

수산화탄산마그네슘의 생성기구에 관한 연구

한승기 · 이문득

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1983년 11월 9일 접수, 1984년 11월 28일 채택)

The Formation Mechanism of Basic Magnesium Carbonate

Seung-Kee Han, Moon-Deuk Lee

*Department of Chemical Technology, Seoul National University,
Seoul 151, Korea*

(Received 9 November 1983; accepted 28 November 1984)

요 약

수산화탄산마그네슘의 생성기구를 X-선회절분석, 열시차분석 및 화학분석을 행함으로써 고찰하였다. 시료들은 반응온도, 반응시간, 건조온도등의 제조조건을 변화시켜 가면서 제조하였다.

반응온도가 증가함에 따라 Nesquihonite는 Hydromagnesite로 분해되며, 이 과정의 중간물질로서 Dypingite가 존재한다는 사실을 알았으며, 반응시간이 길어지면 초기의 Nesquihonite와 유사한 결정은 붕괴되어 미지의 물질로 된 후 재차 Nesquihonite로 재결정됨을 확인하였다.

Nesquihonite에 대한 건조온도의 영향과, 이것의 Hydrothermal 반응을 고찰한 결과, Nesquihonite가 수산화탄산마그네슘으로 변환되기 위해서는 수분의 존재가 필요함을 알았다.

Abstract—The formation mechanism of basic magnesium carbonate has been investigated using X-ray diffractometry, Differential thermal analysis and chemical analysis.

Samples were prepared by varying the conditions of preparation, such as reaction temperature, reaction time and drying temperature.

As reaction temperature increased, Nesquihonite decomposed into Hydromagnesite, which had Dypingite as an intermediate.

As reaction proceeded, Nesquihonite-like crystal was formed initially, which transformed to unknown compound and then recrystallized to Nesquihonite.

The effect of drying temperature on Nesquihonite, and hydrothermal decomposition of it were investigated also. With these results, it could be concluded that moisture was necessary for Nesquihonite to decompose into basic magnesium carbonate.

1. 서 론

소다법, 탄산암모늄법 및 가스법으로 제조되는 수산화탄산마그네슘('탄마'로 약칭)은 겔보기 비중이 작으며($0.960 \sim 0.192 \text{gr/cm}^3$), 흡착성이 좋아 고무의 충전제[1, 2], 식염의 흡습방지제 및 의약품의 증량제[3]등으로 널리 사용되고 있으며, 제품의 사용목적에 따라 굴절률, 결정상태 및 화학조성이 중요시되고 있다. 특히 굴절률이 1.523에 가까운 탄마는 투명성 고무의 충전제로써 널리 사용되고 있다.

Davis 등[4]은 소다법에 의한 탄마의 제조와 결정구조에 대하여 연구하였고, Tanaka [5]는 탄마가 투명성 고무의 충전제로 사용될 수 있음을 발견하였으며, Menzel [6] 등은 소다법에서 pH가 탄마의 생성에 미치는 영향과 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 건조온도에 따른 화학조성 및 X-선 분석을 행하였다. 또한 Dell 등[7]은 탄마의 열분해 반응을 연구하였다. 이외에도 X-선 분석[8, 9] 및 화학분석[10~14]에 대한 많은 보고가 있다.

특히 Lee 등[15]은 가스법에 의한 탄마의 제조에 있어 pH, 화학분석, 굴절률, X-선분석 및 현미경검사를 행하여 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 가열 분해시키면 초기에는 불안정한 무정형 물질이 생기고, 이것이 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 된 후 CO_2 와 H_2O 를 잃어 탄마로 된다는 사실을 보고하였다. 그러나 이러한 이행과정에 대한 체계적인 연구는 행해진 바 없다. 그러므로 본 연구에서는 소다법으로 탄마의 제조조건을 변화시켜 얻은 물질을 분석하여 이러한 이행과정을 추구하고 있다.

2. 실험 및 분석

2-1. 탄마의 제조

0.5M/l의 MgCl_2 용액과 Na_2CO_3 용액을 반응온도 $18^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 반응시간 3 min~60min, 건조온도 $18^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 가며 얻었다. 이때 반응용액의 온도차에 의해 생길 수 있는 부반응을 배제하기 위해 각 용액을 항온조내에서 소정의 온도까지 가열한 후 항온조내에서 반응시켰으며, 반응후 침전물의 여과시 용액 자체의 열에 의해 일어날 수 있는 분해 혹은 부반응을 방지하기 위해 반응종료후 즉시 얼음중탕으로 실온까지 급냉하였다. 세척한 침전물은 건조기내에서 3일간 상압건조시킨후 분쇄하여 100메쉬 채를 통과한 분말을 시료로 취하였다.

2-2. 분석

2-2-1. X-선회절분석 및 열시차분석

본 실험에서 사용한 X-선회절 및 열시차분석 조건은 Table 1과 같다.

2-2-2. 화학분석

2-2-2-1. 마그네슘의 정량[16]

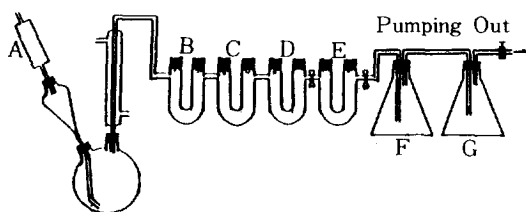
분말상태의 탄산염 500mg을 증류수 50ml에 넣은 후, 0.1N HCl 1~2 방울을 첨가하여 가열함으로써 용액중에 남아있는 CO_2 를 완전히 축출한 후 Eriochrome Black T (E. B. T)를 지시약으로 하여 0.01 M EDTA 용액으로 정량하였다.

2-2-2-2. CO_2 의 정량[17]

분말상태의 시료 100mg을 0.1N HCl 20ml에 녹인 후 가열하여, 이때 발생하는 CO_2 를 Ascarite (Soda Asbestos)에 흡수시켜 무게변화를 측정함으로써 정량하였으며 (Fig. 1), 마그네슘과 CO_2 외의

Table 1. Operating conditions of X-ray diffractometer and differential thermal analysis.

	XRD		DTA
Model	Rigaku-2037	Model	Rigaku PTC-10
X-ray source	Cu (K α)	Reference	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Filter	Ni	Range	up to 700°C
Range	$6^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$	Sensitivity	$\pm 100 \mu\text{V}$
Scanning speed	$4^\circ/\text{min}$	Heating rate	$20^\circ\text{C}/\text{min}$
Sensitivity	4000cps	Sample mass	7 mg
KV-mA	30KV-15mA	Atmosphere	Air



- A : Ascarite B : CaCl_2
 C : $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Anhydrous}$ D : $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Anhydrous}$
 E : Ascarite & $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Anhydrous}$
 F : conc. H_2SO_4 G : Ballast Bottle

Fig. 1. Apparatus for determination of carbon dioxide.

무게를 수분으로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

Fig. 2는 반응온도를 18°C ~ 80°C 로 변화시켜가며

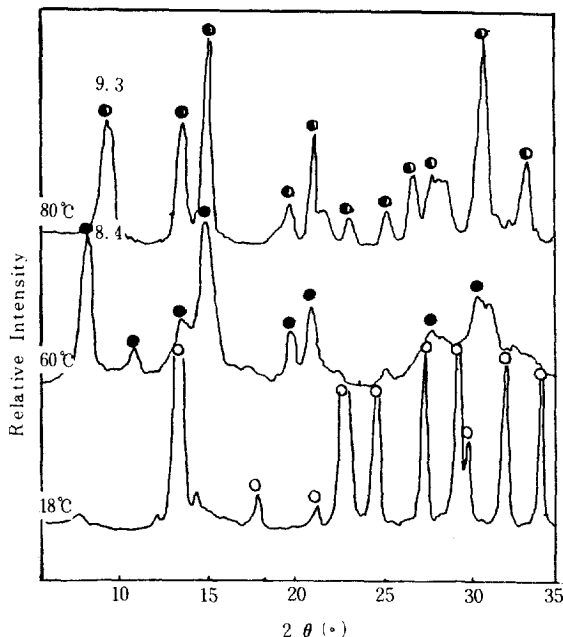


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction temperatures.

(Reaction time; 1hr, Drying temperature; 18°C)

● : Hydromagnesite ($5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

● : Dypingite ($5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

○ : Nesquihonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

얻은 화합물을 18°C , 대기중에서 건조시킨 것의 X-선회절도이다. 이를 보면 반응온도가 18°C 인 경우에는 Nesquihonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ASTM; 20-669)가 생성되나, 반응온도가 증가하여 60°C 가 되면 Dypingite ($5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ASTM; 23-1218)로 되며, 온도가 80°C 가 되면 Dypingite의 8.4° 회절선이 점차 9.3° 로 이동해가면서 Hydromagnesite ($5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)로 됨을 알 수 있다. 이들을 열시차분석한 결과를 Fig. 3~6에 나타내었다. Fig. 3의 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 영역의 흡열피크는 Dell등[7]에 의해서 탈수피크임이 밝혀져 있으며, 이를보면 18°C 반응생성물인 Nesquihonite는 $100\sim 210^\circ\text{C}$ 에서 탈수되는데 반해, 60°C 반응생성물인 Dypingite에서는 이 피크가 작아지면서 280°C 영역에 새로운 탈수가 일어나며, 80°C 반응생성물인 Hydromagnesite에서는 280°C 영역에서만 탈수가 일어난다. 이러한 사실로부터 Dypingite는 Hydromagnesite와 Nesquihonite의 중간적인 성질을 가지리라 믿어진다. 또한 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 영역을 보면, 80°C 반응생성물 경우에는 510°C 영역에서 강한 발열피크가 나타나는데,

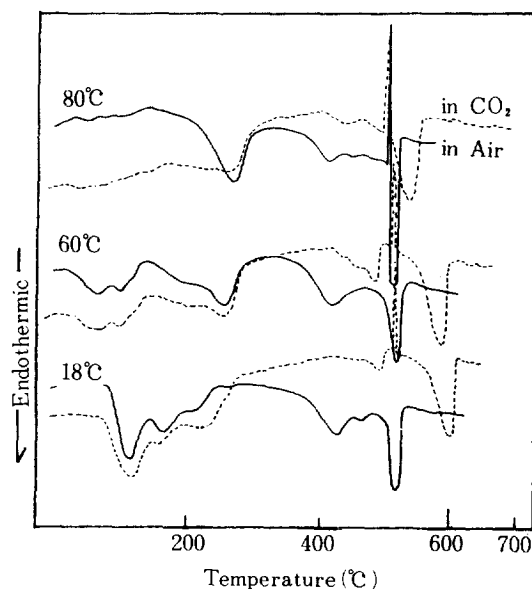


Fig. 3. DTA thermograms for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction temperatures.

(Reaction time; 1hr, Drying temperature; 18°C)

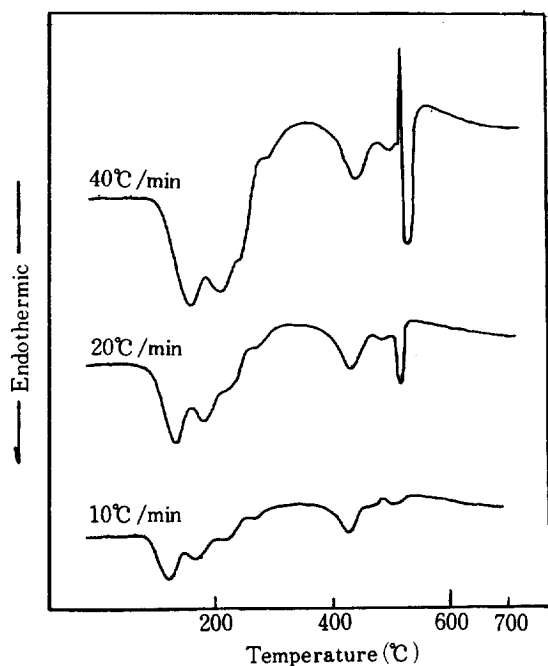


Fig. 4. Effect of heating rate on the DTA thermograms of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nesquihonite).
Sample mass: 7mg

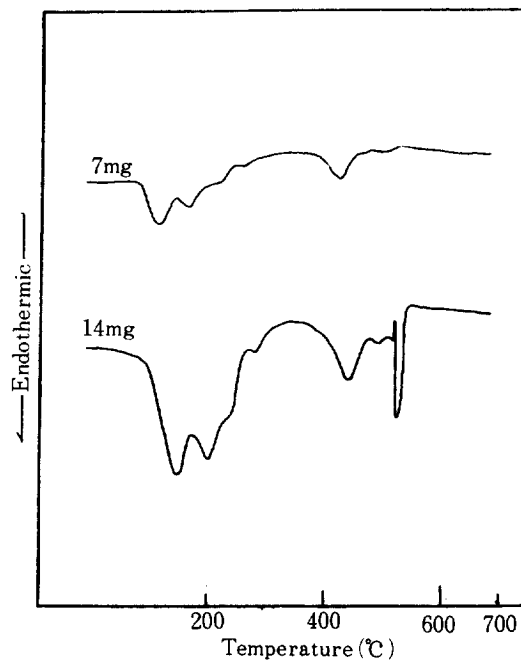


Fig. 5. Effect of sample mass on the DTA thermograms of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nesquihonite).
Heating rate: 10°C/min

이는 결정수의 소실에 의해 생성된 무정형 탄산염이 결정성 MgCO_3 로 이행되는 과정이며, 그 이후의 흡열피이크는 MgCO_3 가 MgO 로 분해되는 과정이라고 Dell 등(7)은 설명하고 있다. 그러나 18°C와 60°C 반응생성물의 경우에는 이 발열피이크가 나타나지 않는 점으로 보아 재결정을 이루는 무정형염은 Hydromagnesite의 열분해물질임을 알 수 있으며, 60°C와 18°C 반응물질에서 나타나는 520°C 부근의 흡열피이크는 이들의 열분해물질들이 분해되면서 발생하는 CO_2 가 채 시료밖으로 빠져나가지 못하고 Hydromagnesite의 열분해물질과 비슷한 무정형염의 상태를 거쳐 결정성 MgCO_3 를 형성한 후 이 물질이 분해되는 현상으로 추정된다. 이러한 현상을 알아보기 위해 이들 반응생성물들을 CO_2 분위기 내에서 분석을 행한 결과, 18°C와 60°C 반응생성물에서도 510°C의 발열피이크가 나타남을 확인할 수 있었으며, Fig. 4, 5에 나타낸 바와 같이 18°C 반응생성물을 heating rate(Fig. 4)와 양(Fig. 5)을 변화시켜 분석한 결과로부터도 위의 현상이 확인되었다. 즉, heating rate가 증가함에 따라 520°C의 흡

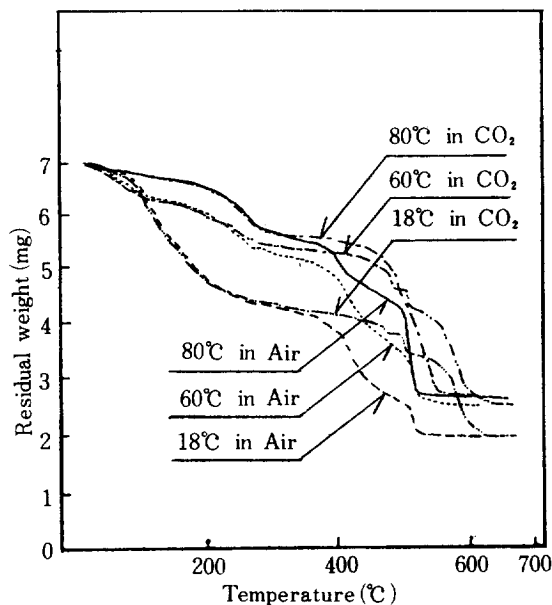


Fig. 6. TGA thermograms for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction temperatures.
(Reaction time; 1hr, Drying temperature; 18°C)

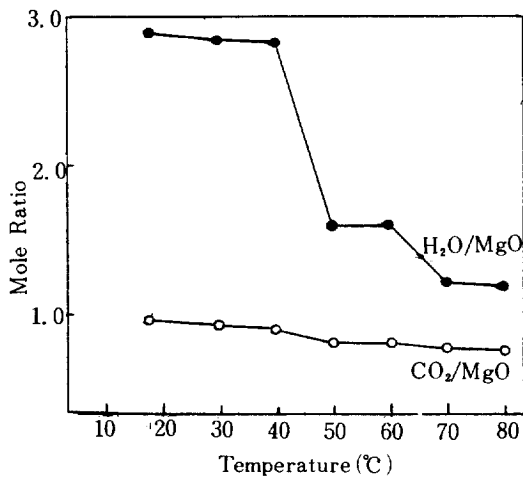


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the composition of MgCO_3 compounds.

(Reaction time; 1hr, Drying temperature; 18°C)

열피이크가 생성되고, 더욱 증가하면 510°C의 발열 피이크가 나타나며, 시료의 양을 증가시켜도 이들 피이크가 나타나는 사실로부터 이들 피이크는 CO_2 가 시료밖으로 빠져나오지 못하고 결정성 MgCO_3 를 형성한 후 분해된다는 사실을 재차 확인할 수 있었다. 이들의 중량변화를 Fig. 6에서 보면, 18°C와 60°C 반응생성물을 CO_2 분위기내에서 열분해시키면 대기중에서의 열분해 경우와는 달리 510°C 부근에서 무게변화가 1단계 더 생기는데, 이는 위에서 설명한 바와 같이 이들의 열분해물질이 Hydro-magnesite의 열분해물질과 비슷한 무정형염의 상태로 전환되는 과정으로 설명되며, 이 전환과정은 CO_2 의 감소를 동반한다는 사실을 알 수 있다. 이들을 화학분석한 결과를 Fig. 7에 도시하였으며, 이로부터 반응온도에 따른 생성물은 3종류로 구분된다는 사실을 확인할 수 있다.

3 - 2. 반응시간의 영향

Fig. 8은 18°C에서 반응시간을 변화시켜 얻은 화합물을 18°C (Fig. 8-a)와 60°C (Fig. 8-b)에서 건조시킨 후의 X-선 회절도이다. 이를보면 반응시간이 3분일 경우에는 미지의 물질이 Nesquihonite와 공존하나, 반응시간이 길어짐에 따라 Nesquihonite의 결정은 붕괴되면서 미지의 물질로 된 후 다

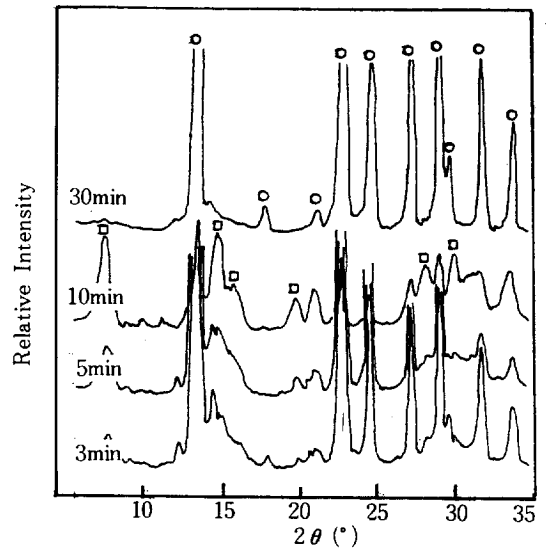


Fig. 8-a. X-ray diffraction patterns for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times.

(Reaction temperature; 18°C, Drying temperature; 18°C)

○ : $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ □ : unknown compound

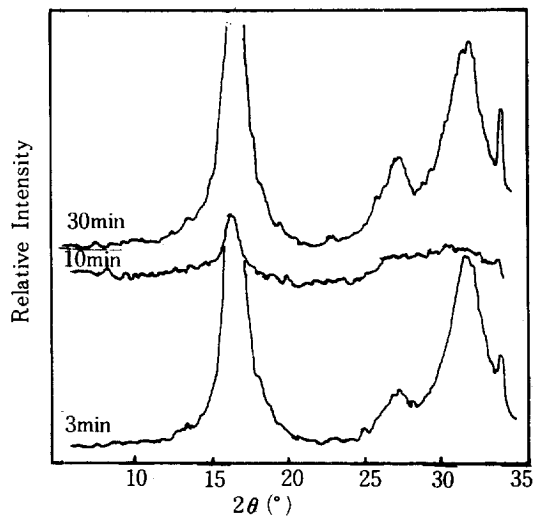


Fig. 8-b. X-ray diffraction patterns for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times

(Reaction temperature; 18°C, Drying temperature; 60°C)

시 Nesquihonite로 됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 Kolthoff[18]가 주장한 바와 같이 반응초기의 물

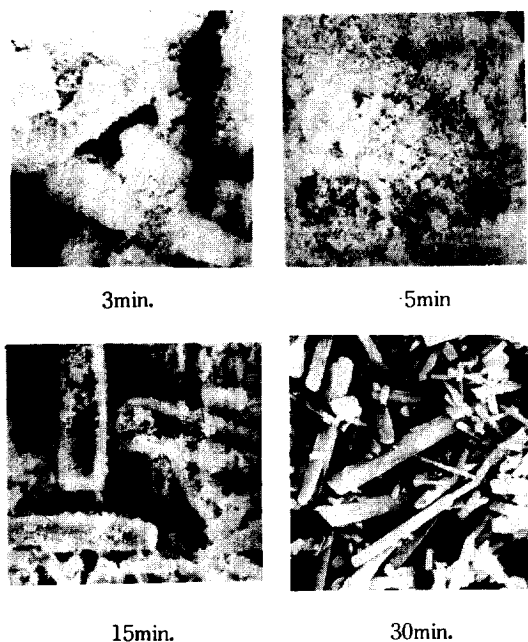


Fig. 9. Electron microscopic studies (X 2000) for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times.

(Reaction temperature; 18°C ,
Drying temperature; 18°C)

질은 다량의 Submicroscopic crystal이 비교적 불규칙하게 결합하여 microscopic crystal을 형성하였다가, 반응시간이 길어지면 안정한 결정으로 재배열되는 숙성과정으로 설명할 수 있다. 이를 전자현미경으로 관찰한 결과 (Fig. 9), 이러한 현상이 확인되었다. 또한 미지의 물질을 60°C 로 건조한 결과 (Fig. 8-b), 이들 대부분이 무정형이 되는 현상으로부터 이 미지의 물질은 불안정한 상태에 있음을 알 수 있다. 이를 열시차분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이를 보면 반응시간이 3분인 경우에는 위에서 설명한 결정성 MgCO_3 를 형성시키지 못하며, 5분과 10분의 경우에는 미지의 물질이 분해되어 Hydromagnesite의 무정형상태를 지남을 알 수 있고, 30분의 경우에는 Nesquehonite의 열분석결과가 나타난다. 그러므로 이들 생성물은 서로 다른 상태로 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 이를 화학분석한 결과 (Fig. 11), 반응시간이 경과함에 따라 CO_2/MgO 의 몰비는 0.88, 0.83, 0.83, 0.91, 0.96

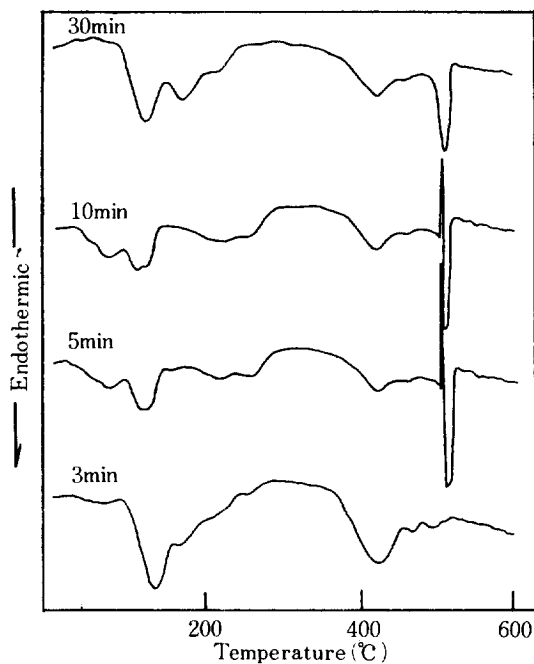


Fig. 10. DTA thermograms for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times.

(Drying temperature; 18°C)
(Reacting temperature; 18°C)

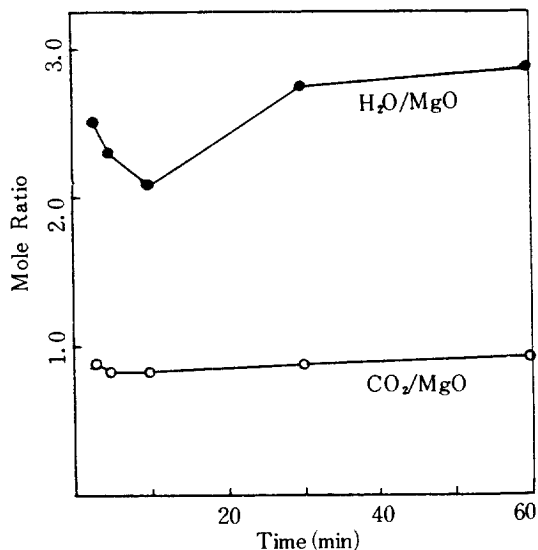


Fig. 11. Effect of reaction time on the composition of MgCO_3 compounds.

(Reaction temperature; 18°C ,
Drying temperature; 18°C)

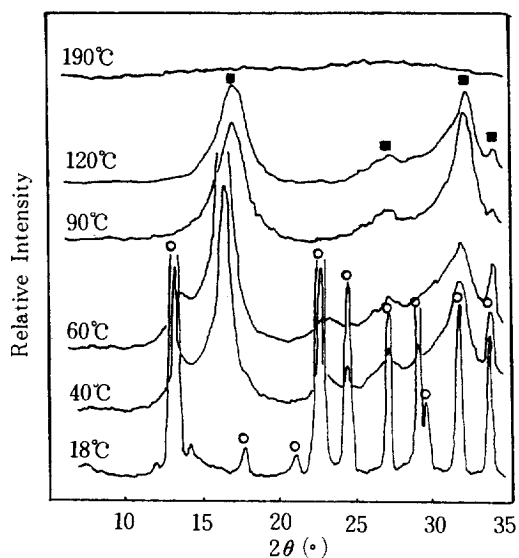


Fig. 12. X-ray diffraction patterns for the MgCO_3 compounds prepared at various drying temperatures.

(Reaction time; 1hr, Reaction temperature; 18°C)

■ : $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ○ : $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

으로 서서히 변하는 반면 $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ 의 몰비는 2.50, 2.30, 2.09, 2.73, 2.92로 급격하게 변화한다. 그러므로 반응시간이 5분과 10분일때 생성되는 미지의 물질은 결정수의 급격한 감소에 기인한다는 사실을 알 수 있다.

3 - 3. 건조온도의 영향

18°C에서 1시간 반응시켜 얻은 물질을, 실온,

Table 2. X-ray diffraction data for $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7].

d/n	2θ (for Cu Ka/Ni)	I/I ₀
6.32	14.0°	25
5.12	17.3°	100
3.81	23.3°	15
3.18	28.0°	30
2.74	32.6°	75
2.63	34.2°	30
2.33	38.6°	10
1.84	49.5°	20

대기중에서 건조시킨 후 건조온도를 190°C 까지 변화시키며, 재건조시킨 화합물들을 분석한 결과를 Fig. 12~14에 도시하였다.

Fig. 12는 이들의 X-선회절도로 건조온도가 증가하면 Nesquehonite의 회절선은 사라지면서 $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 < n < 3$)이 된후 건조온도가 190°C가 되면 무정형염이 생성됨을 알았다. 특히 건조온도 120°C에서 건조시킨 화합물의 조성은 MgO ; CO_2 ; H_2O 의 몰비가 1.00; 0.89; 1.04로 이는 Dell등[7]이 주장한 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 분해물질로 추정되며, Dell등이 주장한 이 물질의 X-선회절도와도 잘 일치한다. Table 2에 Dell등이 확인한 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선회절도를 나타내었다.

Fig. 13은 이들을 열시차분석한 결과로, 건조온도가 증가되면 100~210°C의 탈수피이크는 사라지나,

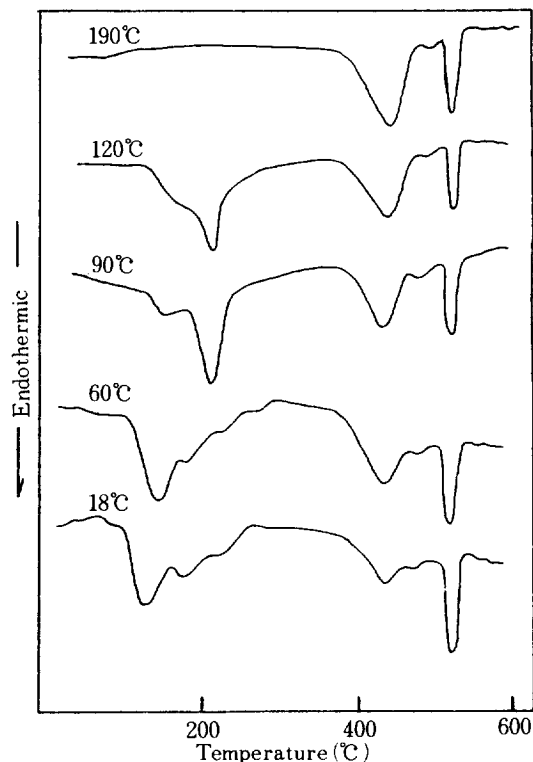


Fig. 13. DTA thermograms for the MgCO_3 compounds prepared at various drying temperatures.

(Reaction temperature; 18°C, Reaction time; 1hr)

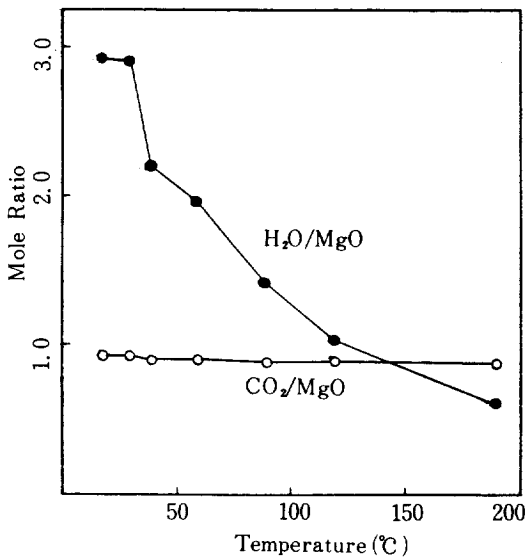


Fig. 14. Effect of drying temperature on the composition of MgCO_3 compounds.
(Reaction temperature; 18°C , Reaction time; 1hr)

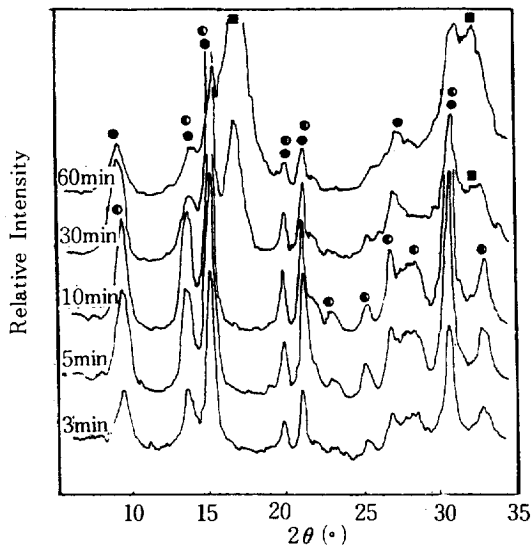


Fig. 15. X-ray diffraction patterns for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times followed by treating with steam for 10min.

(Reaction temperature; 18°C , Drying temperature; 18°C) ■ : $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
● : Dypingite ○ : Hydromagnesite

탄마의 탈수피이크인 280°C 부근에 피이크는 나타나지 않는다. 이들을 화학분석한 결과 (Fig. 14) 건조온도가 증가하면 수분의 함량은 계속 감소하나, CO_2 의 함량은 일정하므로 이러한 사실로부터 Nesquihonite는 건조온도가 증가하면 결정수를 잃어 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 된 후 무정형염으로 이행함을 확인할 수 있다.

3 - 4. 수증기의 영향

18°C 에서 반응시간을 변화시켜 얻은 생성물을 대기중에서 건조시킨 후, 상압의 수증기로 10분간 처리한 화합물을 분석하여 수증기의 영향을 검토하였다. Fig. 15는 이들의 X-선회절도로 액상반응 시간이 짧을수록 $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 는 쉽게 탄마로 되나, 액상반응 시간이 길어지면 Nesquihonite의 결정이 성

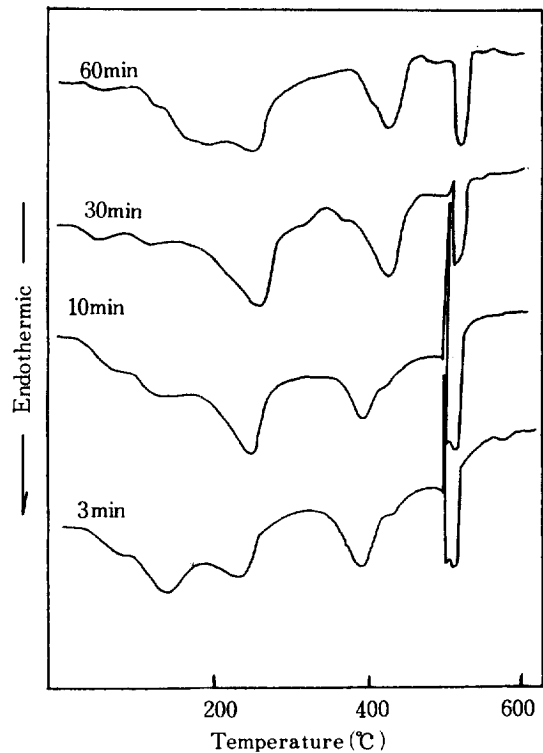


Fig. 16. DTA thermograms for the MgCO_3 compounds prepared at various reaction times followed by treating with steam for 10min.

(Reaction temperature; 18°C , Drying temperature; 18°C)

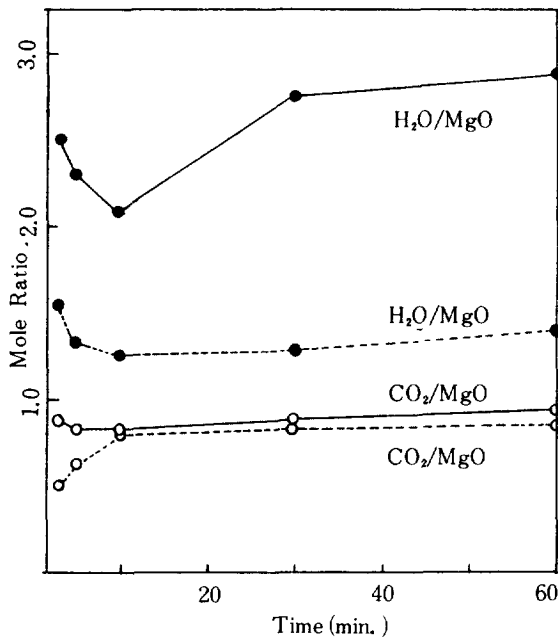


Fig. 17. Effect of treating with steam for 10min on the composition of $MgCO_3$ compounds.

— : not treated

--- : treated with steam

(Reaction temperature; $18^\circ C$,

Drying temperature; $18^\circ C$)

장해 수증기에 의한 분해가 어려워져 $MgCO_3 \cdot nH_2O$ 가 미분해물질로서 탄마와 공존한다. 특히 이 탄마는 액상반응시간이 3~10분의 경우에는 Hydromagnesite, 30분 이상에서는 Dypingite의 형태를 가짐을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 Nesquihonite가 분해되어 Hydromagnesite로 되는 과정의 중간물질로서의 Dypingite의 존재를 확인할 수 있다. Fig. 16은 이들이 열시차분석 결과로, 반응시간이 짧은 경우에는 초기의 Submicroscopic crystal의 집합체와 미지의 물질이 쉽게 Hydromagnesite로 되나, 반응시간이 길어지면 $MgCO_3 \cdot nH_2O$ 가 Dypingite와 공존함을 보여주고 있다. Fig. 17은 $18^\circ C$ 의 반응생성물을 수증기로 처리한 경우와 그렇지 않은 경우의 화학조성을 나타낸 것으로, 반응초기의 화합물은 CO_2 의 함량차이가 많이어나, 반응시간이 길어지면 일정한 값을 갖게되는데, 이는 초기의 Submicroscopic crystal 집합체가 수증기에 의해 CO_2 를 잃어 무정형염과 Hydromagnesite로 되며, 점

차 무정형염의 양이 적어지면서 Hydromagnesite로 되기 때문으로 추정된다. 이러한 사실은 Fig. 15에서 보는 바와 같이 반응초기 물질들의 Hydromagnesite 회절선의 상대세기가 점차 증가하는 현상에 의해 확인된다.

건조온도와 수증기의 영향에 대한 실험결과로부터 Nesquihonite가 Hydromagnesite로 분해되기 위해서는 수분에 의한 Hydrothermal decomposition 과정이 필요하다는 사실을 알 수 있다. 이로써 Menzel[6], Bender[19] 등이 Nesquihonite를 $100^\circ C$ 로 가열하면 $MgCO_3 \cdot H_2O$ 가 되며, 그 후의 생성물은 수증기압에 따라 변한다고 주장한 사실을 설명할 수 있으며, Murotani 등[8]이 주장한 고상반응도 이러한 Hydrothermal decomposition에 기인한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

소오다법으로 0.5M/l의 농도하에서 실험을 행한 결론은 다음과 같다.

1. 반응온도에 따라 얻어지는 생성물은, $18^\circ C$ 에서는 Nesquihonite가, $60^\circ C$ 에서는 Dypingite, $80^\circ C$ 에서는 Hydromagnesite가 얻어지며, Nesquihonite는 Hydrothermal decomposition에 의해 Hydromagnesite로 되며, 이 과정의 중간물질로 Dypingite가 존재한다.

2. DTA 실험에 있어 $510^\circ C$ 부근에 나타나는 발열 피크는 Hydromagnesite의 분해물인 무정형탄산염이 결정성 $MgCO_3$ 로 전환되는 과정이다.

3. Nesquihonite의 생성은 반응시간이 길어짐에 따라 초기의 Submicroscopic crystal 집합체가 미지의 물질로 된후 Nesquihonite로 재결정되며, 이 미지의 물질로의 변화는 결정수의 급격한 감소에 기인한다. 또한 이 미지의 물질은 불안정하여 $60^\circ C$ 에서 건조시키면 무정형염으로 된다.

4. Nesquihonite가 수산화탄산마그네슘으로 변환되기 위해서는 수분의 존재가 필요하다.

REFERENCES

1. Murotani, H. and Shirotsaki, T.: Bull. Tokyo Inst. Technol, 42, 15 (1961).

2. Hagino, Y. and Takahashi, S.: J. Soc. Rubber Ind. Japan, **28**, 466 (1955).
3. Chensny, H.H. : Ind. Eng. Chemistry, **28**, 384 (1936).
4. Davis, W.A.: J. Soc. Chem. Ind., **25**, 788 (1906).
5. Tanaka, Y.: Trans. Inst. Rubber Ind., **2**, 330 (1927).
6. Menzel, H. and Bruckner, A.: Z. Electrochem., **36**, 63 (1930).
7. Dell, R.M. and Weller, S.W.: Trans. Faraday Soc., **55**, 2203 (1959).
8. Murotani, H., Goto, T. and Sasamoto, K.: Kogyo Kagaku Zasshi, **69**, 370 (1966).
9. *ibid*, **68**, 1172 (1965).
10. Hepburn, R.I.: J. Chem. Soc., 96 (1940).
11. Murotani, H.: Kogyo Kagaku Zasshi, **52**, 96 (1949).
12. *ibid*, **53**, 1 (1950).
13. *ibid*, **53**, 45 (1950).
14. Harada, T.: Kogyo Kagaku Zasshi, **40**, 676 (1938).
15. Lee, M.D., Lee, J.J. and Nah, I.Y.: J. KICChE, **11**, 31 (1973).
16. West, D.M. and Skoog, D.A.: Fundamentals of Anal. Chem., 3rd ed. Holt Reinhart Winston, 737 (1978).
17. Treadwell, F.P.: Anal. Chem. Vol. 2, Quantitative Analysis, Jhon Wiley and Sons, 345 (1935).
18. Kolthoff, I.M.: International Congress on Anal. Chem. Vol. 177, 1000 (1952).
19. Bender, M. and Sprague, R.S.: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1827 (1965).