 785-788.
18. HEYROVSKÝ, J.: Sur l'électrolyse avec la cathode à gouttes de mercure. *Compt. rend.* 179 (1924) 1044-1046.
19. HEYROVSKÝ, J.: Application de la méthode d'électrolyse avec la cathode à gouttes de mercure. *Ibid.* 179 (1924) 1267-1268.
20. HEYROVSKÝ, J.: Electrode Reaction and Equilibria. *Trans. Faraday Soc.* 19 (1924) 818-819; 825.
21. SHIKATA, M.: Concentration Cells and Electrolysis of Sodium Ethoxide Solutions. *Ibid.* 19 (1924) 721-730.
22. STERN, O.: Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.* 30 (1924) 508-516.

1925

23. BAYERLE, V.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part V. The Deposition of Arsenic, Antimony and Bismuth. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 44 (1925) 514-519.
24. BŘEZINA, J.: Part VI. The Electrodeposition of Manganese and the Complexity of Manganous Ions in Ammoniacal Solutions. *Ibid.* 44 (1925) 520-527.
25. CAMPBELL, A. N.: The Occurrence of Dwi-Manganese (Atomic No. 75) in Manganese Salts. *Nature* 116 (1925) 366.
26. DOLEJŠEK, V. and HEYROVSKÝ, J.: On the Occurrence of Dwi-Manganese (Atomic No. 75) in Manganese Salts. *Bull. Intern. Acad. Bohême* 25 (1925) 179; *Nature* 116 (1925) 782-783.
27. EMELJANOVA, N. V.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part VII. Nickel and Cobalt. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 44 (1925) 528-548.
28. GOSMAN, B. A.: Part XI. Influence of Anions. *Ibid.* 44 (1925) 600-607.
29. HERASYMENKO, P.: Part IV. Changes in Overvoltage with the Concentration of Hydrions. *Ibid.* 44 (1925) 503-513.

30. HERASYMENKO, P.: Reduction of Uranyl Salts with a Dropping Mercury Cathode. *Chem. Listy* 19 (1925) 172-179.
31. HEYROVSKÝ, J.: On the Occurrence of Dwi-Manganese (Atomic No. 75) in Manganese Salts. *Rozprawy II. tř. Čes. Akad.* 34 (1925) 25 (Czech.).
32. HEYROVSKÝ, J.: Contribution to the Analytical Chemistry of Indium. *Chem. Listy* 19 (1925) 168-172 (Czech.).
33. HEYROVSKÝ, J.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part I. General Introduction. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 44 (1925) 482-495.
34. HEYROVSKÝ, J.: Part III. A Theory of Overpotential. *Ibid.* 44 (1925) 499-502.
35. HEYROVSKÝ, J.: The Solution of Ions and the Electrode Potential. *Ibid.* 44 (1925) 447-450.
36. HEYROVSKÝ, J. and SHIKATA, M.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part II. The Polarograph. *Ibid.* 44 (1925) 496-498.
37. PODROUŽEK, W.: Part X. Some Organic Bases. *Ibid.* 44 (1925) 591-599.
38. ŠANDERA, K.: The Influence of Colloidal Solutions upon the Electrocapillarity of Mercury. *Ibid.* 44 (1925) 480-487.
39. SANIGAR, E. B.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part VIII. The Electrolysis of Some Complex Cyanides. *Ibid.* 44 (1925) 549-579.
40. SHIKATA, M.: The Electrolysis of Nitrobenzene with the Mercury Dropping Cathode. Part I. The Reduction Potential of Nitrobenzene. *Trans. Faraday Soc.* 21 (1925) 42-52.
41. SHIKATA, M.: Part II. The Influence of the Cathodic Potential on the Adsorption of Nitrobenzene. *Ibid.* 21 (1925) 53-62.
42. SMRŽ, J.: Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part IX. Tin. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 44 (1925) 580-590.
43. 志方: ナトリウムエトキシンの電解及びアルコール溶液中のイオンの活性に就て. 炭化 1 (大 14) 385-393.
44. 志方: 水銀滴下極に依るニトロベンゼルの電解に就いて. 第 1 部 ニトロベンゼルの還元電第 2 部 陰極電位のニトロベンゼルの吸着に對する影響 (ニトロベンゼルの電位吸着) 炭化 1 (大 14) 533-551.

1926

45. DOLEJŠEK, V. and HEYROVSKÝ, J.: Presence of Dwi-Manganese (Atomic Number 75) in Manganese Salts. *Chem. Listy* 20 (1926) 4-12.
46. FRUMKIN, A. and DONDE, A.: Measuring Differences by Potential by Means of the Dropping Electrode. *Trans. Karpov Inst. Chem.* No. 5 (1926) 34-38.
47. FRUMKIN, A. and DONDE, A.: Über Quecksilbertropfelektroden. *Z. physik. Chem.* 123 (1926) 339-343.
48. HEYROVSKÝ, J.: The Occurrence of Dwi-Manganese (Atomic Number 75) in Manganese Salts. *Nature* 117 (1926) 16.
49. HEYROVSKÝ, J.: Analysis by Means of the Dropping Mercury Cathode. *Chem. Listy* 20 (1926) 122-130.
50. HEYROVSKÝ, J., DOLEJŠEK, V. and DRUCE, G.: The Occurrence of Dwi-Manganese in Manganese Salts. *Nature* 117 (1926) 159.
51. HEYROVSKÝ, J. and SOUČEK, B.: Le Potential électrolytique de l'Amalgame de Fer. *Compt.*