

# Ethylenediamine Tetrabutylacetate(EDTA butyl ester)에 依한 Co의 吸光光度分析

慶北大學校 文理科大學 化學科

朴 斗 元

(1965. 11. 10 受理)

---

## Spectrophotometric determination of Cobalt by means of Co-EDTA butyl ester Complex

by

**Doo Won Park**

Department of Chemistry, Liberal Arts and Sciences College,

Kyungbook National University

(Received Nov. 10, 1965)

### Abstract

A new method of cobalt determination has been developed by employing ethylenediamine tetrabutyl acetate(EDTA-butyl ester) synthesized from EDTA and Butyl alcohol.

The synthesized EDTA ester dissolved in butyl alcohol extracts various metal ions from aqueous solutions. Cobaltous ion extracted into organic phase containing EDTA ester to form Co(II)-EDTA butyl ester complex is back extracted into alkaline aqueous phase forming a stable pink colored complex of Co(III).

The optimum condition for spectrophotometric determination of cobalt via the new complex has been established. The absorption peak occurs at 540m $\mu$  and Beer's law was obeyed over the concentration range of 0~50  $\mu$ g/ml of cobalt.

---

### 1. 緒 論

EDTA가 가진 4개의 carboxyl기에 붙은 水素 4개에 대하여 2개 또는 全部를 順次로 alkyl基로 置換을 시켜, EDTA ester를 合成하면 이 試藥은 여러 가지 金屬이온과의 反應에서 새로운 形의 chelate化合物를 形成하지 않을가, 또 그렇게 되면 이 試藥은 金屬의 分析에도 利用할 수 있는 새로운 形의 organic ligand가 되지 않을가 하는 생각에서 EDTA의 ester化實驗을 試圖하였다.

EDTA를 酸觸媒存在下에서 aliphatic alcohol과 加熱하면서 反應시켜 각 alcohol에 該當하는 ester를 合成하였다. 水溶性 alcohol인 methanol과 ethanol로부터 合成한 EDTA ester는 收率이 적고, ester自體의 加水分解傾向이 크기 때문에 水溶液과 接觸하면 ester의 一部가 流失되어 水溶液中的 金屬이온과의 反應을 目的으로 하는 試藥으로서는 適當치 못하였다. 한편 물과 잘 섞이지 않는 butyl alcohol과 amyl alcohol로부터 合成한 ester는 收率도 좋고 加水分解의 傾向이 적기 때문에 water immiscible alcohol에 溶解하

여 金屬이온의 水溶液과 2液相을 形成케 하면 金屬이온의 charge에 따라 選擇性 있는 反應을 하였다. 즉 1價와 2價의 金屬이온은 大體로 試藥이 溶解되어 있는 有機相으로 抽出되고, 3價와 4價의 金屬이온은 大部分이 水溶液相에 殘留하였다.

2價의 金屬이온 中,  $Co^{++}$ 은 다른 2價金屬이온과 같이 처음에 有機相에 抽出되었다가 兩液相이 鹽基性으로 되면 時間이 經過함에 따라 水溶液相에 pink로 着色된 complex를 生成하였다. 過酸化水素와 같은 酸化劑가 存在하면 水溶液層의 發色이 빨라졌다. 또 이 着色도는 水溶液中의  $Co(II)$ 의 濃도에 比例하였으므로 比色分析을 하기 위하여 여러 가지 必要한 條件을 細密히 檢討하여 보았다. 檢討된 結果에 의하면  $Co(II)$ 의 濃도로서  $0\sim 50 \mu g/ml$ 까지는 EDTA의 butyl ester 또는 amyl ester를 使用하여 吸光光度定량이 可能하였다.

## 2. 裝置 및 試藥

**Spectrophotometer:** 吸收曲線의 記錄에는 Beckman model DB 付 自動記錄計를 使用하였고, 그 외의 吸光度測定에는 Beckman model DU 形을 使用하였다.

**pH meter:** Beckman model G를 使用하였다.

**Ester 試藥:** 3.1의 方法으로 合成한 EDTA butyl ester을 E. Merck 製 butyl alcohol에 溶解하여  $0.1\sim 0.15M$  程度의 濃도의 試藥을 調製하여 使用하였다.

**$Co(II)$  溶液:** 日本 Wako 製  $Co(NO_3)_2$ 를 물에 溶解하여  $0.01M$  程度의 溶液을 調製한 다음 Xylenol Orange 指示藥을 使用하여  $0.01M$  EDTA 標準溶液으로 滴定해서 濃도를 確定하고, 이 溶液을 適當히 稀釋해서 使用하였다.

**過酸化水素:** 日本 Wako 製 30% 過酸化水素를 물로 稀釋하여 5% 溶液으로 調製하여 使用하였다.

**NaOH 溶液:** 日本 Wako 製 NaOH 20g을 E. Merck 製 absolute alcohol 500 ml에 溶解하여 一晝夜放置했다가 不溶性殘渣를 定量用 filter paper로 濾別해서 使用하였다.

## 3. 實驗 및 結果

### 3.1 EDTA ester의 合成

$10\sim 20g$ 의 EDTA(Fisher Scientific Co. 製)粉末을 약 10倍量의 absolute alcohol과 잘 섞어서, 96% 黃酸 1ml를 가하고, 攪拌과 還流冷却을 하면서 加熱 反應시킨다. <sup>(1),(2)</sup> 反應이 進行함에 따라 EDTA 固體가 없어지고 ester의 獨特한 香氣를 내는 液體가 얻어진다. 이 液體를 alcohol의 沸點까지 加熱하여 過量의 alcohol을 分溜하고, 남은 液體를 separatory funnel에 옮겨 蒸溜水로서 5回 以上 洗滌하여 洗液에  $BaCl_2$  溶液을 가했을 때 白色沈澱이 안나타나면  $H_2SO_4$ 가 完全히 除去된 것으로 보고, 마지막에 ether로 抽出하여 다시 ether를 蒸發시킨 다음 ester은 眞空 desiccator에서 2日 以上에 걸쳐 揮發性分을 除去하였다.

精製한 ester은 ester의 呈色反應<sup>(3),(4)</sup>에서 陽性을 나타내었으므로 定性的으로 確認을 하고, 또 定量的으로는 一定量의 ester 試料를 取하여, 여기에 過量의 1M NaOH의 alcohol 溶液을 가하고, 還流冷却을 하면서 2~3時間 加熱, 分解시켜서 遊離되어 나오는 EDTA의 Na鹽을 물과 alcohol의 混合溶液(20%)에 溶解하여  $0.01M$   $Zn^{++}$  溶液으로 金屬指示藥을 써서 滴定하여 saponification equivalents<sup>(5)</sup>를 구하였다. 測定한 結果는 EDTA butyl ester의 경우 98.8%의 純도에 該當하였다. 또 이 ester를 benzene에 溶解하여 氷點降下法에 따라 分子量을 測定한<sup>(6)</sup> 結果 分子量으로서 513

Table I. Synthesis of EDTA esters from various alcohols

Ester form	Reaction time (min.)	Reaction temperature(°C)	Yield (%)	Catalysts used
$(CH_3)_4Y$	40	62~64	10~15	dry HCl conc. $H_2SO_4$
$(C_2H_5)_4Y$	60	75~78	10~20	dry HCl conc. $H_2SO_4$ $BF_3$ -etherate
$(C_4H_9)_4Y^a$	120	115~118	70~75	dry HCl conc. $H_2SO_4$ $BF_3$ -etherate
$(C_5H_{11})_4Y^b$	150	135~138	70~80	conc. $H_2SO_4$ $BF_3$ -etherate

a: n-Butyl alcohol was used

b: n-Amyl alcohol was used.

이 얻어졌으며, 이 값은 이론值(516.67)의 99.2%에 해당한다.

Ester의 合成實驗에서는 methyl alcohol, ethyl alcohol, *n*-butyl alcohol, *n*-amyl alcohol, *iso*-amyl alcohol 등을 사용해 보았으며, 이들 alcohol에 해당하는 ester의 收率, 反應에 所要된 時間, 使用한 觸媒 등을 總括해보면 Table I과 같다. 觸媒로 使用한 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dry HCl, BF<sub>3</sub>-etherate, PCl<sub>3</sub> 중에서 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 가장 收率을 높이고, 反應時間을 빠르게 하는 데 效果가 좋았다.

### 3.2 Co의 定量方法

Co(II)의 濃度를 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup> M로 調節한 試料溶液 10 ml를 separatory funnel에 취하여, 여기에 0.1~0.15 M EDTA-butyl ester의 butanol溶液 10 ml와, 5% 過酸化水素溶液 1ml, 그리고 1 M NaOH의 alcohol溶液 1ml를 가하고, 2液相을 이룬 混合溶液을 잘 흔들어서 50°C로 維持된 恒溫槽에 약 1時間 放置했다가 水溶液層의 着色이 完了하면 水溶液層을 25 ml mess flask에 分離하고, 다시 有機溶媒層을 5 ml의 물로 二回 洗滌해서 mess flask에 합치고 나머지는 물로써 標線까지 量하여 正確히 25 ml로 하고, 이 complex溶液에 대하여 pH와 吸光度를 測定하였다.

### 3.3 吸收曲線

水溶液層에 生成한 着色 complex와 有機溶媒層에 生成한 Co(II)-EDTA butyl ester complex, 그리고 순수한 ester의 butanol溶液에 대하여 波長 400~700 mμ 사이에서 各各의 吸光度를 測定하고 吸收曲線을 記錄한 結果는 Fig. 1과 같다. 曲線 A에 있어서는 ester의 butanol溶液을 飽和시킨 蒸溜水를 reference로 하였고, 曲線 B와 C에 있어서는 butanol을 reference로 使用하였다. 曲線 A에서 着色 complex는 540 mμ에서 最大吸收를 나타냄을 알았다.

### 3.4 pH의 影響

Co(II)가 알칼리性 溶液에서만 酸化劑에 의해서 酸化되듯이 有機相에 生成된 Co(II)-EDTA ester complex는 2液相이 알칼리性일 때만 酸化되어 水溶液層에 着色된 complex를 形成한다. Co(II)의 水溶液을 먼저 알칼리性으로 하면 Co(OH)<sub>2</sub>의 沈澱이 생기고, 이것은 酸化劑에 의해서도 쉽

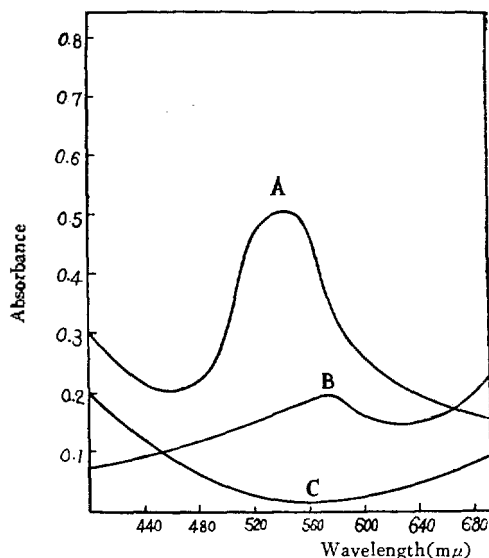


Fig. 1. Absorption spectra of Co-EDTA complexes and reagent  
A: Absorption spectrum of pink colored complex in aqueous layer  
B: Absorption spectrum of Co(II)-EDTA butyl ester complex (organic layer)  
C: Absorption spectrum of reagent (organic layer)

게 着色 complex로 酸化하지 않는다. 그러므로 2液相이 酸性에서 接觸하고 있을 때, butanol層에 NaOH의 alcohol溶液을 滴下하여 酸化劑와 같이 흔들어주면 Co(OH)<sub>2</sub>의 沈澱을 막고 2液

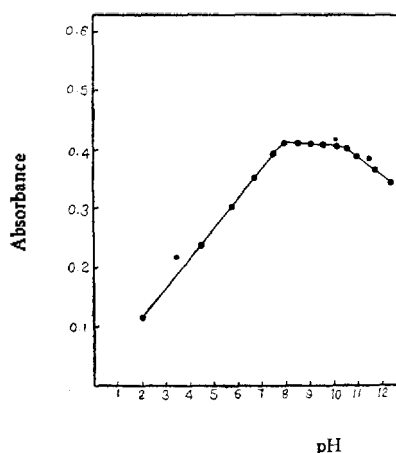


Fig. 2 Effect of pH.  
Co(II): 5.0 × 10<sup>-4</sup> M, 5 ml  
Reagent: 0.12 M, 5 ml

相의 pH가 증가함에 따라 着色 complex가 水溶液層에 생기고, 일단 生成된 complex는 pH가 低下되어도 急激히 解離하지 않는다. 安定한 着色 complex가 生成하는 pH範圍를 調査한 結果, Fig. 2에서와 같이 pH 6.8~9.2였다.

3.5 試藥濃度の 影響

定量範圍의 試料溶液 一定量에 添加할 試藥의 適當한 濃度를 定하기 위하여  $5.0 \times 10^{-4}$  M의 Co(II)溶液 5 ml에 대하여 濃度를 달리하는 ester의 butanol溶液 5 ml를 添加하여 3.2의 方法으로 水溶液에 着色 complex를 生成시키고, 이들의 吸光度를 測定하였다. Fig. 3에서와 같이  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M의 試料에 대하여는 試料溶液과 같은 容積으로 試藥을 가할 때 0.1 M程度면 complex 生成에 充分하였다.

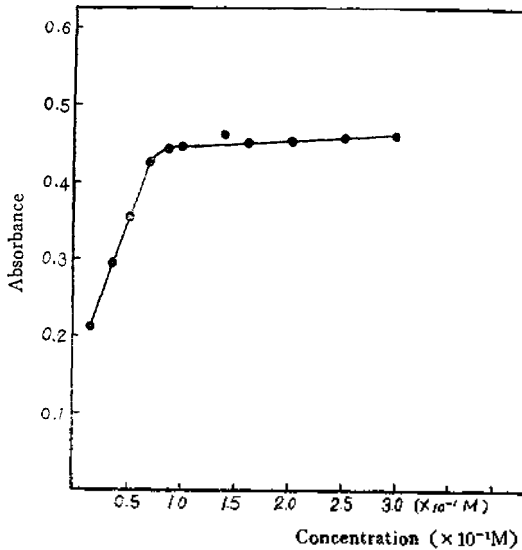


Fig. 3 Effect of reagent concentration.  
Co(II):  $5.0 \times 10^{-4}$  M, 5 ml  
Reagent volume: 5 ml, pH=7.6~8.2

3.6 過酸化水素添加의 影響

有機相에 生成된 Co(II)-EDTA ester complex는 2液相이 알칼리性이면  $H_2O_2$ 와 같은 酸化劑에 依存하지 않고도 漸次히 酸化하여 水溶液에 pink로 着色된 complex를 生成한다. 그러나 Co(II) complex가 着色 complex로 完全히 酸化하는 데 12時間 以上이 所要되었다. 少量의 過酸化水素를 添加하고  $50^\circ C$ 로 加溫하면 1時間 以內에 完全히 水溶液層에 發色을 한다. 過酸化水素의

添加量은 5% 水溶液數滴으로서 充分하였다.

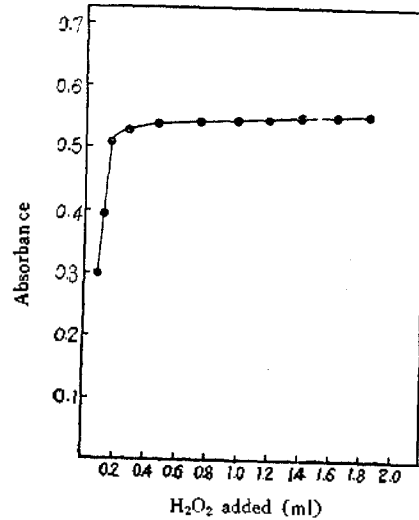


Fig. 4 Effect of  $H_2O_2$  Concentration  
Co(II):  $6.0 \times 10^{-5}$  M, 5 ml  
Reagent: 0.1 M, 5 ml  
 $H_2O_2$ : 5%, pH=8.0

3.7 NaOH 溶液添加의 影響

試料와 試藥의 2液相을 알칼리性으로 하는 데 NaOH의 水溶液을 酸化劑와 같이 가하면, 酸化된 着色 complex가 生成하기 前에,  $Co(OH)_3$ 의 沈澱이 水溶液에 생기지만, NaOH의 alcohol 溶

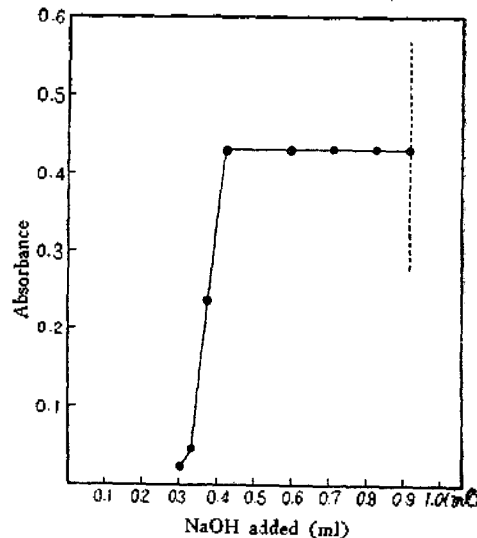


Fig. 5 Effect of alcoholic NaOH concentration  
Co(II):  $5.2 \times 10^{-4}$  M, 5 ml  
Reagent: 0.12 M, 5 ml  
Conc. of NaOH: 1 M

液을 有機層에 滴下하고, 同時에 5%過酸化水素의 溶液을 添加하여 흔들어주던 水溶液層에 着色된 complex가 얻어진다.  $5.0 \times 10^{-4} M$ 의 Co(II)溶液 5 ml와 0.1 M ester의 butanol溶液 5 ml를 使用했을 때, 1 M alcoholic NaOH의 添加量은 0.4~0.9 ml가 適當하였다. 그리고 NaOH의 添加로 인한 pH의 增加가 complex의 着色에는 그의 影響을 주지 않았다. 0.9ml 以上の NaOH의 ethanol 溶液을 가하면 2液相이 多量의 ethanol로 말미아마 서로 混和되어 層의 分離가 不可能하였다.

### 3.8 溫度的 影響 및 Complex의 安定性

水溶液에서의 着色 complex의 生成反應은 酸化劑로서 過酸化水素를 가하면 훨씬 빨라지는데 加溫하면 더욱 빨라진다. 常溫에서 보다  $50 \sim 60^\circ C$ 로 維持된 恒溫槽에서 反應을 시켜주면 1時間 以內에 完全히 發色하였고, 일단 發色된 complex는 계속해서 安定하였다. Fig. 6은  $H_2O_2$ 를 使用했을 때 發色이 完了하는 데 所要된 時間을 가르키고, Fig. 7은  $H_2O_2$ 를 使用치 않았을 때 發色이 完了하는 데 所要된 時間을 plot한 것이다.

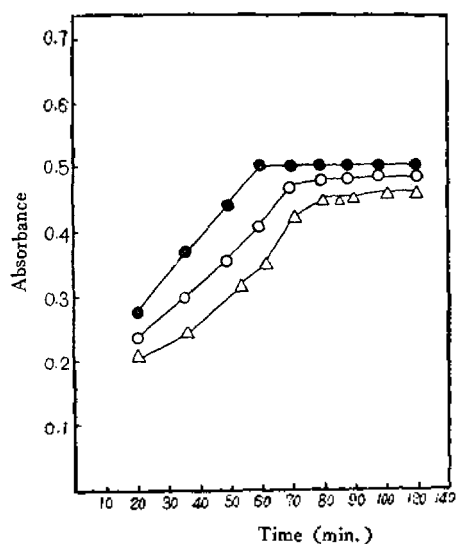


Fig. 6 Reaction time and stability of complex.

—•—•—•—•— at  $60^\circ C$   
 —○—○—○—○— at  $50^\circ C$   
 —△—△—△—△— at  $15^\circ C$   
 Co(II):  $5.0 \times 10^{-4} M$   
 Reagent: 0.10 M  
 pH=7.6

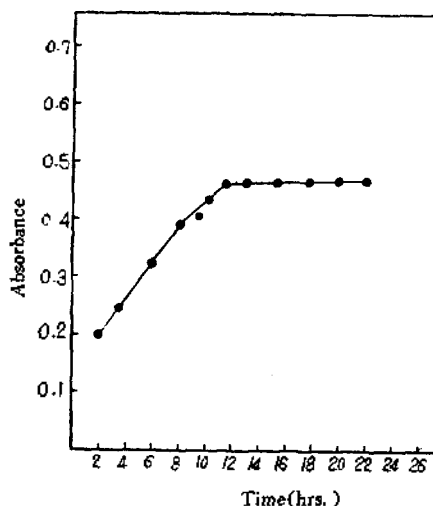


Fig. 7 Reaction time and stability of complex.\*

Co(II):  $5.0 \times 10^{-4} M$   
 Reagent: 0.10 M, pH=7.9

\*Reaction was carried out without  $H_2O_2$ .

### 3.9 Co(II)-EDTA ester complex의 酸化

水溶液層에 生成되는 pink 色の complex가 有機層에 形成되었던 Co(II)-ester complex의 酸化生成物이라는 證據를 얻기 위하여, 還元器에 前記實驗에서 使用한 濃度の Co(II) 溶液 5 ml와 ester 溶液 5 ml를 取하고, 1 M alcoholic NaOH 溶液 0.5 ml를 加하여 약 10分間 窒素를 通하여

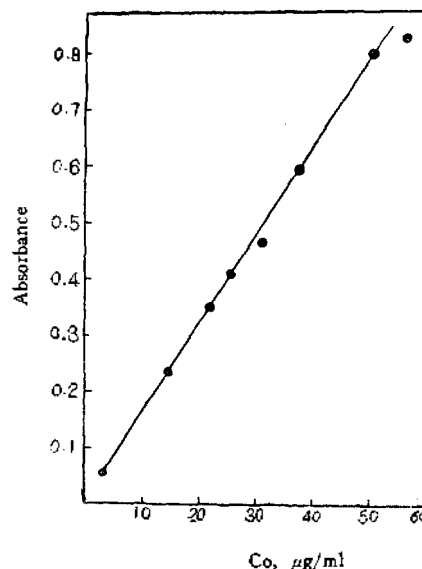


Fig. 8 Calibration curve.

還元器内の 空氣를 完全히 窒素로 置換시킨 다음, 密閉해서 약 48時間 放置하였더니 水溶液層에 着色 complex가 전혀 나타나지 않았다. 그러므로 酸化劑 없이는 兩液層이 알칼리性으로 되어도 着色 complex가 얻어지지 않음을 確認하였다.

### 3. 10. 檢量線

以上の 여러 가지 實驗結果에서 얻은 最適의 條件에 따라 檢量線을 作成한 結果는 Fig. 8과 같다. Co(II)의 濃도가 0~50  $\mu\text{g/ml}$ 에서 Beer의 法則이 成立한다.

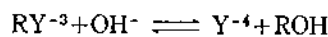
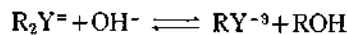
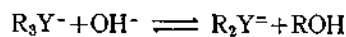
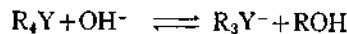
### 3. 11 共存이온의 影響

Co(II)와 共存하는 陽이온 또는 陰이온들이 Co의 定量에 미치는 影響의 크기를 測定하기 위하여 一定量의 Co(II)試料溶液에 濃度既知의 陽

이온 또는 陰이온을 包含하는 溶液을 正確히 添加하고, 3.2의 定量法에 따라 發色을 시켜, 吸光度를 測定해서 陽이온 또는 陰이온이 各各 주는 影響이 크기로 定하였다. Co(II)만이 存在할 때의 吸光度值과 foreign ion이 共存할 때의 吸光度值의 差異가 absorbance unit로서 0.01을 超過할 때는 影響이 나타나는 것으로 간주하였다. Foreign ion의 影響을 調査한 Table II.의 結果에 의하면 100 p. p. m 程度로 存在하는 大部分의 1價와 2價의 金屬이온들은 그의 Co(II)의 定量에 影響을 주지 않았으나, 3價와 4價의 金屬이온들은 相當한 크기로 妨害를 하였다. 한편 陰이온에 있어서는  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , EDTA 陰이온 등은 本實驗에 크게 妨害를 하였지만 Co(II)를 普通 mask 하는 citrate, oxalate, tartrate 등은 妨害를 하지 않았다.

## 4. 考 察

새로 合成한 EDTA ester이 butanol 溶液에서 1價 및 2價의 金屬이온을 잘 抽出하는 것은  $\text{R}_4\text{Y}$  形인 ester이 水溶液과 接觸하고 있을 때 遂次的으로 加水分解(successive hydrolysis)를 하게 되며, 加水分解生成物인 ester 陰이온은 有機相에서 水溶液相으로 移動한다고 본다.



1次 및 2次的 加水分解生成物인  $\text{R}_3\text{Y}^-$  와  $\text{R}_2\text{Y}^{2-}$  形의 ester 陰이온이 1價 또는 2價의 金屬이온과 結合하여 charge를 相殺하고  $\text{M(I)R}_3\text{Y}$  또는  $\text{M(II)R}_2\text{Y}$  와 같은 uncharged complex를 形成하여 普通의 溶媒抽出에 있어서와 같이 有機相으로 抽出된다고 본다.<sup>(7)</sup> Co(II)의 경우에는 다른 2價 金屬이온과 같이 일단 電氣的으로 中性인 無色の Co(II)-EDTA complex를 形成하여 有機相에 抽出되었다가 兩液相을 alcoholic NaOH 溶液으로 알칼리性으로 해주면 Co(II) complex가 徐徐히 酸化되어 +1價의 charged complex(cationic complex)인 pink 色の Co(III)-EDTA ester complex로 되어 水溶液에 溶出되어 나오는데, 알칼리性에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 도움으로 Co(III) complex의 生成速度가 빨라진다고 본다. 한편 3價 및 4價

Table II. Effect of foreign ions on determination of Cobalt

Foreign ion	Compound added	Conc. of foreign ion present(M)	Absorbance
—	—	—	0.451
$\text{Ag}^+$	$\text{AgNO}_3$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.454
$\text{Ni}^{++}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.450
$\text{Zn}^{++}$	$\text{ZnSO}_4$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.450
$\text{Pb}^{++}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$5.0 \times 10^{-4}$	0.454
$\text{Cu}^{++}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.450
$\text{Mn}^{++}$	$\text{MnSO}_4$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.450
$\text{Cd}^{++}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.449
$\text{Ca}^{++}$	$\text{CaCl}_2$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.451
$\text{Hg}^{++}$	$\text{HgCl}_2$	$5.0 \times 10^{-4}$	0.448
$\text{UO}_2^{++}$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.443
$\text{Fe}^{+3}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.377
$\text{Al}^{+3}$	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.420
$\text{Th}^{+4}$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$5.0 \times 10^{-4}$	0.475
$\text{Ti}^{+4}$	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.410
$\text{WO}_4^{=}$	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.452
$\text{MoO}_4^{=}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.450
EDTA	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	0.01	0.125
$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.1	0.454
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.1	0.455
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{=}$	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	0.1	0.455
$\text{SCN}^-$	KSCN	1%	0.405
$\text{CN}^-$	KCN	1%	0.06
$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1%	0.387

Co:  $5.0 \times 10^{-4}$  M Reagent: 0.10 M pH: 7.2~8.8

의 金屬이온은 1價 또는 2價 金屬이온에 비해서 有機相에 抽出되는 傾向이 顯著하게 적은데 이것은 이들 陽이온이 ester의 遂次加水分解에 의해서 比較的 多量으로 生成하는  $R_3Y^-$ ,  $R_2Y^-$  形의 ester 陰이온과는 uncharged complex를 形成하지 못하고 水溶液에 남게되는 탓이라고 본다. 따라서 EDTA ester에 의한 Co의 定량에 있어서는 1價 및 2價의 金屬이온들은 少量共存해도, 水溶液에 Co(III)-ester complex를 生成할 때, 이들은  $M(I)R_3Y$  또는  $M(II)R_2Y$  形으로 되어 有機相으로 移動하기 때문에, 水溶液에서의 complex 生成에는 妨害를 하지 않으나, 3價 및 4價의 金屬이온들이 共存할 때는 이들 陽이온이 水溶液에 남아 있어 Co(III)-EDTA ester complex의 生成과 發色에 影響을 주는 것으로 보인다.

끝으로 本研究의 問題 및 方向을 提示하고 指導鞭撻을 해 주신 崔圭源博士 및 有益한 論議를

하여 주신 吳浚錫 博士께 感謝를 드리오며, 本研究의 一部를 遂行케 便宜를 提供하여 준 金屬燃料綜合研究所에 感謝를 드린다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Gatterman-Wieland; "Praxis org. Chemikers" 35 Aufl. p. 128(1953)
- 2) L. F. Fieser "Experiment in Org. Chemistry" 2 Ed. p. 65(1941)
- 3) F. Feigl.; "Spot Tests in Organic Analysis" sixth Ed. p. 250
- 4) 百瀛勉; "有機定性分析" p. 169
- 5) R. L. Shriner; "The systematic identification of Organic Compound" p. 235
- 6) F. Daniels; "Experimental Physical Chemistry" p. 72(1941)
- 7) H. Freiser and G. H. Morrison; "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" p. 47.