

Polarography에 의한 Cupric-thiocyanate의 Kinetics와 Cuprous-thiocyanate의 Adsorption Wave에 관한 研究

慶北大學校 文理科大學 化學科
黃正儀 · 鄭宗在 · 孫武龍 · 朴裕哲
(1970. 1. 7 접수)

Polarographic Studies on the Kinetics of Cu(II)-thiocyanate and the Adsorption Wave of Cu(I)-thiocyanate.

by

Jung-Euy Hwang · Chong-Jae Chung · Moo-Young Son · Yu-Chul Park

Dept. of Chemistry, Kyung-pook University

(Received Jan. 7, 1970)

ABSTRACTS

In the presence of hydrogen peroxide, the effects of temperature and pH to the catalytic reaction velocity of cupric-thiocyanate and the quantities of reduction products adsorbed on the D.M.E. have been studied by polarographic method. According to these experiments, the following empirical equation has been derived for the relation among temperature T_i , concentration of hydrogen ion pH_j , and adsorbed cuprous-thiocyanate in moles/cm² Z_{ij} , and the rate constant $\log K_{ij}$

$$\log K_{ij} = \frac{1}{T_i} \{A(pH_j) + B\} + C(pH_j) + D$$

$$Z_{ij} = \frac{1}{T_i} \left\{ \alpha(pH_j)^{\frac{1}{2}} + \beta \right\} + \gamma(pH_j)^{\frac{1}{2}} + \delta$$

where, A, B, C, D and $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ are constants. The Calculated values by both equations are well agreed with empirical values within 8% in the error.

緒 論

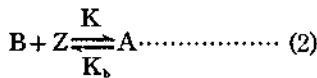
Copper(II) 錯體의 ligand種에 따른 熱力學的인 研究⁽¹⁾가 最近까지도 繼續되고 있지만 速度論的으로 取扱된 것은 거의 없다. 特히 Copper(II)-thiocyanate 錯體에 對해서는 Stability

Constant⁽²⁾와 反應物의 定量 및 定性的인⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 研究는 많이 있지만 SCN⁻이온 存在下에서 Cu⁺⁺ 이온 自體의 安定性如否에 對해서는 많은 論難이 있었다. 이들 研究者들은 Copper(II)-thiocyanate Complex의 電流電壓曲線은 Cu⁺⁺→Cu⁺, Cu⁺→Cu(Hg)로 各各 還元되는 두 개의 波만이 생긴다고 報告했다. 그런데 Kolthoff와

그 共同研究者⁽⁶⁾들은 Cu⁺⁺이온은 SCN⁻ 이온이 存在할경우 Cu⁺이온으로 還元된다는 것을 立證했고 더욱이 이 Complex 는 두개의 Reduction wave 以外에 Post wave 가 나타남을 發見했다. 이 Post wave 는 D.M.E. 에 吸着된 Cuprous-thiocyanate 의 Reduction Wave 임을 究明하였으며 그 吸着量은 25°C에서 HClO₄ 0.1M에 (PH一定) D.M.E. 의 單位面積當 5.9×10⁻¹⁰ moles/cm² 이라고 報告했다. 本研究에서는 Cupric-thiocyanate 의 Catalytic-current 와 Cuprous-thiocyanate 의 adsorption wave 의 電極反應에 溫度 및 PH가 미치는 영향에 對해서 考察했다. 反應速度는 Delahay method⁽⁷⁾, Brdicka method⁽⁸⁾를 利用하여 比較檢討하였으며 吸着量에 對한것은 Brdicka⁽⁹⁾式을 利用했다. 實驗結果 測定된 速度定數와 D.M.E. 에 吸着된 moles數는 PH와 溫度에 따라 相異하였지만 어떤 規則性이 있음을 發見하였다. 그래서 速度定數와 吸着된 moles數를 PH와 溫度의 函數로 보고 實驗式을 各各 求하였다.

實驗方法 및 裝置

Catalytic Current 를 求하기爲하여 어떤反應 즉 A 라는 物質이 B로 還元되고 이것이 還元되지않는 어떤 種에 Z 라는 物質에 依해서 A로 再酸化된다고 할때 擴散 및 Kinetics 에 依한 A 의 농도변화를 표시하면 다음과 같다.



擴散에 依한 A 의 濃度變化 $D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$ ⁽⁵⁾ 는 Kinetics에 依한 A 의 濃度變化 $KC_z C_B - K_b C_A$ ⁽¹⁰⁾ 와 같다. 그런데 Kinetics 에 依한 濃度變化中에서 $K \gg K_b$ (Z 의 濃度を 一定하게 하고 A 의 濃도가 10⁻⁴ mole/l 이하일 때)인 경우만 고려하면 A 의 全濃度變化는 $\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + KC_z C_B \dots (3)$ 여기서 K 는 單純히 Chemical Reaction 에 依하여 支配되는 Conventional rate constant 를 意味한다. 이 rate constant 와 Kinetics Current間

의 關係를 나타낸 式은 Delahay equation 과 Brdicka equation 이 있다. 이中 Delahay式⁽⁷⁾은 다음과 같다.

$$(i_k)_{av} = 1255 \times 10^6 \sigma n m^{2/3} D_A^{1/6} C_A^\circ \dots\dots (4)$$

$$\sigma = (KC_z)^{1/2} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau t^{2/3} \text{erf}[(KC_z)^{1/2} t] dt - \frac{1}{\tau \pi^{1/2}} \int_0^\tau t^{1/6} [1 - \exp(KC_z t)] dt$$

- (i_k)_{av}; kinetics current in μa
 - D_A; diffusion coefficient of substance A in cm²/sec
 - n; transfered electron number in kinetics reaction
 - K; rate constant in sec⁻¹(moles/l)⁻¹ for the forward reaction(2)
 - C_z; concentration of substance Z in mole/l
- (4)式에서 求한 σ를 τ 와의 關係圖에서 KC_z 를 구한다. C_z 는 既知임으로 곧 K 를 구할 수 있다.

한편 Brdicka⁽⁸⁾式은 다음과 같다.

$$i_k = \frac{nFuqKaC_A^\circ C_z 10^8}{a + nFquKC_A^\circ 10^8} \dots\dots\dots (5)$$

- u; thickness of reaction layer
- F; Faraday constant.
- q; average area exposed by the mercury drops. $0.0085 \times \frac{3}{5} m^{2/3} t^{2/3}$
- a; Ilkovic constant $(605nm^{2/3}\tau^{1/6}D_z^{1/2}10^8)$
- D_z; diffusion Coefficient of substance Z in cm²/sec

(5)式에서 C_A[°]가 3×10⁻⁴mole/l 보다 적을경우 즉 $a \gg nFquKC_A^\circ 10^8$ 때는 (5)式은 (6)式으로 간단히 표시된다.

$$i_k = nFuqKC_A^\circ C_z 10^8 \dots\dots\dots (6)$$

(6)式에서 UK를 求하여 K 를 算出한다. (단, u 의 값, 10⁻⁷cm 의 近似值를 利用한다.) (6)式을 利用하기爲하여 本研究에서는 C_A[°]의 濃도를 1.62×10⁻⁴ mole/l 로 했다. 한편 吸着波에 對해서는 電流值와 吸着된 moles數間의 關係式 즉 Brdicka⁽⁹⁾式을 利用했다.

$$i_s = 0.85nFm^{2/3}\tau^{1/3}Z \dots\dots\dots (7)$$

- i_s; adsorption current in ampere
- Z; maximum numbers of adsorbed moles/cm²

m; rate of mercury flow in g/sec
(7)式에서 D.M.E.表面에 吸着되는 吸着量 Z를 求할 수 있다.

(A) 試藥

CuO, NaClO₄, HClO₄, Thymol, NH₄SCN. H₂O₂는 特級 및 一級試藥을 使用하였으며 Cu(ClO₄)₂는 濃度既知의 HClO₄溶液에 excess의 CuO를 加하여 數日間放置한후 濾過再結晶使用하였으며 濃度は EDTA 法으로 標定하였다. ligand로 使用한 NH₄SCN는 Volhard 法으로, NaClO₄濃度は flame-photometer로 定量했다. 그리고 使用한 증류수는 電氣傳導度 10⁻⁶mho 以下인 電導度水를 썼다.

(B) 裝置

使用한 裝置로는 Yanagimoto polarography PA102와 Flame-photometer(Baried Adomic Co. Model KY-1) 그리고 PH-meter를 써서 測定했다.

(C) 實驗操作法

試料溶液 9ml를 H-cell에 넣고 恒溫槽內에서 約 15分間 N₂ gas를 通한후 柳本 polarography로서 S.C.E. 對極으로 DC-polarogram을 얻었고 limiting current는 Deford, Hume, Cave⁽¹¹⁾의 方法을 引用했다. 그리고 全實驗을 通해서 이온 強度는 NaClO₄를 써서 1.0로 維持시켰고 maximum suppressor로 使用한 Thymol의 濃度は

0.06%이며 Cu(ClO₄)₂濃도는 1.62×10⁻⁴mole/l로 一定하게 하였다. 그리고 H₂O₂는 polarogram을 얻기 直前に Cell에 注入하여 測定하였으며, SCN⁻이온 存在時 電極內에서 水銀에 의한 Cu⁺⁺이온의 환원을 防止하기 爲하여 Chloroform 數滴을 加하였다. 使用한 電極特性은 PH=1.1, T=15°C에서 m^{2/3}t^{1/3}=3.983, (吸着 moles數測定時), m^{2/3}t^{1/3}=9.080 (kinetics 測定時)의 特性을 가진 Capillary를 各各 使用하였으며 其他는 前報⁽¹²⁾와 같다.

結果 및 考察

(A) 反應速度定數(K)

觸媒物質로 使用한 H₂O₂의 濃度が 反應速度에 미치는 影響을 檢討하기 爲해서 試料溶液의 溫度와 PH를 一定하게 해놓고 H₂O₂의 濃度만을 變化시켜가며 電極反應速度를 測定해본 結果 觸媒의 量에는 電極反應速度가 實驗誤差範圍에서는 無關함을 알았다. 따라서 觸媒量을 一定하게 하고 溫度와 PH를 變化시키면서 反應速度를 測定해본 結果 同溫에서는 pH增加에 따라 反應速度가 減少되는 反面 同一한 PH에서는 溫度上昇에 따라 速度定數가 增加되었다. 그리고 PH增加에 따라 activation energy가 增加되었으며 그 結果는 Table 1과 같다.

TABLE 1. Analysis for Kinetics of Copper (II)-thiocyanate.

PH	T (°C)	m (mg/sec)	t (sec)	ik (μa)	k (l/mole sec)	ka (l/mole sec)	ΔE (Kcal)
1.1	15	3.41	3.42	0.076	55.1	86×10 ⁴	3.2
	20	3.39	3.40	0.088	63.2	103	
	25	3.36	3.31	0.097	71.0	114	
	30	3.31	3.21	0.099	81.4	108	
1.6	15	3.37	3.45	0.037	30.0	42	7.4
	20	3.34	3.37	0.041	35.0	47	
	25	3.33	3.29	0.052	48.0	61	
	30	3.28	3.19	0.069	56.4	90	
2.7	15	3.32	3.44	0.025	22.0	29	11.1
	20	3.25	3.33	0.033	30.0	40	

	25	3.26	3.24	0.053	45.0	64	
	30	3.24	3.17	0.061	55.1	76	
4.1	15	3.27	3.33	0.016	11.0	18	16.1
	20	3.26	3.25	0.020	18.0	24	
	25	3.22	3.14	0.024	26.5	30	
	30	3.13	3.12	0.047	43.0	58	
4.8	15	3.31	3.37	0.014	8.2	17	18.0
	20	3.29	3.23	0.017	13.0	21	
	25	3.22	3.15	0.023	21.4	28	
	30	3.21	3.08	0.043	38.2	54	

ka; Brdicka method, k; Delahay method

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 Brdicka method로 구한 속도定數(Ka)는 Delahay method(K)로 구한값보다 約 10⁴배만큼 더 큰 값이 얻어졌으나 增減傾向은 같다. 이러한 原因은 Brdicka 式이 反應層의 두께(μ)로써 近似值인 10⁻⁷cm를 포함하고 있기 때문이며 이에 대해서는 前報⁽¹²⁾에서도 Nitrosophenylhydroxyl amine에 對한 Koltzoff의 實驗結果를 Delahay 法으로 속도定數를 求해본 結果 U의 값이 不適當한 近似值라는 것을 指摘한 바 있다. 또한 Fe⁺⁺⁺ ⇌ Fe⁺⁺에 對한 電極反應速度를 Koltzoff와 Parry⁽¹³⁾는 Brdicka 式으로, Baxendale⁽¹⁴⁾은 Chemical method로 속도定數를 各各 求했으며 이 兩者의 結果를 比較해 보면 10⁴배만큼 Koltzoff들의 結果가 더 크게 얻어졌다는 報告가 있다. 따라서 速度는 計算方法에 따라 다른 값이 나올 수 있으며 여기서는 Delahay 法과 Brdicka 法으로 계산했다. Delahay 法으로 求한 K 값을 써서 Activation energy 값을 計算해 본 結果 PH증가에 따라 Activation energy 값이 增加되는 것으로 보아서 Cupric-thiocyanate Complex는 Strong acid range 에서는 매우 不安定한 Complex를 이루고 있으며 電極反應時는 쉽게 還元되어 Cuprous-thiocyanate 되며 그리고 PH增加에 따라 Cupric-thiocyanate는 점차로 安定化한 Cuprous-thiocyanate로 되기 때문에 Cupric-thiocyanate의 속도定數 값이 減少된다고 生覺된다. 이와같이 Cupric-thiocyanate의 電極反應速度는 溫度와 PH에 依存되며 이들의 關係를 나타내어 보았

다.

(1) 속도定數(K)와 溫度(T)와의 關係

各 溫度에서 測定된 속도定數를 PH에 따라 plot한 結果는 Fig 1과 같으며 圖上에서 다음과 같은 一般式을 얻었다.

$$\log K_i = \frac{A'}{T_i} + B' \dots \dots \dots (8)$$

여기서 A', B'는 PH에 따른 Constant이며 activation energy ΔE는 (8)式的 slope A'에서 求했다.

(2) A', B'와 PH와의 關係

속도定數(K)와 PH關係를 나타내기 爲해서 (8)式에 表示된 slope A'와 intercept B'를 PH에 따라 plot해보면 Fig 2와 같으며 Fig 2에서 다음의 關係式을 얻었다.

$$A' = -760(\text{PH}_i) - 370 \dots \dots \dots (9)$$

$$B' = 2.40(\text{PH}_i) + 3.30 \dots \dots \dots (10)$$

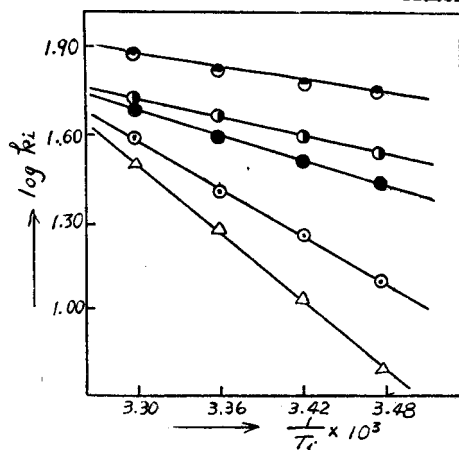
(9), (10)式을 (8)式에 代入하여 다음과 같은 一般式을 얻었다.

$$\log K_{ii} = \frac{1}{T_i} \{A(\text{PH}_i) + B\} + C(\text{PH}_i) + D \dots (11)$$

단, A = -760, B = -370, C = 2.40, D = 3.30

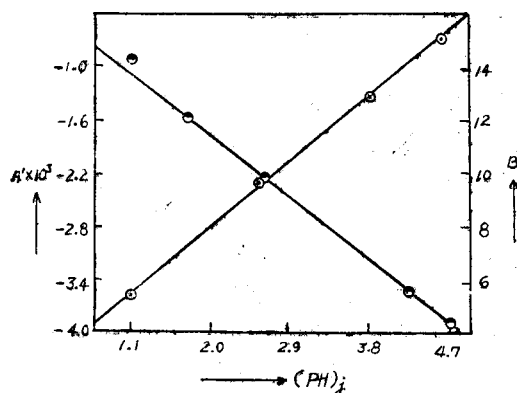
B. 吸着量(Z)

D. M. E.에 吸着된 Cuprous-thiocyanate의 moles數는 Koltzoff와 Okinaka가 報告한 바와 마찬가지로 Cu⁺⁺이온의 濃度變化에 따라서는 吸着量에 變化가 없었다. 그러나 SCN⁻이온添加時는 electrocapillary의 maximum curves가 移動됨이 確認되었으므로 吸着이 일어남을 알았다.⁽⁶⁾ 따라서 PH와 溫度를 變化시키면서 測定



- : log k vs. $\frac{t}{T_c}$ curve in PH=1.1
- : " " PH=1.6
- : " " PH=2.7
- : " " PH=4.1
- △ : " " PH=4.8

Fig. 1. $\log k_i$ vs. $\frac{t}{T_c}$ curves



- : A' vs. (PH)_j curve
- : B' vs. (PH)_j curve

Fig. 2. A' & B' vs. (PH)_j curves

한 Cuprous-thiocyanate의 adsorption에 대한 결과는 Table 2와 같다.

TABLE 2. Analysis for adsorption wave of Copper(I)-thiocyanate

PH	T (°C)	$m^{2/3}$ (g/sec)	$t^{1/3}$ (sec)	i_a (μa)	Z (mole/cm ²)	A	S (A°) ³
1.1	15	2.509	1.590	0.075	2.30×10^{-10}	1.39×10^{14}	72
	20	2.495	1.576	0.058	1.80	1.08	93
	25	2.480	1.573	0.039	1.22	0.75	133
	30	2.471	1.563	0.022	0.68	0.41	243
1.6	15	2.530	1.594	0.105	2.97	1.78	56
	20	2.439	1.575	0.080	2.36	1.42	70
	25	2.505	1.575	0.065	2.00	1.20	83
	30	2.517	1.574	0.030	1.47	0.89	112
2.7	15	2.519	1.598	0.107	3.20	1.93	52
	25	2.482	1.569	0.085	2.66	1.60	63
	25	2.465	1.568	0.068	2.15	1.29	78
	30	2.469	1.562	0.053	1.66	1.00	100
4.1	15	2.505	1.590	0.129	3.95	2.38	42
	20	2.486	1.586	0.103	3.17	1.81	55
	25	2.482	1.577	0.084	2.85	1.71	58
	30	2.507	1.570	0.070	2.37	1.43	70
4.8	15	2.439	1.585	0.130	4.09	2.46	41
	20	2.441	1.573	0.114	3.61	2.17	46
	25	2.441	1.573	0.097	3.07	1.85	54
	30	2.465	1.570	0.083	2.70	1.57	64

A: molecules/cm²

그런데 本研究에서 ligand 로 사용한 NH_4SCN 은 Kolthoff가 사용한 KSCN 보다 吸着電流에 미치는 residual current가 훨씬 적은 것을 알았다. Table 2의 結果는 NH_4SCN 를 ligand로 사용했을 때의 結果로서 D.M.E에 吸着되는 Cuprous-thiocyanate 量은 PH가 增加됨에 따라 增加되며 同一한 PH에서는 溫度上昇에 따라 減少되는 結果를 얻었다. 이러한 현상은 Cupric-thiocyanate의 電極反應速度定數(K)가 PH增加에 따라 減少되는 앞의 結果와 比較해 보면 $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ 電極反應은 分明히 Strong acid range에서는 不安定한 것이며 PH增加에 따라 安定한 Cuprous-thiocyanate를 만들기 때문에 電極反應時는 Cuprous-thiocyanate로 되어 D.M.E에 吸着됨으로 吸着量(Z_i)값이 增加된다고 生覺된다.

이러한 結果가 타당하다면 여러 研究者들간에 SCN^- 이온存在時 Cu^{++} 이온自體의 安定性 如否에 對한 많은 論難이 있었는데 이러한 문제점이 어느정도 해결되지 않았나 生覺된다.

따라서 本實驗結果 Cupric-thiocyanate의 電極反應은 溫度와 PH에 크게 左右된다는 것을 알았음으로 吸着量(Z_i)와 溫度(T_i) 및 水素이온濃度(PH_i) 사이를 函數關係로 나타내어 보았다.

(1) 吸着量(Z_i)와 溫度(T_i)와의 關係

各 溫度變化에 따라 吸着된 moles數를 PH에 따라 plot한 結果는 Fig. 3과 같으며 Fig. 3에서 다음과 같은 一般式을 얻었다.

$$Z_i = \frac{\alpha'}{T_i} + \beta' \dots\dots\dots (12)$$

(12)式에서 吸着에 必要한 energy를 計算할 수 있으며 α' , β' 는 constant이다.

(2) α' , β' 와 PH와의 關係

(PH_i)에 對한 α' , β' 의 關係를 plot한 것은 Fig 4와 같으며 Fig. 4에서 다음의 關係를 얻었다.

$$\alpha' = -8.4 \times 10^{-8}(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}} + 1.03 \times 10^{-6} \dots (13)$$

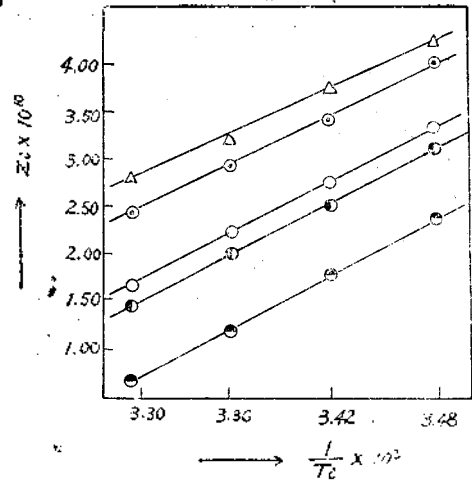
$$\beta' = 4.73 \times 10^{-10}(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}} + 3.54 \times 10^{-9} \dots (14)$$

(13), (14)式을 (12)式에 代入하여 다음과 같은 一般式을 얻었다.

$$Z_{ij} = \frac{1}{T_i} \{ \alpha(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}} + \beta \} + \gamma(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}} + \delta \dots (15)$$

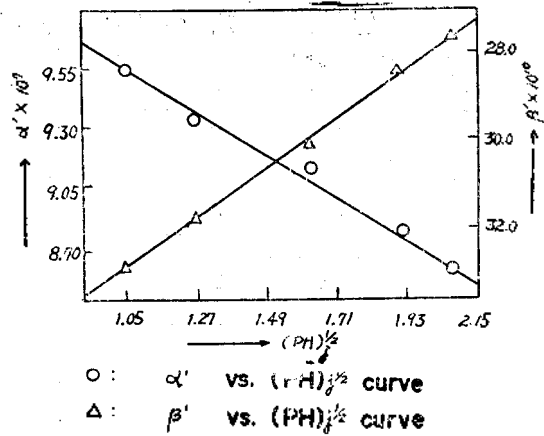
단 $\alpha = -8.4 \times 10^{-8}$ $\beta = 1.03 \times 10^{-6}$

$\gamma = 4.73 \times 10^{-10}$ $\delta = 3.54 \times 10^{-9}$



△ Z_i vs. $\frac{1}{T_i}$ curve in PH= 4.9
 ○ " " " " PH=4.1
 ◇ " " " " PH=2.7
 □ " " " " PH=1.6
 ● " " " " PH=1.1

Fig. 3. Z_i vs. $\frac{1}{T_i}$ curves



○ : α' vs. $(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}}$ curve
 △ : β' vs. $(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}}$ curve

Fig. 4. α' & β' vs. $(\text{PH}_i)^{\frac{1}{2}}$ curves

한편 吸着量 (Z_i)값과 速度定數(K)값의 상호관계를 맺어볼려고 해보았지만 이들 관계를 직접 연관지을 수 없었으나 Z_i 값의 제곱값(S)을 Table 2 참조) 利用하면 K, T, PH, S 값의 관계가 얻어질 수 있지 않나 생각되며 이에 對하여는 좀 더 研究가 이루어져야 되겠으므로 다음으로 미루고 우선 위에서 얻은 實驗式 (11), (15)를 利用하여 계산한 계산치와 실험치와를 比較해보니 오차 8% 以內에서 잘 맞았으며 그 結果는 Table 3과 같다.

TABLE 3. Observed and Calculated values of rate Constants(k) and adsorbed(z) (moles/cm²)

PH	T (°C)	k			z		
		obs. val	cald. val	error %	obs. val	cald. val	error %
1.1	15	55.1	56.2	2.0	2.30×10^{-10}	2.30×10^{-10}	0
	20	63.2	60.3	4.6	1.80	1.71	5
	25	71.0	77.6	9.3	1.22	1.17	4.1
	30	81.4	90.1	10	0.68	0.65	4.4
1.6	15	30.0	26.7	11	2.97	2.7	9.1
	20	35.0	36.0	2.1	2.36	2.14	9.3
	25	46.0	48.0	4.3	2.00	1.81	9.5
	30	56.4	62.6	1.1	1.47	1.24	15.6
2.7	15	22.0	24.0	9.1	3.20	3.24	1.9
	20	30.0	32.4	8	2.66	2.82	6
	25	45.0	44.7	6.7	2.15	2.3	6.9
	30	55.1	61.0	10.7	1.66	1.8	8.6
4.1	15	11.0	11.0	0	3.95	4.03	2.0
	20	18.0	17.4	3.3	3.17	3.52	11.0
	25	26.5	27.6	4.1	2.85	3.03	6.3
	30	43.0	43.7	1.6	2.37	2.54	6.2
4.8	15	8.1	7.6	6.6	4.09	4.29	4.9
	20	13.0	12.9	1.0	3.61	3.89	7.8
	25	21.4	22.0	2.8	3.07	3.31	7.8
	30	38.2	36.4	4.7	2.70	2.84	6.7

References

- 野崎亨, et al, 日本化學會誌 88, 1168 (1967)
- L.Meites, *J.A.C.S.* 73, 4479 (1951)
- R.G. Kitson, *Anal. Chem*, 22, 664 (1950)
- V.N. Podchinova and S.P. Onosova, *Zhr. Anal. Kim*, 13, 533(1958)
- I.M. Kolthoff and J.J Lingane, *Polarography Vol I p20-21, Vol.II p493-500 Interscience publishers, Inc. New. York (1955)*
- I.M. Kolthoff and Y. Okinaka, *J.A.C.S.* 82, 3528 (1960)
- P.Delahay and G.L. Stichl, *J.A.C.S.* 74, 3501 (1952)
- R. Brdicka and K. Wiesner. *Collection Czechoslow chem. Comm.*, 12, 39 (1947)
- R.Brdicka, *Z.Electrochem.*, 48, 278 (1942)
- P. Delahay. *J.A.C.S.*, 74, 3506 (1952).
- D.N.Hume, D.D.Deford. and G.C.S Cave., *J.A.C.S* 73, 5323 (1951)
- 黃正儀, 鄭宗在, 孫武龍, 本誌13 303(1969)
- I.M. Kolthoff and E.P. Parry, *J.A.C.S.*, 73, 3718 (1951)
- J.H. Baxendale, et al, *Trans. Faraday. Soc.*, 42, 155 (1946)