

## 혐기성 조건에서 FeS의 흡착 거동 연구

김 정 배  
계명대학교 환경과학대학  
(1997년 4월 21일 접수)

### Study on the Adsorption Behavior of FeS in Anaerobic Conditions

Jeung-Bae Kim  
College of Environmental Science & Technology, Keimyung University, Taegu, Korea  
(Manuscript received 21 April 1997)

The interfacial characteristics between various heavy metals and hydrous FeS were investigated. Heavy metals which have lower sulfide solubilities than FeS undergoes the lattice exchange reaction when these metal ions contact FeS in the aqueous phase. For heavy metals which have higher sulfide solubilities than FeS, these metal ions adsorb on the surface of FeS. Such characteristic reactions were interpreted by the solid solution formation theory. The presence of ligand such as EDTA reduced largely metal removal efficiency due to formation of metal-ligand complex in the solution. In an attempt to elucidate the interfacial characteristics, zeta potential of the hydrous FeS in the absence and in the presence of various metal ions were measured and analyzed.

Key words : Lattice exchange reaction, solid solution formation, zeta potential

#### 1. 서 론

최근 국내에서는 폐광에서 유출된 폐수로 인한 환경오염이 매우 심각하다. 폐광폐수의 경우 여러 종류의 중금속들이 고농도로 존재하므로 그 독성이 매우 높을 뿐 아니라 이를 함유한 폐수가 주변 유역에 유입될 경우 주변의 토양 및 수질의 오염에 치명적인 역할을 하게된다(Connel and Miller, 1984). 그리고 이들의 오염 정도는 매우 광범위하여 자정능에 의한 회복에는 상당한 기간이 소요되며 인위적으로 회복시킬 수 있는 적용기술도 매우 제한적이다.

중금속은 그 독성으로 인해 인체에 장애를 일으킬 뿐만 아니라, 먹이연쇄 및 축적을 통해 생물체 내에 생물농축 현상을 일으켜 공해병을

유발시키는 환경오염물질이다. 수중의 중금속들은 용해상태 또는 불용해 상태로 아니면 유기금속상태나 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있다(Maruyama et al., 1975). 이와 같이 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 처리 가능한 적당한 상태로 변형을 시키든지 아니면 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다.

현재 이러한 문제의 해결책으로 선진 외국의 경우 폐광 주변에 소택지를 조성하여 유입된 폐광폐수중에 존재하는 중금속들을 혐기성 상태에서 용해도가 매우 낮은 황침전물로 형성시켜 처리하는 황화침전법을 실용화하고 있다. 소택지를 이용한 황화침전법의 장점은 일반적

으로 산악지대에 위치한 폐광의 폐수처리에 중간 관리가 필요치 않은 자연 처리 방식이어서 국내에서도 폐광폐수 처리를 위한 대안으로 많은 관심을 보이고 있으며 실용화를 추진하고 있다.

혐기성 조건인 하상의 바닥 침전물 또는 퇴적물, 지하수, 혐기성 슬러지 반응조, 등에서 중금속 농도 조절기구(control mechanism)로 황화침전법이 잘 알려져 있다. 그러나 황화 중금속(FeS, FeS<sub>2</sub>, CdS, HgS, CuS, PbS)들은 혐기성조건에서 단순히 미생물 반응에 의해 생성된 sulfide(S<sub>2</sub>)와 침전반응만을 하는 것이 아니라 매우 복잡한 화학반응을 하게 된다 (Jean and Bancroft, 1986; Horzempa and Helz, 1979). 즉, 조건에 따라 이론적으로 제시된 용해도보다 훨씬 높거나 다른 중금속 침전물들과 흡착 및 용해반응을 하게 된다. 이러한 반응들은 소택지 조성과 같은 처리기술의 안전성에 큰 영향을 줄 수 있다.

그러나 이들에 대한 관련 연구가 부족한 실정이며 자연조건에서 이들 반응들에 대한 연구는 장기적 관점에서 소택지 조성을 통한 폐광폐수 처리의 실용화를 위해 반드시 규명이 되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 혐기성 (anaerobic)조건에서 여러 가지 중금속과 FeS/물 계면에서의 거동을 살펴봄으로서 폐광폐수의 장기적 처리를 위한 소택지의 안정성을 규명하고자한다.

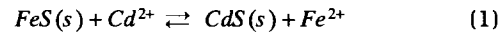
2. 이론적인 고찰

수용성 침전물(퇴적물)에서 금속 황화물 형성의 mechanism은 매우 복잡하며 생물학적인 과정뿐만 아니라, 물리화학적인 과정도 포함한다. 각 금속들은 형성된 침전물에서 안정화될 때까지 여러 가지의 복잡한 반응이 진행된다. FeS와 FeS<sub>2</sub>(pyrite)는 철광물이 H<sub>2</sub>S와 반응하여 형성된다. 그리고 H<sub>2</sub>S는 혐기성 조건에서 광물에서 녹아 나온 sulfate와 유기물질이 박테리아의 작용으로 형성된다(Berner, 1985). 이러한 진행과정을 Fig. 1에 나타내었다.

용액 속에서 두 고체상간의 반응은 고체용액형성(Solid Solution Formation) 이론으로 설명할 수 있다. 자연상태에서 형성되는 고체는 순수한 고체상태로 되지 않으며 결정격자

안에서 성질이 서로 다른 성분에 의한 동형치환(Isomorphous Replacement)이 중요한 인자로 작용한다. 그리고 동형치환이 일어나면 고체상의 활동도를 감소시키고, 만일 고체들이 균일하다면 즉 농도감소가 없다면 균일고체용액이라 할수 있다. 고체용액형성에 대한 열역학적인 문제는 Vaslow와 Boyd(1952)에 의해서 설명되어진다.

두-상을 포함하는 계(system)에 대한 이론적인 설명은 고체상 FeS(s)와 액체상에 녹아있는 Cd<sup>2+</sup>의 경우처럼 다음식 (1)과 같이 나타낼수 있다.



이것은 Cd<sup>2+</sup>를 포함하는 용액에 고체 FeS(s)를 첨가하여 교반하면서 반응이 일어나도록 하면 일정시간이 지나서 평형이 일어난다.

이때 평형상수는 식 (2)와 같이 분배계수 (Distribution constant) D로 나타낼수 있다.

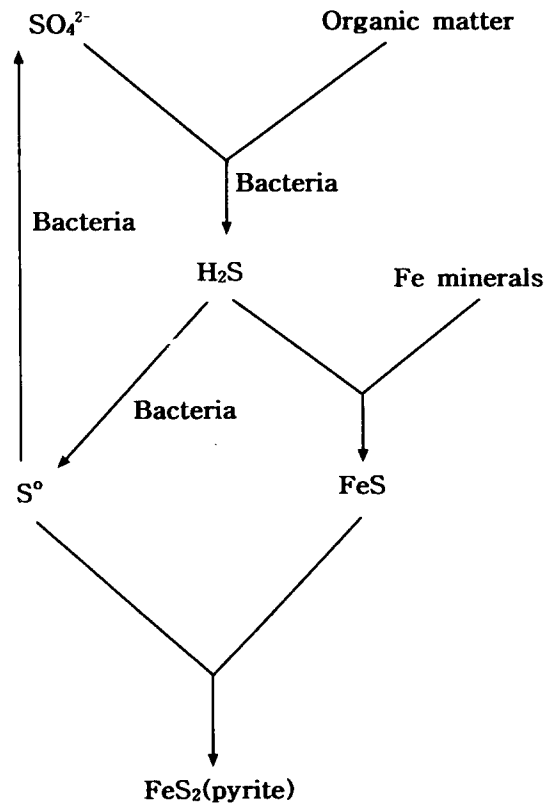


Fig. 1. Schematic diagram in sedimentary FeS and pyrite formation.

Table 1. Solubility products of Metal Sulfides

Metal Sulfide	-log K <sub>so</sub>
CdS	27.70
CuS	35.41
NiS	20.00
PbS	27.48
ZnS	24.46
FeS	17.22

$$D = \frac{\{CdS(s)\} \cdot \{Fe^{2+}\}}{\{FeS(s)\} \cdot \{Cd^{2+}\}} = \frac{\frac{\{CdS(s)\}}{\{Fe^{2+}\}}}{\frac{\{FeS(s)\}}{\{Cd^{2+}\}}} \quad (2)$$

그리고 FeS(s)와 CdS(s)의 용해도적상수(K<sub>so</sub>)는 식 (3)과 같다.

$$K_{so, FeS(s)} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{FeS(s)\}}$$

$$K_{so, CdS(s)} = \frac{\{Cd^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{CdS(s)\}} \quad (3)$$

분배계수 D는 각각의 고체성분의 용해도적상수로 나타내면 식 (4)와 같다.

$$D = \frac{K_{so, CdS(s)}}{K_{so, FeS(s)}} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{CdS(s)\}}{\{Cd^{2+}\} \cdot \{FeS(s)\}}$$

$$= \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{CdS(s)} \cdot f_{CdS(s)}}{\{Cd^{2+}\} \cdot X_{FeS(s)} \cdot f_{FeS(s)}} \quad (4)$$

여기서는 X는 몰분율의 비를 나타내고, f는 활동도계수(activity coefficient)를 나타내며, f<sub>CdS</sub>/f<sub>FeS</sub>는 1로 가정할수 있으며 식 (5)로 나타낼수 있다.

$$D \equiv \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{CdS(s)}}{\{Cd^{2+}\} \cdot X_{FeS(s)}} \quad (5)$$

따라서 (1)식에 나타낸 것처럼 Fe(II)와 Cd(II)가 같은 수용액속에 존재할 때 용해되는 정도는 각 물질의 용해도적상수 값에 의존하는 것을 예상할수 있다.

황화중금속의 용해도적상수 값을 Table 1에 나타내었다.

### 3. 실험 및 방법

#### 3.1 시약 및 재료

실험에 사용한 NaCl 및 NaOH는 Sigma Chemical Co.의 것을, Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)등은 일본 순정화학의 1급시약을 사용하였으며, EDTA는 Aldrich 시약을 사용하였다. 증류수는 Deionized and Distilled

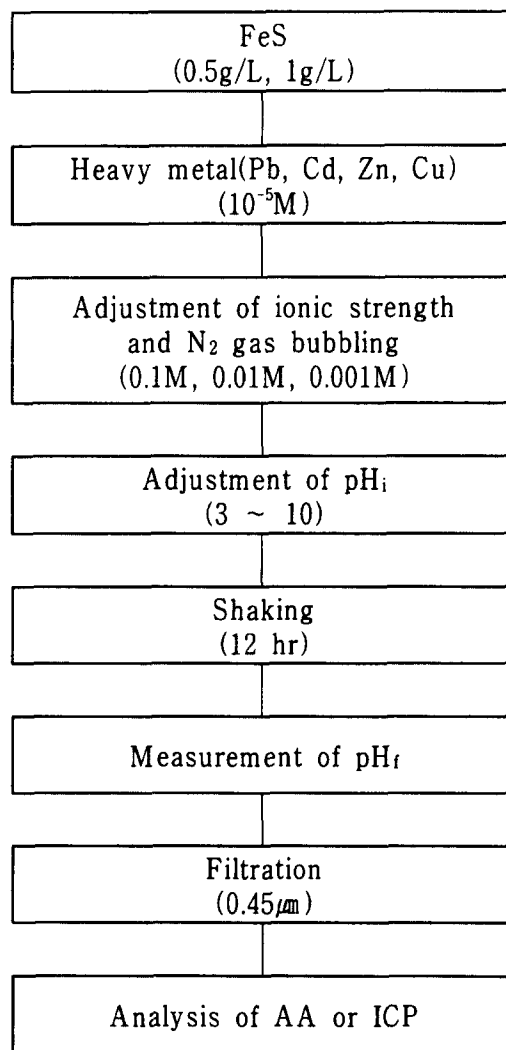


Fig. 2. Flow diagram of adsorption experiment.

Water(DDW)를 N<sub>2</sub> 가스로 2시간 bubbling하여 사용하였다.

FeS는 일본 순정화학의 1급시약을 N<sub>2</sub> 가스가 채워진 Atmosbag (polyethylene chamber) 속에서 막자사발을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 170~200 mesh sieve로 선별하여 시료로 사용하였으며 particle size는 75~95μm 이었다.

#### 3.2 Zeta Potential 측정

FeS의 Zeta potential 측정은 Zeta Master (Malvern Instruments, England)를 사용하여 측정하였다.

0.1M, 0.01M 및 0.001M NaCl 용액 500 mL에 FeS를 0.25g 첨가하여 mechanical stirrer로 교반하면서 평형 pH를 측정하고 기록하였다. pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 pH 범위 3~10으로 조절하였다. 그리고 용액 속에 존재하는 유기 리간드와 중금속이 zeta potential에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 EDTA와 Cd(II)의 농도를 변화시키면서 pH의 함수로 측정하였다.

### 3.3 회분식 중금속 제거실험

FeS에 의한 Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)의 제거실험은 Batch법으로 실시하였다. 각 중금속과 이온강도의 농도를 조절하여 시료용액을 만들고 질소가스를 bubbling시켜 용액내 이산화탄소를 날려보낸다. 이를 100mL polyethylene 병에 넣은후 0.1N HCl과 0.1N NaOH 용액으로 pH를 조절하였다. 각 시료는 진탕기에 장치하여 24시간 동안 실온에서 교반하여 흡착시킨후 최종 pH를 측정하고 0.45µm filter로서 여과한후 여액을 취해 Atomic Absorption Spectrophotometer (Varian SpectrAA)와 ICP(Jovin Yvon 38S, France)를 사용하여 잔류농도를 측정하므로써 제거량을 구하였다. 실험방법의 흐름도는 Fig. 2와 같다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 표면특성

Colloid 계의 중요한 성질은 주로 전기적 하전 또는 전위(potential)에 의해 결정되어진다. 이온의 흡착도 전하량과 전위의 분포에 의해 결정되어지는 것으로 알려져 있다. 전위분포(potential distribution)는 입자간에 대응하는 에너지를 결정하며 응집과 현탁에 대한 입자의 안정성에 큰영향을 미치게 된다(Park, 1987). Zeta potential(ZP)은 콜로이드 입자의 안정성의 척도를 나타내는 것으로 높은 값은 강한 분리와 안정된 콜로이드 상태를, 반면 낮은 값은 불안정한 콜로이드 상태를 나타낸다(Benefield et al., 1982).

흡착은 수용액중 흡착제의 전기적 표면특성

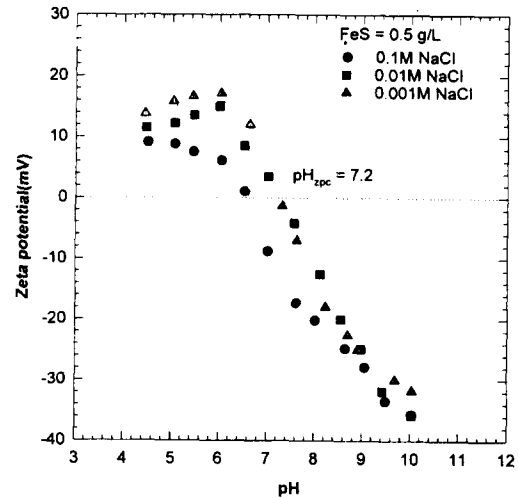


Fig. 3. Zeta potential of FeS as function of pH.

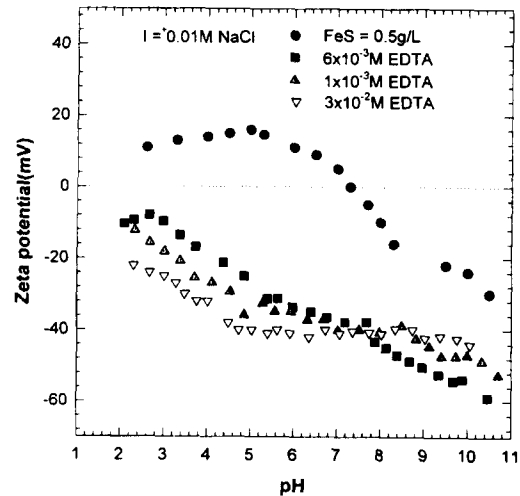


Fig. 4. Zeta potential of FeS in the presence of EDTA as function of pH.

과 흡착질의 용액론적 특성에 의해 결정된다. FeS의 전기적 표면특성을 조사하기 위해 이온강도를 변화시키면서 pH에 따른 Zeta potential을 측정하였다(Fig. 3).

Fig. 3에서 보는 바와 같이 고체표면 전위는 pH가 증가함에 따라 표면전위가 양전위에서 음전위로 감소함을 보여주는 pH 의존성임을 알 수 있다. 전위가 0인 pH를 zero point of charge(ZPC)라 하는데, 이는 표면전위를 구성하는 이온(potential determining ion, PDI)들의 알짜하전량이 0일 때이다. FeS의 경우

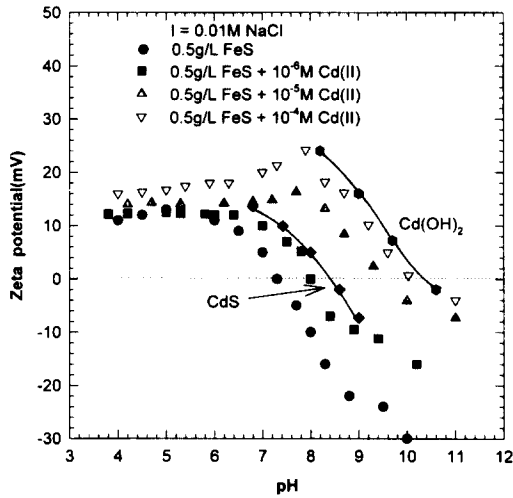


Fig. 5. Effect of Cd(II) on zeta potential of FeS as function of pH.

ZPC가 약 7.2정도인 것을 알수 있다. 그림에서 보는바와 같이 zeta potential은 3종류의 이온강도에서 측정하였으나 이온강도의 영향이 크지 않음을 알수 있다. 이는 이온강도를 구성하는  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$  이온이 FeS 고체표면에 흡착이 되지 않음을 의미한다.

Fig. 4는 수용액속에 존재하는 유기 ligand의 영향을 조사하기 위해서 EDTA를 농도별로 첨가하여 FeS의 zeta potential을 측정한 그림이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 EDTA를 첨가하면 전체적으로 전위값이 음의 값을 나타내는 것을 알수 있으며 EDTA의 농도가 증가하면 더욱더 낮은 음의 값을 나타냄을 알수 있다. 이것은 EDTA의 카르복실기가 양으로 하전된 Fe 표면에 결합하여 양의 값을 중화시킬 뿐만 아니라 음이온인 카르복실기가 나타내는 zeta 전위 값을 추정할수 있다.

Fig. 5는 FeS 용액에서 중금속인 Cd(II)의 농도를 변화시키면서 측정한 zeta potential 그림이다. Cd(II) 이온을 첨가하면 전체적으로 전위값이 양의값으로 증가함을 알수있으며, Cd(II)의 농도가 높을수록 더욱더 양의 값을 나타냄을 알수 있다. 저농도의 Cd(II) 용액에서는, Cd와 Fe가 서로 격자교환반응을 일으켜 새로 생성된 CdS의 zeta potential과 유사한 형태의 모양을 보였으나, Cd(II)의 농도가 높아지면 격자교환반응 뿐만 아니라  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 침전을 형성하여 높은 전위값을 보여주는 것

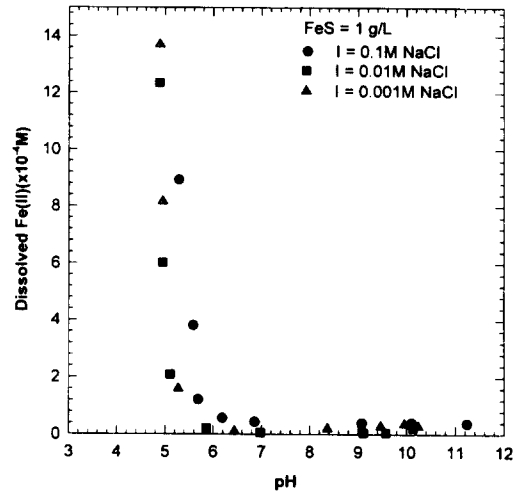


Fig. 6. The dissolution of FeS in the absence of metal ions.

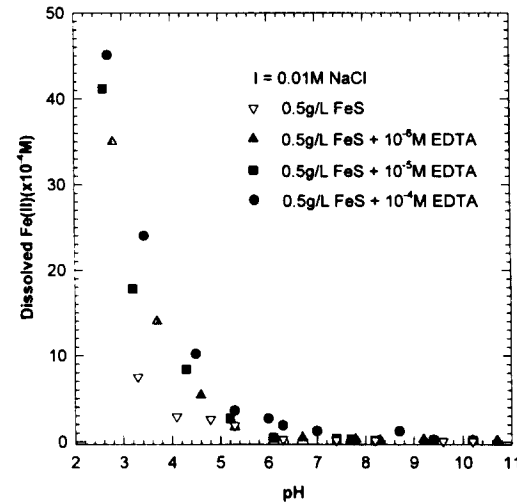


Fig. 7. The dissolution of FeS in the presence of EDTA.

을 알수 있다.

#### 4.2 FeS에 의한 중금속 제거 특성

Fig. 6은 다른 중금속이 존재하지 않고 FeS만 존재할 때 pH 변화에 따라 용해된 Fe(II)의 농도를 나타낸 것이다. pH 5.8 이하에서는 많은 양의 Fe(II)가 녹아 나옴을 알수 있었고, pH가 6 이상에서는 Fe(II)가 거의 녹아나오지 않는 것을 알수 있었다. 그리고 3가지 농도(0.1M, 0.01M, 0.001M)의 이온강도에서 실험한 결과 이온강도가 증가할수록 용해도가 증가

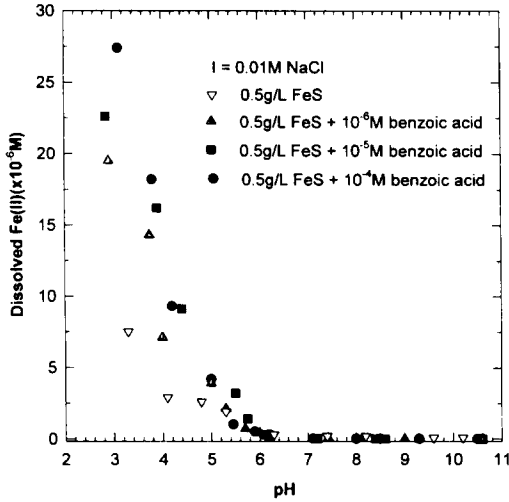


Fig. 8. The dissolution of FeS in the presence of benzoic acid.

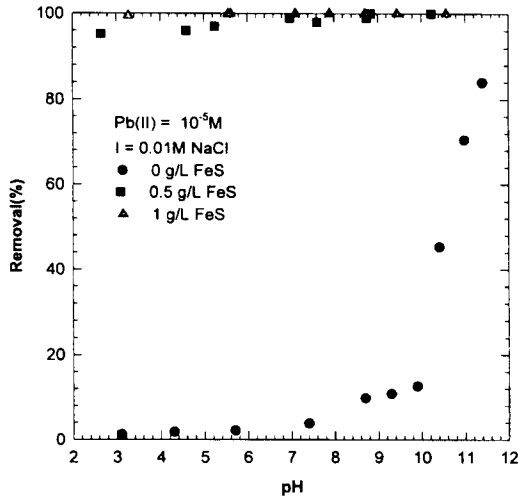


Fig. 9. The removal of Pb(II) onto FeS.

하는 것을 알수 있었다. 이것은 일반적인 현상으로 이온강도가 높아지면 활동도계수 (activity coefficient) 값이 작아져 용해도가 증가하는데 이러한 현상을 indifferent electrolyte effect라 한다.

Fig. 7과 Fig. 8은 EDTA와 benzoic acid가 각각 존재할 때 FeS에서 녹아나오는 Fe(II)의 농도를 pH 함수로 나타낸 것이다. pH 5 이하에서는 EDTA가 존재하면 녹아나오는 Fe(II)의 양이 증가하는 것을 알수 있었다. 10<sup>-4</sup>M EDTA가 존재할 경우 4배 이상 Fe(II)가 녹아나오는 것을 알수 있었다. 이것은 유기착화제

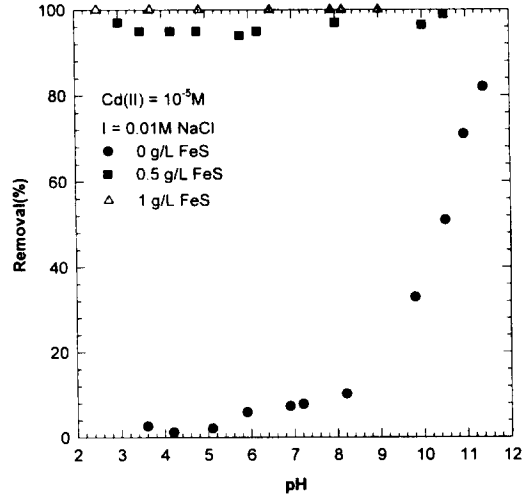


Fig. 10. The removal of Cd(II) onto FeS.

가 존재하면 안정한 complex를 형성하므로써 반응을 촉진시키는 것으로 추측할수 있다. EDTA와 benzoic acid를 비교하면 EDTA가 존재할 때 훨씬 더 많은 Fe(II)가 녹아 나왔다.

Pb(II)의 농도를 10<sup>-5</sup>M로 하고 이온강도를 0.01M NaCl로 한 용액에 FeS의 농도를 0.5g/L, 그리고 1g/L로 하여 Pb(II)에 대하여 제거 실험을 한 결과는 Fig. 9와 같다.

FeS를 첨가하지 않고 Pb(II) 단독만 존재할 때는 pH 8 이상부터 수산화물의 침전을 형성하여 pH 11에서는 약 90% 정도 제거되는 것을 알수 있다. 그리고 FeS가 존재할 때는 전 pH 영역에서 Pb(II)가 거의 100% 제거되는 것을 관찰할 수가 있다. 이것은 Fig. 6과 비교하여 pH 7 이하에서는 Fe와 Pb가 서로 격자교환(lattice exchange reaction)과 흡착제거 반응이 동시에 일어나는 것을 예측할수 있고 (Park and Huang, 1989), pH 9 이상에서는 격자교환과 수산화물의 침전이 동시에 형성되어 Pb가 제거되는 것을 알수 있다. 그리고 FeS의 양이 0.5g/L이거나 1g/L일 때 모두다 거의 100%에 가까운 제거율을 보였다.

Fig. 10은 Cd(II)의 농도를 10<sup>-5</sup>M로 하고 이온강도를 0.01M NaCl로 한 용액에 FeS의 농도를 0.5g/L, 그리고 1g/L로 하여 제거 실험을 한 결과이다. FeS를 첨가하지 않고 Cd(II) 단독만 존재할 때는 pH 8 이상 부터 수산화물의 침전을 형성하여 pH 11에서는 약 85% 정도 제거되는 것을 알수 있다. 그리고 FeS가 존

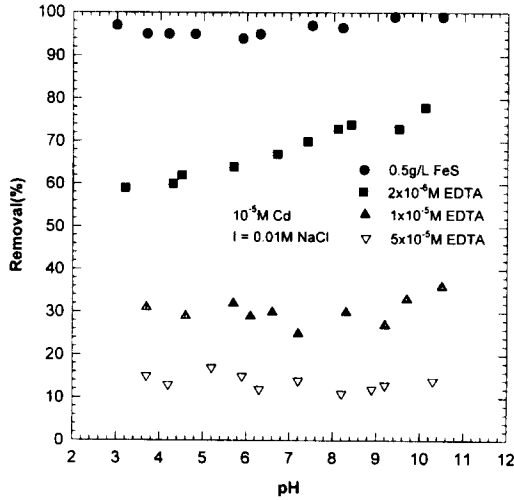


Fig. 11. The removal of Cd(II) onto FeS in the presence of EDTA.

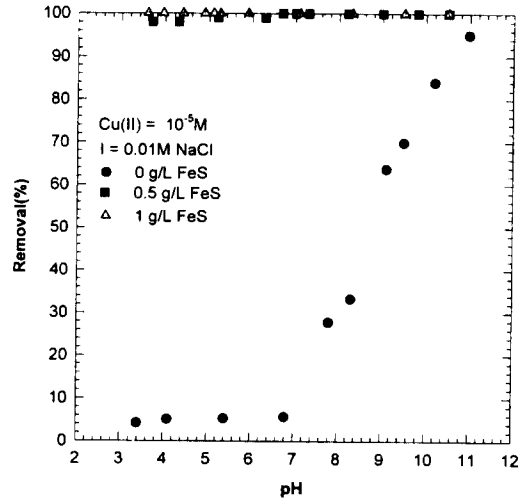


Fig. 13. The removal of Cu(II) onto FeS.

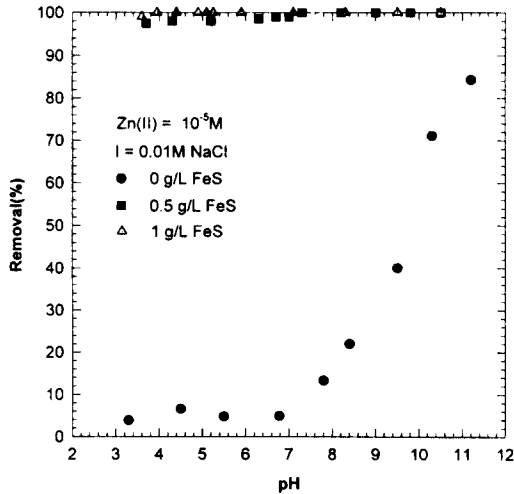


Fig. 12. The removal of Zn(II) onto FeS.

재하는 경우에는 전 pH 영역에서 Cd(II)가 거의 100% 제거되는 것을 관찰할 수가 있다. 이것은 Fig. 6과 비교하여 pH 7 이하에서는 Fe와 Cd가 서로 격자교환반응(lattice exchange reaction)과 흡착제거반응이 동시에 일어나는 것을 예측할수 있고, pH 8 이상에서는 수산화물의 침전을 형성하여 Cd가 제거되는 것을 알수 있다.

Fig. 11은 Cd(II)의 농도를 10<sup>-5</sup>M로 하고 이온강도를 0.01M NaCl로 한 용액에 FeS의 농도를 0.5g/L, 그리고 EDTA를 농도별로 첨가하여 제거 실험을 한 결과이다. Fig. 10과

비교하여 EDTA가 존재하면 Cd(II)의 제거율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 EDTA의 농도가 증가하면 더욱더 제거율이 감소하였다. EDTA가 존재하지 않을때는 90% 이상 제거되었으나, 5x10<sup>-5</sup>M EDTA를 첨가했을 경우 15%의 제거율을 나타내었다. 이것은 유기 ligand인 EDTA와 Cd(II)가 complex를 형성하여 안정화되기 때문으로 사료된다.

Fig. 12 및 13은 Zn(II)과 Cu(II)의 농도를 10<sup>-5</sup>M로 하고 이온강도를 0.01M NaCl로 한 용액에 FeS의 농도를 0.5g/L, 그리고 1g/L로 하여 제거 실험을 한 결과이다. FeS를 첨가하지 않고 Zn(II)과 Cu(II) 단독만 존재할때는 pH 8 이상부터 수산화물의 침전을 형성하여 pH 11에서는 약 90% 정도 제거되는 것을 알수 있다. 그리고 FeS가 존재하는 경우에는 전 pH 영역에서 Zn(II)과 Cu(II)가 거의 100% 제거되는 것을 관찰할 수가 있다. 이것은 Fig. 6과 비교하여 pH 7 이하에서는 Fe와 Zn 및 Cu가 서로 격자교환반응(lattice exchange reaction)과 흡착제거반응이 동시에 일어나는 것을 예측할수 있고, pH 8 이상에서는 수산화물의 침전도 동시에 형성하여 Zn 및 Cu가 제거되는 것을 알수 있다.

### 5. 결 론

FeS를 particle size 170~200 mesh로 하여, 수용액 내에서 유독 중금속인 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II)와 과 FeS/물 계면에서 일

어나는 반응은 다음과 같이 요약할수 있다.

1) FeS의 전기적 표면을 조사하기 위해 이온강도를 변화시키면서 pH에 따른 zeta potential을 측정한 결과 ZPC가 7.2인 것을 알수 있었으며, 이온강도의 영향이 크지않음을 알았다.

2) 유기 ligand 가 zeta potential에 미치는 영향을 조사하기 위하여 EDTA를 첨가한 결과 전체적으로 negative 값을 보여주었으며 EDTA의 농도가 증가면 더욱더 낮은 음의 값을 나타내었다.

3) FeS 단독으로 존재할 때 pH의 변화에 따라 용해된 정도는 pH 5.8 이하에서는 많은 양의 Fe(II)가 용해되는 것을 알수 있었고, pH 6 이상에서는 Fe(II) 가 거의 용해되지 않았다. 그러나 이온강도가 증가할수록 용해도가 증가하는 것을 관측할 수가 있었다.

4) 유기 ligand인 EDTA와 benzoic acid가 존재할 때 Fe(II)가 녹아나오는 정도는 그렇지 않은 경우보다 증가하는 현상을 나타내었다.

5) FeS에 의한 중금속 제거특성을 조사하기 위해 중금속으로 Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)를 사용하여 회분식 실험을 한 결과, 전범위의 pH 영역에서 100%의 제거효과를 나타내었으며, 용액중 유기 ligand인 EDTA가 존재할 경우 중금속 이온들과 안정된 착물을 형성하여 제거율을 크게 감소시켰다.

이와 같은 사실을 종합해 볼 때 혐기성조건에서 생성된 S<sup>2-</sup>와 중금속은 안정한 착물을 형성하기도 하지만 주생성물인 FeS가 주변 중금속들과 용해도 차이에 따른 흡착 또는 격자교환반응(Lattice Exchange Reaction)이 일어나고, 동시에 Fe(II)가 용해되는 것을 관찰하였다. 따라서 이들 표면에서의 반응이 폐광에서 나오는 폐수를 소택지에서 처리할 때 중금속 제거의 주요 메카니즘으로 작용하는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 계명대학교 비사연구기금으로 이루어졌음.

#### 참 고 문 헌

- Benefield, D. L., Judkins J. F. and Weand, B. L., 1982 Process chemistry for water and wastewater treatment, p.196, Prentic-Hall. Inc., NJ
- Berner, R. A., 1985 Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 315, 25~38
- Connell, D. W. and Miller, G. J., 1984 Chemistry and Ecotoxicology of Pollution, John Wiley & Sons, NY
- Horzempa, L. M. and Helz, G. R., 1979 Controls on the stability of sulfide solutions, Geochim. Cosmochim. Acta Vol.43, 1645~1650
- Jean, G. E. and Bancroft, G. M., 1986 Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces, Geochim. Cosmochim. Acta Vol.50, 1455~1463
- Maruyama, T., Hannah, S. A. and Cohen, J. M., 1975 Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes, J. WPCF, Vol.47, No.5, 962~975
- Park, S. W., 1987 Specific chemical reactions at the cadmium sulfide-water interface, Ph.D Thesis, University of Delaware
- Park, S. W. and Huang, C. P., 1989 Chemical substitution Reaction Between Cu(II) and Hg(II) and hydrous CdS(s), J. Colloid Interface Sci., Vol.23, No.12, 1527
- Vaslow, F. and Boyd, G. E., 1952 J. Amer. Chem. Soc., 74, 4691