DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 27, No. 3, 1983
Printed in the Republic of Korea

산성용액 내에서 α-Fe_2O_3의 용해에 대한 환원성 염의 효과

李廷益 · 權利默†
仁荷大學校 工科大學 化學工學科
(1982. 9. 18 접수)

Effect of Reductive Salts on Dissolution of α-Fe_2O_3 in Acidic Solutions

Jeong-Ik Lee and **Lee-Mook Kwon**†
Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 160-01, Korea
(Received September 18, 1982)

요 약. α-Fe_2O_3의 HCl 또는 H_2SO_4에 의한 용해반응에 있어서 금속염의 첨가효과를 분광광도법과 중량법으로 검토하였다. 환원성 금속염은 현저한 반응촉진 효과를 보이나 비환원성 금속염은 부의 효과를 나타내었다. $FeCl_2$와 같은 환원성 금속염을 첨가한 경우에 α-Fe_2O_3의 용해속도가 크게 촉진되는 것은 Fe^{3+}와 Fe^{2+} 사이에 chloro-bridge가 형성되어 전하이동이 일어나면서 α-Fe_2O_3 표면의 격자에너지를 감소시키기 때문인 것으로 추측된다. 이 전하이동으로 인한 α-Fe_2O_3 표면의 격자에너지 변화가 반응의 활성화에너지 변화와 대응된다고 보면 약 0.36e의 부분전하가 Fe^{3+} 쪽으로 옮겨간 것으로 계산되었다.

ABSTRACT. Effect of metallic salts added to the α-Fe_2O_3-HCl or α-Fe_2O_3-H_2SO_4 reaction systems were investigated by colorimetric and gravimetric determinations. While reductive salts exhibited remarkably enhanced reaction rate, non-reductive salts showed inhibitive results. We supposed that the improvement of dissolution rate of α-Fe_2O_3 by the addition of $FeCl_2$, a reductive salt, to the α-Fe_2O_3-HCl system can be attributed to the formation of chloro-bridge between Fe^{3+} and Fe^{2+}, and therefore some partial electronic charge transfer from Fe^{2+} to Fe^{3+} on the surface of α-Fe_2O_3 will be easily achieved through the bridged bond. The transferred charge to the surface will reduce the positive charge of initial Fe^{3+}, and also result to reduce the lattice energy of that site. Assuming that there is a linear relationship between the lattice energy change and the change of activation energy of the reaction system, the transferred partial electronic charge to Fe^{3+} of α-Fe_2O_3 surface was calculated to be *ca.* 0.36 e.

1. 서 론

강철의 표면가공을 위한 전처리 및 요업원료의 고도정제를 위하여 산세척 또는 산침출이 공업적으로 시행되고 있다. 이들 처리는 산화철을 제거하는 것이 주 목적이며 반응은 비교적 용이하게 진행되지만 몇가지 염의 첨가로 반응이 촉진되고 경제성도 향상된다는 보고가 있다[1,2]. 이들 보문은 요업제품의 표면 세척제로서 산과 더불어 $FeCl_2$, $SnCl_2$ 등을 사용하거나 요업원료의 정제를 목적으로 염산과 $FeCl_2$ 수용액을 사용하여 얻은 성과만을 기술한데 그친 특허보문이며,

산화철과 산의 반응에 있어서 반응촉진제의 기능과 반응메카니즘 등을 검토한 연구보문은 보이지 않는다. 한편, 산용액 중에서 Fe^{3+}-Fe^{2+} 사이의 전하교환 반응에 관하여는 다각도로 연구되고 보고된 바 있다[3~6]. 본 연구에서는 산성용액에서 산화철의 용해에 대한 촉진제의 기능을 기초적으로 구명하기 위하여 고순도 산화철 α-Fe_2O_3를 대상으로 하여 염산 또는 황산, 그리고 첨가제로써 몇가지 금속 염화물과 황산염을 사용하여 반응속도상수, 활성화에너지 등을 구한 결과 정의 촉진효과를 나타내는 첨가물은 모두 환원성염이라는 점에 주목하여 그 효과를 이러한 환원성 염의 양이온으로 부터 산화철 표면으로 옮겨가는 전하이동에 의한 것이라고 보고 산화철의 격자에너지와 반응활성화에너지를 관련시켜 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시약 및 장치

시약 : α-Fe_2O_3, HCl, H_2SO_4, $FeCl_2$, CuCl, $SnCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, CH_3COONa, CH_3COOH, 1, 10-phenanthroline, ascorbic acid 등은 특급 혹은 일급 시약을 더 정제하지 않고 사용하였다.

기기 : Perkin Elmer model 202 UV-VIS Spectrophotometer

2.2 실험 방법

용해실험은 회분식으로 실시하였으며 일정량의 α-Fe_2O_3와 증류수에 대하여 산과 금속염의 농도, 반응온도 및 반응시간을 여러가지로 바꾸었을 때 용출되는 Fe^{3+}의 양을 측정하는 방법과 잔류하는 α-Fe_2O_3를 여과, 세척, 건조, 회화하여 정량하는 방법을 병행하였다. 용액중의 Fe^{3+} 농도 측정에는 Fe^{3+}를 아스코르브산을 써서 Fe^{2+}로 환원시키고 1, 10-phenanthroline을 킬레이트제로 하여 tris(1, 10-phenanthroline)Fe(II)를 생성시켜 이 착물의 흡광도를 518nm(최대 흡수파장)에서 측정하는 분광광도법[7]을 적용하였는데 Fe(II) 염 이외의 금속염을 첨가한 경우에는 흡광영역의 중첩으로 방해작용이 나타났으므로 분광광도법은 금속염을 첨가하지 않은 경우와 Fe(II) 염을 첨가제로 쓴 경우에만 적용되었다. 다른 금속염을 첨가한 경우에는 중량법 만으로 정량하였다.

3. 결 과

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 $FeCl_2$, $SnCl_2$ 및 CuCl 등 환원성 금속염을 α-Fe_2O_3-HCl계에 첨가하였을 때에는 첨가하지 않았을 때보다 α-Fe_2O_3의 용해율이 현저하게 증가하는 반면, 같은 조건하에서 비환원성 금속염인 $MnCl_2$나 $ZnCl_2$ 등을 첨가하였을 때에는 첨가하지 않았을 때보다도 오히려 용해율이 떨어지는 결과를 보여준다. 또한 *Fig.* 2에서 알 수 있는 바와 같이 환원성 금속염인 경우에도 염화물이 황산염보다 α-Fe_2O_3 용해촉진에 더욱 큰 효과를 나타낸다. 한편 금속염을 첨가하지 않은 α-Fe_2O_3-HCl, α-Fe_2O_3-H_2SO_4계의 반응에 있어서는 HCl의 용해 효과가 현저하게 높은 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에 있어서는 α-Fe_2O_3-HCl 및 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계에 중점을 두고 산과 촉진제의 농도, 반응온도 및 반응시간 등을 변수로 하여 α-Fe_2O_3의 용해율을 검토하였다. 산의 농도에 따르는 용해율의 변화는 이미 *Fig.* 1 및 *Fig.* 2에서 본 바와 같고 $FeCl_2$ 농도에 따르는 용해율

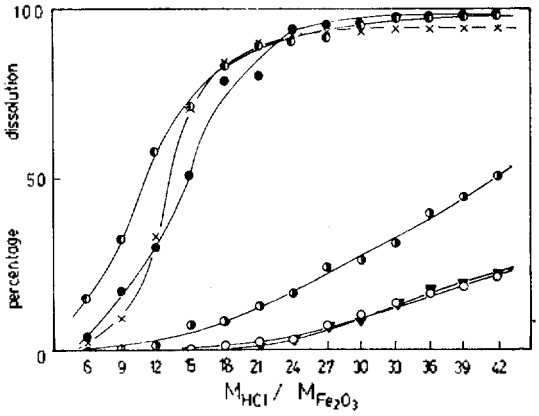

Fig. 1. Effect of various metal chlorides on the dissolution of α-Fe_2O_3 in aqueous hydrochloric acid. reaction temperature : 20°C, reaction time : 30min. (◑) : none additive, (●) : $M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.62$, (◐) : $M_{CuCl}/M_{Fe_2O_3}=1.62$, (×) : $M_{SnCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.62$, (○) : $M_{ZnCl_2}/M_{Fe_2O_3}=0.8$, (▼) : $M_{MnCl_2}/M_{Fe_2O_3}=0.8$.

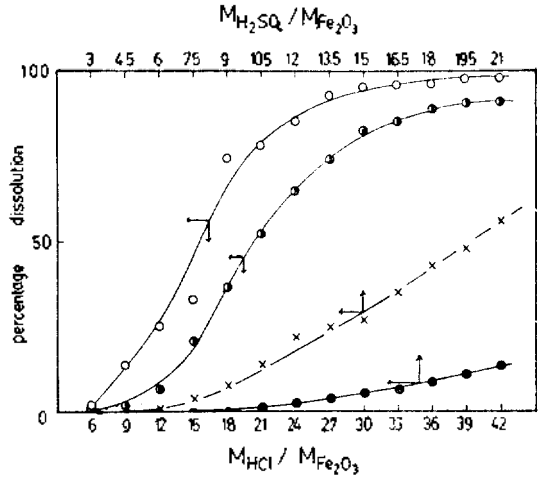

Fig. 2. Dissolution of α-Fe_2O_3 in aqueous hydrochloric acid and sulfuric acid with $FeCl_2$ or $FeSO_4$ addition.
$M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.26$, $M_{FeSO_4}/M_{Fe_2O_3}=1.26$, reaction temp.: 20°C, reaction time: 30min.
(○) : α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$, (◑) : α-Fe_2O_3-HCl-$FeSO_4$
(×) : α-Fe_2O_3-H_2SO_4-$FeSO_4$, (●) : α-Fe_2O_3-H_2SO_4.

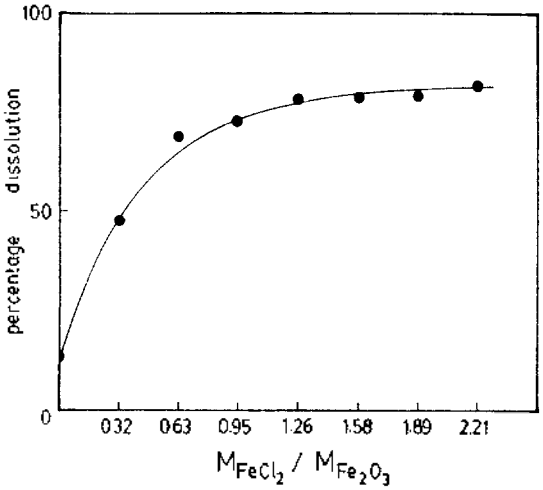

Fig. 3. Effect of $FeCl_2$ concentration on the dissolution of α-Fe_2O_3 in aqueous hydrochloric acid.
$M_{HCl}/M_{Fe_2O_3}=21$, reaction temp. : 20°C, reaction time : 30min.

의 변화를 *Fig.* 3에, 그리고 반응온도에 대한 용해율을 *Fig.* 4에 도시하였다. *Fig.* 1~4의 결과를 종합하여 보면 $M_{HCl}/M_{Fe_2O_3}=21$(몰비), $M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.26$, 반응온 도 70°C, 반응시

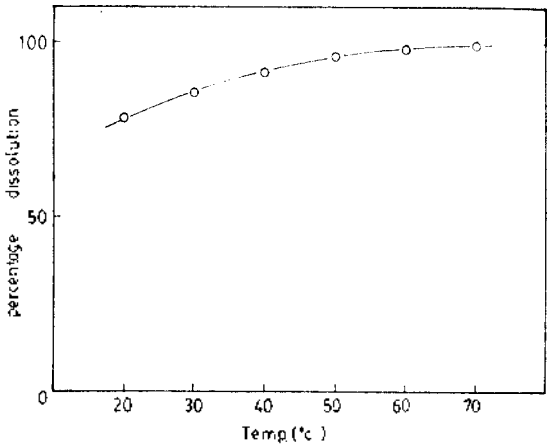

Fig. 4. Effect of temperature on the dissolution of α-Fe_2O_3 in hydrochloric acid and ferrous chloride solution. $M_{HCl}/M_{Fe_2O_3}=21$, $M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.26$, reaction time : 30min.

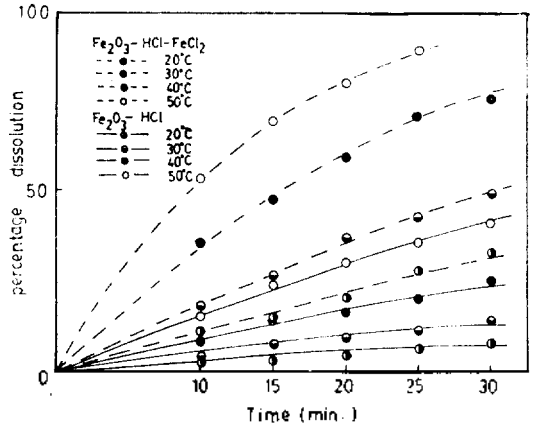

Fig. 5. Effect of reaction time on the dissolution of α-Fe_2O_3 in α-Fe_2O_3-HCl and α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$ systems. $M_{HCl}/M_{Fe_2O_3}=15$, $M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.26$.

간을 30분으로 할 때 α-Fe_2O_3의 용해율은 99% 이상에 달하였다. α-Fe_2O_3-HCl 계와 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계에 대한 반응 속도상수 및 반응활성화 에너지를 구하기 위하여 20, 30, 40 및 50°C에서 반응시간에 대한 용해율을 측정하였으며 그 결과를 *Fig.* 5에 나타내었다. 반응 속도정수는 고체—액체간 불균일 반응에 있어서 고체 표면반응 속도결정단계인 경우에

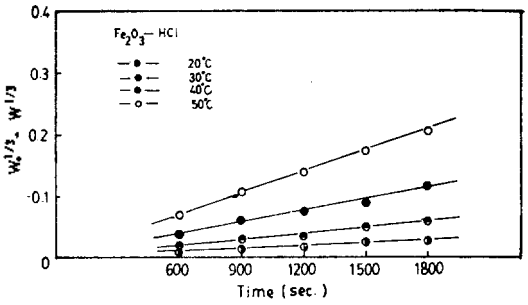

Fig. 6. Results of adapt to $W_0^{1/3}-W^{1/3}=\frac{1}{3}kt$, a rate equation for heterogeneous reaction. W_0 : initial wt. of solid, W : wt. of solid after t sec. reaction

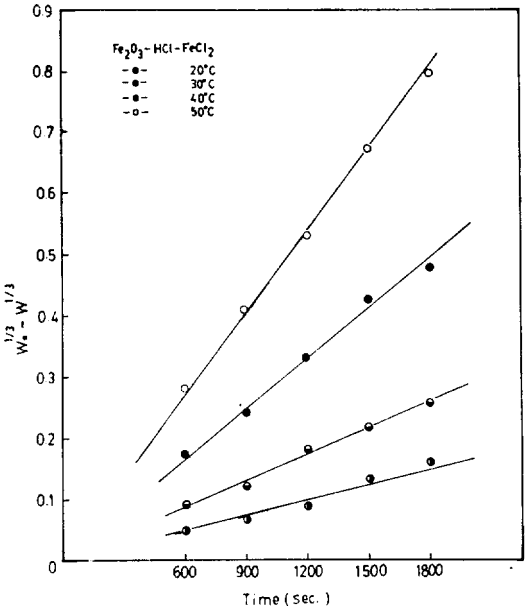

Fig. 7. Results of adapt to $W_0^{1/3}-W^{1/3}=\frac{1}{3}kt$, a rate equation for heterogeneous reaction. W_0 : initial wt. of solid, W : wt. of solid after t sec. reaction

적합한 반응속도식[8], $W_0^{1/3}-W^{1/3}=\frac{1}{3}kt$ (W_0 : 반응전의 고체 반응물의 무게, W : 시간 t 경과 후의 미반응 고체 반응물의 무게)에 의하여 구하였으며, 이 속도상수로부터 반응의 활성화 에너지를 구하고 그 결과를 *Fig.* 6~8과 *Table* 1에 정리하였다.

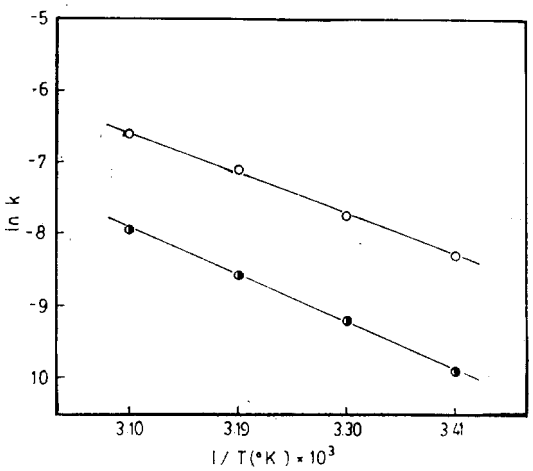

Fig. 8. Arrhenius plot for α-Fe_2O_3-HCl (◑) and α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$ (○) systems.

Table 1. Rate constants and activation energies of α-Fe_2O_3-HCl and α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$ systems

α-Fe_2O_3-HCl			α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$		
Temp. °C	Rate constants $g^{1/3}sec^{-1}$	Activation energies cal/mole	Temp. °C	Rate constants $g^{1/3}sec^{-1}$	Activation energies cal/mole
20	5.00×10^{-5}	12307	20	2.50×10^{-4}	10847
30	1.00×10^{-4}		30	4.35×10^{-4}	
40	1.88×10^{-4}		40	8.26×10^{-4}	
50	3.50×10^{-4}		50	1.34×10^{-3}	

4. 고 찰

α-Fe_2O_3-HCl, α-Fe_2O_3-H_2SO_4계에 환원성 염이 첨가되었을 때에는 α-Fe_2O_3의 용해율이 증가하는 반면, 비환원성 염이 첨가되었을 때에는 오히려 α-Fe_2O_3의 용해율이 떨어지고 있다. 이 현상은 첨가한 염의 양이온으로부터 α-Fe_2O_3 결정표면의 Fe^{3+}로 향하는 전하이동이 가능한 경우에만 α-Fe_2O_3의 용해가 촉진되고 전하를 제공할 수 없는 양이온인 경우에는 α-Fe_2O_3의 용해에 역효과를 나타내는 것으로 해석된다. 따라서 α-Fe_2O_3의 용해촉진 효과는 Fe^{3+}와 환원성 금속양이온 사이에 전하이동이 일어남으로서 이

루어진 결과임이 분명하며 이러한 전하이동은

$Fe^{3+}\cdot\cdot Cl^{-}\cdot\cdot Me^{a+}$, $Fe^{3+}\cdot\cdot O^{-}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O^{-}\cdot\cdot Me^{a+}$ 와

같은 음이온 bridge의 형성을 거쳐서 일어나는 것으로 해석된다. 음이온의 종류에 따라 α-Fe_2O_3의 용해촉진 효과에 차이가 있는 점도 이러한 음이온 bridge의 형성을 뒷받침하는 것이다.

전하이동이 일어난다고 믿어지는 경우의 반응 메카니즘과 촉진효과를 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계를 예로 하여 추정하여 보기로 한다. 편의상 α-Fe_2O_3 결정 표면의 산소 한개를 제외한 나머지 산소를 집약적으로 $(Ox^{2-})_C$로 하여 α-Fe_2O_3 표면의 반응부위를 $[(Ox^{2-})_CFe^{3+}O^{2-}]$로 표시하면 위의 반응계에서 먼저 (1)식과 같이 수소이온과 반응하여 외각에 있는 산소이온의 일부가 이탈되고 이어서 (2)식과 같이 반응하여 Fe^{3+}와 Fe^{2+} 사이에 chloro-bridge가 형성되어 Fe^{2+}로 부터 Fe^{3+}로 옮겨지는 전하이동이 용이하게 일어나서 전하이동 착물이 생성되므로써 α-Fe_2O_3 표면의 Fe^{3+}에 전이된 음전하 (Δe)로 말미암아 결정표면의 격자에너지를 감소시켜 용해가 보다 용이하게 이루어지는 것이라고 생각할 수 있다.

$$[(Ox^{2-})_CFe^{3+}O^{2-}]+2H^{+} \longrightarrow [(Ox^{2-})_CFe^{3+}]^{*}+H_2O \quad (1)$$

$$[(Ox^{2-})_CFe^{3+}]^{*}+Cl^{-}Fe^{2+}(Cl^{-})_y \longrightarrow [(Ox^{2-})_CFe^{3+}\cdot\cdot\overset{\overset{e}{\leftarrow}}{Cl^{-}}\cdot\cdot Fe^{2+}(Cl^{-})_y]^{*} \longrightarrow [(Ox^{2-})_CFe^{(3-\Delta)+}\cdot\cdot Cl^{-}\cdot\cdot Fe^{(2+\Delta')+}(Cl^{-})_y]^{*} \quad (2)$$

$$[(Ox^{2-})_CFe^{(3-\Delta)+}\cdot\cdot Cl^{-}\cdot\cdot Fe^{(2+\Delta')+}(Cl^{-})_y]^{*}+ZCl^{-}+aq \longrightarrow [(Ox^{2-})_C]^{*}+Fe^{3+}Cl_m^{-}(aq.)+Fe^{2+}Cl_n^{-}(aq.) \quad (3)$$

$$[(Ox^{2-}]_C]^{*}+H^{+} \longrightarrow [(Ox^{2-}-H^{+})_C]^{*} \xrightarrow{H^{+}} [(Ox_{-1}{}^{2-})_C]+H_2O \quad (4)$$

α-Fe_2O_3의 결정 구조는 코런덤(α-Al_2O_3)과 동형[9]으로써 Fe^{3+}는 산소이온이 육방밀집구조를 이룬 8면체공(octahedral hole)의 2/3를 차지하고 각 Fe^{3+}는 6개의 산소이온에 의하여 8면체적으로 배위되어 있으며, 그 격자에너지(u_0)는 Born-Landé equation[10]과 Born-Haber cycle에 의하여 구할 수가 있다*.

위의 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$ 반응계에서 α-Fe_2O_3 표면에 노출된 Fe^{3+}에 Fe^{2+}로 부터 부분전하 Δe가 이동하였다면 그 부위의 격자에너지 (u_s)는 Born-Landé equation에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} u_s &= \frac{NM(3-\Delta)2e^2}{\gamma_s}\left\{1-\frac{1}{n}\right\} \\ &= \frac{NM6e^2}{\gamma_s}\left\{1-\frac{1}{n}\right\}-\frac{NM\Delta 2e^2}{\gamma_s}\left\{1-\frac{1}{n}\right\} \\ &= u_0'-\frac{\Delta u_0'}{3} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 γ_s는 전하이동 착물을 형성한 α-Fe_2O_3 표면의 $Fe^{(3-\Delta)+}$와 O^{2-} 사이의 이온간 거리를 나타낸 것이며, 이온편극의 영향으로 다소 증가되었을 것으로 예상되나 그 영향을 고려하기가 곤란하고 또 앞에서 나타낸 격자에너지 값으로도 알 수 있는 바와 같이 α-Fe_2O_3는 안정도가 높은 결정이므로 이온간 거리는 변하지 않는 것으로 가정한다. 즉, $\gamma_s \fallingdotseq \gamma_0$ 따라서 $u_0' \fallingdotseq u_0$ α-Fe_2O_3 표면의 격자에너지 변화와 반응의 활성화에너지 변화가 대응된다고 보면 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{u_s}{u_0} &= \frac{u_0'-\Delta u_0'/3}{u_0} \\ &\fallingdotseq \frac{u_0-\Delta u_0/3}{u_0} \\ &= \frac{E_2}{E_1} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\therefore\ \Delta = 3\left(1-\frac{E_2}{E_1}\right) \quad (7)$$

$$\fallingdotseq 0.36$$

E_1 : α-Fe_2O_3-HCl계의 반응 활성화에너지

---

* α-Fe_2O_3 u_0 (kcal/mole) 값 :

Mamulov[11] { 3419.9 (calculated)
3531.1 (Born-Haber cycle)

필자 { 3557.15 (Born-Landé eq., high spin Fe^{3+}, $\gamma_{Fe^{3+}}=0.645$Å[12])
3730.45 (Born-Landé eq., low spin Fe^{3+}, $\gamma_{Fe^{3+}}=0.55$Å[12])
3544.8 (Born-Haber cycle)

(12307 cal/mole), E_2 : α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계의 반응 활성화에너지 (10847 cal/mole).

즉 반응 활성화에너지 변화를 전하이동에 의한 결정의 이온간 정전기적 흡인에너지의 감소효과에 의한 것이라고 보면 (7)식에 의하여 약 0.36e의 부분전하가 전이된 결과를 얻는다. 이와 마찬가지로 CuCl이나 $SnCl_2$의 촉매효과도 같은 방법으로 설명할 수 있다. 그러나 비환원성 금속염인 $MnCl_2$나 $ZnCl_2$가 α-Fe_2O_3-HCl계에 첨가되었을 때에는 전하이동이 일어나지 않을 뿐만 아니라 Zn^{2+}, Mn^{2+}이 H^+와 경쟁적으로 작용하여 α-Fe_2O_3 표면의 O^{2-}와 H^+와의 접촉을 방해함으로서 오히려 α-Fe_2O_3의 용해율을 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

Fig. 2에서 α-Fe_2O_3의 용해율이 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계>α-Fe_2O_3-HCl-$FeSO_4$계>α-Fe_2O_3-H_2SO_4-$FeSO_4$계>α-Fe_2O_3-H_2SO_4계의 순으로 뚜렷한 차이를 보이고 있는데 그 이유는 SO_4^{2-} 이온의 반지름이 2.30Å[13]으로 Cl^- 이온의 반지름 1.81Å[12]보다 크고 $Fe^{3+}\cdots O^-\!-\!\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}\!-\!O^-\cdots Fe^{2+}$ bridge를 형성하는 경우 Fe^{3+}와 Fe^{2+} 사이에 3원자가 개재하게 되어 단순이온인 Cl^-과 형성하는 $Fe^{3+}\cdots Cl^-\cdots Fe^{2+}$ bridge보다 전하이동이 어려운 탓으로 해석할 수 있다.

5. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 일반적으로 환원성 금속염들은 α-Fe_2O_3-HCl 및 α-Fe_2O_3-H_2SO_4 반응을 촉진한다.

(2) 환원성 금속염이 염화물인 경우 α-Fe_2O_3 표면의 Fe^{3+}와 첨가한 금속이온 사이에 chloro-bridge를 형성하고 황산염인 경우에는 sulfato-bridge를 형성하여 전하이동이 일어나므로 α-Fe_2O_3 표면의 격자에너지를 감소시켜 α-Fe_2O_3의 용해를 보다 용이하게 하는 것으로 해석된다.

(3) α-Fe_2O_3-HCl계와 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계의 반응 활성화에너지 차이가 전하이동 효과만에 의한 것이라고 본다면 약 0.36e의 부분전하가 Fe^{2+}로 부터 Fe^{3+}쪽으로 이동된 것으로 계산되었다.

(4) 비환원성 금속염을 첨가하였을 경우에는 이러한 전하이동이 일어나지 않을 뿐만 아니라 비환원성 금속이온이 H^+와 경쟁적으로 작용하여 α-Fe_2O_3 표면의 O^{2-}와의 접촉을 방해하는 요인이 되어 오히려 용해율을 저하시키는 것으로 생각된다.

(5) α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계보다 α-Fe_2O_3-H_2SO_4-$FeSO_4$계에서 α-Fe_2O_3의 용해율이 떨어지는 이유는 SO_4^{2-}의 이온반지름이 Cl^-의 이온반지름보다 크고, $Fe^{3+}\cdots O\!-\!\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}\!-\!O\cdots Me^{a+}$ bridge는 $Fe^{3+}\cdots Cl^-\cdots Me^{a+}$ bridge보다 전하이동이 불리한 때문인 것으로 해석된다.

(6) α-Fe_2O_3-HCl계와 α-Fe_2O_3-HCl-$FeCl_2$계의 반응 활성화에너지는 각각 12307, 10847 cal/mole이었다.

(7) $M_{HCl}/M_{Fe_2O_3}=21$, $M_{FeCl_2}/M_{Fe_2O_3}=1.26$, 반응온도 70°C, 반응시간 30분을 반응조건으로 할 때 α-Fe_2O_3의 용해율은 99% 이상이었다.

인 용 문 헌

1. *U.S. Pat.* 3,173,875 Mar. 16, 1965.
2. *Japan Pat.* 33,489 Oct. 31, 1975.
3. V.J. Linnenbom and A.C. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2589 (1949).
4. H.A. Kierstead, *J. Chem. Phys.*, **18**, 756(1950)
5. R.H. Betts *etal.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4978 (1950).
6. J. Silverman and R.W. Dodson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 846 (1952).
7. A.G. Hill *et al.*, *Analyst*, **103**, 391 (1978)
8. 金建谷勳, "化學反應の速度論的硏究法(上)", p. 399, 京都化學同人, 1970.
9. R.C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", 2nd Ed., p. 165, Cambridge University Press, 1966.
10. James E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 1st

Ed., p. 59~p. 62, Haper & Row, 1972.

11. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 59th Ed., P. D-102, R.C. Weast Ed., CRC Press, Florida, U.S.A., 1978.

12. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).

13. T.C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 180(1959).