水中のトリクロロフルオロメタンおよびジクロロジフルオロメタンの光分解に関する研究 (第3報)¹⁾
沿岸海水中のトリクロロフルオロメタンおよびジクロロジフルオロメタンの測定と光分解

富田 勲,^a 斉藤慎一,^a 目黒美重子,^a 金森久幸^b
静岡薬科大学,^a 広島県衛生研究所^b

Studies on the Photolysis of Trichlorofluoromethane and Dichlorodifluoromethane
in Water. III. The Determination and the Photolysis of Trichlorofluoromethane
and Dichlorodifluoromethane in Coastal-Water

ISAO TOMITA,^a SHIN-ICHI SAITOU,^a MIEKO MEGURO,^a
and HISAYUKI KANAMORI^b

Shizuoka College of Pharmaceutical Sciences,^a 2-2-1, Oshika, Shizuoka
422, Japan, and Hiroshima Prefectural Institute of Public
Health,^b 1-5-70, Kanda, Ushina, Hiroshima 734, Japan

(Received September 27, 1982)

The levels of trichlorofluoromethane (F-11) and dichlorodifluoromethane (F-12) in coastal-water were investigated with ECD-GC using the head space technique. The sample gases of F-11 and F-12 were prepared by transferring F-11 and F-12 into the gas-phase in a flask and by concentrating the gases through a trapping tube. The average levels of F-11 and F-12 analyzed for 12 sampling points were 0.54 ± 0.20 ppt and 0.33 ± 0.19 ppt, respectively.

The photolysis of the above coastal-water containing F-11 and F-12 was then conducted by a xenon lamp. The concentration of F-12 in the coastal-water did not decrease significantly, while that of F-11 increased slightly after 20 h of irradiation at the maximum.

Keywords—— trichlorofluoromethane; dichlorodifluoromethane; photolysis; fluoromethane; coastal-water

緒 言

著者ら²⁾は前報において、水、特に海水中にやや高濃度に溶解せしめたトリクロロフルオロメタン (F-11) およびジクロロジフルオロメタン (F-12) の量が光照射により次第に減少することを報告した。このことはクロロフルオロメタン (フロン) の天然における減少が成層圏のみならず、海表面でも起ることを示唆するもので注目値する。F-11 および F-12 の水に対する溶解度は30°C, 760 mmHg でそれぞれ 1.08 g, 0.231 g/l であり,³⁾ 海洋に溶解して存在する量は大気圏における存在量と比較すると、きわめてわずかであると推定される。しかし、大気中および海水中フロンは理論上はば一定の濃度平衡を保ち存在すると考えられ、⁴⁾ また、環境に放出されたフロンの少なくとも一部は水圏に直接移行するものと思われるので、海洋にも F-11, F-12 の分布が推定され

る。海洋に溶存する F-11 および F-12 の濃度については Singh ら,⁵⁾ Hahne ら⁶⁾ の太平洋沖、ノルウェー海域での測定値があり、また、沿岸海域については、Hammer ら⁷⁾ の F-11 の測定例があるが、わが国沿岸海域での濃度分布や分解生成物の存在等についての報告はほとんどない。著者ら²⁾ は第1報で水中フロンの測定法について報告したが、本報ではこの測定法を用いてわが国沿岸海域の海水中の F-11 および F-12 濃度を測定した。

一方、すでに著者らは第1, 2報で水中の F-11 および F-12 の光照射による減失と光反応生成物について検討した結果を報告したが、今回、わが国沿岸海域で見出された、きわめて低濃度のフロンについて、それが果して高濃度の場合と同じように減少を示すか否かを検討するため、静岡県の沿岸海域で採取した海水を試料水と

して用い、キセノンランプ照射による減少について検討し、若干の知見を得たのであわせて報告する。

実験の部

1. 試薬および器具 1) 試薬——(1) F-11(CCl_3F) および F-12(CCl_2F_2): 三井フロロケミカル社の製品(いずれも純度99%)を使用した。

(2) 窒素ガス: 市販の超高純度窒素ガスを予め F-11 および F-12 による汚染のないことを確認してから使用した。

その他の試薬は市販特級品を用いた。

2) 器具——(1) 試料海水の採取および試料気化用容器: 内体積標定済みの試薬ビン(5000 ml)を使用した。容器の内部はアセトン、アルコールで順次洗浄して油分を除き使用した。試料海水は採取後ガラス製共栓にて密封した。また、試料を気化する際にはシリコン栓(窒素ガス導入、試料ガス採取、試料水の導入および排去のためシリコンチューブ付ガラス管2個を装着)にて密封した。

(2) フロン希釈用フラスコ: 内体積標定済みの三角フラスコ(2500 ml)を使用した。フラスコは、ガスタイトシリンジによる標準ガスの注入および内部ガスの採取を行うため、シリコンゴム栓(ガスクロマトグラフ(GC)カラムの試料注入口に用いるゴム栓)をとりつけたガラス管2個を装着し、また、ガス攪拌用に 15×15 cm のアルミ箔を封入した。

(3) ガスタイトシリンジおよび採気バッグ(テドラバッグ): 前報¹⁾と同じものを使用した。

(4) ガス試料容器: 日本クロマト工業製のコック付ガラス製シリンジ(100 ml 用)を使用した。

(5) 試料ガス濃縮用トラップ管: U字型ステンレス管($32.0 \text{ cm} \times 3 \text{ mm i.d.}$)にクロモソルブ 102(80—100 ムッシュ) 0.5 g を充てんし、 230°C で2日間エージングしたものを使用した。

(6) 6方コック: ガスクロ工業製の OC-6S 型を使用した。

(7) 光照射用容器: 円筒型石英管(直径 10 cm, 長さ 40 cm, 内容積 3000 ml, 両端部に直径 1 cm, 高さ 1 cm の頸管を有する)を使用した。

(8) 光照射用光源: 日立製作所製蛍光光度計(204型)の光源用キセノンランプ(500 W)を使用した。

2. 標準フロングスの調製 F-11 標準ガスの調製は次のように行った。すなわち、窒素ガスを充たした希釈用フラスコ(2500 ml)から窒素ガス 10 ml をガスタイトシリンジで抜き取った後、F-11 の原液 40 μl をマイクロシリンジでフラスコ内に注入し、これを F-11 標準

ガス F-11-I (20°C , 760 mmHg, 4160 ppm) とした。

次に、窒素ガスを充たした別の希釈用フラスコ(2500 ml)から窒素ガス 10 ml をガスタイトシリンジで抜き取った後、標準ガス F-11-I 10 ml を注入し、よく攪拌し、標準ガス F-11-II (16.64 ppm) とした。さらに、同様にして標準ガス F-11-III (26.6 ppb), F-11-IV (13.3 ppb) および F-11-V (6.7 ppb) を調製した。一方、F-12 標準ガスの調製は次のように行った。すなわち、F-12 のガスボンベから採気バッグ(2000 ml)に F-12 を封入し、これを原ガスとして用いた。窒素ガスを充たした希釈用フラスコ(2500 ml)から窒素ガス 5 ml をガスタイトシリンジで抜き取った後、F-12 の原ガス 5 ml を注入し、よく攪拌し、これを F-12 標準ガス F-12-I (20°C , 760 mmHg, 2000 ppm) とした。次に、窒素ガスを充たした別の希釈用フラスコ(2500 ml)から窒素ガス 10 ml を抜き取った後、標準ガス F-12-I 10 ml を注入し、よく攪拌し、標準ガス F-12-II (8.0 ppm) とし、さらに同様にして標準ガス F-12-III (32 ppb), F-12-IV (16 ppb), F-12-V (8 ppb) を調製した。検量線作成のため、これらの標準ガスからさらに同様の操作により、採気バッグ(2000 ml)中に F-11 の 65.2, 130.0, 258.0 および 767.9 ppt, F-12 の 310.0, 627.0, 939.0 および 1243.0 ppt を含む標準ガスを調製した。以上の操作は、すべて $26 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温室で行った。

3. 試料海水の採取 採水場所は、静岡県沿岸、兵庫県および新潟県の日本海沿岸または沖合で、Fig. 1 に示した。試料海水はそれぞれの地点の表層水を海水採取用容器の入口まで一杯になるように採水し、容器の口は上部に空間が生じないようにガラス製共栓で密封した。採水時には大気および試料海水の温度を測定し、試料海水の運搬および保存はこれらの温度以下で行った。なお、光照射に用いた海水は静岡市用宗で採取したものをを使用した。

4. 光照射 試料海水への光照射試験は次のように行った。すなわち、試料海水をガラス製サイホンを用いて試料採取容器から光照射用容器に静かに注入し、2つの頸管部をガラス管付シリコン栓で容器内に気泡が入らないように密封した。一方のシリコン栓に装着したガラス管にはシリコンチューブを接続し、チューブにコックをはさみ封をした。他方のシリコン栓に装着したガラス管には光照射中の容器内を常圧に保つため、注射筒(10 ml 用)をシリコンチューブで接続し装着した。試料海水を封入した容器は Fig. 2 に示したように、光源より 18 cm 離れた場所に置き光照射を行った。

なお、光源および光照射容器には、常に送風して温度

Fig. 1. Sampling Points for Sea-Water

- (A) Shizuoka prefecture : 1: Yoshida, 2: Yoshinaga, 3: Yaizu, 4: Mochimune, 5: Shimizu.
 (B) Hyogo prefecture : 6: Amaribe, 7: Mitahama.
 (C) Niigata prefecture : 8: N-39° 27', E-136° 40', 9: N-38° 56', E-137° 31', 10: N-38° 44', E-137° 51', 11: N-38° 26', E-138° 21', 12: N-38° 08', E-138° 50'. N: North latitude, E: East longitude.

Fig. 2. The Apparatus for Irradiation with Xenon Lamp

A: stabilizer, B: xenon lamp, C: fan, D: quartz bottle for photolysis, E: glass syringe, F: rubber stopper (silicone), G₁, G₂: cock.

の上昇を防いだ。光照射後の容器はそのまま Fig. 3 に示した装置に組み入れ（フラスコ B を一方の頸管へ、ガラス製シリンジ C を他方の頸管へシリコンチューブを介して接続）、フロンの残存量を測定した。

5. 試料海水からの試料ガスの採取 試料海水からの試料ガスの採取は Fig. 3 に示す装置を使用した。すなわち、試料海水の入っている容器 A は、ガラス製共栓を取りはずし、同一試料海水を入口まで一杯になるように注入した後、コック D₁, D₂ を開けた状態で、容器 A の上部に空間を生じないように、シリコン栓 E で密封した。次いで、コック D₂ を閉じて、窒素ガス 100 ml を入れたガス試料容器 C を接続した。次に、コック D₁ および D₂ を開け、ガス試料容器 C 内の窒素ガスを容器 A 内に導入後、コック D₁ を閉じた。容器 A はガス試料容

Fig. 3. Sampling Apparatus for the Analysis of F-11 and F-12 in Sea-Water

A: sampling bottle, B: flask, C: glass syringe, D₁, D₂: cock, E: rubber stopper (silicone).

器を接続したまま 50°C の水浴中に入れて 40 分間保温した。保温後、コック D₁ を開け、フラスコ内の冷水を容器 A 内に注入することにより、容器 A 上部に気化した試料ガスをガス試料容器 C 内に排出させ、この試料ガスを GC により分析した。なお、この際、保温した試料海水の温度を正確に測定し、試料海水中的フロンの濃度の算出に用いた。

6. 試料ガスのガスクロマトグラフへの注入 試料ガスの GC への注入は 6 方コック付トラップ管を用いて行った。すなわち、トラップ管をあらかじめドライアイス-アルコール浴で冷却しておき、これにガス試料容器を接続し、シリンジ内の試料ガスを注入してトラップ管に捕捉した。次いで、GC のキャリアガスの流路をト

ラップ管側に切り替え、直ちに、トラップ管を 100°C の水浴中で加熱することにより試料ガスをトラップ管より GC に注入、分析を開始した。なお、大気中のフロンの分析でも同様な方法により試料ガスを GC に注入した。

7. GC分析条件 GC は島津製作所製の ECD(³H) 付 GC-4APFE 型を使用した。カラムはガラスカラム (1.5 m×3 mm i. d.) にクロモソルブ 102 (80—100 メッシュ) を充てんし、230°C で 2 日間エージングしたものを用いた。カラム槽温度は初期温度 55°C で試料注入 10 分後に 8°C/分 で 90°C まで昇温した。F-11 のピークが出現した後、150°C までさらに昇温し、15 分間そのまま温度を保持して残留成分をカラムから除いた。また、注入口と検出器温度はそれぞれ 150°C、195°C で行った。キャリアガスは高純度窒素ガスを用い、流速 40 ml/分とした。感度およびレンジはそれぞれ 10²MΩ, 0.08—0.64 V とした。

8. 海水中 F-11 および F-12 の濃度計算 上述の分析操作から試料海水中のフロンの濃度を求めるためには試料海水を一定温度で加温することにより発生するフロ

ン量と、加温時に試料海水に残留するフロンの量の 2 つの値を求める必要がある。試料海水を加温することにより発生するフロンの量(A)と加温時、試料海水に残留するフロンの量(B)は、次の計算式により求めることができる。

$$(A) \text{ フロン (ng/1000 ml 海水)} = \frac{1.219xM}{vT}$$

$$(B) \text{ フロン (ng/1000 ml 海水)} = \frac{1.219 \times 10^{-2} x M D_T}{T}$$

M : フロンの分子量, T : 分析時の試料海水温度 (°K), v : 試料海水量 (ml), x : 試料海水から採取したフロンガス濃度, D_T : 試料海水に対する分配係数 (試料海水中的フロンの濃度/気相中のフロンの濃度) で Zeininger ら^{4b)} の測定値を使用。

したがって、試料海水中的フロンの濃度(C)は(A), (B)より

$$(C) \text{ フロン (ppt)} = \frac{1.219xM(\frac{1}{v} + D_T \times 10^{-2})}{T}$$

の式から算出される。

結 果

1. F-11 および F-12 の GC による測定

F-11 および F-12 の標準ガスと沿岸海域から採取した

Fig. 4. Gas Chromatograms of F-11 and F-12

(A): standard F-11 and F-12, (B): F-11 and F-12 from coastal-water, peak 1: F-12, peak 2: F-11. Operating conditions, apparatus: Shimadzu GC-4APFE (ECD ³H), stationary phase: chromosorb 102 (80—100 mesh) packed in a 1.5 m×3 mm i. d. glass column, injector temperature: 150°C, detector temperature: 190°C, column temperature: 55°C at the time of the injection of sample. After 10 min, it was programmed from 55°C to 90°C at a rate of 8°C/min. The range of GC was set on 0.16 V at the time of the injection of sample and it was changed to 0.64 V after 10 min. 0.18 ng and 0.15 ng of F-11 and F-12 respectively were used as standard samples.

Fig. 5. Calibration Curves of F-11 and F-12

Operating conditions were the same as described in Fig. 4, except that the range of GC was set on 0.64 V and 0.16 V for the analysis of F-11 and F-12 respectively. SDs for F-11 and F-12 were 4.9 and 4.2% respectively.

TABLE I. Concentrations of F-11 and F-12 in Sea-Water

Sampling points	Sampling date	Temperature (°C)		Concentration (ppt)	
		Water	Air	F-11	F-12
Shizuoka prefecture					
1. Yoshida	Jan. 18, 1980	13.5	7.5	0.27	0.15
2. Yoshinaga	Jan. 18, 1980	14.8	9.5	0.85	0.53
3. Yaizu	Jan. 21, 1980	15.4	8.6	0.75	0.19
4. Mochimune	Dec. 21, 1979	17.5	20.3	0.68	0.15
5. Shimizu	Jan. 21, 1980	15.1	7.8	0.59	0.19
Hyougo prefecture					
6. Amaribe	Dec. 3, 1979	16.0	12.6	0.81	0.67
7. Mitahama	Dec. 3, 1979	16.0	14.4	0.44	0.62
Niigata prefecture					
8.	Dec. 4, 1979	13.8	14.1	0.61	0.47
9.	Dec. 4, 1979	16.8	15.1	0.34	0.24
10.	Dec. 4, 1979	17.0	12.5	0.49	0.20
11.	Dec. 4, 1979	17.4	12.7	0.36	0.22
12.	Dec. 4, 1979	16.5	12.0	0.33	0.30
Average				0.54±0.20	0.33±0.19

Each value represents the mean of three experimental data.

海水を実験の部で述べた方法により分析した時のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示した. F-11 および F-12 の保持時間はそれぞれ 21.7 分, 6.3 分であった. また, 標準ガス 100 ml を用いて検量線を作成すると, Fig. 5 に示したように, F-11 は 65.2—767.9 ppt, F-12 は 310—1243 ppt の濃度範囲で直線性が認められ, それぞれの SD は 4.9, 4.2% であった.

2. 海水中 F-11 および F-12 の濃度

静岡県沿岸, 兵庫県および新潟県の日本海沿岸または沖合 (Fig. 1 参照) で採取した海水中の F-11 および F-12 の分析結果は Table I に示した通りである. 測定した海水中の F-11 および F-12 の濃度はそれぞれ 0.27

—0.85 ppt, 0.15—0.67 ppt であった. また, 静岡県の吉田, 吉永, 焼津, 清水の各採水場所では, 大気をも同時に採取し, 大気中の F-11 および F-12 量を GC で分析し, 大気中の濃度から海水中の濃度を分配係数を用いて試算し, 実測値と比較した. 結果は Table II に示した. カッコ内は大気中からの計算値を示している. 実測値は計算値に比べいづれも高い値を示した. 特に吉永の試料海水は F-11 および F-12 とともに実測値と計算値との差が大きかった.

3. 沿岸海水中の F-11 および F-12 のキセノンランプ照射による減失

沿岸海水 (静岡市用宗で採水) 中の F-11 および F-12

TABLE II. Concentrations of F-11 and F-12 in Coastal-Water and Air

Sampling points	Concentration (ppt)			
	F-11		F-12	
	Water	Air	Water	Air
Shizuoka prefecture				
1. Yoshida	0.27 (0.25)	205	0.15 (0.09)	252
2. Yoshinaga	0.85 (0.27)	236	0.53 (0.10)	291
3. Yaizu	0.75 (0.29)	266	0.19 (0.13)	386
4. Shimizu	0.59 (0.27)	247	0.19 (0.11)	322

Each value represents the mean of three experimental data. The values in parentheses are the concentrations calculated from those in air.

TABLE III. The Changes of F-11 and F-12 Concentration in Coastal-Water by the Irradiation with a Xenon Lamp

Irradiation time (h)	Amount remained ^{a)} (%)	
	F-11	F-12
0	100.0	100.0
10	117.8 (103.2) ^{b)}	98.3 (104.7) ^{b)}
20	124.7 (101.4)	103.1 (104.2)
40	116.7 (106.3)	101.6 (102.1)

Each value represents the mean of three experimental data.

a) The numbers are represented as the percent to the original concentration.

b) The numbers in parentheses indicate the control values without the irradiation; the sample water in the irradiation bottles were kept in a dark room for 40 h.

のキセノンランプ照射による濃度の減少を Table III に示した。F-11, F-12 濃度の減少の程度は 10, 20 および 40 時間照射後の 試料海水について調べた。F-11 に関しては光照射による減少が認められず、むしろ、10 時間、20 時間照射後には F-11 の濃度がそれぞれ約 15%, 23% 増加した。一方、F-12 に関しては光照射による減少あるいは増加はほとんど認められなかった。なお、試料海水を光照射容器に入れ、光照射実験の場合と同様な状態で暗所に 40 時間放置後のフロン濃度は F-11 および F-12 ともに 放置前と比べほとんど変化が認められなかった。

考 察

著者らは沿岸海水中のフロン濃度を測定し、Table I の結果を得たが、海水中のフロン濃度は大気中のフロン濃度との分配率により規定されるので、採水場所における大気中の濃度を測定することにより理論的に算出されると思われる。しかし、Table II に示したように、少な

くとも静岡県沿岸の 4 測定点に関しては 海水中の F-11 および F-12 濃度はともに実測値が計算値よりも大きな値を示した。Hammer ら⁷⁾も F-11 に関し同様な測定値を報告しているが、これらの結果の説明として i) 測定点では F-11 あるいは F-12 が過飽和状態で海水に溶解している、ii) F-11 あるいは F-12 に汚染された水が測定点へ流入している、などが考えられるが、いかなる原因によるのかは今後の研究に待たなければならない。

Singh ら⁸⁾は太平洋海域における 海水中の F-11 および F-12 の濃度を測定し、それぞれの平均値は 0.13 ± 0.06 , 0.28 ± 0.15 ppt であったとしている。著者らの静岡、兵庫、新潟近海の測定値は Table I に示したごとく、F-11 および F-12 の濃度がそれぞれ 0.54 ± 0.20 , 0.33 ± 0.19 ppt で、いずれのフロン濃度も Singh らの値に比べやや高い値であったが、これは測定点の違いや水温の差、その他によるものと思われる。

一方、沿岸海水に溶解している低濃度の F-11 および F-12 の場合には光照射による減失が認められず、F-11 ではむしろ若干の増加が認められた。この際、40 時間未照射実験の結果、F-11 の濃度が全く増加しなかったことから、光照射による F-11 濃度の増加は実験装置に由来するものではなく、試料海水中で F-11 が新たに生成したものではないかと推定される。藤木ら⁹⁾は人工紫外線(健康線用蛍光ランプ FL-20S-BL)による大気中 F-11 の光照射試験で F-11 濃度が高い場合(0.125, 0.25 ppm)には照射時間とともに、その減少が認められるが、低い場合(0.0025 ppm)には逆に濃度の増加が認められることを報告している。また、この現象は二酸化窒素が共存する場合により強く認められている。一般に、海水中には CCl_4 , CH_2Cl_2 等のクロロメタンが F-11 に比べ多く、⁹⁾ また、フッ素も比較的多く存在する。⁹⁾ 一方、光照射によるクロロメタンからの $\cdot\text{CCl}_3$ ¹⁰⁾ 生成や CaF_2 からの $\cdot\text{F}$ 生成¹¹⁾ が知られているので、海水中のクロロメタ

ンや CaF_2 が光照射を受け ラジカルを生成するならば、
 会合により F-11 を生成する可能性が考えられる。本実
 験で、10 時間、20 時間で F-11 濃度が経時的に増加し続
 け、40 時間照射ではむしろ減少する傾向が認められたの
 は、20 時間照射までは光生成量が光分解量を上まわり、
 40 時間照射後では試料海水中的フロン生成素材の量が減
 少し、光分解量が光生成量を上まわるようになった結果
 とも推定できる。低濃度における F-11 量の増加（自然
 合成？）は環境中フロン濃度の推移を考える上できわめ

て大きな問題であり、将来の課題として今後詳細に検討
 したい。

謝辞 本研究に際し、光照射実験用円筒型石英管を御
 貸与下さり、適切な御助言をいただきました筑波大学医
 学専門学群社会医学系 藤木素士教授、また、試料海水
 の採取に御協力いただきました新潟県公害研究所 尾崎
 邦雄氏、兵庫県公害研究所 辻正彦氏に深く感謝いたし
 ます。

引用文献および注

- 1) 第 2 報：富田 勲，斉藤慎一，金森久幸，衛生化学，**29**，357 (1983)。
- 2) 富田 勲，斉藤慎一，北村俊夫，衛生化学，**29**，1 (1983)。
- 3) 浅川 博，冷凍，**52**，53 (1977)。
- 4) a) J.E. Lovelock, R.J. Maggs, R.J. Wade, *Nature* (London), **241**, 194 (1973); b) H. Zeininger, A.G. Hoechst, Internal Report, 1975.
- 5) H.B. Singh, L.J. Salas, H. Shigeishi, E. Scribner, *Science*, **203**, 899 (1979)。
- 6) A. Hahne, A. Volz, D.H. Ehhalt, H. Cosatto, W. Roether, W. Weiss, B. Kromer, *Pageoph.*, **116**, 575 (1978)。
- 7) P.M. Hammer, J.M. Hayes, W.J. Jenkins, R.B. Gagosian, *Geophysical Res. Letters*, **5**, 645 (1978)。
- 8) 藤木素士，田島静子，“フロロカーボンの分解性等に関する研究—太陽光線による光分解試験，フロンガスの対流圏光分解（モデル実験）”，日本環境協会，1979，pp. 9—36。
- 9) F.H. Stewart, “Marine evaporites, in Data of Geochemistry,” 6th ed., Y. Chap, U.S. Geological Survey Professional Paper 440-Y, 1963.
- 10) a) R. Dowbenko, *Tetrahedron*, **20**, 1843 (1964); b) P. Ausloos, R.E. Rebbert, L. Glosgow, *J. Res. of the N.B.S.*, **82**, 1 (1977)。
- 11) a) G. Oláh, A. Pavláth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 191 (1953); b) G. Oláh, A. Pavláth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **4**, 119 (1954)。