

有機インヒビターによる亜鉛単結晶の腐食抑制機構

大澤茂樹*, 武田 誠*, 吉沼 邦**

(昭和63年 8月31日受理)

Studies on Corrosion Inhibition of Zinc Single Crystals by Organic Inhibitors

Shigeki OHSAWA*, Makoto TAKEDA*, Kuni YOSHINUMA**

Abstract — Inhibition effects of 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acids on the basal, prismatic, and pyramidal planes of zinc single crystals, have been studied in 3% NaCl solution (25°C, pH=7.0) by electrochemical polarization measurements.

The 8-Hydroxyquinoline shifts the corrosion potentials toward noble direction and strongly inhibits cathodic corrosion reaction. The inhibition efficiency increases with increasing molar concentration of 8-Hydroxyquinoline in NaCl solution. The 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid gives noinhibition effect and accelerates the corrosion.

A precipitation film is observed on the zinc surface in 3% NaCl solution (25°C, pH=7.0) by addition of 8-Hydroxy-quinoline but not observed by that of 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. This precipitation film on the zinc surface is analyzed by NMR, IR, IR-ATR and ESCA spectroscopy. The results of those analyses show that the precipitation film is the chelate complex formed by zinc ion and 8-Hydroxyquinoline with molar ratio of 1 to 2.

The precipitation film of the chelate complex is concluded to give the corrosion inhibition for zinc in 3% NaCl solution (25°C, pH=7.0).

8-ハイドロキシキノリンと8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸の亜鉛単結晶における防食効果を3% NaCl水溶液中(25°C, pH7.0)で電気化学的に測定した。8-ハイドロキシキノリンは、自然電極電位を貴な方向に移動させる。そしてカソード反応を抑制する。モル濃度が増加するにしたがって抑制効果も増加する。8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸は、逆に腐食を促進する結果が認められた。

8-ハイドロキシキノリンには沈殿被膜が観察され、8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸には認められなかった。この亜鉛表面に形成される沈殿被膜を、¹HNMR, IR, IR-ATRおよびESCAスペクトル法によって分析した結果、1モルの亜鉛イオンと2モルの8-ハ

イドロキシキノリンからなるキレート化合物であることが確認された。このキレート化合物が表面に沈殿し、防食効果に寄与する。

1. 緒 言

金属の腐食を抑制するインヒビターの適用範囲は広く、その種類も非常に多い¹⁾また種々の用途に応じて分類されている²⁾。

本研究では、亜鉛単結晶に対し、有機系の沈殿吸着型インヒビターとして防食効果のあると思われるキノリン誘導体の8-ハイドロキシキノリンを用いた。これによって生成する沈殿吸着被膜は水に不溶であるが、

* Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University ; Hitachi 316, Japan

** Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan
(Present, Fujikuradensen Co, Ltd)

アルコールには可溶である。さらに、被膜除去後の亜鉛表面は金属光沢を保持していることから、二次加工を行なうには好都合である。

また、構造の違いによって亜鉛の腐食抑制にどのような変化がみられるかを調べるために、8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸を使用した。

これら2種類の試薬による亜鉛単結晶の腐食抑制機構を検討するために、¹HNMR、IR、IR-ATRおよびESCAスペクトルにより、その表面解析を行い、被膜構造を明らかにした。そして分極特性を測定することにより腐食抑制効果について検討し、さらに表面観察を行なった。

2. 実験

2.1 腐食抑制剤

本研究で使用した腐食抑制剤は、8-ハイドロキシキノリン(HQ)および8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸(HQS)である。

2.2 試料

2.2.1 HQ-Zn

HQの0.002mol/l水溶液に酢酸亜鉛0.001mol/lの水溶液を加え、生成した沈殿物をろ過し、水洗後デシケータ内で乾燥し試料とした。

2.2.2 HQS-Zn

0.002mol/lのHQS水溶液に酢酸亜鉛0.001mol/lを加え、湯浴中で濃縮し、得られた沈殿物をデシケータ中で乾燥し試料とした。

2.2.3 IR-ATR およびESCAスペクトル用試料

IR-ATR用には、20×56mmに、ESCA用には3×3mmに切り出した。Znは東邦亜鉛(株)製の純度99.99%を使用した。これを1500番まで耐水性研磨紙で研磨した後、ダイヤモンドペーストで1μmまで研磨した。この試験片を0.001mol/lのHQ溶液に4時間浸漬してHQ-Znを吸着させて試料とした。HQS-Zn試料の作製も0.001mol/lのHQS溶液を使用しpH7.0に調製した後、4時間浸漬して吸着させ、試料とした。

2.2.4 単結晶の作成

東邦亜鉛(株)製の純度99.996%の亜鉛を使用し、ブリッジマン法により亜鉛単結晶(φ25×55mm)を作成した。炉内はアルゴン雰囲気にし、430°Cで、るつぼ降下速度を10mm/hrとした。(0001)、(10 $\bar{1}$ 0)および(10 $\bar{1}$ 1)面の決定はX線背面ラウエ法を用いた。

2.2.5 分極用試料の作成

(0001)、(10 $\bar{1}$ 0)および(10 $\bar{1}$ 1)面の試料を13×13×2mmに切り出し、210°Cの油浴中で3時間の応力除去焼鈍を行った。この試料を電極面を残して樹脂埋めし、絶縁した。電極面は耐水研磨紙で1500番まで研磨した後、1μmまでダイヤモンドペーストで研磨したものを試料とした。

2.3 Zn表面の分析

2.3.1 ¹HNMRスペクトルの測定

¹HNMRスペクトルの測定には、日本電子JUM-PMX60核磁気共鳴装置を使用した。錯体および表面被膜の溶媒にはDMSO_dを用いた。

2.3.2 IRおよびIR-ATRスペクトルの測定

錯体および表面被膜の構造解析をするために、IRおよびATRスペクトルの測定をした。錯体の透過スペクトルには、日本分光A-102型赤外分光光度計を使用し、KBr錠剤加圧法によって測定した。金属表面の被膜のスペクトルには、赤外線全反射吸収スペクトルの測定をおこない、日本分光A102型赤外分光光度計に日本分光ATR-6型多重反射装置を接続して使用した。

錯体の構造を決定するための化学量比の測定には、200-10型日立ダブルビーム分光光度計を使用した。

2.3.3 ESCAスペクトルの測定

金属表面の酸化被膜および有機防食被膜の測定には、島津製作所ESCA750およびデータ処理装置ESCA760を使用した。X線源は、MgK α 線(8KV, 30mA)とした。深さ方向の分析の測定には、100Å/60secで、アルゴンスパッタをおこなった。

2.4 腐食測定

腐食防食効果の確認をするために、分極曲線の測定をおこなった。測定条件として、電解液はpH7.0に調節した3%のNaCl溶液600mlを用いた。この電解液は溶存酸素の影響を除くため、アルカリ性ピロガロール溶液で洗浄した窒素ガスを100mol/minで約1時間流し、測定中も窒素ガスを流入した。測定には、北斗HA501型ポテンショスタットを使用し、定電位法でおこなった。参照電極には飽和カロメル電極、対極には白金を使用した。掃引はアノード、カソード側をそれぞれ1分間に5mV, 10mVでおこなった。電解液の温度は25°Cに保持した。

3. 実験結果と考察

電解液中で防食剤によって亜鉛表面に生成する沈殿被膜の構造を, ^1H NMR, IR, IR-ATRおよびESCAスペクトル法によって測定した結果次のことが明らかになった。

3.1 ^1H NMRスペクトル

HQおよびHQ-Znの ^1H NMRスペクトルの測定結果から, HQの2.62 τ のシグナルはキノリン環の8の位置のOHプロトンの共鳴スペクトルであり, 1.21および1.70 τ のシグナルはそれぞれキノリン環の2の位置および7の位置のプロトンの共鳴スペクトルである³⁾。2.47および2.92 τ のシグナルは, 3, 4, 5および6の位置の環プロトンの共鳴スペクトルである。これらのスペクトルと比較して, HQ-ZnのスペクトルはOHのプロトンのシグナルが消失している。この変化はZnとHQのOHの置換反応によるO-Zn結合の生成を示唆している。さらに積分値からの結果は, HQからHQ-Znへの変化が総プロトン数で7から6に減少している。またキノリン環の7の位置のプロトンのシグナル1.60 τ がHQと比較して低磁場にシフトしている。この事実は明らかにHQ-Zn錯体生成によって7の位置近傍の電子密度が低くなった結果である。(図1)

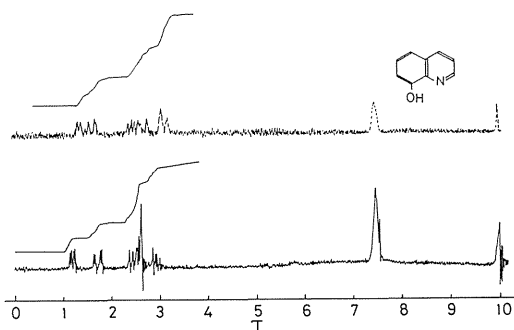


Fig. 1 ^1H NMR spectra of HQ and HQ-Zn
 -----HQ-Zn in DMSO- d_6
 ———HQ in DMSO- d_6

3.2 IRおよびIR-ATR スペクトル

HQおよびHQ-ZnのIRおよびIR-ATRスペクトルを図2に示す。またこれによって得られた吸収帯と波数の比較を表1に示す。HQ-ZnとHQの吸収帯と波数の比較は表2に示す。

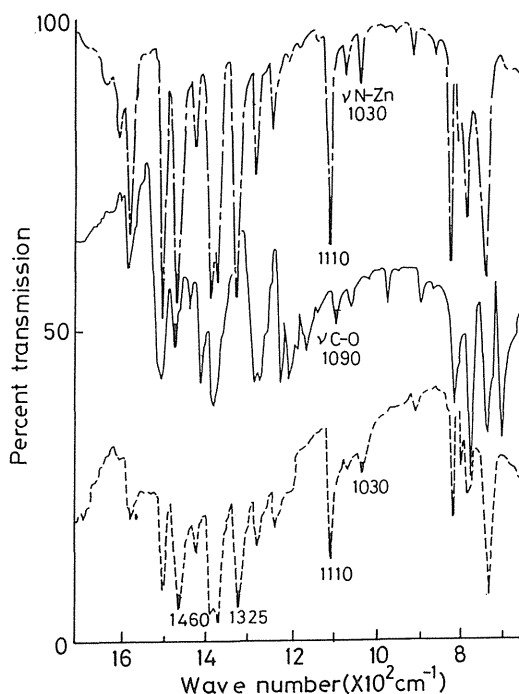


Fig. 2 Infra-red absorption spectra of HQ, HQ-Zn and film on zinc surface
 ——— : HQ in KBr disk
 ----- : HQ-Zn in KBr disk
 : ATR spectrum of film formed on zinc surface by HQ

Table 1 IR absorption bands of HQ-Zn and IR-ATR absorption bands of film on Zinc surface

HQ	HQ-Zn	Zinc surface
1590	1590	1600
1575	1570	1570
1500 $\nu\text{C}=\text{N}$	1495 $\nu\text{C}=\text{N}$	1500 $\nu\text{C}=\text{N}$
1465 $\nu\text{C}=\text{C}$	1460 $\nu\text{C}=\text{C}$	1460 $\nu\text{C}=\text{C}$
1430	1420	1420
1405	1380	1370
1375	1365	
1280	1320 $\nu\text{O}-\text{Zn}$	1325 $\nu\text{O}-\text{Zn}$
1270 $\delta\text{C}-\text{H}$		1280 $\delta\text{C}-\text{H}$
1220 in plane	1275	1240 in plane
1160	1235 $\delta\text{C}-\text{H}$	1110 $\nu\text{C}-\text{O}$
1090 $\nu\text{C}-\text{O}$	1200 in plane	1070
1055	1170	
970	1130	1030 $\nu\text{N}-\text{Zn}$
	1110 $\nu\text{C}-\text{O}$	910
890	1065	850 $\delta\text{C}-\text{H}$
860 $\delta\text{C}-\text{H}$		800 out of plane
815 out of plane	1030 $\nu\text{N}-\text{Zn}$	785
775	950	740
735	905	
705 $\delta\text{O}-\text{H}$	850 $\delta\text{C}-\text{H}$	
	815 out of plane	
	795	
	780	
	735	

Table 2 IR absorption bands of HQS-Zn

HQ S		HQ S-Z n	
1620		1595	
1600		1570	ν C=C
1585	ν C=C	1495	
1545		1460	ν C=N
1490	ν C=N	1395	
1375		1380	
1360	ν S=O	1360	ν O-Zn
1300		1320	ν S=O
1250	δ C-H	1235	δ C-H
1220	in plane	1190	in plane
1175		1155	ν S=O
1150	ν S=O	1135	
1125		1090	ν N-Zn
1050	ν C-O	1060	ν C-O
1030		1035	
940	ν S-O	965	ν S-O
850	δ C-H	840	δ C-H
810	out of plane	830	out of plane
765		810	
715	δ O-H	785	
670	ν C-S	740	δ O-H
		695	ν C-S

3.2.1 HQおよびHQ-Zn

図2のHQスペクトルにはKatritzky⁵⁾らによるキノリン環の伸縮振動吸収帯が1590から1375 cm^{-1} に現われている。この吸収帯に包含される ν C=N伸縮振動吸収帯および ν C=C吸収帯が1575および1500 cm^{-1} に現われ、 δ C-H面内変角振動吸収帯が1280から1160 cm^{-1} に現われる。また δ C-H面外変角振動が970から735 cm^{-1} にそれぞれ現われている。さらにMecke⁶⁾による ν C-O吸収帯が1090 cm^{-1} に、 δ O-H面外変角振動が705 cm^{-1} に現われている。表1のHQのスペクトルに対するHQ-Znスペクトルの特徴的な吸収帯の比較から、もしHQ-Znが生成すれば、HQのスペクトルに対してHQ-Znのスペクトルは ν C=Nおよび ν C-O吸収帯が高波数かあるいは低波数側にシフトすることが期待される。

実験結果から次のことが明らかとなった。

① ν C=N吸収帯が1500から1495 cm^{-1} の低波数側へシフトする。

② ν C=O吸収帯が1090から1110 cm^{-1} の高波数側へシフトする。

①では、C=Nの結合距離が長くなり、②ではC-Oの結合距離が短くなったことを示唆している。これらはPalenikによって報告されたX線結晶解析の結果⁷⁾と一致している。さらに注目すべき事実は、Ueno⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾らに

よるN-M結合およびO-M結合にこれらの吸収帯が帰属することである。それを示すと次のようになる。(図3)

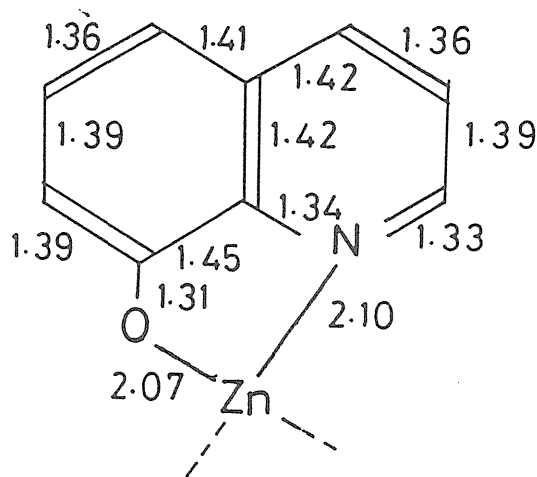
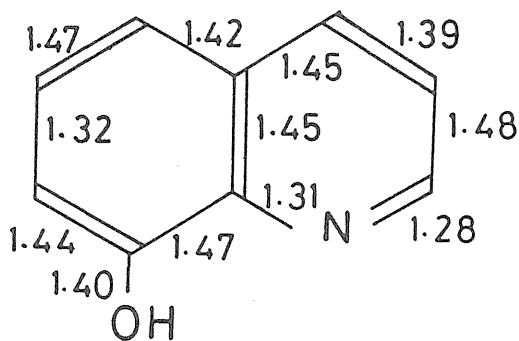


Fig. 3 Bond length of HQ and HQ-Zn

③ ν N-Zn吸収帯が1030 cm^{-1} に現われ、④ ν O-Zn吸収帯が1320 cm^{-1} に新たに見出されたことである。さらに⑤ δ O-H吸収帯が705 cm^{-1} から消失している。これらを総合してHQ-Znのキレート錯体の生成が明らかとなった。

次にHQ-ZnのIRスペクトルと亜鉛表面のIR-ATRスペクトルの比較から被膜の構造が明らかとなった。図2から、これら2つのスペクトルは一致していることが理解できる。 ν C-Oおよび ν C=O吸収帯はそれぞれ

1500および1090 cm^{-1} に現われ、 $\nu\text{N-Zn}$ 、 $\nu\text{O-Zn}$ 吸収帯も1030および1320 cm^{-1} にともに同じ波数に吸収帯が得られた。従って、亜鉛表面に形成される被膜はHQと亜鉛イオンによって生成する錯体と同じ構造のキレート錯体であることが確認できる。

3.2.2 HQSおよびHQ-S-Zn

HQSのIRスペクトルには、1625から1375 cm^{-1} に環の伸縮振動吸収帯、1300から1125 cm^{-1} に $\delta\text{C-H}$ 面内変角振動吸収帯、1050 cm^{-1} に $\nu\text{C-O}$ 吸収帯、850から765 cm^{-1} に $\delta\text{C-H}$ の面外変角振動吸収帯、そして715 cm^{-1} に $\delta\text{O-H}$ 吸収帯が現われる。これらの吸収帯はHQの吸収帯と殆んど同じである。ただしHQSはスルホン基を有しているので、 $\text{R-SO}_3\text{H}$ の $\nu\text{S-O}$ の非対称と対象の吸収帯¹¹⁾がそれぞれ1360 cm^{-1} および1150 cm^{-1} に現われる。さらに $\nu\text{S-O}$ ¹²⁾と $\nu\text{C-S}$ 吸収帯¹³⁾が940と670 cm^{-1} に現われる。これらの吸収帯と比較すると、HQ-S-Znのスペクトルは次の結果が得られた。

⑥ $\nu\text{C-O}$ 吸収帯が1030から1060 cm^{-1} の高波数側にシフトする。

⑦ $\nu\text{N-Zn}$ 吸収帯が1360 cm^{-1} に新しく現われる。

⑧ $\nu\text{O-Zn}$ 吸収帯が1090 cm^{-1} に新しく現われる。

従って、HQSと亜鉛イオンによって生成する化合物はキレート構造の錯体であることが確認された。HQ-S-ZnのIR-ATRスペクトルからは吸収帯が全く得られなかった。これらの事実はHQ-S-Znが可溶性錯体であることが明らかにされ、亜鉛表面上に被膜を形成する可能性は極めて小さいことを示している。(表2)

3.2.3 配位数の決定

HQは319nmに吸収極大が現われる。そこで化学量比を決定するために、Znに対するHQのモル比を変化させて反応させたところ、HQのモル比が小さいときは、不足し吸光度は一定になる。逆にHQのモル比が大きくなるとHQは過剰となり飽和状態までは吸光度が直線的に増大する。即ち両直線の交点がHQとZnの量比となり、HQ-Znのキレート錯体が生成する。この結果からHQとZnは2:1の割合で結合することが確認された。(図4)

3.2.4 ESCAスペクトル

未処理の亜鉛表面は、 $\text{C}_{1\text{s}}$ が286.25ev、 $\text{O}_{1\text{s}}$ が553.35 ev、 $\text{Zn}_{2\text{p}}$ が1023.55evに結合エネルギーの極大値を示す。 $\text{O}_{1\text{s}}$ のスペクトルから亜鉛表面に酸化膜が形成されており、 $\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルから亜鉛表面の汚染が認められた。

これらのスペクトルと比較して、HQ-Zn表面では、

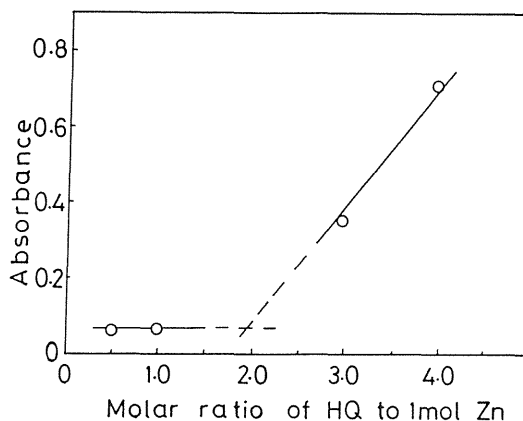


Fig. 4 Relation between absorbance at 319nm and molar ratio of HQ to zinc ion

$\text{C}_{1\text{s}}$ が286.06ev、 $\text{O}_{1\text{s}}$ が553.20ev、 $\text{Zn}_{2\text{p}}$ が1023.60evに結合エネルギーの極大値を示し、新たに $\text{N}_{1\text{s}}$ の極大値400.75evが現われた。この $\text{N}_{1\text{s}}$ スペクトルはHQによって亜鉛表面に形成された沈殿被膜に含まれるキノリン環の窒素であることが明らかになった。これらの事実はIR-ATRスペクトルの結果の裏づけとなる。(図5)

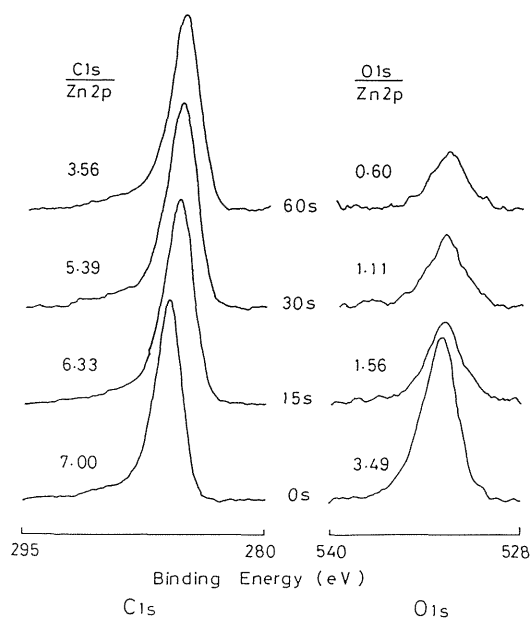


Fig. 5 Quantitative changes of $\text{C}_{1\text{s}}$ and $\text{O}_{1\text{s}}$ to $\text{Zn}_{2\text{p}}$ after sputtering HQ-Zn

HQ-Znをスパッタリングした後の C_{1s} , O_{1s} のスペクトルおよび N_{1s} , Zn_{2p} のスペクトルから次のような結果を得ることができた。 Zn_{2p} の面積強度に対する各元素のスペクトルの相対量から数値は補正前の単純なカウント数による面積強度で計算した。図6から、各元素の亜鉛に対する相対量が減少していることが認められる。また、 N_{1s} スペクトルの極大値はスパッター時間が60秒になると殆んど消失する。この事実は亜鉛表面のHQの消失を意味する。(図6)

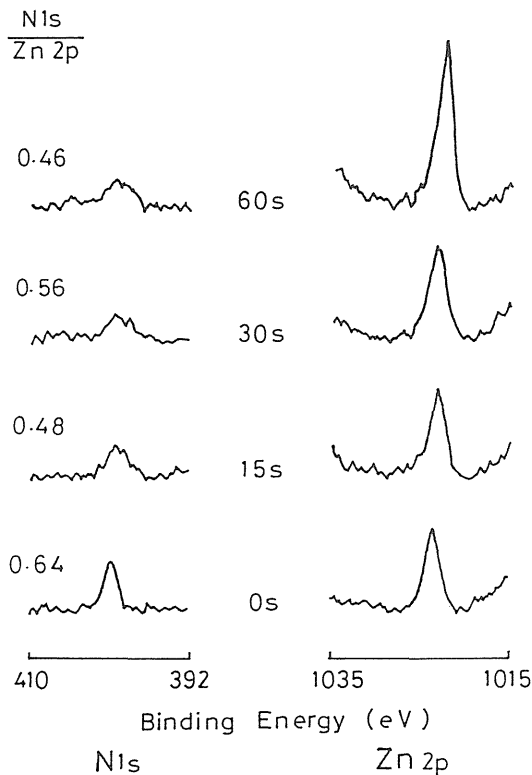


Fig. 6 Quantitative changes of N_{1s} to Zn_{2p} after sputtering HQ-Zn

3.2.5 分極特性による防食効果の測定結果

分極特性の測定をするための基準となる自然電極電位経時変化をpH7.0の3%NaCl水溶液中で測定した結果、次のことが明らかになった。単結晶3面の電極電位は、ともに卑な方向に向って変化し、やがて一定となる。

HQあるいはHQSを添加した場合には、初期の数分間は貴な方向に移動し、添加しない場合と比較して貴および卑の変動が小さく安定している。ことにHQは

HQSに比べて自然電極電位が極めて貴な値で安定することが確認された。この現象は、HQによって亜鉛表面上に安定な沈殿型吸着被膜を形成するために、溶液中の電荷の接近を妨げる結果である。(図7)

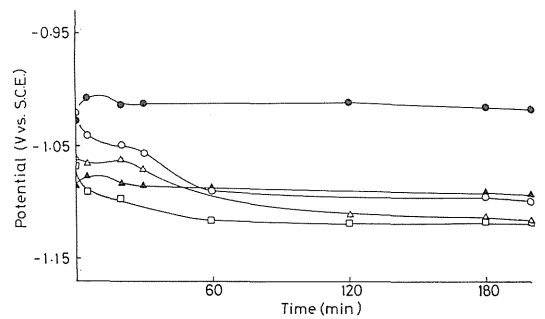


Fig. 7 Variation of the corrosion potential with time in 3% NaCl solution at 25°C pH 7.0
○ : (0001) △ : (1010) □ : (1011)
● : The case of the addition of HQ
▲ : The case of the addition of HQS

分極特性の測定結果からは、次のことが明らかになった。亜鉛単結晶の3面において、アノード反応では(0001), (1010)および(1011)面とも殆んど差がみられず電流密度の停滞域はみられない。またカソード反応においても分極曲線の形態に変化はみられない。この理由としては、3つの面がすべて低指数面であり、比較的腐食しにくいことと、試料研磨の際の残留応力による表面エネルギーの変化によることの2つが挙げられる。

本来の性質としては、結晶方位が異なり、原子密度が異なれば表面エネルギーの差が生じて腐食反応に影響がある。即ち(0001)面が最も安定である筈であるが、上記の理由から殆んど変化はみられず、HQおよびHQSを添加した後の3つの面の分極曲線についても変化はみられなかった。(図8)

(0001)面にHQを添加したものは、未添加のものに比べて分極開始時の腐食電流密度が小さくなっていて、曲線の形態が大きく変化する。これらのデータをアノード分極とカソード分極のそれぞれについて検討することにより、次のことが明らかになった。

アノード分極曲線は水平に近く、腐食電流密度の測定点の間隔がかなり大きく、飛び飛びの値をとる。このことから溶解反応は非常に速く、そして不均一であることが理解できる。次にカソード分極曲線は電流密度 $10^{-6}A/cm^2$ 付近に停滞域がみられカソード反応を抑

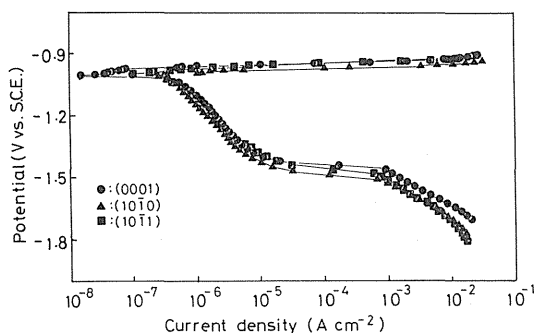


Fig. 8 Polarization curves for zinc in N_2 -saturated 3% NaCl solution containing 0.001M HQ at 25°C; pH=7.0

制している。これは亜鉛表面上に形成された沈殿型吸着被膜による防食効果である。この被膜が水素イオンの接近と水素ガスの発生を妨害する。分極によって一度この膜が破壊されると、電流は急激に流れ、水素の拡散律速となり再び電流密度の停滞域がみられるようになる。(図9)

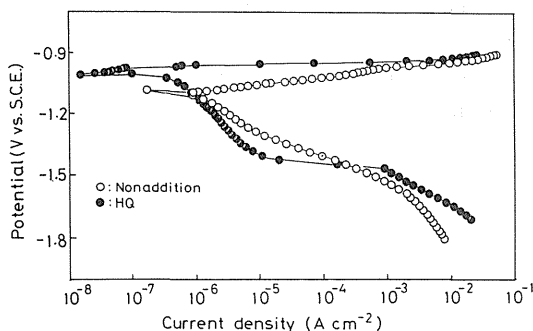


Fig. 9 Polarization curves for Zn(0001) in N_2 -saturated 3% NaCl solution containing HQ at 25°C; pH=7.0

腐食はアノード反応とカソード反応の組合せで進行するので、カソード反応の抑制効果のあるHQは防食効果のあることを強く示唆する。

(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1)の2面についても、HQはカソード反応の抑制効果があり、HQSは抑制効果が認められない。(図10)

沈殿型被膜の構造はキレート錯体である。一般に安定度定数の大きいキレートを作る腐食抑制剤は防食効果が高い¹⁴⁾。HQの安定度定数は K_1 が9.86, K_2 が8.90 (25°C)である。そしてHQによる被膜は疎水性である

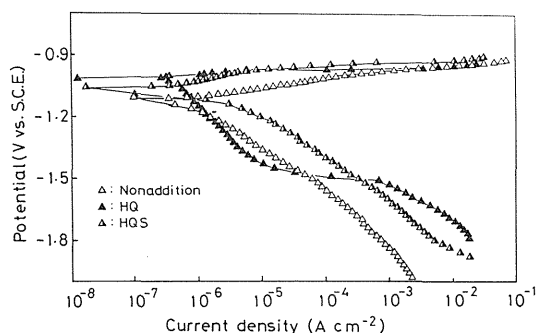


Fig. 10 Polarization curves for Zn(10 $\bar{1}$ 0) in N_2 -saturated 3% NaCl solution at 25°C; pH=7.0

ため電荷の移動を防ぐ。生成したキレート錯体が電荷の移動がなく、親水性基を持たないときは水に難溶性となり腐食反応を防ぐ。よってHQは防食効果をもつがHQSは親水性基 SO_3H のため可溶性キレート錯体となり腐食反応を促進する¹⁵⁾。(図11)

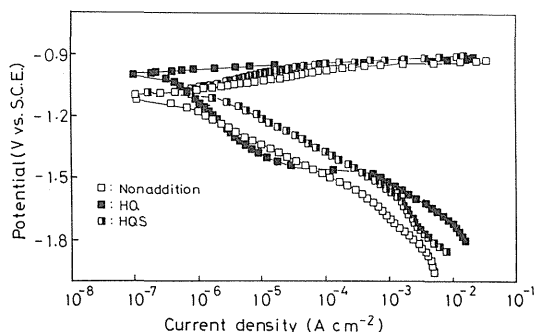


Fig. 11 Polarization curves for Zn(10 $\bar{1}$ 1) in N_2 -saturated 3% NaCl solution at 25°C; pH=7.0

強くカソード反応を抑制するHQについて、電解液に添加するモル濃度を変化させて、カソード分極曲線を測定した結果、濃度が増加するに従って電流密度の停滞域が徐々に左側、すなわち電流密度の小さい方向へ移動している。アノード分極曲線については殆んど変化がみられなかったことから、HQは濃度が高い方が、防食効果が高まると結論することができる。この理由は溶液中での沈殿型被膜の形成量が増加した結果である。

4. 結 論

8-ヒドロキシキノリンと8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸の亜鉛における腐食測定とIR-ATR, ESCAスペクトルの分析結果から次のことが明らかになった。8-ヒドロキシキノリンは次の性質がある。

- ①亜鉛の自然電極電位を貴な方向へシフトさせる。
②カソード反応を強力的に抑制する。③溶液中に添加するモル濃度を増加すれば、抑制効果も増加する。

8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸は逆に次の性質をもつ。

- ④腐食を進行させる傾向がある。

表面分析を行なった結果、8-ヒドロキシキノリンは、次のような性質をもつことが明らかとなった。

⑤沈殿型吸着被膜を形成する。⑥この被膜はO-ZnおよびN-Zn結合をもつキレート錯体で、 SP^3 混成軌道をもつ四配位四面体型の錯体である。⑦亜鉛イオンと8-ヒドロキシキノリンのモル比は1:2である。

8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸は次のような結果となった。

⑧可溶性錯体を形成するために亜鉛表面に沈殿を形成しない。

参 考 文 献

- 1) 荒牧 国次, 防食技術, 25, 693(1976)
- 2) 中川 哲, 防食技術, 26, 461(1977)
- 3) R. J. Abraham, P. Loftus, Proton and Carbon-13NMR Spectroscopy(1979)
- 4) H. A. Szymanski, R. E. Yeline, "NMR Band Book." Dep., Chem. Canisies Colleg, Buffalo, New York.(1968)
- 5) Katritzky and Jones, J. Chem. Soc., 594, 2948 (1960)
- 6) Mecke & Rossy, Z. Electrochem., 59, 866(1955)
- 7) G. J. Palenik, Acta Cryst., 17, 696(1964)
- 8) K. Ueno, A. E. Mertell, J. Phy. Chem., 59, 998 (1955)
- 9) K. Ueno, A. E. Mertell, J. Phy. Chems., 60, 1270 (1956)
- 10) K. Ueno, A. E. Mertell, J. Phy. chems., 60, 934 (1956)
- 11) Detoni & Hadzi, Spectro. Acta, 11, 601(1957)
- 12) John R. Dyer, Applications of absorption spectroscopy of organic compound (1964)
- 13) Cymerman & Willis., J. Chem. Soc., 1332(1951)
- 14) S. Kawai, H. Kato, Y. Hayakawa, 電気化学, 39, 288(1971)
- 15) 斎藤 勇, 早川 保昌, 電気化学, 35, 199(1967)