非水溶液に於けるポーラログラフイー*

永 田 美 之 介**

I. 序

ポーラログラフイーの研究に於いて電解液には通常水溶液が用いられているが、時としては水に難溶性の物質(主として有機化合物)の場合にアルコール類等の有機溶剤の添加に依つてその溶解度を増大させ満足すべき電解液の調製が行はれて来た。併し乍ら多くの有機化合物の中には有機溶剤を含有した水溶液にも難溶液のものもあり、又有機溶剤の中には水と任意の割合で混合しないものもあり、之等の障害を避けるために純非水溶液が電解液として使用される様になり夫々其の特徴を生かして独特の応用面が見出されるに至つてゐる。特に石油工業、油脂工業等に相当の応用性があり、可成の成果が挙げられている様に思はれる。更に今迄水溶液中で行はれていた研究の中にも、新たにかゝる非水溶液中で行はれているものも多々あるが、現在の処非水溶液使用の実用的な目的は復極剤の溶解度に関する支障の除去にあると考えられる。そこでこうした有機溶剤を用いた場合に、無関係塩として何をを用うべきか、又溶液の pH を規定するために如何なる緩衝剤を選ぶべきか等の問題が起つて来る。例へば溶解度の関係から無関係塩の種類や緩衝剤の種類には相当の制限があり、又有機溶剤は水溶液の場合に比して酸素の溶解度が極めて大であり、従つて溶液中の溶存酸素の除去には長時間を要し、電解液の抵抗も水溶液より可成大きく従つてポーラログラムがねたり、普通の極大抑制剤では抑え難い極大波を生じたり、長所の反面之等の欠点も指摘されている。

非水溶液の溶媒は主としてアルコール類、有機酸、炭化水素類の如き有機溶剤であるが、無

機溶媒として最近硫酸を使用した研究も二三見られ、又液体アンモニアや熔融塩中での観察も数件見られる。本稿では液体アンモニア中及び熔融塩中でのものは消略し、有機溶剤及び硫酸中の研究を紹介することにする。

II. 溶 媒

今迄に使用されている溶媒としては次の様なものがある。

(A) 有機溶媒

(1) アルコール類

Primary alcohol (methanol, ethanol butanol, isobutanol, amylalcohol,) ethylene glycol, glycerol

(2) 炭化水素類

benzol, ethylene chloride, ethylene bromide

(3) エーテル類

Carbital (diethylene glycol monoethyl-ether) methyl carbital, Cellosolve, methyl cellosolve, dioxane,

(4) 有機酸

glacial acetic acid

(5) 混合溶媒

benzol-methanol, methanol-dioxane, methanol-glycerol, formamide-acetamide.

(6) 其の他

acetone, formamide, pyridine, tetrahydrofuran, acetonitrile, hydrazine.

(B) 無機溶媒

(1) 硫酸

(2) 液体アンモニア

(3) 熔融塩

III. 無関係塩

通常水溶液の場合に用いられる無関係塩の内 KCl や KNO₃ 等は溶媒に対する溶解度が小なるため使用不能であり、唯 LiCl 及び LiOH

* Polarography in Nonaqueous Solution.

** Yoshinosuke Nagata, 京都大学農学部林産化学教室

のみが使用出来る。此の他に溶媒の種類に依つて特種なものが用いられている。例へば氷醋酸の場合には $\text{NH}_4(\text{AcO})$, methanol-benzol の場合には CH_3HSO_4 及び LiOCH_3 がある程度で、一般には LiCl が無難な無関係塩である。

IV. 緩衝剤

有機化合物の研究では一般に溶液の pH を規定するために、緩衝溶液が用いられているが、非水溶媒に於いては溶解度の関係から普通の緩衝液は使用出来ず、特別な場合 (21, 22) を除いては殆んどが非緩衝溶液中に行はれている。

V. 各論

(A) 有機溶媒

a) 無機カチオン

既に水溶液中で充分研究されたイオンであるが、水溶液中では見られない様な挙動が多々見出されている。

(i) methanol 中の Cu^{++} , Zr^{+4} , heavy halide²⁰⁾ methanol 中の Cu^{++} は Bonn 学派の極大理論の研究の一部であつて、2m-LiCl を無関係塩とした時、Cu の還元波に続いて尖鋭な極大波が現はれ、夫が終つた後にも拡散電流まで降下せず第 2 種の極大波が残り、ずつと陰電位で消失する。この内第 1 の極大波は cetylalcohol ($\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{OH}$) 又は eosin に依つて抑制され、eosin の場合は波は well-defined となり定量に利用出来るが、第 2 種の極大は両者に依つても消失されない。この極大は所謂 Spüleeffekt に基くもので、滴下時間の速い時に現はれるから、滴下速度を遅くすることに依つてこの種の極大を除去することが出来る。又第 1 の極大は無関係塩の濃度の減少に伴つて急激に増大する。極大の性質を見るため、溶液中に graphite の微粉末を懸濁させて滴下極周辺の液の流動を観察し、流動の方向及び速度の関係から極大の原因が追求されている。

次に Colichman に依れば⁵⁾、水溶液中での Zr^{+4} の還元波は分析に応用するには少々困難であるが、0.1m-LiCl を無関係塩として metha-

nol 中に行へば、 Zr^{+4} の塩の種類により一段又は二段の還元波が示され、水溶液中より良好である。

又 Riccoboni²⁰⁾は重金属の halide を methanol 中で研究している。

(ii) 氷醋酸中の Cu^{++} , Zn^{++} 及び Cd^{++} , $\text{Tl}^{+10)$

一般に氷醋酸中では水素の析出電位が -1.2V 附近であるため、それより陽な半波電位を有する物質のみが対照となることはいふまでもない。

Bachman³⁾は 0.25m- $\text{NH}_4(\text{AcO})$ を無関係塩として電気毛管曲線と極大波の関係を観察した。毛管曲線は毛管零電位附近に極小を持ち、之は水添加に従つて漸次消失して普通の曲線に還元する。毛管曲線の第 1 の極大より陰の電位に半波電位を有するカチオン (Class I: Zn^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , 等) を添加しても毛管曲線は水溶液の場合の毛管曲線には戻らず、第 1 の極大より陽な電位に半波電位を持つカチオン (Class II: Cu^{++} , Fe^{++} 等) を添加すると、毛管曲線は不規則に乱れる。かゝる Class II のカチオンを復極剤とした場合、その還元波には顕著な極大波が現はれ、之は吸着説に依つても説明出来ず、又流動説ではその一部の説明に止るが、Bachman は毛管曲線の挙動から説明を与へている。 I^- の如く毛管曲線の零電位を陰に移動させるイオンが添加されると、Class I に属するもので Class II になるカチオンが出て来る (Bi^{+++} 等)。極大抑制剤には gelatin, methyl red 等があるが、その作用は水溶液の時程効果的ではない。Hala¹⁰⁾は 0.2n- LiClO_4 を無関係塩として Cd^{++} , Tl^+ を研究し、その還元波には Ilkovic 式が適用出来、定量分析に応用出来る充分な精度を有している。

(iii) その他

Hans 等¹²⁾に依つて種々の溶媒中での Cu^{++} の挙動が研究されており、溶媒としては primary alcohol を始め pyridine, benzol-methanol 等が用いられ、LiCl が添加されている。何れの場合にも極大現象が見られ、極大は滴下時間に影響される。又抑制剤は、alcohol 性溶液に

は高濃度の抑制剤が必要であり、其の他の溶液には methyleneblue が最適である。種々の抑制剤を適当に組合せたものは更にその効果が大である。

無水ヒドラゼン中でのカチオンの研究⁸⁾には無関係塩に 0.1mKCl 又は HCl を含ませ、照合電極として Cd-CdSO₄ 電極 (-0.246V 対水素電極) が使用されている。之に対する Pb⁺⁺, Cd⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, 及び Co⁺⁺ の半波電位は夫々 -0.295, -0.050, -0.460, -0.349 及び -0.532V であり、還元波は極大を伴い (之は CeSO₄ 又は CaCl₂ 等の二価カチオンにより概ね抑制される), 拡散支配である。

又 ethylenediamine 中²⁴⁾ では水銀槽が陽極に用いられ, Tl⁺, Cu⁺⁺, Pb⁺⁺, Cd⁺⁺ の還元波が観測され、之等は可逆波を示し、その半波電位は水溶液の場合と異り正の方から Tl⁺, Cu⁺⁺, Pb⁺⁺, Cd⁺⁺ の順になり、之は溶媒との錯塩の安定度に関係している。

非水溶液中での水素過電圧の研究は Vlcek により acetonitrile³¹⁾ 及び ethanol³²⁾ 中に於いてなされ、溶液に強酸を添加し、前者の場合水素波は -0.60V (vs, N. C. E.) で析出し、水が添加されるに従つて急速に陰に移動する。

acetonitrile を使用しての金属カチオンの研究³⁴⁾には、無関係塩に (C₄H₉)₄NI 又は (C₄H₉)₄NClO₄ が用いられている。この時還元波には大抵の抑制剤で抑えられない極大波が現はれる。操作の点に於いて、溶媒を空気に触れさせないため常に窒素ガス中で行い、ゴムやグリースが禁物である等、相当困難がある。

(b) 有機化合物

(i) Primary alcohol 中のニトロ化合物^{19, 21, 22)}

Radin 等¹⁹⁾に依れば、methanol 中 (LiCl が無関係塩) での脂肪族ニトロ化合物は比較的傾斜の緩い一般の還元波を示し、屢々極大波が現はれる。この極大は methyleneblue, cellosolve に依つては抑制されない。0.2~2×10⁻³m の濃度範囲で拡散電流と濃度の間に比例性がある。尚非水溶液ではその粘性係数 (η) が従つて拡散係数 (D) が水溶液の場合と異る。Stokes-Einstein の式より

$$D = \frac{1}{6\pi\eta r} \frac{T}{RN}$$

式中の r, N, R は夫々粒子の半径、アヴォガドロ数、ガス恒数である。従つて Ilkovic 式は

$$i_d = kD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} = kCm^{2/3}t^{1/6} \sqrt{\frac{1}{6\pi\eta r} \frac{T}{NR}}$$

$$= KCm^{2/3}t^{1/6} \sqrt{\frac{T}{\eta}}$$

となり、拡散電流は粘性係数の平方根に逆比例する。

Nitroaniline, Nitroacetanilide の研究^{21, 22)}に於いては、溶液の pH を規定するために、特殊な緩衝系を用いている。即ち用いた酸又は塩基のイオン強度を 0.05 とし、その時の pk の値は次の如くである。

	pk
perchloric acid	1
o-bromoaniline hydrochloride	3
p-naphthylamine hydrochloride	5
chloroacetic acid	6
m-bromobenzoic acid	8
bezoic acid	9
o-chlorobenzylamine hydrochloride	10
ethylenebarbituric acid	12
guanidine hydrochloride	13
lithium ethoxide	17

nitroaniline の o-, m-, p- 異性体の半波電位の差異を I, T 効果より説明し、ethanol 中での拡散係数及び還元に与る電子数を求めている。

(ii) methanol-benzol 中の peroxide¹⁷⁾

一般に benzol 依つて復極剤を抽出しても、benzol 丈では満足な電解液にする事が出来ないが、之に当量の methanol を添加すればよい。無関係塩には 0.2mCH₃HSO₄, 0.3mLiCl, 又は 0.1m LiOCH₃ が採用され、この時電解液の抵抗は約 4KΩ である。fat peroxide には LiCl, LiOCH₃ を用い、三段の還元波が得られるが、第 3 波の波高と peroxide 数 (Wheeler 法により測定) の間に比例性がある (唯し peroxide 数 275 以下)。ether peroxide に対しても LiCl, LiOCH₃ が有効である。一方 benzoyl peroxide はアルカリに依つて分解されるから LiOCH

は使用出来ない。

(iii) 氷醋酸中の芳香族化合物^{4,14,25,26)}

Bergman⁴⁾ は $1\text{m-NH}_4(\text{AcO})$ を無関係塩として、ニトロ化合物を中心として種々の芳香族化合物の半波電位を氷醋酸中で測定し、nitro-benzene 類縁化合物間の半波電位の差異を置換基の影響から説明している。

又一色、多田等^{14,25,26)} は Anthraquinone(I), 1,2-benzanthraquinone^{9,10)} (II), 及び 1,2,5,6-dibenzanthraquinone^{9,10)} (III) を $\text{NH}_4(\text{AcO})$ の無関係塩の下に研究した。之等は一段の還元波を示し、iR 補正をした結果、(I), (II), (III)の半波電位は夫々 -0.240V , -0.168V , 及び -0.137V (vs. S. C. E.) であり、log plot から之等の波は可逆2電子還元であることが認められた。

(iv) glycol-ether 中の naphthalene 類¹⁸⁾

Park 等に依れば、naphthalene, α -methyl-naphthalene, β -methyl-naphthalene が Cello-solve, methyl cellosolve 等の glycol-ether 中で定量可能である。又 gasoline 中の tetraethyl lead を cellosolve に溶解し、塩酸を加えて分解すれば、 Pb^{++} の還元波が得られ、之から $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ が定量出来る。cellosolve 中で Pb^{++} が存在すると極大波が現はれ、methylred に依つて抑制されている。又 cellosolve 中で緩衝系として acetic anhydride-Na-acetate 及び $\text{NH}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ が用いられた。

(V) その他

Arther 等²⁷⁾ は acetone 中で acid halide の還元波を得ている。此の時外部陽極の液絡には普通の形の cell では電解液中に水の入る恐れがあり、又溶液の抵抗も大であるので特別な電解瓶が考案されている。

formamide 又は formamide-acetamide を溶媒とし、KCl, KNO_3 を無関係塩とした時^{16,13)} benzophenone 等の有機化合物及び Pb^{++} 等の無機カチオンは還元波を示し、formamide に対する acetamide の割合によつて溶液の粘性係数が変化するが、その変化に伴ふ拡散電流の増減は不規則的であり、一方半波電位は殆んど影響されない。

Wawzonek 等³⁵⁾ も同様に Acetonitrile 又は Dimethylformamide 中で Stilbene, Anthracene, Styrene 等の還元波を得、之を利用して電解還元により Stilbene から 1, 2, 3, 4-Tetraphenylbutane 及び meso-Diphenylsuccinic acid を得ている。

Edsberg 等⁷⁾ に依れば、N, N'-dimethylformamide を溶媒として anthracene, phenanthrene, carbazol, phthalic anhydride, 及び maleic anhydride の存在中で anthraquinone の分離定量が可能である。この時無関係塩として 0.1m LiCl , anhydride の加水分解用に LiOH を添加して行つている。anthraquinone は二段の還元波 (-0.83V 及び -1.17V vs. S. C. E.) を示し、夫々の波は log plot より1電子可逆還元であり中間に semiquinone の生成が考えられている。

復極剤の濃度の低い時には当然波高も小さく定量も困難になるが、電解液の温度を上げることに依つて波高を高くすることが出来る。併し普通の有機溶媒では、温度が 50°C 以上になると揮発のために容量の変化を来すものが多いが、glycerol はその沸点が高く、上の欠点は十分補はれている。De Vries 等⁶⁾ は依れば、benzaldehyde, fumaric acid, p-nitrobenzoic acid, m-nitrobenzoic acid は 0.1n-LiCl を無関係塩として、 $100\sim 140^\circ\text{C}$ で well-defined な還元波を示している。又特殊なものとして Pyridine 中で Organochlorosilane の還元波を得て、之を利用してシリコン樹脂中の Chlorosilane が定量されている¹⁾

(B) 無機溶媒

(a) 硫酸^{15,27,28,29,30)}

純硫酸は水銀を侵すので $17\text{mH}_2\text{SO}_4$ (92%) が用いられ、溶媒自体強電解質であるから無関係塩は別に添加されていない。外部電極には硫酸水銀電極が使用されている。blank test に於いて、 -0.45V に小さい還元が見られるが、之は H_2SO_4 中に含まれる $\text{Sulphurous oxide SO}$ ($5\times 10^{-5}\text{m}$) の還元波であり、SO は H_2SO_4 と酸化還元系を形成して之を完全に除去する事は出来ない。電解液の抵抗は 200Ω

以下で、水素の析出電位は $-0.8V$ である。電気毛管曲線は正常な形状を示している。 H_2SO_4 は強力な脱水作用を有し、特殊な極性があり、之等の性質が H_2SO_4 の濃度によつて異なり、そのため復鹼剤の半波電位が H_2SO_4 の濃度の変化によつて影響を受ける。例へば、濃度の増大に伴ふ Cd^{++} , $Tl^{+27,28)}$ の半波電位の陰又は陽への移動は、水和イオン、 H_2SO_4 との錯化合物、水等の活量の変化から現象が説明されている。即ち半波電位は次式で表現される。

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln k \cdot K_s - x \frac{RT}{nF} \ln C_s - x \frac{RT}{nF} \ln f_s$$

k , K_s , C_s , f_s , 及び x は夫々金属カチオン種に特有の常数、錯化恒数、錯化合物を作る物質の濃度、その活量係数、及び金属カチオンと結合する錯化剤の分子数を表はしている。半波電位の陽への移動は、錯化合物からイオンに解離することによる活量の増大を意味し、逆に陰電位への移動は活量の減少と錯化合物の形成及び安定化を意味している。 f_s は H_2SO_4 濃度の狭い範囲では一定と見做される故。

$$\frac{dE_{1/2}}{d \ln C_s} = -x \frac{RT}{nF}$$

$E_{1/2}$ の $\log C_s$ に対する plot の傾斜から x が近似的に求められる。 H_2SO_4 が $1m$ 以下の時には、 Cd^{++} の半波電位は Tl^+ の夫と異つた特異的な変移をするが、 $10m$ 以上では両者共陰電位に移動し、之はイオンの活量の減少から説明され、その減少は新しい錯化合物、即ち H_2SO_4 と solvation complex の形成に基くものである。傾斜より求められた x の値は Cd^{++} 及び Tl^+ につき夫々 10 及び 23 であり、この値は solvation 数に比例し、 Tl^+ は H_2SO_4 中では Cd^{++} より $2\frac{3}{10}$ 倍強く solvate していることを示している。

又同じく Vlcek²⁹⁾ により SO_2 及び Br_2 が

H_2SO_4 中で研究された。夫々の半波電位は $-0.51V$ 及び $-0.65V$ であり、 SO_2 の場合、その濃度 (C) と限界電流 (i_l) の関係は直線ではなく ($i_l = k C^x, x > 1$)、 i_l と $\sqrt{h}$ (h は水銀溜の高さ) は一次関係にあるが、その直線は電流軸を正の値で切り、その点の電流値 i_k は $i_k = k' C^x$ ($x > 1$) なる関係にあり、($i_l - i_k$) は C に比例している。従つて SO_2 の限界電流は反応電流の性質を有し、之は還元された SO_2 の生成物が電極界面で、 H_2SO_4 により速やかに酸化されて SO_2 が再製され、その SO_2 が再び電極で還元されることに基いている。又 i_l は ($t^{1/6} + t^{2/3}$) (t は滴下時間) に比例している。 Br_2 についても同様な挙動が見られるが i_l は ($t^{1/6} + t^{5/3}$) に比例している。之等の実験式は不十分乍ら理論的に説明されている。

次に nitrobenzene を主体とするニトロ化合物¹⁵⁾は H_2SO_4 中で一段波を示し、その半波電位は置換基によつて左右されるが、夫は H_2SO_4 中で顕著にイオン化される様な置換 nitrobenzene の時にのみ見られる。又還元機構については Peasson 等の水溶液中の場合と同様であると考えている。

其の他液体弗化水素中²⁹⁾での研究が試みられているが装置の試作程度であつて、取扱上非常に困難である。

(b) 液体アンモニア及び熔融塩

之については又の機会に譲り、文献のみを後に記しておく。

以上種々の溶媒中での雑多な化合物のポーログラフィーについて文献を紹介してみたが、余りにも秩序がないので一応表にしてみると次の様になつた。尚抜けている文献があると思はれるが御指摘下されば幸甚に思います。

Solvent	Depolarizer	Indifferent Electrolyte	Ref.
Methanol	Havymetallic halide	LiCl	20
	Zr ⁴⁺	LiCl	5
	Cu ⁺⁺	LiCl	11, 12, 33
	Nitro-compounds	LiCl	19
	Nitroiline, etc.	Buffer	21, 22
Ethanol			

	Hydrogen overvoltage	strong acid	32
Glycerol	Benzaldehyde, etc.		6
Ethylene-glycol	Cd ⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , etc.	LiCl	9
Methanol-benzene	Peroxide	LiCl, LiOCH ₃	17
Acetic acid	Aromatic-compounds	NH ₄ (AcO)	4
	Cu ⁺⁺ , Zn ⁺⁺	NH ₄ (AcO)	3
	Cd ⁺⁺ , Tl ⁺	LiClO ₄	10
	Anthraquinone, etc.	NH ₄ (AcO)	14, 25, 26
Cellosolve, etc.	Naphthalene, etc.	(C ₄ H ₉) ₄ NI.	18
Acetone	Acid halide	LiCl	2
Formamide-acetamide,	Benzophenone, etc.	KCl, KNO ₃	13, 16
Acetonitrile	Metallic ions	(C ₄ H ₉) ₄ NI, etc.	34
	Hydrogen overvoltage	strong acid	31
Hydrazine	Pb ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , etc.	KCl, HCl	8
Ethylenediamine	Tl ⁺ , Cu ⁺⁺ , etc.		24
N,N'-dimethylformamide,	Anthraquinone	LiCl	7, 25
Pyridine	Orgamochlorosilane	LiCl	1

文 献

- 1) Abrahamson, E. A. Jr., and Reynolds, C. A. : Anal. Chem., **24**, 1827 (1952)
- 2) Arther, P., and Lyons, H. : Anal. Chem., **24**, 1422 (1952)
- 3) Bachman, G.B., and Astle, M. J. : J.A.C.S., **64**, 1303, 2177 (1942)
- 4) Bergman, I. and James, J.C. : Trans. Faraday Soc., **48**, 956 (1952)
- 5) Colichman, E.L. and Ludewig, W.H. : Anal. Chem., **25**, 1909 (1953)
- 6) De Vries, T. and Bruss, D.B. : J. Electrochem. Soc., **100**, 445 (1953)
- 7) Edsberg, R.L., Eichlin, D., and Garis, J. J. : Anal. Chem., **25**, 798 (1953)
- 8) Furlani, C. : Ann. chim., **45**, 264 (1955)
- 9) Gentry, C.H.R. : Nature, **157**, 479 (1946)
- 10) Hala, E. : Chem. Obzor., **23**, 145 (1948) C.A., **43**, 2879 (1949)
- 11) Hans, W. and von Strum, F. : Z. Elektrochem., **57**, 416 (1953)
- 12) Hans, W. and von Strum, F. : Angew. Chem., **65**, 393 (1953)
- 13) Hook, J.H., Letaw, H. Jr., and Gropp, A.H. : J. phys. Chem., **58**, 81 (1954)
- 14) Isshiki, T. and Tada, K. : Pharm. Bull. Japan, **2**, 266 (1954)
- 15) James, J.C. : Trans. Faraday Soc., **47**, 1240 (1951)
- 16) Letaw, H. Jr., and Gropp, A.H. : J. Phys. Chem., **57**, 964 (1953)
- 17) Lewis, W.R., Quackenbush, F. W., and De Vries, T. : Anal. Chem., **21**, 762 (1949)
- 18) Parks, T. D., and Hansen, K.A : Anal. Chem., **22**, 1268 (1950)
- 19) Radin, N. and De Vries, T. : Anal. Chem., **24**, 971 (1952)
- 20) Riccoboni, L. and Popoff, P. : Gazz. chim. ital., **79**, 573 (1949); C.A., **44**, 1831 (1950)
- 21) Runner, M.E. and Wagner, E.C. : J.A.C.S., **74**, 2529 (1952)
- 22) Runner, M.E. : J.A.C.S., **74**, 3567 (1952)
- 23) Sargent, J.W., Clifford, A. F., and Lemmon, W.R. : Anal. Chem., **25**, 1727 (1955)
- 24) Schaap, W.B., Messner, A.E., and Schmidt, F. C. : J.A.C.S., **77**, 2683 (1955)
- 25) Tada, K. : Pharm. Bull. Japan, **2**, 270 (1954)
- 26) Tada, K. : Pharm. Bull. Japan, **2**, 272 (1954)
- 27) Vlcek, A.A. : Collection, **16-17**, 230 (1951-52)
- 28) Vlcek, A.A. : Proc. I. Inter. Polaro. Congr. in Prague, **III**, 373 (1952)
- 29) Vlcek, A. A. : Collection, **16-17**, 465 (1951-52)
- 30) Vlcek, A.A. : Chem. Listy, **47**, 1162 (1953)
- 31) Vlcek, A.A. : Chem. Listy, **48**, 1741 1954; C.A., **49**, 5158 (1955), Collection, **20**, 636 (1955)
- 32) Vlcek, A.A. : Chem. Listy, **49**, 28 (1955); C.A., **49**, 5158 (1955), Collection, **20**, 889 (1955)

- 33) Wahlin, E. and Hans, W.: Z. Elektrochem., **56**, 130 (1952)
- 34) Wawzonek, S. and Runner, M.E.: J. Electrochem. Soc., **99**, 457 (1952)
- 35) Wawzonek, S., Blaha, E.W., Berkey, R. and Runner, M.E.: J. Electrochem. Soc., **102**, 235 (1955)

液体アンモニア

Laitinen, H.A., et al.: Polarography in liquid ammonia.

- I. The alkali metals. J.A.C.S., **70**, 2241 (1948)
 - II. The electron electrode. *ibid.*, **70**, 3002 (1948)
 - III. The mercury poolanode. *ibid.*, **72**, 663 (1950)
 - IV. The polarography of thallium (I), copper (II), and ammonium ions and of molecular oxygen. *ibid.*, **72**, 4975 (1950)
 - V. The polarography of Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, and Al ions. J. phys. Chem., **57**, 564 (1953)
- Nyman, C.J.: Polarography of calcium, strontium and barium in liquid ammonia. J.A.C.S., **71**, 3914 (1949)

Vecchi, E.: Polarographic studies on solution in anhydrous ammonia at roomtemperature and normal pressure. (Italian) Rend. Accad. nazl. Lincei, Classe Sci. fis. mot. nat. (III) **14**, 290 (1953)

熔融塩

- Nachtrieb, N.H. and Steinberg, M.: Characteristics of the dropping mercury electrode in fused salts. J. A. C. S., **70**, 2613 (1948)
- Chovnyk N.G.: Polarograms of anodic oxidation of stannous ions in melts. Doklady Akad. Nauk SSSR **87**, 1033 (1953)

Markov, B. F., and Berenblum, L.S.: Determination of diffusion coefficients of irons in molten salts. Zhur. fiz. Khim., **27**, 1848 (1953)

Delimarskiy, Yu.K. and Panchenko, I.D.: Polarographic investigation of melted salts on the basis of melted potassium nitrate. Ukrain. Khim. Zhur., **19**, 46(1953)

Delimarskiy, Yu.K. and Panchenko, I.D.: The application of the Heyrovsky-Ilkovic equation to the polarographic wave obtained with solid electrodes in melted salts. Doklady Akad. Nauk SSSR, **91**, 115 (1953)

Lyalikov, Yu.S.: Polarography of fused salts. Zhur. anal. Khim., **8**, 38 (1953)

Chovnyk, N. G.: Derived polarograms in molten electrolytes. Doklady Akad. Nauk SSSR, **95**, 559(1954)

Delimarskiy, Yu. K.: Polarography of fused salts. Uspekhi Khim., **23**, 766 (1954)

Delimarskiy, Yu. K.; The electrode potentials of metals in molten salts. Zhur. fiz. Khim., **29**, 28 (1955)

Black, E. D. and De Vries, T.; Polarography with Platinum microelectrode in Fused salt. Anal. chem., **27**, 906 (1955)

Chovnyk, N, G.; Polarographic investigation of some fused systems of the kaimite type. Sbornik Statei Obshchei Chim., Akad. Nauk S. S. S. R., **1**, 179 (1953)

Lyalikov, Yu. S.; Polarographic determination of silver in Fusions with the aid of a platinum electrode. Zhur. Anal. Khim., **5**, 323 (1950)