

디메틸су록시드溶媒 속에서 파라니트로벤젠아조레조르시놀의 폴라로그래피的 還元에 관한 研究

崔七男[†] · 趙奇衡* · 崔柱鉉

조선대학교 사범대학 과학교육과

*전남대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 1. 16 접수)

Study on Polarographic Reduction of *p*-Nitrobenzeneazoresorcinol in Dimethylsulfoxide

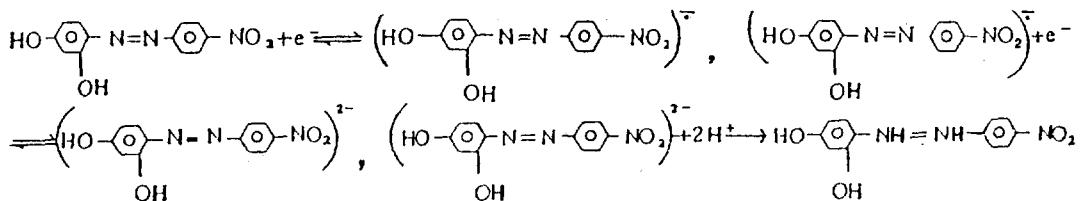
Chil Nam Choe[†], Ki Hyung Jo*, and Chu Hyun Choe

Department of Science Education, College of Education, Chosun University,
 Kwang Ju 500, Korea

*Department of Chemistry, Chonnam National University,
 Kwang Ju 505, Korea

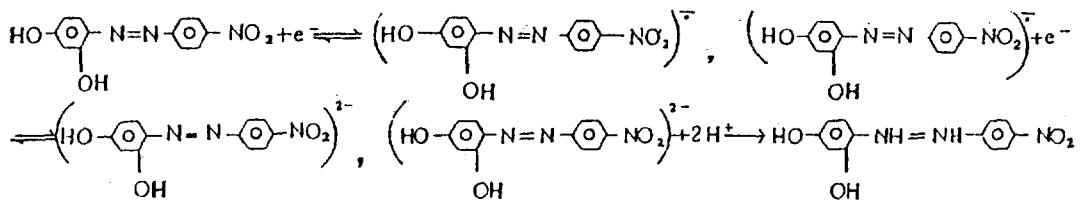
(Received January 16, 1986)

요 약. 反陽性子性 溶媒인 dimethylsulfoxide(DMSO)中에서 *p*-nitrobenzeneazoresorcinol(4n-BAR)에 대하여 직류 폴라로그래피적 거동을 조사하였다. 0.05M NaClO₄의 DMSO 溶媒中에서 4n-BAR은 1電子 2段階의 還元過程을 거쳐 hydrazo 기를 포함하는 化合物로 還元된다.



還元反應의 中間 生成物은 比較的 反陽性子性 溶媒 속에서 安定하였다. 各段階의 還元電流는 擴散支配의 이었으며 一部 反應電流도 包含되었다. 酸을 添加함에 따라서 2個의 還元波가 하나로 合致되며 [acid]/[reductant]의 몰 (M)비가 M=2인 條件에서 加電位(-E)에 대해 $\log(i_d - i)(M_d/2 - i)/i$ 의 可逆性은 1電子 2段階 還元反應이고 非可逆의이었다.

ABSTRACT. The direct current polarographic behavior of 4n-BAR in dimethylsulfoxide as an aprotic solvent have been investigated. The reduction of 4n-BAR in 0.05M sodium perchlorate solution proceeds along two one-electron steps to give the corresponding compound containing hydrazo groups, each reduction wave was considerably diffusion controlled and irreversible.



By addition of acid HAc to 4n-BAR in DMSO solvent, the two reduction waves have coalesced into one in the condition $M \geq$ mole ratio, acid/reductant ($M=2$), the slope of $\log (i_d - i) (M i_d / 2 - i) / i$ vs. $(-E)$ is irreversible along one-electron steps reduction waves.

1. 序論

水溶性 物質만을 선택하여 폴라로그래프법적 으로 그 산화 환원과정을研究해 오던것이 1930 年代 후반부터 물에 잘 녹지 않는有機物質도 적당한有機溶媒와支持電解質을 선택^{1,2}하므로써 보기를 들면 1937年 Shikata 와 Tachi³가有機物質의還元反應을 폴라로그래프법적方法을研究報告한 바 있다.

오늘날有機킬레이트제가 널리쓰이는 어떤金屬ion과 특수하게 선택적으로反應하고 이러한有機킬레이트제와金屬사이에 형성된錯物에關하여 폴라로그래프법적方法으로其性質을 여러研究者들^{4~9}이報告한 바 있다.

反陽性子性溶媒 속에서는 Nygard¹⁰와 Holleck¹¹등이 azobenzene계화합물에 대해서, 또 Shams 와 El-Din¹² 그리고 李와 裴¹³등은 DC 폴라로그래프법적인還元에關하여報告하였다. 이러한調查·報告의 도움으로 여러 가지의電氣化學的方法을 써서反陽性子性溶媒속에서 aromatic azo化合物들의還元過程에 대하여 Florence 등¹⁴이研究하므로써 그 mechanism도數式으로表現할 수 있었으며, azo化合物들에서 hydrazo化合物의生成, 置換基位置와電磁氣的性質 및 그關連性 등을報告하였다.

그리고 azo계의有機킬레이트試藥으로는 Malik 등¹⁵이 eriochrome black T에 대하여發表하였고, 有機킬레이트試藥과金屬錯物은 Williard 와 Dean¹⁶이最初로檢討하였으며, 有機試藥에 대해서는神原¹⁷과高橋¹⁸藤永¹⁹ 그리고柴田²⁰이研究報告하였다.

有機化合物의電極過程²¹反陽性子性溶媒와水溶液에서 다른점에 대하여 Wazoneck²¹, Florence 와 Farrar²²등이報告한 바 있다. 그리고 Sato 와 Tanaka²³, Tanaka 등^{24~27} 전이금속과錯物의電極反應過程을研究하여錯物中의金屬이陰ion까지도還元된다고報告하였다.

本研究에서는溶媒화能力과誘電常數값이 큰물아닌용매인DMSO를선택하여^{28~30}4n-BAR의DC폴라로그래프法의還元性과可逆性還元過程에관여하는電子數등을檢討하였다.

2. 實驗

1. 試藥 및 機器

試藥. 實驗에使用한溶媒는特級試藥dimethylsulfoxide(Junsei Chemical Co.)를使用하였으며, support電解質은特級試藥NaClO₄(Fluka)을使用하였고, 反應物質로는特級試藥p-nitrobenzeneazoresorcinol(Hayashi Chemical Co.)를썼으며酸添加劑로서는무수CH₃COOH(Junsei Chemical Co.)을使用하였다.

機器. 實驗에使用한 폴라로그래프의 모세관은Heath Buitt(DME), EUA-19-6을使用하고, 본 실험실에서組立한 Potentiostat³¹을직류폴라로그래프로썼으며, 여기에 X-Y recorder〈TOA, Model X-Y-R-2B〉을연결하여 폴라로그램을기록하였다.

溶液의pH는Jenco digital pH meter(Model 602)로測定하였으며 Polarogram測定用電解容器는beaker型을使用하였고基準電極으로는Hume과 Harris³²의salt bridge로연결한포화칼로멜電極을使用하였다. 電解溶液의溫度調節에는Thermoelectronics항온기Model D(A-600-E)를使用하였다.

2. 實驗

實驗에使用한 dimethylsulfoxide의精製와保管은Coetzee^{33,34}의方法에 따라精製하였는데, 특급시약DMSO 1l에CaH₂와Al₂O₃를증류프라스크에넣고4時間동안還流시켜2回蒸溜하여매회증류마다약60%의中溜分만을使用하였다. 이러한方法으로精製한DMSO는P₂O₅를넣어둔데시케이터속에서보관하였으며, 증류한후1주일이내에만 사용하였다. 증류한溶媒에support電解質만을넣고直流폴라로

그래프법적으로 잔류전류를 調査하여 불순물의 존재 여부를 확인하고, 요오드, SO_2 및 페리딘 ($1:3:10$ 의 몰비)을 포함하는 CH_3OH 용액을 써서 Karl Fischer 법으로 물의 함량을 측정하여 0.03% 이하이면 용매로 사용한다.

支持電解質은 特級試藥인 NaClO_4 를 100°C 의 vacuum oven에서 전조시켜 使用하였으며 反應物質로 使用한 *p*-nitrobenzenazoresorcinol은 중류한 methyl alcohol 중에서 1회 再結晶하여 vacuum oven에서 50°C 로 전조시켜 사용하였다. 이렇게 精製한 各 物質은 元素分析 및 IR spectrum을 조사하여 문현치와 이론치를 비교 확인하여 사용하였다. 0.5mM 4n-BAR 와 0.05M NaClO_4 지지전해질을 전해용기에 넣고, 포화칼로멜 電極을 基準電極으로 하고, DME를 작업 전극으로 썼다. 水銀柱 높이 70cm 에서 水銀의 流出速度 $m=1.86\text{mg/sec}$ 이었으며 滴下時間은 $t=4.2\text{sec}$ 이었다.

電解溶液에 녹아 있는 酸素를 제거하기 위하여 사용한 窒素氣體는 高純度의 市販品 질소 (99.9999%)를 $6\text{N}-\text{NaOH}$ 溶液과 $1\% \text{V}_2\text{O}_5$ (in $6\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4$)의 Zn amalgam 층을 차례로 통과시켜 殘溜하고 있는 酸素를 제거한 다음 窒素氣體가 一定한 速度로 흐르도록 調節하였으며 전해용액 속에 통과시켰다³⁵. 測定中에 電解液에 산소가 녹아 들어가는 것을 防止하기 위하여 窒素氣流 분위기에서 測定하였고 電解溶液의 溫度調節에는 恒溫槽을 사용하여 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 오차범위내에서 溫度를 一定하게 維持하였다.

플라로그램의 電極構成은 三電方式을 利用하여 ohmic iR drop을 최소로 감소시켰으며, 指示電極으로는 滴下水銀電極, 補助電極으로 백금 선, 基準電極으로는 Hume 의 Harris を salt bridge을 연결한 포화칼로멜 電極을 使用하였다.

3. 結論 및 考察

1. 4n-BAR의 플라로그램

4n-BAR의 DC Polarogram. 反陽性子性 溶媒인 DMSO 中에서 0.05M NaClO_4 를 支持電解質로 쓰고, $0 \sim -2.5\text{V}$ vs. S.C.E.의 加電位範圍에서 4n-BAR의 直流 플라로그램을 測定하여

-1.5V 까지의 結果를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 4n-BAR은 2段階의 還元波를 나타내므로 이것은 2段階의 還元過程을 거친다고 할 수 있다. 이 플라로그램으로부터 各 還元波의 半波電位와 擴散電流 값을 求하여 Table 1에 나타내었다. 藤永와 新居³⁶는 有機化合物의 플라로그래프法적 還元反應 mechanism을 다음과 같이 설명하였다. 電極에서 電子의 주고받는 과정에 proton添加가 수반되기 때문에 그 還元反應 mechanism은 더욱 복잡하게 되고, 대부분이 非可逆的이라고 하였다. 그러나 水溶液 속에서는 proton添加가 더욱 용이하게 수반되기 때문에 proton添加가 거의 일어나지 않는 反陽性子性 溶媒를 使用해서 有機化合物의 還元反應 mechanism을 밝히고 있다. 이때 生成한 free radical이 反應性을 調査하고자 proton添加 物質로서는 適當量의 물이나 酸

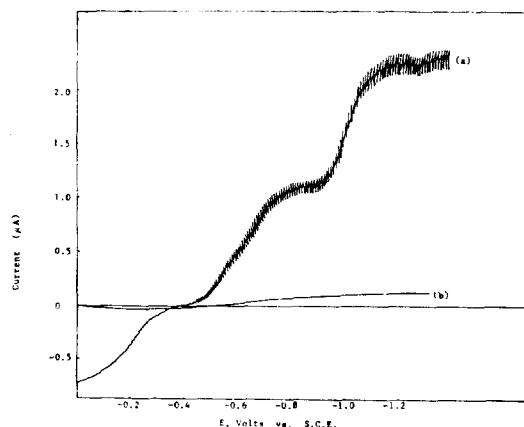


Fig. 1. Curve(a) is polarogram of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO_4 solution at 25°C . Curve(b) is residual current of 0.05M NaClO_4 solution at 25°C .

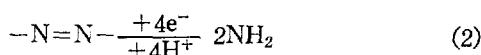
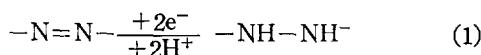
Table 1. Polarographic parameters of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO_4 solution at 25°C

Waves	$E_{1/2}$ (volts vs. S. C. E.)	i_d (μA)	n	i_d
				$\text{C} \cdot \text{m}^{2/3} \text{t}^{1/6}$
1st wave	-0.65	1.03	1	1.08
2nd wave	-1.03	1.10	1	1.15

을 쓰고 있다.

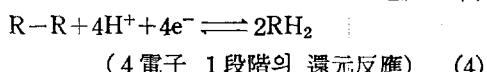
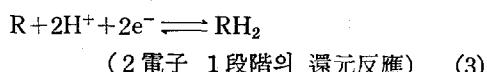
一般的으로 有機溶媒 中에서 폴라로그래프법 적 舉動과 還元 mechanism 을 Given³⁷과 Peover³⁸ 는 다음과 같이 밝히고 있다. 곧 反陽性子性 溶媒中에서 有機化合物의 폴라로그램은 거의 2 개의 波를 나타내고, 제 1段階의 還元波는 1電子의 還元波로서 半波電位는 濃度에 無關하며, 제 2段階의 還元波는 1電子의 還元波가 많고, 그들의 半波電位는 濃度에 따라 變化한다. 예를 들면 75%의 디옥산水溶液이나 메틸셀로솔브와 같은 용매에서 제 1段階의 還元波가 종종 1電子의 還元波이고, 그 半波電位는 濃度에 依存한다고 하였다.

또한 陽性子性 溶媒인 물, 알코올 또는 물-알코올 混合溶媒 中에서 $-N=N-$ 기나 $-NH-$ $NH-$ 기를 包含하는 化合物의 還元에 對한 여러 研究者들이 研究結果를 보면, $-N=N-$ 기를 포함하는 化合物은 2電子 1段階의 還元過程을 거쳐 hydrazo 化合物이 되거나 (식(1)), 4電子 1段階의 還元過程을 거쳐 amine 化合物(식(2))이 된다고 報告³⁹하고 있다.

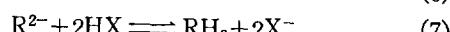


이들 反應 中間 生成物인 hydrazo 化合物이 安定하면 2電子 1段階의 還元反應이 일어나며, 불안정하면 4電子 1段階의 還元이 일어난다. 이것은 置換基가 電子를 밀어주느냐 끄느냐에 따라 還元反應 mechanism 이 달라지기 때문이라고 Florence⁴⁰는 報告하였다.

한편 反陽性子性 溶媒 中에서는 還元 中間 生成物인 anion radical(R^-)이 安定해지므로 1電子 2段階의 反應으로 더욱 細分化 된다고 Aten⁴¹, Sadler⁴² 등은 報告하였다. 一般的으로 有機化合物(R)이 水溶液 中에서는 다음과 같은 반응을 거치지만,



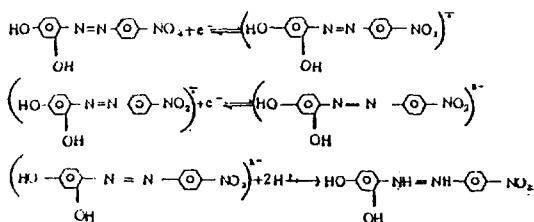
反陽性子性 溶媒中에서 反應이 細分化 된다. (1
電子 2段階의 反應을 거침)



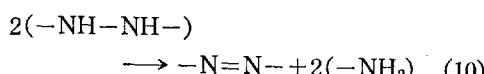
($HX =$ 酸 또는 溶媒)

(5)식의 第 1段階와 (6)식의 段 2階의 還元過程은 擴散에 依해 電極表面에서 일어나며, (5)식의 속도는 빠르고 (6)식의 速度는 느리다.

4n-BAR 을 反陽性子性 溶媒 中에서 측정한 本研究의 結果를 보면 2段階의 還元波가 나타나며, 擴散電流 값들로부터 關與하는 각 電子數를 예측해 보면 1電子의 還元反應이라는 것을 알 수 있다. 곧, 반양성자성 용매인 DMSO 중에서 다음과 같은 1電子 2段階의 還元反應 mechanism 으로 表現할 수 있다.



그러나 溶媒의 液性에 따라 還元反應 生成物의 安定度가 바뀌므로 反應메카니즘이 달라진다. 吉田⁴³는 溶媒의 液性이 알칼리성으로부터 산성으로 변화됨에 따라



(10)式과 같은 disproportionation의 反應 速度가 빨라진다고 하였으며, 일반적으로 불균등화 반응속도는 $[H^+]$ 에 대해 1차이므로, 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$-d[\text{hydrazo}] / dt = K[H^+] [\text{hydrazo}]$$

이 식으로부터 반응속도는 수소 ion 농도가 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있고, 反陽性子性 溶媒 DMSO 中에서도 陽性子性 溶媒 中에서처럼 4n-BAR 이 1電子 還元過程을 거침을⁴⁴ 알 수 있었다.

還元波의 類型. 4n-BAR 의 各 還元段階의 電流가 擴散電流에 依한 것인지 아니면 反應電流에 依한 것인지 그 類型을 조사하기 위하여 水銀柱의 높이의 제곱근과 擴散電流의 關係를 調査하여 Table 2에 나타내었다.

水銀柱의 높이를 55cm에서 70cm까지 반꾸어 가면서 各 還元波의 限界電流를 測定하였을 때 그 限界電流의 値이 水銀柱 높이의 平方根에 거의 比例하므로 이 두 段階의 還元波는 反應電流가 一部 包含된 擴散電流임을 알 수 있다.

또한 다른 方法으로서 4n-BAR 的 各 還元波에 대하여 實驗溫度範圍(20~35°C)內에서 溫度變化에 따른 擴散電流 値으로부터 求한 溫度係數 値은 Table 3에 나타내었다. 一般的으로 還元電流가 擴散支配의 則 溫度係數의 値은 2.0~4.0%이며 反應電流일 때는 5.0~20.0%이다⁴⁵. Table 3에 나타낸 實驗結果와 이 値을 比較해 보면, 4n-BAR 的 第 1 段階의 還元波와 第 2 段階의 還元波는 거의 擴散이 支配하는 것으로 볼 수 있다.

擴散電流와 濃度와의 關係. 4n-BAR 的 濃度

Table 2. Relationship between limiting current and the height of mercury head of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C

H(cm)	$i_l/H^{1/2}(\mu\text{A}/\text{cm}^{1/2})$	
	1st wave	2nd wave
55	0.117	0.125
60	0.119	0.129
65	0.120	0.130
70	0.135	0.137

Table 3. Temperature coefficients of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution

Waves	Temperature(°C)			$\frac{1}{i_d} \times \frac{di_d}{dT} \times 100(\%)$	
	20	25	30		
	35				
1st wave	0.87	1.03	1.30	1.43	2.8%
2nd wave	0.90	1.10	1.40	1.63	3.6%

를 0.5mM~1.1mM로 바꾸었을 때의 擴散電流를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 實驗濃度範圍內에서 還元波의 擴散電流값이 4n-BAR의 濃度에 比例하고 있음을 알 수 있다.

이와같이 還元電流 値이 反應物質의 濃度에 比例하면 이들 電流는 擴散電流이거나 反應電流中의 어느 하나에 屬한다⁴⁶.

還元波의 可逆性. 4n-BAR의 폴라로그램으로부터 미리 i_d 를 구해 두고, 加電位에 따른 還元電流의 値을 求하여 加電位(-E)의 계산치 $\log \frac{i_d - i}{i}$ 사이의 關係를 plot하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 第 1 段階의 還元波와 第 2 段階의 還元波에 대한 \log 値을 圖示한 기울기는 第 1 段階의 還元波가 66.8mV이고, 第 2 段階의 還元波는 76.5mV이다.

物質이 可逆的으로 1電子의 還元反應을 할 때

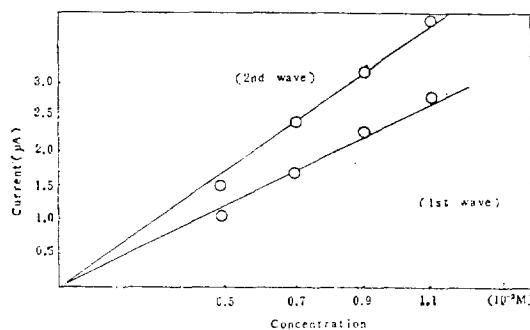


Fig. 2 Calibration curve of 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C.

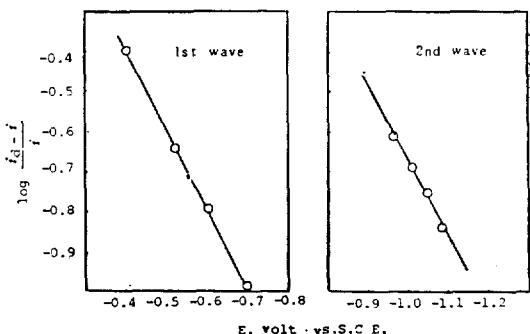


Fig. 3. Log plots of reduction wave of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C.

\log plot의理論的인 기울기 값은 25°C 에서 59.2 mV이다. 이 값을基準으로하여比較하여 보면, 4n-BAR의第1段階와第2段階의還元波는可逆性이비교적좋은各1電子還元過程이라고볼수있다.

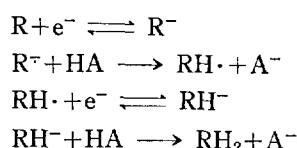
本研究에서 쓴 4n-BAR에 대한第2段階의還元反應의可逆性이第1波보다나쁜것은D-MSO中에極少量이나마水分이存在하거나또는반응도중에水分이吸收되는것으로보면위의理論과잘附合된다.

酸添加에對한影響.有機溶媒속에서陽性子주기로서작용하고水素波를나타내지않는弱酸인 CH_3COOH 를選擇하여0.5mM4n-BAR의물아닌용액에添加할때添加量에따라波의모양이變化하는것을Fig.4에나타내었다.

一般的으로有機溶媒에有機酸을添加할때Hoitink⁴⁷는極히적은量의酸解離가일어나더라도protonatingagent으로서의效果는크다고하였다.

Fig.4에서알수있는바와같이第1波가증가함에따라그증가하는높이만큼第2波가減少하며,마침내는두波의半波電位도陽電位쪽으로移動하면서第1波와第2波는합쳐지게된다.이것은第1段階의還元生成物인4n-BAR

의陰이온 R^{2-} 과 H_2R^{2-} 이산을첨가함에따라不安定化해점을의미하는것으로解석할수있다.이는反陽性子性溶媒中에서有機化合物이還元될때陽性子주기를添加함으로써還元反應의메카니즘이다음과같이



바뀐다고Given과Peover³⁸등은提案하고있다.本實驗에서는1電子2段階의還元波가酸을添加함으로서1段階의還元波로바뀌는점으로보아hydrazo기를포함하는化合物이된다는事實을입증하고있다. Azo계의환원은벤젠에치환되는기의위치나형태에따라환원과정이영향을받는다.

치환기가강하게전자를끌어당기는경우보기를들면,산성수용액속에서 p -aminoazobenzene이나 p -dimethylazobenzene은amino로還元되어지며 p -nitroazobenzene의플라로그램은2개의파가생긴다고하였다. 제1단계의환원파는2개의전자가azo기에첨가되어hydrazo化合物로바뀌는환원단계이고,제2단계의환원파에는nitro기에의한것으로서알카리성에서hydroxylamine化合物로되며,산성에서는amine

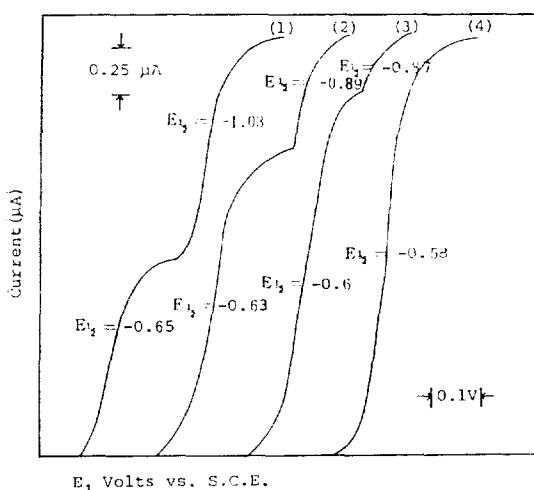


Fig. 4. The effect of added acetic acid on polarograms of 0.05M 4n-BAR in 0.05M NaClO_4 at 25°C . added acetic acid concn: (1)=0 mM (2)=1.3mM, (3)=1.5 mM, (4)=2 mM.

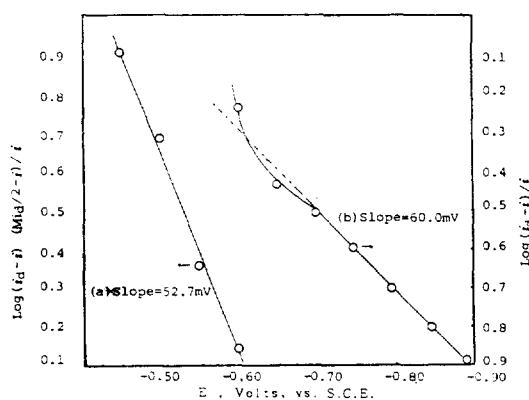


Fig. 5. Logarithmic analysis of wave of 0.5mM 4n-BAR with acetic acid in mole ratio, $m=2.0$ in 0.05 M NaClO_4 at 25°C .

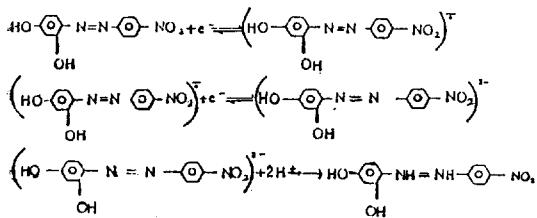
化合物로還元된다고 Costa 와 Rozzo는 報告⁴⁸하였다.

本研究의結果는 4n-BAR이 2段階의還元波를 나타내고各段階의還元에關與하는電子數가 1라고한것은 위의事實과一致하지는않는다.

本研究에서는 4n-BAR에酸으로서 무수HAc를mole ratio가 2가되도록加하고,加電壓에대하여 $\log(i_d-i)(M_{d/2}-i)/i$ 값과 $\log(i_d-i)/i$ 값을求하여 Fig. 5에나타내었다. Fig. 5에서나타내는바와같이(a)의slope값은 52.7mV이고, (b)의slope값은 60mV로써 Given과Peover가報告한값(53.5mV와75mV)과잘일치하고있다.

4. 結論

反陽性子性溶媒 DMSO中에서 4n-BAR의還元反應은 1電子 2段階의還元過程을거치며,各段階의還元電流는比較的擴散支配의이었고反應電流도一部包含되어있으며,各還元波의可逆性은比較的좋은편이었다.



酸을添加함에따라서 2個의還元波가하나로合致되며, 몰비[acid]/[reductant]가 M=2인조건에서加電位(-E)에대해 $\log(i_d-i)(M_{d/2}-i)/i$ 의可逆性은 1電子의 2段階還元反應으로非可逆性이었다.

인용문헌

- J.C. Marchon "Nonaqueous Electrochemistry", p. 310, Norwich, London (1971).
- R. Takahashi, *Talanta*, **12**, 121(1965).
- M. Shikata and I. Tachi, *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ.*, **40**, 11(1937); C. A., **31**, 6087(1937).
- I. M. Kolthoff and J. F. Coeze, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1852(1957).
- S. H. Khan, S. M. H. Rizvi, A. A. Khan, and S. M. F. Rahma, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 471(1970).
- S. Wawzonek and T. W. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1350(1972).
- H. A. Laitinen and T. J. Kneip, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 736(1956).
- R. Hazard and A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2917(1971).
- L. Holleck, S. Vavricka, and M. Heyrovsky, *Electrochim. Acta*, **15**, 645(1970).
- B. Nygard, *Ark. Kemi.*, **26**, 167(1966).
- L. Holleck, D. Jannakoudakis, and A. Wildenau, *Electrochim. Acta*, **12**, 1523(1967).
- A. M. Shams El-Din, T. M. H and N. M. Abed, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 377(1969).
- 李興洛, 裴俊雄, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 6(1982).
- T. M. Florence, D. A. Johnson, and G. E. Batley, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 113(1974).
- W. U. Malik, H. O. Gupta, and J. C. Sharma, *J. Polarog. Soc.*, **14**, 109(1968).
- H. N. Willard and J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264(1950).
- 神原富民, 長谷部清, 化學(日本), **27**, 791(1972).
- 高橋辰男, 田中信行, 日化(日本), **91**, 337(1970).
- 藤永太一郎, 伊豆律公佑, 野村俊明, 松尋美雄, 日化(日本), **90**, 1143(1969).
- 柴田正三, 分析化學(日本), **21**, 351(1972).
- S. Wawzonek, *Talanta*, **12**, 1229(1965).
- T. M. Florence and Y. J. Farrar, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1085(1964).
- Y. Sato and N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2064(1968).
- N. Tanaka, *ibid*, **41**, 2059(1968).
- N. Tanaka and Y. Sato, *Electrochim. Acta*, **13**, 335(1968).
- N. Tanaka and Y. Sato, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 359(1966).
- N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1021(1965).
- J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", p. 340.

- Harper & Row, New York(1983).
29. O. Popovych and, R. T. Tomkins, "Nonaqueous Solution Chemistry", p. 35, John Wiley & Sons (1981).
 30. I. M. Baizor and H. Lund, "Organic Electrochemistry", p. 196, Marcel Dekker, New York(1983).
 31. Q. W. Choi, C. H. Choe, Y. C. Choi, Journal of Natural Science. Junnam National University., **12**, 85(1981),
 32. D. N. Hume and W. E. Harris, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 465(1943).
 33. J. E. Goetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139(1962).
 34. I. M. Kolthoff and J. F. Coetze, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870(1957).
 35. L. Meites and J. Meites, *Anal. Chem.*, **20**, 984 (1948).
 36. 藤永太一郎, 新居敏男, 化學(日本), **19**, 641(1964).
 37. P. H. Given and M. E. Peover, "Advances in Polarography," Vol. 3, p. 984, Oxford, (1960).
 38. M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 93 (1967).
 39. C. R. Castor and J. H. Saylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1427(1953).
 40. T. M. Florence, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609(1965).
 41. A. C. Aten, C. Buthker, and G. J. Hoijtink, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 324(1959).
 42. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979(1968).
 43. 吉田撤, 日化(日本), **91**, 243(1970).
 44. M. F. Peover and A. J. Bard, "Electroanal. Chem", edited by A. J. Bard., **2**, 25(1967).
 45. 崔圭源, 朴基采, 李吉相, 機器分析, p. 72, 探求堂 (1964).
 46. P. Zuman, "Organic Polarographic Analysis," p. 24, Pergamon, London (1964).
 47. G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. De Boer, and W. Y. Aalbersberg, *Rec. Trav. Chem.*, **73**, 355(1954).
 48. G. Costa and R. Rozzo, *Ric. Sci. Suppl.*, **11**, 201(1956).