

디메틸설폭시드 용매 속에서 파라니트로벤젠아조레스오르시놀의
 폴라로그래피의還元에 관한 연구

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

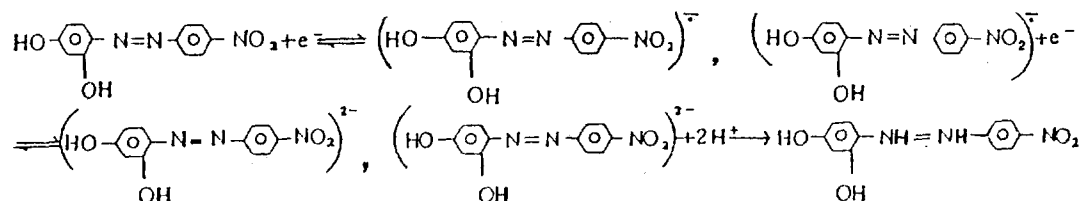
Chil Nam Choe[†], Ki Hyung Jo*, and Chu Hyun Choe

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

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

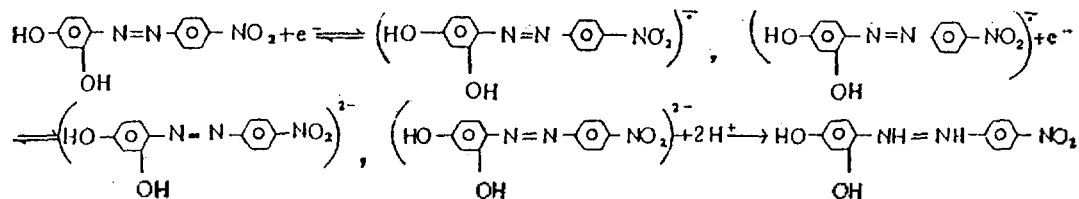
(Received January 16, 1986)

요약. 反陽性이성 용매인 dimethylsulfoxide(DMSO) 중에서 *p*-nitrobenzeneazoresorcinol(4n-BAR)에 대하여 직류 폴라로그래피적 거동을 조사하였다. 0.05M NaClO₄의 DMSO 용매 중에서 4n-BAR은 1 전자 2 단계의還元過程을 거쳐 hydrazo기를 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이성 용매 속에서 安定하였다. 各 段階의還元電流는 擴散支配的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*_a-*i*)/(M*i*_a/2-*i*)/*i*의 可逆性은 1 전자 2 段階還元反應이고 非可逆的이었다.

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 $M \geq \text{mole ratio}$, acid/reductant ($M=2$), the slope of $\log(i_d - i) / (Mi_d/2 - i) / i$ vs. $(-E)$ is irreversible along one-electron steps reduction waves.

1. 序 論

水溶性 物質만을 선택하여 폴라로그래프법적으로 그 산화 환원과정을 연구해 오던 것이 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 Shikata와 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 널리 쓰이는 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 그 性質을 여러 研究者들⁴⁻⁹이 報告한 바 있다.

反陽性子性 溶媒 속에서는 Nygard¹⁰와 Holleck¹¹ 등이 azobenzene 계 化合物에 대해서, 또 Shams와 El-Din¹² 그리고 李와 裴¹³ 등은 DC 폴라로그래프법적인 還元에 關하여 報告하였다. 이러한 調査·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 azo 계의 有機 킬레이트試藥으로는 Malik 등¹⁵이 eriochrome black T에 대하여 發表하였고, 有機試제이트試藥과 金屬錯物은 Williard와 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이 反陽性子性 溶媒와 水溶液에서 다른점에 대하여 Wazoneck²¹, Florence와 Farrar²² 등이 報告한 바 있다. 그리고 Sato와 Tanaka²³, Tanaka 등²⁴⁻²⁷ 전이금속과 錯物의 電極反應過程을 研究하여 錯物中の 金屬이 陰 ion까지도 還元된다고 報告하였다.

本 研究에서는 溶媒化 能力과 誘電常數 값이 큰 물 아닌 용매인 DMSO를 선택하여²⁸⁻³⁰ 4n-BAR의 DC 폴라로그래프法的 還元성과 可逆性 還元過程에 關여하는 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, 支持電解質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.)를 썼으며 酸添加劑로서는 무수 CH₃COOH(Junsei Chemical Co.)을 使用하였다.

機器, 實驗에 使用한 폴라로그래프의 모세관은 Heath Buitt(DME), EUA-19-6을 使用하고, 본 실험실에서 組立한 Potentiostat³¹을 特種 폴라로그래프로 썼으며, 여기에 X-Y recoder <TOA, Model X-Y-R-2B>을 연결하여 폴라로그래프를 기록하였다.

溶液의 pH는 Jenco digital pH meter(Model 602)로 測定하였으며 Polarogram 測定用 電解容器는 beaker型을 使用하였고 基準電極으로는 Hume와 Harris³²의 salt bridge로 연결한 포화 칼로멜 電極을 使用하였다. 電解溶液의 溫度調節에는 Thermoelectronics 항온기 Model D(A-600-E)를 使用하였다.

2. 實 驗

實驗에 使用한 dimethylsulfoxide의 精製와 保管은 Coetzee^{33,34}의 方法에 따라 精製하였는데, 特급시약 DMSO 1l에 CaH₂와 Al₂O₃를 증류 플라스크에 넣고 4時間동안 還流시켜 2回 蒸溜하여 剩餘 증류마다 약 60%의 中溜分만을 使用하였다. 이러한 方法으로 精製한 DMSO는 P₂O₅를 넣어둔 密시케이더 속에서 보관하였으며, 증류한 후 1주일 이내에만 사용하였다. 증류한 溶媒에 支持電解質만을 넣고 直流 폴라로

그래프법적으로 잔류전류를 調査하여 불순물의 존재 여부를 확인하고, 요오드, SO₂ 및 피리딘 (1:3:10의 몰비)을 포함하는 CH₃OH 용액을 써서 Karl Fischer 법으로 물의 함량을 측정하여 0.03%이하이면 용매로 사용한다.

支持電解質은 特級試藥인 NaClO₄를 100°C의 vacuum oven에서 건조시켜 使用하였으며 反應物質로 使用한 *p*-nitrobenzenazoresorcinol은 증류한 methyl alcohol중에서 1회 再結晶하여 vacuum oven에서 50°C로 건조시켜 使用하였다. 이렇게 精製한 各物質은 元素分析 및 IR spectrum을 조사하여 문헌치와 이론치를 비교 확인하여 使用하였다. 0.5mM 4n-BAR와 0.05M NaClO₄ 지지전해질을 전해용기에 넣고, 포화칼로멜 電極을 基準電極으로 하고, DME를 작업 전극으로 썼다. 水銀柱 높이 70cm에서 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.

電解溶液中에 녹아 있는 酸素를 제거하기 위하여 使用한 窒素氣體는 高純度の 市販品 질소 (99.9999%)를 6N-NaOH 溶液과 1% V₂O₅(in 6N-H₂SO₄)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를 使用하여 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 오차범위내에서 溫度를 一定하게 維持하였다.

폴라로그래프의 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 백금선, 基準電極으로는 Hume의 Harris을 salt bridge을 연결한 포화칼로멜 電極을 使用하였다.

3. 結論 및 考察

1. 4n-BAR의 폴라로그래프

4n-BAR의 DC Polarogram. 反陽性자성 溶媒인 DMSO中에서 0.05M NaClO₄를 支持電解質로 쓰고, 0~2.5V vs. S.C.E.의 加電位範圍에서 4n-BAR의 直流 폴라로그래프를 測定하여

-1.5V까지의 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 폴라로그래프로 부터 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 폴라로그래프법적 還元反應 mechanism을 다음과 같이 설명하였다. 곧 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자성 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

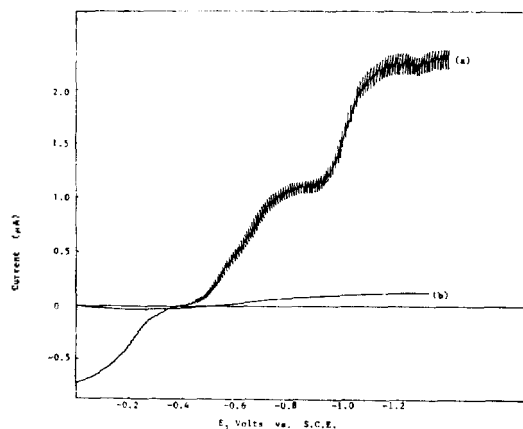


Fig 1. Curve(a) is polarogram of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C. Curve(b) is residual current of 0.05M NaClO₄ solution at 25°C.

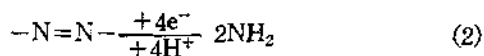
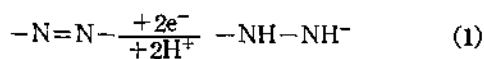
Table 1. Polarographic parameters of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C

Waves	E _{1/2} (volts vs. S. C. E.)	i _d (μA)	n	i _d
				C · m ^{2/3} t ^{1/6}
1st wave	-0.65	1.03	1	1.08
2nd wave	-1.03	1.10	1	1.15

을 쓰고 있다.

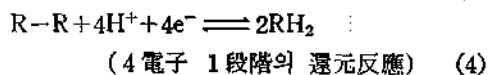
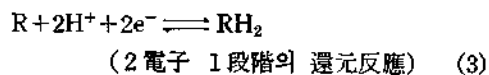
一般的으로 有機溶媒 中에서 폴라로그래프법 적 舉動과 還元 mechanism 을 Given³⁷과 Peover³⁸ 는 다음과 같이 밝히고 있다. 곧 反陽性子性 溶媒中에서 有機化合物의 폴라로그래프는 거의 2 개의 波를 나타내고, 제 1 段階의 還元波는 1 電子의 還元波로서 半波電位는 濃度에 無關하며, 제 2 段階의 還元波는 1 電子의 還元波가 많고, 그들의 半波電位는 濃度에 따라 變化한다. 예를 들면 75%의 디옥산水溶液이나 메틸셀로솔브와 같은 용매에서 제 1 段階의 還元波가 종종 1 電子의 還元波이고, 그 半波電位는 濃度에 依存한다고 하였다.

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.

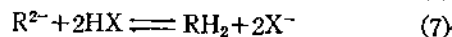


이들 反應 中間 生成物인 hydrazo 化合物이 安定하면 2 電子 1 段階의 還元反應이 일어나며, 불안정하면 4 電子 1 段階의 還元이 일어난다. 이것은 置換基가 電子를 밀어주느냐 끄느냐에 따라 還元反應 mechanism 이 달라지기 때문이라고 Florence⁴⁰ 는 報告하였다.

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 反應을 거치지만,



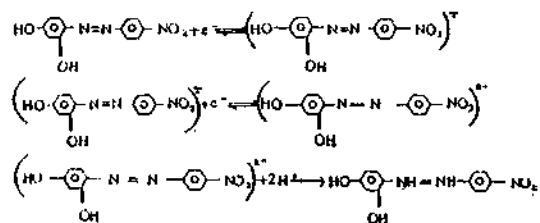
反陽性子性 溶媒中에서 反應이 細分化 된다. (1 電子 2 段階의 反應을 거침)



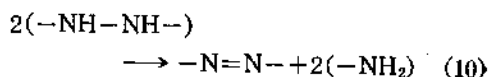
(HX=酸 또는 溶媒)

(5)식의 第 1 段階와 (6)식의 第 2 段階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 측정 한 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 中에서 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)식과 같은 disproportionation 의 反應 速度가 빨라진다고 하였으며, 일반적으로 불균등화 반응속도는 $[H^+]$ 에 대해 1 차이므로, 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

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

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에서 처럼 4n-BAR 이 1 電子 還元過程을 거침을⁴⁴ 알 수 있었다.

還元波의 類型. 4n-BAR의 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 바꾸어 가면서 各還元波의 限界電流를 測定하였을 때 그 限界電流의 값이 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-BAR의 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 값으로부터 求한 溫度係數 값은 Table 3에 나타내었다. 一般적으로 還元電流가 擴散支配의이면 溫度係數의 값은 2.0~4.0%이며 反應電流일 때는 5.0~20.0%이다⁴⁵. Table 3에 나타난 實驗결과치와 이 값을 比較해 보면, 4n-BAR의 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-BAR의 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)	$i_l/H^{1/2}(\mu A/cm^{1/2})$	
	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	
	Diffusion currents(μA)				
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 값이 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 플라로그래프로 부터 미리 i_d 를 求해 두고, 加電位에 따른 還元電流의 값을 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 값을 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적으로 1電子의 還元反應을 할 때

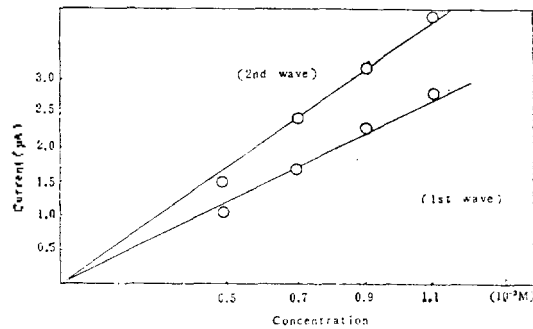


Fig. 2 Calibration curve of 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C.

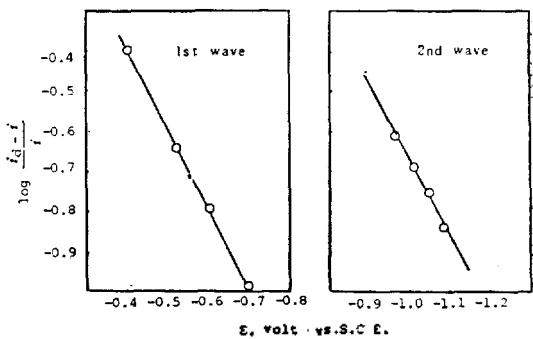


Fig. 3. Log plots of reduction wave of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ solution at 25°C.

log plot의 理論的인 기울기 값은 25°C에서 59.2 mV이다. 이 값을 基準으로 하여 比較하여 보면, 4n-BAR의 第1段階와 第2段階의 還元波는 可逆性이 비교적 좋은 각 1電子 還元過程이라고 볼 수 있다.

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보다 나쁜 것은 DMSO 中에 極少量이나마 水分이 存在하거나 또는 반응도중에 水分이 吸收되는 것으로 보면 위의 理論과 잘 附合된다.

酸添加에 對한 影響. 有機溶媒 中에서 陽性子 주계로서 작용하고 水素波를 나타내지 않는 弱酸인 CH₃COOH를 選擇하여 0.5mM 4n-BAR의 물 아닌 용액에 添加할 때 添加量에 따라 波의 모양이 變化하는 것을 Fig. 4에 나타내었다.

一般적으로 有機溶媒에 有機酸을 添加할 때 Hoojink⁴⁷는 極히 적은 量의 酸解離가 일어나더라도 protonating agent으로서의 效果는 크다고 하였다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 第1波가 증가함에 따라 그 증가하는 높이만큼 第2波가 減少하며, 마침내는 두 波의 半波電位도 陽電位 쪽으로 移動하면서 第1波와 第2波는 합쳐지게 된다. 이것은 第1段階의 還元 生成物인 4n-BAR

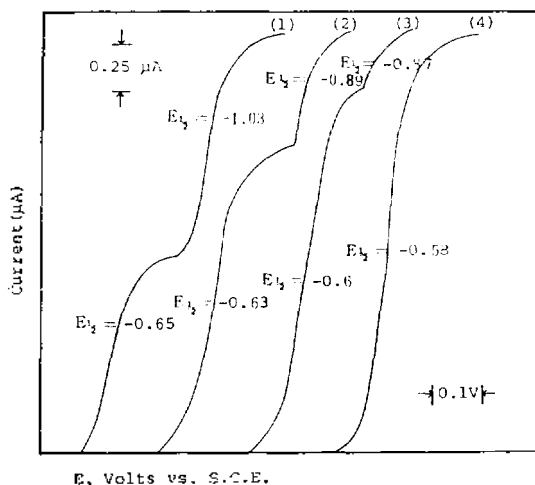
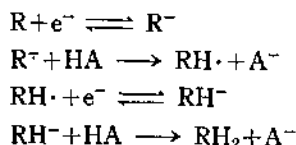


Fig. 4. The effect of added acetic acid on polarograms of 0.5mM 4n-BAR in 0.05M NaClO₄ at 25°C. added acetic acid concn: (1) = 0mM (2) = 1.3mM, (3) = 1.5mM, (4) = 2mM.

의 陰이온 R²⁻과 H₂R²⁻이 산을 첨가함에 따라 不安定化해짐을 의미하는 것으로 해석할 수 있다. 이는 反陽性子性 溶媒 中에서 有機化合物이 還元될 때 陽性子주계를 添加함으로써 還元反應의 메카니즘이 다음과 같이



바뀐다고 Given과 Peover³⁸ 등은 提案하고 있다. 本 實驗에서는 1電子 2段階의 還元波가 酸을 添加함으로써 1段階의 還元波로 바뀌는 점으로 보아 hydrazo기를 포함하는 化合物이 된다는 事實을 입증하고 있다. Azo계의 환원은 벤젠에 치환되는 거의 위치나 형태에 따라 환원과정이 영향을 받는다.

치환기가 강하게 전자를 끌어당기는 경우 보기를 들면, 산성수용액 中에서 *p*-aminoazobenzene이나 *p*-dimethylazobenzene은 amino로 還元되어지며 *p*-nitroazobenzene의 폴라로그래프는 2개의 파가 생긴다고 하였다. 제 1단계의 환원과는 2개의 전자가 azo기에 첨가되어 hydrazo 化合物로 바뀌는 환원단계이고, 제 2단계의 환원파에는 nitro기에 의한 것으로서 알카리성에서 hydroxyl amine 化合物로 되며, 산성에서는 amine

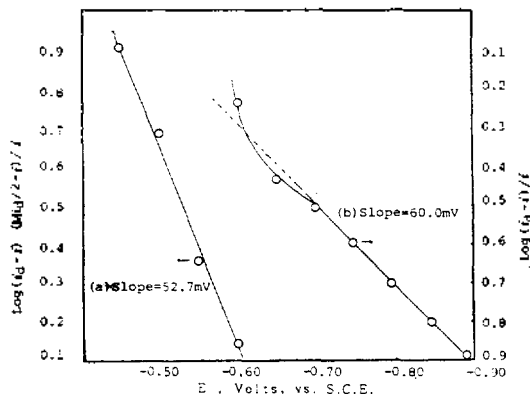


Fig. 5. Logarithmic analysis of wave of 0.5mM 4n-BAR with acetic acid in mole ratio, $m=2.0$ in 0.05M NaClO₄ at 25°C.

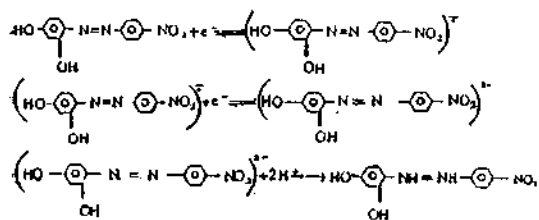
化合物로還元된다고 Costa 와 Rozzo 는 報告⁴⁶하였다.

本 研究의 結果는 4n-BAR 이 2 段階의 還元 波를 나타내고 各 段階의 還元에 關與하는 電子 數가 1 라고 한 것은 위의 事實과 一致하지는 않는다.

本 研究에서는 4n-BAR 에 酸으로서 무수 HAc 를 mole ratio 가 2 가 되도록 加하고, 加電壓에 대하여 $\log(i_d - i) (M_i d / 2 - i) / i$ 값과 $\log(i_d - i) / i$ 값을 求하여 Fig. 5 에 나타내었다. Fig. 5 에서 나타내는 바와 같이 (a)의 slope 값은 52.7mV 이고, (b)의 slope 값은 60mV 로써 Given 과 Peover 가 報告한 값 (53.5mV 와 75mV) 과 잘 일치하고 있다.

4. 結 論

反陽性子性 溶媒 DMSO 中에서 4n-BAR 의 還元反應은 1 電子 2 段階의 還元過程을 거처며, 各 段階의 還元電流는 比較的 擴散支配的이었고 反應電流도 一部 包含되어 있으며, 各 還元波의 可逆性은 比較的 좋은 편이었다.



酸을 添加함에 따라서 2 個의 還元波가 하나로 合致되며, 몰비 [acid] / [reductant] 가 M=2 인 조건에서 加電位 (-E) 에 대해 $\log(i_d - i) (M_i d / 2 - i) / i$ 의 可逆性은 1 電子의 2 段階 還元 反應으로 非可逆性이었다.

인 용 문 헌

1. J. C. Marchon "Nonaqueous Electrochemistry", p. 310, Norwich, London (1971).
2. R. Takahashi, *Talanta*, **12**, 121(1965).
3. M. Shikata and I. Tachi, *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ.*, **40**, 11(1937); *C. A.*, **31**, 6087(1937).

4. I. M. Kolthoff and J. F. Coezee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1852(1957).
5. S. H. Khan, S. M. H. Rizvi, A. A. Khan, and S. M. F. Rahma, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 471 (1970).
6. S. Wawzonek and T. W. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1350(1972).
7. H. A. Laitinen and T. J. Kneip, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 736(1956).
8. R. Hazard and A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2917(1971).
9. L. Holleck, S. Vavricka, and M. Heyrovsky, *Electrochim. Acta.*, **15**, 645(1970).
10. B. Nygard, *Ark. Kemi.*, **26**, 167(1966).
11. L. Holleck, D. Jannakoudakis, and A. Wildenau, *Electrochim. Acta.*, **12**, 1523(1967).
12. A. M. Shams El-Din, T. M. H. and N. M. Abed, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 377(1969).
13. 李興洛, 裴俊雄, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 6 (1982).
14. T. M. Florence, D. A. Johnson, and G. E. Batley, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 113(1974).
15. W. U. Malik, H. O. Gupta, and J. C. Sharma, *J. Polarog. Soc.*, **14**, 109(1968).
16. H. N. Willard and J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264(1950).
17. 神原富民, 長谷部清, *化學(日本)*, **27**, 791(1972).
18. 高橋辰男, 田中信行, *日化(日本)*, **91**, 337(1970).
19. 藤永太郎, 伊豆律公佑, 野村俊明, 松壽美雄, *日化(日本)*, **90**, 1143(1969).
20. 柴田正三, *分析化學(日本)*, **21**, 351(1972).
21. S. Wawzonek, *Talanta*, **12**, 1229(1965).
22. T. M. Florence and Y. J. Farrar, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1085(1964).
23. Y. Sato and N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2064(1968).
24. N. Tanaka, *ibid.*, **41**, 2059(1968).
25. N. Tanaka and Y. Sato, *Electrochim. Acta*, **13**, 335(1968).
26. N. Tanaka and Y. Sato, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 359(1966).
27. N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1021 (1965).
28. 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. Baizer 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. Coetzee, *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. 吉田徹, 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).