 研 究

塩化クロム(III)六水塩のN, N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド中におけるポーラログラフ的還元

津留壽昭*, 小林繁夫*, 楠原公規**, 乾 忠孝*

Polarographic Reduction of Chromium (III) Chloride Hexahydrate in N, N-Dimethylformamide and Dimethylsulfoxide

Toshiaki TSURU*, Shigeo KOBAYASHI*, Koki KUSUHARA**, Tadayoshi INUI*

Polarographic reduction of chromium (III) chloride hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) has been studied in N, N-dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO) containing 0.1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ as the supporting electrolyte. Chromium (III) chloride hexahydrate exhibited two reduction waves with wave height ratios of 1:2, and the limiting currents for these two reduction waves were diffusion controlled in the above solutions. In DMF, the first wave (the reciprocal slope of log-plot, large value) was irreversible, the second wave (the reciprocal slope: ca. 41mV) is reversible. In DMSO, the first wave (the reciprocal slope of log-plot: ca. 60mV), and the second wave (the reciprocal slope: ca. 36mV) are both reversible. In DMF, and DMSO, controlled potential coulometry at a potential on the plateau of the first, and the second waves showed an uptake of one electron, and three electrons per molecule, respectively. These facts suggest that the two reduction waves of chromium (III) chloride hexahydrate correspond to the reduction of Cr (III) to Cr (II) and Cr (0), respectively.

1. 緒 言

著者らは塩化クロム(III)六水塩を用いたホルムアミド(FA), N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)中からのクロム電着に関する研究を行っており,すでに良好な電着クロムが得られる条件,およびこれらの浴中でのクロムの溶存状態を検討してきた^{1),2)}。しかしこれらの浴からのクロム電着機構については全く明らかにされていない。そこで,このような観点から,塩化クロム(III)六水塩の電解還元過程を追究するため滴下水銀電極におけるポーラログラフ的挙動について検討した。Bruss³⁾らは塩化クロム(III)六水塩の種々の有機溶媒中におけるクロム(III)の半波電位について断片的な報告をしている。それによると,

FA中では1段波のみであり,DMF中では2段波が得られ明確な波としている。Brown⁴⁾らは $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のFA中で1段波を与えており,不明確な波の近似的な半波電位をも示している。林⁵⁾らは塩化クロム(III)六水塩のDMF(50% v/v)中で2段波を与え,第1波では $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の還元反応が,第2波では $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0$ のクロム析出反応が起こるとした断片的な報告をしている。また塩化クロム(III)六水塩のDMSO中でのポーラログラフ的研究の報告は全く見あたらない。したがって本研究ではDMFとDMSO中での塩化クロム(III)六水塩のポーラログラフ的還元機構を検討した。

2. 実験方法

2-1 試 薬

塩化クロム(III)六水塩($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 緑色結晶, 塩化クロム(III)と略記)は市販特級品をそのまま用いた。ホルムアミド(FA), N, N-ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルスルホキシド(DMSO)はすべて特級試薬を常法⁶⁾にしたがって蒸留精製して用いた。微量の水を含む溶媒は直流および交流ポーラログラムの測定上とくに問題のないことを確認した上で用いた。その他の試薬はすべて特級試薬をそのまま用いた。

* 九州産業大学工学部工業化学科 (〒813 福岡市東区松香台2-327)

Department of Industrial Chemistry Fac. of Eng., Kyushu Sangyo Univ. (2-327, Matsukadai, Higashi-shi-ku, Fukuoka-shi, 813)

**九州産業大学大学院 (〒813 福岡市東区松香台2-327)

Graduate School of Kyushu Sangyo Univ. (2-327, Matsukadai, Higashi-shi-ku, Fukuoka-shi, 813)

2-2 装置および方法

ポーラログラフ装置、および電解セルと方法は既報⁷⁾と同様のものを用い、飽和カロメル電極(SCE)を対極とした。滴水水銀電極の毛管特性は、 $h=95\text{cm}$ のとき、 $t=3.8\text{s}$ 、 $m=1.445\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.1M 塩化テトラエチルアンモニウム $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ の DMF 中、開回路のとき)であった。極大を伴う還元波については 0.02% Triton X-100 を添加し明確な波とし、温度は恒温水槽中で $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 直流ポーラログラム

塩化クロム(III)の濃度 $1.0\times 10^{-3}\text{M}$ 、支持電解質は塩化テトラエチルアンモニウム 0.1M に調整し24時間放置後、FA, DMF および DMSO 中で直流ポーラログラムを求め図1に示した。図から明らかなように、塩化クロム(III)は DMF および DMSO 中において波高比 1:2 の2段の還元波を与えることがわかった。これらの2段波は DMF 中(第1波の半波電位 $(E_{1/2})_1=-1.00$, 第2波の半波電位 $(E_{1/2})_2=-1.64\text{V vs. SCE}$), DMSO 中($(E_{1/2})_1=-0.89$, $(E_{1/2})_2=-1.69\text{V vs. SCE}$)での半波電位が得られた。なお FA 中では1段の還元波のみ得られた。その半波電位は($(E_{1/2})_1=-1.57\text{V vs. SCE}$)であった。Brown⁴⁾らは FA 中で2段波を与えるとしているが、第1波は非常に不明確な波としており、その半波電位も近似値であると述べている。この1段波は DMF および DMSO 中での2段の還元波の現われる電位を考慮すると、第2波に相当する。つぎに、FA 中で各種の支持電解質、 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$,

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$, LiCl , LiClO_4 および NaClO_4 を選び用いたが、いずれも第1波は現われなかった。この原因については现阶段では明らかにできなかった。交流ポーラログラムは図示しなかったが、DMSO 中では形のよい交流波が得られ直流波との対応性は良かった。DMF 中ではブロードの交流波が得られ対応性は悪かった。以後の実験は DMF と DMSO 中で行なった。表1に得られたデータと半波電位の文献値をまとめて示した。

3-2 限界電流と水銀柱高との関係

塩化クロム(III)の示す2段の還元波の電流特性について検討するため、波高の水銀柱高に対する依存性を調べた。この限界電流値と滴水水銀電極の $i\sim\sqrt{h}$ の関係を図2に示した。図より、各溶媒中の2段の還元波ともそれぞれの $i\sim\sqrt{h}$ の関係はすべて直線関係が成立し、直線を延長すると原点に収束することがわかった。以上の結果より、すべての2段の還元波はともに拡散支配に基づく電流であると考えられる。

3-3 限界電流の温度変化

塩化クロム(III)の示す2段の還元波に及ぼす溶液の温度の影響について、溶液の温度を $10\sim 30^\circ\text{C}$ まで変化させて直流ポーラログラムを求めた。図3には溶液の温度と限界電流との間の関係を、また図4には溶液の温度と半波電位との関係をそれぞれ示した。図3より、DMF および DMSO 中で2段の還元波の限界電流は溶液の温度が上昇するにしたがって直線的に増加することがわかった。一方、図4から明らかなように、DMF 中では塩化クロム(III)の示す2段の還元波の半波電位はともに溶液の温度が上昇するにしたがって卑な電位側に移行した。

Fig. 1 Typical DC polarograms of $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.0\times 10^{-3}\text{M}$) in FA, DMF and DMSO solutions containing 0.1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ as supporting electrolyte.

Table 1 Polarographic data for CrCl₃·6H₂O in FA, DMF and DMSO solvents.

Solvent	Half wave potential (V vs. SCE)				Limiting current (μA)		Slope of log[i/i _d -i] vs E, (mV)	
	Present Work		Literature		i _{l1}	i _{l2}	S ₁	S ₂
	(E _{1/2}) ₁	(E _{1/2}) ₂	(E _{1/2}) ₁	(E _{1/2}) ₂				
FA	—	-1.57	-0.810 ^{a)} -0.9 ^{*,b)}	-1.56 ^{b)}	—	5.40	—	—
DMF	-1.00	-1.64	-0.270 ^{a)} -1.03 ^{c)}	-1.13 ^{a)} -1.48 ^{c)}	1.65	3.23	irr.	41
DMSO	-0.89	-1.67	—	—	0.74	1.44	60	36

a). Bruss et al³⁾, CrCl₃·6H₂O ; Anhy. 0.2M LiCl as supporting electrolyte
b). Brown et al⁴⁾, Cr(ClO₄)₃·6H₂O, Anhy. 0.2M NaClO₄ as supporting electrolyte
*): The first wave is ill-defined, value is only approximate.
c). Hayashi et al⁵⁾, CrCl₃·6H₂O-DMF (50% v/v)

Fig. 2 Plots of limiting current vs. square root of mercury height in DMF and DMSO containing 1.0×10⁻³M CrCl₃·6H₂O and 0.1M (C₂H₅)₄ NCl as supporting electrolyte.
1) First wave 2) Second wave

DMSO 中では 第1波および第2波とも溶液の温度が上昇するにしたがってごくわずかに貴な電位側に移行した。半波電位の温度に対する依存性を検討するために、1℃の温度係数に対する半波電位の変化をmV単位で表わした温度係数を求めると、DMF中の第1波で6.0、第2波で3.0およびDMSO中の第1波で-0.6、第2波で-2.0の値を得た。すなわち第1波のDMFの温度係数がわずかに大きく、温度の上昇に伴ってその半波電位がいくぶん卑な電位側に移行することがわかった。

DMF中よりDMSO中で半波電位が卑な電位へずれるのは、温度の上昇とともにDMSO溶媒とクロムとの錯化が進んだことと、溶媒の電極界面への吸着によるものとが考えられる。

3-4 還元波の濃度依存性

塩化クロム(Ⅲ)の濃度を2.5×10⁻⁴Mから2.0×10⁻⁸Mまで変化させて直流ポーラログラムを求めた。

図5には塩化クロム(Ⅲ)の濃度と限界電流値との間の関係を、また図6には塩化クロム(Ⅲ)の濃度と半波電位

Fig. 3 Relation between limiting current and temperature in DMF and DMSO containing $1.0 \times 10^{-3}\text{M CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.1\text{M (C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ as supporting electrolyte.
1) First wave 2) Second wave

Fig. 4 Relation between half-wave potential and temperature in DMF and DMSO containing $1.0 \times 10^{-3}\text{M CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.1\text{M (C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ as supporting electrolyte.
1) First wave 2) Second wave

との間の関係をそれぞれ示した。図5より、2段の還元波の限界電流は上記の濃度範囲においてともに濃度に直線的に比例することがわかった。また図6から、DMSO中の場合は第1波も第2波ともに半波電位は塩化クロム(III)の濃度が変化しても変わらずほぼ一定の値を示した。DMF中での第2波の半波電位は塩化クロム(III)の濃度が変化してもほぼ一定の値を示したが、第1波の半

波電位は塩化クロム(III)の濃度に比例してわずかに貴な電位側に移行した。

3-5 電極反応の可逆性

塩化クロム(III)の濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ とし、DMFおよびDMSO中の直流ポーログラムの E と $(RT/nF) \ln [(i_d - i)/i]$ の関係 (i_d : 拡散電流値, i : 電極電位 E における還元電流値, 以下 $\log$ プロットと略記する) を

Fig. 5 Relation between limiting current and concentration of $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in DMF and DMSO.

1) First wave 2) Second wave

Fig. 6 Relation between half-wave potential and concentration of $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in DMF and DMSO.

1) First wave 2) Second wave

調べた。上記の還元波について波形解析を行なった結果を表1にまとめた。得られた直線の傾斜はDMF中で第1波は大きい値を示したが、第2波は約41mVであった。またDMSO中では第1波は約60mV、第2波は約36mVであった。DMSO中の場合、これら第1波および第2波の値はそれぞれ可逆性1電子還元の見込値59mV、可逆性2電子還元の見込値29.5mVよりやや高いが電極

反応の可逆性はかなり良いと見なせる。またDMF中の場合、第1波および第2波のlogプロットの値は理論値より高く、可逆性は第1波、第2波ともに悪かった。さらに、DMF中の交流ポーラログラムの2段の還元波はともにピークの対応性が悪かった。しかし、DMSO中での2段の還元波は交流ポーラログラムのピークの対応性はかなり良かった。以上の結果から、DMF中では第

1波および第2波はともにlogプロットの勾配, 交流ポーラログラムの対応性から非可逆性の電極反応を示し, これからは確実な還元電子数は推定できなかった。DMSO中では第1波および第2波ともそれぞれ可逆性の1電子還元, 2電子還元の電極反応を示すことが推定された。

3-6 還元電子数

塩化クロム(Ⅲ)のDMFおよびDMSO中での還元反応は拡散支配に基づくものであり, この還元電子数(n)を決定するためにクーロメトリー法を用い, TiClO_4 の還元波との比較^{8),9)}を行なった。測定は塩化クロム(Ⅲ)および TiClO_4 (市販試薬特級品をそのまま用いた)の濃度をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ とし, DMF中では 0.1M NaClO_4 , 0.01% Triton X-100, またDMSO中では 0.1M LiClO_4 , 0.01% Triton X-100を含むそれぞれの電解液を用い, TiClO_4 の還元電子数 $n=1$ に比較する方法¹⁰⁾にしたがった。まずDMF中において, TiClO_4 は -0.6V , 塩化クロム(Ⅲ)の示す2段の還元波の第1波および第2波の平坦部の電位はそれぞれ -1.0V , -1.6V (vs. SCE)で定電位電解を行なった。通電量の測定には柳本製ポーラログラフP8型を使用し, 所定の電位にセットして, 記録紙に電流-時間曲線を描き, 電流値が下がり一定したところで電解を中止した。その曲線にそって図形を切断し, 秤量して塩化クロム(Ⅲ)と TiClO_4 の重量を比較し表2にその結果を示した。還元電子数が $n=1$ である Ti^+ イオンと比較してその平均重量比は 1.06 と 3.08 であった。またDMSO中についても定電位電解および通電量の測定はDMF中でのときと同様の方法で行なった。その結果を同じく表2に示した。平均重量比は 0.93 と 2.85 であった。

以上の結果より, DMFおよびDMSO中での塩化クロム(Ⅲ)の第1波の還元電子数は $n=1$ となり, 全還元電

子数は $n=3$ であると認められた。

3-7 電極反応

既報²⁾において, 塩化クロム(Ⅲ)のDMF中での溶存化学種は $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]^+ \cdots n\text{DMF}$ (n : 溶媒和数)の形の状態で存在していること, またDMSO中では $[\text{Cr}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]^+$ イオンで存在することを述べた。

以上の諸事実を検討して, 塩化クロム(Ⅲ)のDMFおよびDMSO中でのポーラログラムの還元過程を推定してみる。まず, DMF中では塩化クロム(Ⅲ)は上記のイオン種で存在し, 2段の還元波を示した。第1波および第2波の波高比は $1:2$ になり, 直流ポーラログラムの第1波の傾きはゆるやかであり, 第2波の傾きは急であり, ならびに交流ポーラログラムの対応性を考慮すると, 第1波は非可逆波であり拡散支配である。第2波は準可逆的であり拡散支配である。また第1波は1電子還元であること, および全還元電子数 $n=3$ であることがほぼ確認されたことから, 第2波については2電子還元であることが考えられる。塩化クロム(Ⅲ)の水溶液^{7),11),12)}, アルコール系溶液^{8),7)}中で段階的還元反応のポーラログラムが得られていること, 50% DMF溶液中でのポーラログラムは2段波を生じ, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ と $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0$ のクロム析出反応が起こること⁵⁾, を考慮すると, 塩化クロム(Ⅲ)の還元反応は同じく段階的還元過程であると考えてよい。次に, 塩化クロム(Ⅲ)の示す2段の還元波に及ぼす水の影響について, 水の添加量を 0 から 10.6M まで順次添加したときの直流ポーラログラムを求めた結果を図7に示した。図より, 2段の還元波は水の添加量が増加すると, DMFおよびDMSO中で, 第1波も第2波とも水の添加量の増加と共に順次波高が減少し, 波形の傾きがゆるやかになっていくことがわかる。このことは両溶媒中に生じたある化学種が一部プロトン化し不可逆になるものと考えられる。次に, 水の添加量と半波電位と

の間の関係を図8に示した。DMFおよびDMSO中で第1波も第2波も水の添加量が 0.1 から 0.5M の付近まで半波電位は比較的大きく正電位側に移行し, それぞれをDMSO中と比較すると特にDMF中の第1波が水の影響を受けている。水の添加量が 4M 以上になると, その半波電位はDMFおよびDMSO中で両波ともわずかに正電位側に移行した。また, 塩化クロム(Ⅲ)のDMFおよびDMSO中への水の添加による吸収スペクトルは水の添加量 0 から 10.6M の範囲内で次第に低波長側にシフトするが, 完全には水溶液中での塩

Table 2 Determination of electron number in cathodic reduction processes.

Sample (g) \ No.	1	2	3	Average value
TiClO_4 *) (-0.6V) ^{a)}	0.0540	0.0556	0.0590	0.0562
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1.0V)	0.0620	0.0602	0.0562	0.0595
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1.6V)	0.1710	0.1754	0.1722	0.1729
TiClO_4 **) (-0.6V)	0.0442	0.0410	0.0384	0.0412
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1.0V)	0.0358	0.0386	0.0410	0.0385
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-1.7V)	0.1212	0.1138	0.1176	0.1175

*) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{TiClO}_4 = 1.06, 3.08$ **) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{TiClO}_4 = 0.93, 2.85$

*) In DMF, **) In DMSO,

a). Measuring potential (), all potentials refer to SCE.

Fig. 7 Effect of H_2O on the polarogram of $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 0.1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NCl}$ as supporting electrolyte.

(1) 0M H_2O (2) 1.6M H_2O (3) 3.6M H_2O (4) 10.6M H_2O

Fig. 8 Relation between half-wave potential and concentration of H_2O in DMF and DMSO containing $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NCl}$ as supporting electrolyte.

化クロム(Ⅲ)の吸収波長 407nm, 575nm を示す²⁾ $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ には移行していない。

以上の結果から、電極反応への水の影響は DMF 中では Cr への水の配位および溶媒和が関与していると考えられるが、DMSO 中では Cr と DMSO との配位結合が強く、水の添加の影響は DMF 中と比べて比較的少ないと考えられる。したがって上記の観点から主要な還元機構

は次式であらわされる。第 1 波は、

第 2 波は、

である。

つぎに、塩化クロム(Ⅲ)はDMSO中では $[\text{Cr}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]^+$ のイオンで存在し、2段の還元波を示した。第1波と第2波の波高比が1:2になること、直流ポーラログラムの両波の波形は明瞭であり、交流ポーラログラムの対応性を考慮すると、両波とも可逆波であり拡散支配である。また第1波は1電子還元であること、および全還元電子数 $n=3$ であることがほぼ確認されたことから、第2波は2電子還元である。このことはlogプロットの勾配からの値ともほぼ一致した。したがって、水の添加の影響とその吸収スペクトルから考察すると、主要な還元反応はつぎのように次式であらわされる。

第1波は、

第2波は、

である。

4. 結 論

塩化クロム(Ⅲ)のDMFおよびDMSO中でのポーラログラム的還元機構について検討した結果、つぎのことが明らかになった。

1) 塩化クロム(Ⅲ)の滴下水銀電極での直流ポーラログラムを得た。また各溶媒中でのポーラログラムのデータが求められた(表1)。FA中では1段波のみ得られ2段波は現われなかった。

2) 塩化クロム(Ⅲ)のDMFおよびDMSO中で示す直流ポーラログラムには第1波と第2波が認められ、この2段の還元波の限界電流はともに拡散支配に基づく電流であった。

3) DMFおよびDMSO中で塩化クロム(Ⅲ)のポーラログラムは2段の還元波を与え、第1波と第2波の波高比は1:2になること、DMF中では第1波は非可逆波であり、第2波は可逆波と考えられることと、またDMSO中では第1波および第2波とも可逆波と考えられること、および各溶媒中での還元電子数 $n=3$ から、つぎのような電極反応機構がDMF中では本文中の(5)、(6)式、ならびにDMSO中では本文中の(7)、(8)式のように推察された。

(昭和56年11月、本協会第64回学術講演大会にて一部発表) (1982—8—4 受理)

文 献

- 1) 津留壽昭, 小林繁夫, 楠原公規, 乾 忠孝; 塩化クロム(Ⅲ)六水塩の各種有機溶媒浴からのクロムの電析, 金表誌, **34**, 12 (1983)
- 2) 津留壽昭, 小林繁夫, 藤山純一, 乾 忠孝; 塩化クロム(Ⅲ)六水塩の種々の有機溶媒中での錯種の溶存状態, *ibid.*, **33**, 402 (1982)
- 3) D. B. Bruss, T. DeVries; The Effect of the Solvent on the Polarographic Reduction of Cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 733 (1956)
- 4) G. H. Brown, H. Hsiung; Polarography in Formamide, *J. Electrochem. Soc.*, **58**, 57 (1960)
- 5) 林 忠夫, 西川治良; ジメチルホルムアミド浴からのNi-Cr合金メッキ, 金表誌, **25**, 660 (1974)
- 6) 有機合成化学協会編; “有機溶剤ポケットブック”, p. 703, 731 (1967, オーム社)
- 7) 津留壽昭, 小林繁夫, 楠原公規, 乾 忠孝; 塩化クロム(Ⅲ)六水塩の水溶液およびアルコール溶液中におけるポーラログラム的還元, 金表誌, **34**, 104 (1983)
- 8) D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempe, L. W. Kreider, T. R. Shearer; Relative Polarographic Half-Wave Potential Scales in Dimethyl Sulfoxide and Dimethylformamide, *Anal. Chem.*, **39**, 103 (1967)
- 9) J. B. Headridge, M. Ashraf, H. L. H. Dodds; Polarography of Inorganic Substances in Dimethylformamide, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 114 (1968)
- 10) 影山俊文; 亜臭素酸イオンのポーラログラムによる研究, 日化, No. 9, 1697 (1973)
- 11) J. Prajzler; Polarographic Studies with the Dropping Mercury Kathode. — Part XXIII. — Simultaneous Estimation in the Groups Iron, Chromium, Aluminium, and Nickel, Cobalt, Zinc, Manganese, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **3**, 406 (1931)
- 12) J. J. Lingane, R. L. Pecsok; Quantitative Interpretation of the Polarographic Hydrolysis Current of Chromic Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 425 (1949)