

四重極質量分析計による水へのAr溶解度測定

王 穎輝*・得地 一匡*²・石井 邦宜*³・佐々木 康*³・柏谷 悦章*³

The Measurement of Ar Solubility in Water by Using Spectrometer

Ying Hui WANG, Kazumasa TOKUCHI, Kuniyoshi ISHII, Yasushi SASAKI and Yoshiaki KASHIWAYA

Synopsis : To measure the solubility of Ar in liquid, a modified gas probe has been developed, which consists of the injection of He gas into liquid through a nozzle, the collection of assembling bubbles of He-Ar gas mixture and the determination of concentration of Ar in the He-Ar gas mixture using a high sensitive mass spectrometer. To examine the reliability of this method, the measurement of Ar solubility in water was carried out and the effects of experimental conditions with solubility were examined.

Under the established experimental condition, the obtained solubility has a reasonable agreement with previously reported values and it was represented by

$$\ln[\text{Ar}] = -8.98 + 1645.5/T$$

Key words : Ar solubility ; mass spectroscopy ; gas injection ; bubbling ; gas saturation ; water.

1. 緒言

近年、アルゴン(Ar)ガスは、製鋼精錬反応において攪拌や酸化防止のシールガスなどに広く用いられている。Arガスは溶鋼中へは溶け込まないという前提で使用されているが、Arを溶鋼中に吹き込まない場合でも、Arの微細気泡が連铸片内部に存在する事が報告されている¹⁾。溶鋼やスラグに溶存しているArからの析出の可能性などについて、種々議論されているが、スラグや溶鋼中のArガスの溶解度の報告がなく、そのAr気泡生成のメカニズムは明らかではない²⁾。溶融鉄やスラグ中に溶解している水素や窒素の溶解度測定の実験は広く行われているが、溶解度がかなり小さいと思われる不活性ガスに対しては、実験が非常に困難な事もあり、信頼性の高い測定法は確立していない。

よって、本研究では溶鋼中のArの溶解析出挙動を明らかにするため、溶鋼中のArガスの溶解度を測定する方法の開発を目的に、第1段階として、実験が比較的容易な水を選び、Heガスを水中でバブリングさせて溶存ArガスをHeガスへ抽出し、そのガスを高感度の四重極質量分析器(QMS)を用いて連続的に測定する手法を開発し、Arの純水中の溶解度の測定を行った。本法による測定の妥当性を確立するため、本測定法の適切な測定条件(測定装置の各種パラメータ設定、バブリング用ノズルの内径やキャリアガス流量など)やそれらに対応した検出限界についての検討を行った。

2. 実験方法

2・1 実験装置

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験装置はガス供給系、ガス反応装置およびガス分析システムの各部からなっている。実験にはAr(純度99.999%)とHe(純度99.9999%)ガスを用い、それぞれ精密質量流量制御計を用いて所定の流量を供給した。本実験において、キャリアガス流量は溶解度測定の精度に直接関係するため、可能な限り正確な値が必要となる。そのため、質量流量制御計を断熱材で覆い、室温の変化による変動を減らした。また、質量流量制御計は設定流量に対し、最大0.1%程度の誤差を持つため、質量流量制御計で設定した流量を精密石けん膜流量計を用いて測定し、その測定値を用いて質量流量制御計の設定値の校正を行った。さらに、実際の流量は質量流量制御計の設定値の誤差の範囲内でわずかではあるが単調に少しずつ変化するため、測定開始の前後において、前述した校正を行い、その平均値を測定中(約15から20分)の流量とした。大気中には約0.93%のArが含まれるため、わずかなリークも溶解度の誤差となる。そのため、配管はすべてステンレス管を用いて行い、接続はスエージロック、及び、Oリングを用いて行った。

ガス反応装置の詳細構成をFig. 2①に示す。ガス反応容器はArを溶解させる水を入れたルツボと各種ガスを導入する

平成9年6月24日受付 平成9年8月25日受理 (Received on June 24, 1997; Accepted on Aug. 25, 1997)

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Kita 13-jo, Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

* 2 北海道大学大学院生 (現:三菱製鋼(株)) (Graduate Student, Hokkaido University, now Mitsubishi Steel Co., Ltd.)

* 3 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

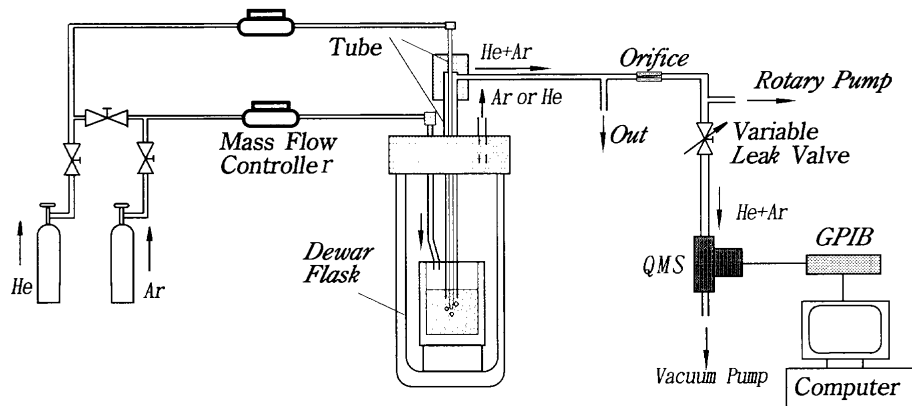


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

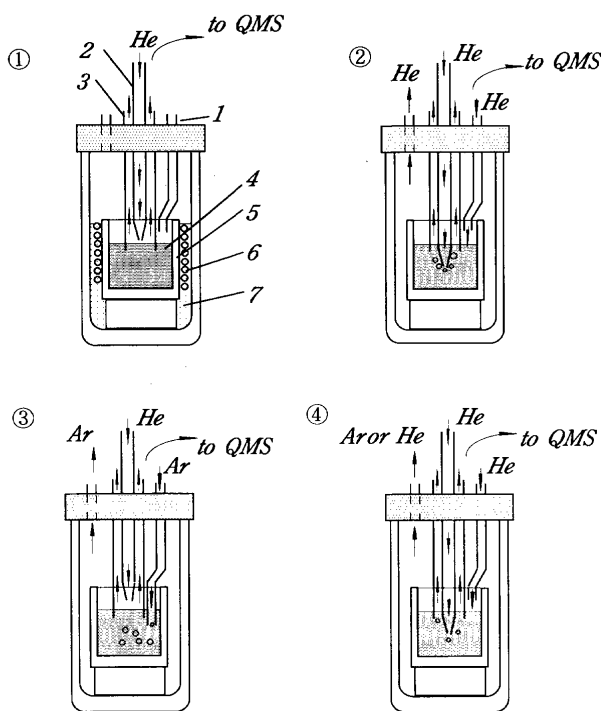


Fig. 2. Details of reaction chamber and steps of measurement Procedure of Ar solubility in water.

1. Absorption tube, 2. Extarction tube, 3. Collecting tube, 4. Water, 5. Crucible, 6. Cu tube for cooling, 7. Cooling water.

3種類的气体管(Arガス飽和管1, キャリアガス導入管2, ガス捕集管3)よりなる。ルツボの寸法は内径26mm, 高さ70mmであり, パイレックスガラス製である。ガス気泡の径を小さくするため, キャリアガス導入管(内径5mm, アルミナ製)では先端に内径0.4mm, 外径1mmの二つ穴のZrO₂製の細管を, Ar飽和管(内径5mm, アルミナ製)では先端に内径0.8mm, 外径3mmの二つ穴のアルミナ細管をそれぞれアルミナセメントを用いて固着した。ガス捕集管(アルミナ製)の寸法は内径12mm, 外径15mmである。キャリアガス導入管はガス捕集管の内側に挿入された同軸構造となっている。Arガス飽和管はガス捕集管の外側に位置し, Arを水中でバブリングさせ, Arを水に飽和させるために用い

る。キャリアガス導入管とArガス飽和管はOリングによるシールにより, 気密を保持したまま上下の移動が容易に行える。ガス捕集管は, 水中に常に浸漬しておき, ガス捕集管内部に上昇してきたArを含むHe気泡を捕集する。溶解度測定用の水, 約15gを入れたルツボをデュワー(Dewar)瓶中の水中に設置し, そのデュワー瓶中の水を低温循環恒温槽(温度精度0.05°C)を用いて制御する事により, ルツボ内の水の温度を所定の温度に保持した。溶解度測定用の水は蒸留後, イオン交換樹脂を通したもの(電気伝導率(0.2μC/s))を用いた。

ガス捕集管で捕集したガスはモレキュラシーブとシリカゲルで水蒸気を除去したのち, オリフィスとロータリーポンプを用いてまず, 10⁻¹Pa程度まで減圧し, さらに精密差動バルブにより所定の圧力(約10⁻⁴Pa程度)に調整して, 四重極質量分析計(AQA-200, 日電アネルバ(社)製)に連続的に導入した。質量分析計は, その検出感度を上げるため検出部をFarady Cup方式から2次電子増幅方式に改良してある。ArとHeの強度は, 自動的にコンピュータにより4秒毎に記録した。なお, 環境の温度変化の出力値への影響を極力減らすため, 質量分析管を発泡スチロール製の恒温槽内に設置し, 一定温度(40°C)に保持した。質量分析計内の残留ガス分析を定期的に行い, H₂Oピークが確認できた場合, 分析計のベーキングを行った。ベーキング後の到達真空度は10⁻⁶Paであった。

2・2 実験方法

溶解度を測定する時の実験操作手順をFig. 2に示す。まず, ガス配管系にリークがないことを確認した後, 水中に溶存しているガスを放出させるため, キャリアガス導入管を水中に入れ, Heを導入して十分にバブリングを行い, 同時に, Arガス飽和管からHeを供給して系内のガスをすべてHeで置換する(Fig. 2-①②)。次に, キャリアガス導入管ノズルを水中から引き上げ, Heは流したままの状態, Ar飽和管ノズルを水中に浸漬し, 所定の時間, Arをバブリングさせることにより, Arを飽和させる(Fig. 2-③)。飽和を確認後, Ar飽和管を液中から引き上げ, ガスをArからHeに切

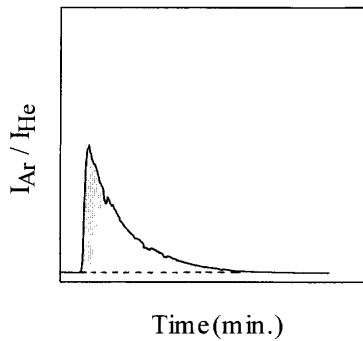


Fig. 3. The typical example of variation of I_{Ar}/I_{He} peak with time.

り換える。それと同時に、キャリアガス導入管を水中に浸漬して、Heガスを導入してバブリングさせ、He気泡中に水に溶解しているArを気泡中に放出させ、上昇してきたHe-Ar混合ガス気泡をガス捕集管内に集め (Fig. 2-④)、そのガスを連続的に質量分析計に導入し、ArとHeの質量スペクトル強度比を測定する。

2・3 溶解Arの定量法

Fig. 3に測定した典型的なHeとArの質量スペクトル強度比 (I_{Ar}/I_{He}) の時間変化を示した。Arの溶解度はこのピーク変化から算出する。3・2で詳述するが、まずArとHeのガス分圧比 (供給ガス流量比 (Q_{Ar}/Q_{He}) と同じ) を変化させたAr-He混合ガスをQMSに導入し、それぞれに対応した質量スペクトル強度比を測定し、 Q_{Ar}/Q_{He} と I_{Ar}/I_{He} の関係を求めて検量線を確立する。次にFig. 3で示したような、一定のキャリアガス供給流量下で捕集したHe-Ar混合ガスから求めた質量スペクトル強度比変化を前述の検量線を用いて流量比の時間変化に変換する。キャリアガスHeの供給流量は一定なので、これからAr流量の時間変化を計算できる。得られたAr流量を時間積分する事により水中に溶解していたAr量が求まる。なお、本論文ではArの水への溶解度の単位として、 1 cm^3 中の水に溶解しているArの標準状態換算 (0°C , 101325 Pa 下)の体積 (cm^3), $[\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}]$ を用いた。

3. 結果

3・1 質量スペクトル強度に及ぼす分析管内圧力の影響

質量分析計は一般に、圧力の変動に対してかなり安定しているが、高感度になると影響を受けると言われている。ppmオーダーのAr分圧を測定することもあるので、質量スペクトル強度出力値に及ぼす分析計内の圧力の影響を検討した。9.5ppmAr-He標準ガスを分析計に導入し、分析計内の圧力を変化させて測定したAr及びHeの電流強度の出力値、 I_{Ar} 、 I_{He} 、及び両者の比、 I_{Ar}/I_{He} 、の出力値の比の変化をFig. 4に示した。Fig. 4の(a) (b)において、分析計内の圧力の増加に従って、 I_{Ar} および I_{He} の出力値は次第に大きくなるが、(c)に示したように I_{Ar}/I_{He} の出力値は $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ から

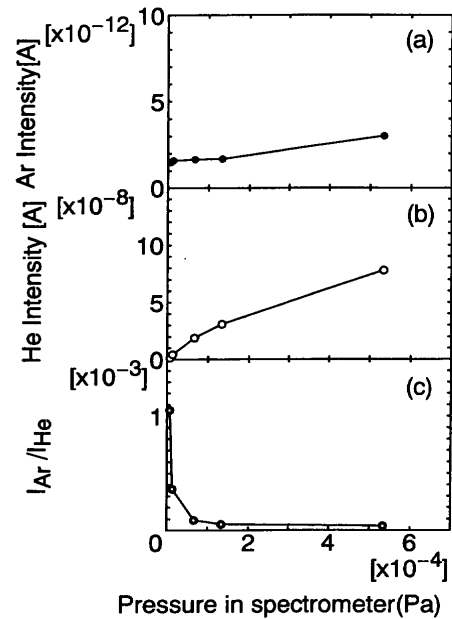


Fig. 4. (a) The variations of I_{Ar} peak as a function of the pressure in QMS. (b) The variations of I_{He} peak as a function of the pressure in QMS. (c) The variations of I_{Ar}/I_{He} peak as a function of the pressure in QMS.

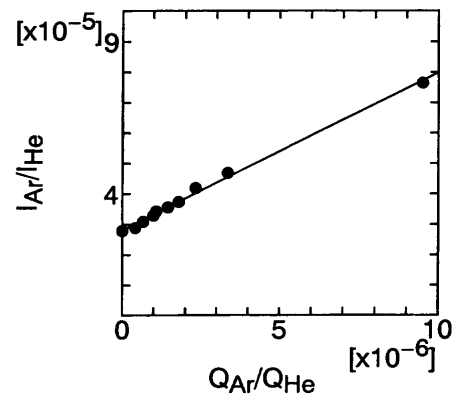


Fig. 5. The I_{Ar}/I_{He} dependence of Q_{Ar}/Q_{He} at MCP of 700 V .

$5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の範囲でほぼ一定になる。そこで、本実験では分析管内の圧力をほぼ $4.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ に保持して、質量スペクトル強度の測定をした。

3・2 ArとHeの質量スペクトル強度比とガス流量比の関係

前述したように、Ar溶解度を求めるにはArとHeの質量スペクトル強度比とガス流量比の関係を示す検量線を作成する必要がある。検量線作成用の混合ガスはAr分圧に応じて3種類作製した。4.96%Ar-He標準ガス、109ppmAr-He標準ガス、9.5ppmAr-He標準ガスをそれぞれ純Heガスで所定の割合に希釈したHe-Ar混合ガスを用いて質量スペクトル強度比の測定を行い作製した。Fig. 5にArが10ppm以下の場合の測定に用いる I_{Ar}/I_{He} と Q_{Ar}/Q_{He} の関係の一例を示した。両者は相関係数 $r=0.998$ 以上の良好な直線性を示し、再現性も良好であった。他の検量線においてもほぼ同様の

良好な直線関係が得られた。よって、これらの検量線を用いることにより、少なくともHe-Ar混合ガス中の1 ppm程度のArまで分析することが可能である。

3・3 極微量Arの測定条件の検討

質量分析計の検出部のMCP(Micro Channel Plate)印加電圧範囲500V~1100V)では入射したイオンを電子に変換しており、MCPの印加電圧を変えることにより、ゲインを調節することが可能である。通常の測定時にはMCPの印加電圧を700Vに設定しているが、その場合、Fig. 5に示したように1 ppm程度のHe-Arの混合ガスの分析が限界であった。このため、Ar分圧が1 ppm以下の極微量Ar-He混合ガスを分析するために、MCPの印加電圧を大きくして測定することが考えられる。出力値に及ぼすMCPの印加電圧の影響を検討するため、以下の実験を行った。

イオン化のエミッション電流を1.5mA一定に保持したまま、印加電圧を500Vから1000Vまで変化させ、ArとHe出力値の変化を求めた。その測定結果をFig. 6に示した。分析用のガスとしては、9.5ppmAr-He標準ガスを用いた。Fig. 6(a)に示したようにMCPの印加電圧を増加させても、700V以下では I_{Ar} 出力値は小さく、かつその変化も小さい。しかし、800V以上になると I_{Ar} 出力値は大きくなっていく。一方Fig. 6(b)に示すように I_{He} の出力値は、800V以上になると飽和に達し、分圧に比例しなくなる。このため、直線性のよい検量線の作成ができなくなる。このためAr分圧が1 ppm以下の極微量Ar-He混合ガスを分析する場合には、 Q_{Ar}/Q_{He} と I_{Ar}/I_{He} ではなく Q_{Ar}/Q_{He} と I_{Ar} で検量線を作成を試みた。測定用He-Ar混合ガスは、9.5ppmAr-He標準ガスを、所定の割合に純Heガスで希釈して作製した。Fig. 7に示したのは、MCPの印加電圧を1000Vに設定した場合の Q_{Ar}/Q_{He} と I_{Ar} の関係である。Fig. 7においてY軸線上の白丸で示した値は、 Q_{Ar}/Q_{He} が約0.02ppmの混合ガスを導入した場合の値

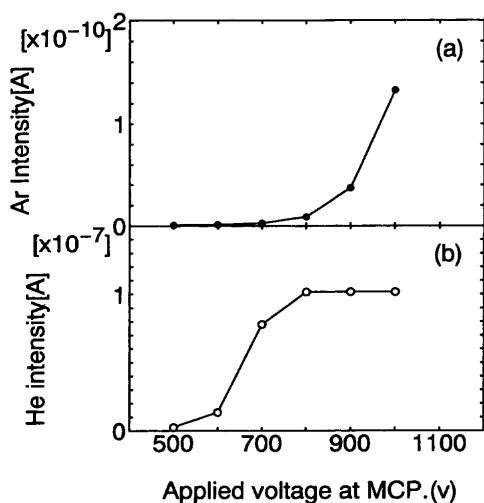


Fig. 6. (a) The variations of I_{Ar} as a function of MCP voltage.
(b) The variations of I_{He} as a function of MCP voltage.

である。測定した範囲内でよい直線性が得られており、0.02 ppm(20ppb)程度のAr濃度をもつHe-Ar混合ガスまで分析することができる。よってAr濃度が1 ppm以下となる場合はMCPの印加電圧を1000Vに設定してArイオン強度を測定し、Fig. 7に示した検量線を用いてAr溶解度を算出した。

3・4 ガス導入管の配置と各流量の設定

溶解度を正確に求めるには、飽和用Arガスバブルは捕集管の外側に導き、キャリアガス導入管から放出されるHe気泡はすべて捕集管内で捕集する必要がある。室温における純水での実験では、Ar気泡の挙動やHe気泡の捕集状況を目視により確認できるが、スラグや溶鋼のような高温の系における溶解度測定では、気泡の直接的な観察は非常に困難である。このような場合でも、各管の位置やガス流量を変えながら、捕集管の内側と外側のガス組成をQMS等により分析することにより、気泡の捕集状況を確認し、それにより気泡が捕集管内に入る測定条件を決定できるが、多大の手数を必要とし非常に非効率的である。またルツボの大きさを変えた場合の最適な管径や相対位置の判断基準は確立していない。よって、効率的に配管の位置などを決定する指針があれば大変有効である。液体中へ浸漬したノズルから下向きにガスを吹き込んだ場合の気泡の挙動、特に気泡上昇の水平到達距離 L_H と垂直到達距離 L_V については多くの研究がなされており³⁻⁵⁾、次式で表現されている。

$$Fr = \rho_g Q_g^2 / \rho_l G d^5$$

$$Z_s = 17(Q_g/G)^{1/5}$$

$$Z = h + L_V$$

$$L_H = 1.5(Q_g/G)^{1/5} \exp(0.75Z/Z_s)$$

$$L_V = 4.1d Fr^{1/3}$$

ここで Fr は修正フルード数、 Z_s はガスホールドアップ量が5%となる深さ、 z は表面からの気泡の到達深さ、 d はガス吹き込みノズル内径、 ρ_g は気体密度、 ρ_l は液体密度、 Q_g は気体流量、 h はノズルの浸漬深さ、 G は重力加速度である。

上述した L_H の推算式の有効性を確認するため、各管の相

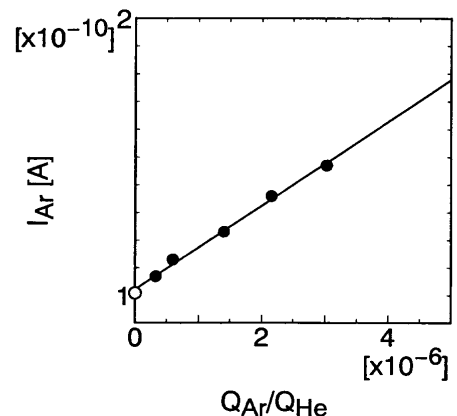


Fig. 7. The I_{Ar} dependence of Q_{Ar}/Q_{He} at MCP of 1000V. Open circle is from the measurement with Q_{Ar}/Q_{He} of 0.02ppm.

対位置や流量を変えて気泡の L_H の測定を目視により行った。計算した L_H と L_V の値の一例をTable 1に示したが、 L_H の実測値はこれら推算式で求めた L_H の値に ± 2 mm程度の範囲でほぼ一致していた。よって、気泡上昇の直接的な観察が困難な場合、基本的には L_H のモデル計算に基づき、気泡が捕集管内に入るように各管の相対位置を設定すればよい。ただし、推算式による L_H はあくまで平均値であり、すでに述べたように目視による観察でもかなり変動する。溶解度測定の場合、気泡が捕集管外に出ることは許されないため、安全性を考慮し、 L_H で予測できる径以上に、ある程度捕集管の径を大きくすることが必要である。 L_H と L_V は各管の相対位置だけでなく、吹き込むガス流量にも依存する。しかしガス流量は L_H の観点だけでは決定できず、装置の構成による上限と下限がある。つまり、キャリアガスのHe流量が大きいと気泡中に放出されるAr量が相対的に小さくなり、質量分析でのArスペクトル強度が低下し、ピーク面積が小さくなり測定誤差が大きくなる。また、捕集管内の圧力が大きくなり、捕集管の縁(通常、捕集管は約5 mm浸漬)から捕集管内の気体が洩れ始め測定が不可能となる状況も生じる。また逆に流量が少ない場合、ピーク面積が大きくなり精度が向上するが、あまり流量が少ないとスペクトル強度が滑らかに変化せず振動し始め、ピーク面積算出の誤差が大きくなる。また、ガスサンプリングのためロータリーポンプで吸引しているため、あまり低流量になると、わずかながらガスの放出口から逆拡散により大気中のArが混入してきて、異常にAr強度が増加し、測定ができなくなる。

よって、以上の点を考慮して、キャリアガスHeの流量は対象とする溶媒のArの溶解度と測定装置の状況に応じて、適切な流量を設定する必要がある。本実験においてキャリアガスHeの流量が $15\text{cm}^3/\text{min}$ ではArが混入し始め、 $100\text{cm}^3/\text{min}$ からガスが捕集管の縁から洩れだした。よってキャリアガスHeの流量は $25\text{--}80\text{cm}^3/\text{min}$ の範囲に設定して溶解度測定を行った。

3・5 捕集管外側におけるArの吸収と放出過程

溶解Arを取り込むためのHeガスのバブリング中に、捕集

Table 1. Typical results of Calculated L_H and L_V .

Flow rate of He carrier gas	50 ml/min	Flow rate of Ar	50 ml/min
Inside diameter of carrier gas tube	0.4mm	Inside diameter of Ar saturation tube	0.8mm
Depth of dipping of carrier gas tube	20mm	Depth of dipping of Ar saturation tube	20mm
Depth of dipping of gas collecting tube	5mm	Depth of dipping of gas collecting tube	5mm
L_V	1.7mm	L_V	4.8mm
L_H	4.8mm	L_H	7.0mm

管外側の液面からのArの吸収もしくは放出があれば正確な溶解度を求めることができない。そのため、この吸収および、溶解過程についての検討を行った。

水をArガスで飽和させた後、キャリアガス導入管を水面から約10mmの位置に保持したままでHeガス($35.8\text{cm}^3/\text{min}$)を水面に吹き付けた場合の I_{Ar}/I_{He} の変化をFig. 8に示した。質量スペクトルにバックグラウンドからの明確な差違はなく、水面からのArの放出は無視できると考えてよい。また溶解度測定において、Heガスのバブリング中に、捕集管外側の液面からのArの吸収を避けるため、キャリアガスHeのバブリング開始と同時に水面上に引き上げたAr飽和管からHeガスを導入して系内を置換している。このときの供給流量とArの溶解度の関係をFig. 9に示したが、置換用He流量が $500\text{cm}^3/\text{min}$ 以上になるとほぼ一定の値となった。これは水面上のガス置換が速やかでない、液面からArが吸収されるが、すくなくとも $500\text{cm}^3/\text{min}$ 以上の流量で置換した場合、水面上の雰囲気からのArの吸収は無視できることを示している。よって、溶解度測定におけるHe置換は、すべて $500\text{cm}^3/\text{min}$ 以上の流量で行った。

3・6 水へのAr吸収の飽和時間

Arガスが水に飽和するまでの時間を調べるため、 20°C に

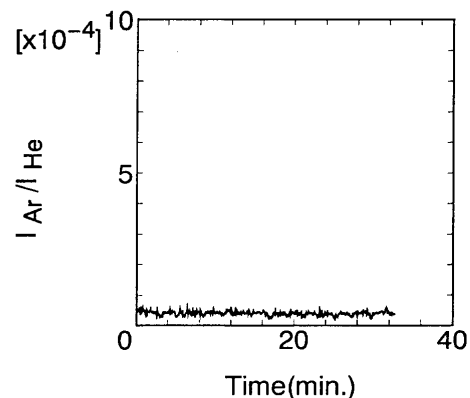


Fig. 8. The variation of I_{Ar}/I_{He} peak with time under He gas jetting.

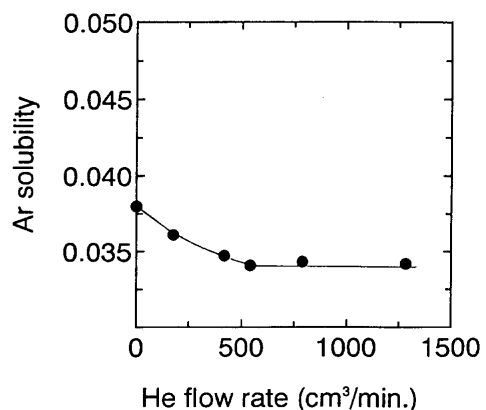


Fig. 9. The Ar solubility dependence of the flow rate of purging He gas. The unit of solubility is $\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}$.

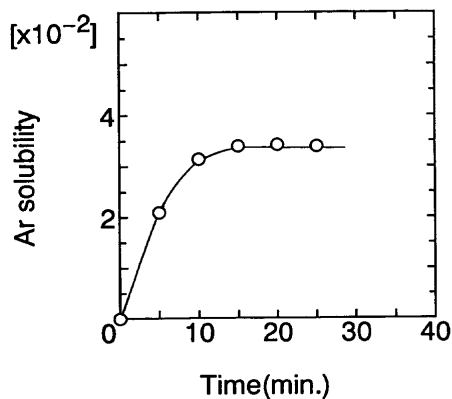


Fig. 10. Results of an experiment to determine the time needed to saturate the water of 14g at 297K with Ar. The flow rate of Ar is about 200ml/min. The unit of concentration is $\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}$.

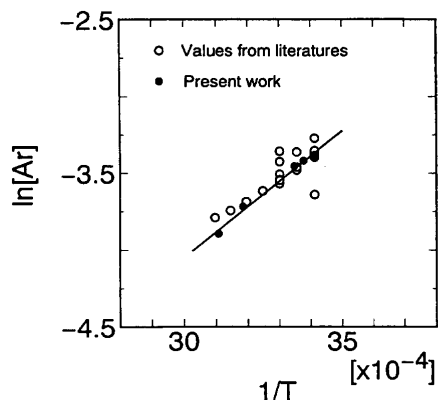


Fig. 11. Arrhenius plot of Ar solubilities for water of present work and others⁶⁻¹². The unit of solubility is $\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}$.

保持した約14gの水に吸収ノズルからArガスを $150\text{cm}^3/\text{min}$ の流量で所定の時間バブリングさせ、溶解度を測定した。

Fig.10にその結果を示したが、約15min程度のArバブリングで飽和に達していることが分かる。よって、確実に飽和させるため、溶解度測定において30分間のArバブリングを行った。

3・7 水の溶解度

以上の検討により決定した各測定条件にもとづき、 20.0°C から 48.9°C の範囲においてArの水への溶解度の測定を行い、その結果をArrheniusプロットとしてFig.11に示した。温度の上昇により溶解度が減少しており、溶解のエンタルピーは負となった。溶解度の温度依存性から求めた溶解エンタルピーは $13.7\text{KJ}/\text{mol}$ であり、Arの溶解度($[\text{Ar}]$, $\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}$)は水の絶対温度(T)の関数として以下の式で表すことができた。

$$\ln[\text{Ar}] = -8.984 + 1645.5/T$$

Fig.11には、他の研究者が得た値も比較のため示した⁶⁻¹²が、報告されている値は研究者により比較的ばらついてはいるが、その範囲内で本測定結果とほぼ一致しており、本測定法により充分の精度を持って水におけるArの溶解度を求め得ることが明らかとなった。

本測定法の信頼性が確認されたので、今後、本測定法を用い、スラグや溶鋼中などのAr溶解度の測定を展開していく。

4. 結論

本研究では、溶鋼やスラグ中のArガスの溶解度を測定することを目的に、第1段階として、実験が比較的容易な水を選び、Heガスを水中でバブリングさせて溶存ArをHeガスへ抽出し、そのガスを四重極質量分析器により連続的に測定する手法を開発し、Arの純水中の溶解度の測定を行い、妥当な測定値を求めるための各種パラメーターの最適条件を検討し、以下の結果を得た。

(1)開発した本測定システムによれば、He-Ar混合ガス中の 0.02ppm (20ppb)程度のAr濃度の分析が可能であった。

(2)本法による水のArの溶解度($[\text{Ar}]$, $\text{cm}^3\text{-Ar}/\text{cm}^3\text{-H}_2\text{O}$)は以下の式で表すことができ、

$$\ln[\text{Ar}] = -8.98 + 1645.5/T$$

これまで報告されている値と良い一致を示した。

終わりに、ガス気泡の挙動評価につき助言をいただきました北海道大学大学院工学研究科井口学教授に感謝致します。

文 献

- 1) G.Abbel, W.Damen, G.de Dendt and W.Tiekink: ISIJ Int., **36** (1996), s219.
- 2) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 鋼中非金属介在物小委員会編, 日本学術振興会製鋼第19委員会, 東京, (1995), 122.
- 3) 井口 学, 植村知正, 山口裕史, 倉永知明, 森田善一郎: 鉄と鋼, **80** (1994), 18.
- 4) 井口 学, 野沢健太郎, 富田裕志, 森田善一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), 1426.
- 5) 石橋政衛, 白石惟光, 山本里見, 島田道彦: 鉄と鋼, **62** (1975), 111.
- 6) W.F.Linke: Solubilities Inorganic and Metal organic compounds A-Ir Vol.1, 4th ed., Am. Chem. Soc., Washington, D. C., (1958), 1.
- 7) E.Douglas, J. Phys.Chem., **68** (1964), 169.
- 8) L.W.Winkler: Z.physik.Chem., **55** (1906), 176.
- 9) A.von Antropoff: Proc. R. Soc. (London)A, **A83** (1910), 474.
- 10) A.Lannung: J.Am. Chem. Soc., **52** (1930), 68.
- 11) T.J.Morrison and N.B.Johnstone: J.Chem. Soc., (1954), 3441.
- 12) H.Von Konig: Z. Naturforsch., **18a** (1963), 363.