電気めっき工場排水からの亜鉛の電解回収を 目的とした亜鉛沈殿の生成方法

縄舟 秀美*・水本 省三*・川崎 元雄*

Preparation of Zinc Precipitate for Electrolytic Zinc Recovery from Electroplating Industry Wastewater

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO* and Motoo KAWASAKI*

Methods for precipitating uncomplexed zinc ions in an industrial wastewater from electroplating plants were investigated to obtain a precipitate favorable for electrolytical recovery of the metal, in which the sludge of zinc is supplied to the anode compartment of a diaphragm cell. Sodium hydroxide or sodium hydrogen carbonate was added to a zinc sulfate solution to form colloidal white precipitates. The ageing of the precipitates led to the gradual (quicker on warming) formation of a crystalline ZnO or $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$. These crystallines had outstanding filtration rates and low contents of water (40% or less, as filtrated). The residual zinc ion concentration was lowered to less than 1mg/l in these cases.

1. 緒 言

金属関連工場の排水に含まれる重金属イオンを沈殿分離して排水を無害化すると共に、得られた沈殿を隔膜電解槽の陽極室に供給し不溶性陽極を用いて電解して金属を回収するプロセス¹⁾では、排水を沈殿処理した後の処理液中の重金属イオン濃度が低だけでなく、固液分離が容易で水分およびその他の電解液中に蓄積する成分の少ない沈殿であることが望ましい^{2),3),4)}。このことは沈殿から金属を電解回収するプロセスに限らず、固液分離した沈殿を何らかの形で再利用、再資源化するさいに重要な要因となる。

亜鉛塩水溶液に水酸化ナトリウムを加えた場合、白色コロイド状沈殿が生成する。この沈殿は熟成により $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$, ZnO に変化することが Feitknecht らにより報告⁵⁾ されている。また高田らは同様の系において $2\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ モル比 1.0 付近では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の結晶性沈殿が形成されず、 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ と ZnO の混合物が生成することを報告⁶⁾ している。炭酸アルカリとの反応で生じる炭酸水酸化亜鉛についても結晶学的な見地からの報告⁷⁾ はあるが、排水処理の観点からの沈殿生成法に関する報告はない。

本報では化学処理により固液分離が容易で溶解度の小さい亜鉛沈殿を得る目的で、硫酸亜鉛水溶液に沈殿剤として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを加え、生成した沈殿の溶解度、ろ過性、含

水率および化学組成に及ぼす沈殿剤添加量、熟成条件の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 沈殿の溶解度

0.2mol/l 硫酸亜鉛水溶液 1l に沈殿剤水溶液 (1mol/l 水酸化ナトリウム, 2mol/l 炭酸ナトリウム, 1mol/l 炭酸水素ナトリウム) を P 比 ($2\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$, $2\text{HCO}_3^-/\text{Zn}^{2+}$ モル比をいう) が 0.74~1.5 となるようにビュレットから滴下し、純水を加えて全容を 2l としたのち pH 測定を行った。水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合には、空気中の二酸化炭素の吸収を防ぐため密栓状態で沈殿の熟成を行った。炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合には、溶存する二酸化炭素を除去するため脱炭酸した空気を通気(液温 30°C)するか、または加温熟成 (80°C) を行った。いずれの場合にも一定時間ごとにスラリー 0.2l を抜き出し、pH を測定後ミリポアろ紙 (孔径 1.2 μm) を用い、沈殿を吸引ろ過し、ろ液中の残存亜鉛イオン濃度 (以下 C_R と呼ぶ) を調べた。 C_R はジコン吸光光度法および EDTA 滴定法により測定した。

2-2 沈殿のろ過性、含水率

沈殿のろ過性はリーフテストによって調べた。2-1 に示した方法で調製したスラリー 0.3l についてトップチャージ型リーフテスターを用い、前報と同じ装置およびろ過条件²⁾でろ液量とろ過時間の関係を調べた。

リーフテストで得られた湿ケーキは重量 W_1 を測定した後、定温乾燥器中 (105°C) で恒量となるまで乾燥し、乾燥後の重量 W_2 を測定し次式により沈殿の含水率 W

* 甲南大学理学部 (〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1) Konan Univ., Faculty of Science(9-1, Okamoto, 8-chome Higashinada-ku, Kobe 658)

(%)を求めた。

$$W(\%) = 100(W_1 - W_2)/W_1$$

2-3 沈殿の化学組成

沈殿剤添加直後および熟成後の沈殿について、亜鉛分、硫酸イオン、炭酸イオンを定量した。亜鉛分は EDTA 滴定法により、硫酸イオンは硫酸バリウムとして重量法により、また炭酸イオンは過剰の希塩酸に沈殿を溶解させてその重量減から求めた。得られた結果から沈殿組成が $Zn(SO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-2x-2y}(H_2O)_a$ (a は遊離水分を含む値) で表わされるものとして、その平均組成を求めた。同様に沈殿剤添加直後および熟成後の沈殿について X 線回折を行った。回折条件は、40kV, 20mA, CuK α とした。

3. 実験結果

3-1 沈殿の溶解度

硫酸亜鉛水溶液に水酸化ナトリウムを加えると白色コロイド状の沈殿を生ずる。P 比 0.74~1.2 の範囲で水酸化ナトリウムを加え、熟成に伴う母液の pH 変化を調べた結果を図 1 に示した。pH 滴定による反応の当量点が $2OH^-/Zn^{2+}$ モル比 0.75 であったことから、沈殿剤添加直後の沈殿は硫酸水酸化亜鉛であると考えられる。P 比 0.75 では熟成による母液の pH の低下はほとんどみられず、この pH 域での硫酸水酸化亜鉛の安定度の高いことがわかる。P 比 1.0 前後の場合には、熟成により母液の pH の著しい低下が観察された。図 2 に母液の pH と C_R の関係を示した。図 2 の領域 [I][II][III] において最も優勢な亜鉛イオン種の形は、それぞれ Zn^{2+} , $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ であり、固相と次のような平衡を保っている⁸⁾。

図 2 の結果より、水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合、 C_R を 1mg/l 以下とするためには熟成後の母液の pH を比較的高い値 (pH9~11.5) にする必要がある。沈殿剤添加直後の沈殿は沈降体積の大きなコロイド状であったが、P 比 > 1.0 で生成した沈殿は熟成により沈降体積の小さな結晶性沈殿に変化した。

炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤として硫酸亜鉛水溶液に加え、通気 (30°C) および加温熟成 (80°C) を行った場合の母液の pH と C_R の関係を図 3 に示した。通気および加温熟成により溶存する二酸化炭素が除去され母液の pH は上昇し、 C_R は低下した。いず

Precipitant : NaOH
Ageing conditions : before ageing (○)
30°C, 1 day (○●)
80°C, 0.5 h (●)

Fig. 1 Change in pH value with p ratio (the molar ratio of $2OH^-$ in the added precipitant solution to Zn^{2+} in the sample solution) and with ageing conditions.

Precipitant : NaOH
Ageing conditions : 30°C, 1h (○), 30°C, 1 day (○●), 80°C, 1h (●)

Arabic numerals in the figure : starting pH
Fig. 2 Effect of pH values on the concentration of residual zinc ions.

Precipitant	p Ratio	Ageing condition	
		30°C, aeration	80°C, ageing
NaHCO ₃	1.0	○	●
	1.2	△	▲
	1.5	□	■
Na ₂ CO ₃	1.0	◇	◆
	1.5	X	+

Fig. 3 Effect of pH values on the concentration of residual zinc ions and their change during ageing periods (1, 2, 5 and 10h).

れの場合にも、熟成によりCrを1mg/l以下とすることは可能であった。沈殿剤添加直後の沈殿は、沈降体積が大きくコロイド状であったが、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とし加温熟成を行った場合には、沈降体積が小さくろ過の極めて容易な結晶性沈殿に変化した。炭酸ナトリウムを沈殿剤とした場合には、このような傾向はみられなかった。

3-2 沈殿のろ過性と含水率

沈殿のろ過性および含水率におよぼす沈殿剤の種類、

Precipitant	p Ratio	Ageing condition	
		30°C, 0.5h	80°C, 0.5h
NaOH	0.75	○	●
	1.2	○	●
Na ₂ CO ₃	1.2	△	▲
	1.2	□	■

Fig. 4 A filtration characteristic of the zinc precipitates.

Table 1 Water content(%) of zinc precipitates.

Precipitant	Ageing condition	p Ratio		
		0.75	1.0	1.2
NaOH	30°C, 0.5h ageing	86.0	70.6	41.5
	80°C, 0.5h ageing	64.9	43.1	41.6
Na ₂ CO ₃	30°C, 2h aeration	84.9	80.3	79.8
	80°C, 2h ageing	77.7	73.1	73.6
NaHCO ₃	30°C, 2h aeration	77.0	66.0	61.7
	80°C, 2h ageing	58.6	50.6	39.9

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the zinc precipitates obtained by the addition of sodium hydroxide.

P比および熟成の影響を調べた結果の一部を図4(ろ過性)、表1(含水率)に示した。

水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合、P比1.0以下で生成した沈殿は、沈降体積が大きくろ過も困難であり、加温熟成によりろ過性はさらに悪くなった。これらの沈殿の含水率はいずれも高く、乾燥により石コウ状のかたい沈殿に変化した。P比1.0でも30°C、35min程度の熟成では、同様に含水率が高く、ろ過し難い沈殿が得られたが、熟成時間を長くするか、あるいは短時間の加温熟成を行うことによりろ過が比較的容易で含水率40%程度の沈殿に変化した。P比1.2では、30°C、35minの熟成によりろ過の容易な含水率の低い結晶性沈殿が得られた。

炭酸ナトリウムにより生じた沈殿のろ過性は極めて悪く、含水率も高い値を示し、沈殿のろ過性、含水率におよぼすP比、熟成の影響はほとんどみられなかった。

炭酸水素ナトリウムによる沈殿は、生成直後には沈降体積が大きいコロイド状であったが、通気あるいは加温熟成によりろ過の容易な沈殿に変化した。ことに加温熟成を行った場合には、沈降体積が小さくろ過が極めて容易で、含水率の低い結晶化した沈殿が得られた。

いずれの沈殿剤においても、生成した沈殿のろ過性、含水率には、沈殿組成および結晶化の度合が大きく関与しているものと考えられる。

3-3 沈殿組成

水酸化ナトリウムを沈殿剤とし、種々のP比、熟成条件下で得られた沈殿のX線回折の結果を図5に示した。P比0.75では硫酸イオンを含有した硫酸水酸化亜鉛と考えられるコロイド状の沈殿が生成した。これらの沈殿は熟成条件により2種類のX線回折パターンを示した。X線回折パターンはASTMカードと同等することはできなかったが、図1のpH曲線の当量点が2OH⁻/Zn²⁺モル比0.75にあること、およびX線回折パターンの、最強干渉線の位置より、おそらく硫酸水酸化亜鉛 Zn(OH)_{1.5}(SO₄)_{0.25}であると考えられる。沈殿生成直後および30°C、1h以内の熟成では硫酸水酸化亜鉛A(以下Aと略す)が、加温熟成下には硫酸水酸化亜鉛B(以下Bと略す)が得られた。また30°C、2h以上の熟成では、AとBの混合物が得られた。A、BのX線回折パターンは、干渉線の位置および相対回折強度の点で高田らの報告⁶⁾と完全に一致していた。

P比1.0、1.2では生成直後の沈殿は、硫酸イオンをAの形で共析した結晶化度の低いZnOであった。P比1.0においてA、Bの共析のないZnOを得るためには、常温で長時間熟成を行うか、あるいは短時間の加温熟成を行う必要があった。P比1.2では、短時間の常温熟成によりA、Bの共析のないZnOが得られた。

炭酸アルカリを沈殿剤とし、P比および熟成条件を変

えた場合に得られた沈殿について組成分析した結果を表2に示した。炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合、生成直後はいずれのP比においても $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比の高い(0.7~0.8)水酸化炭酸亜鉛が得られた。熟成により沈殿中の炭酸イオン量が減少し、最終的にほぼ $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ の組成をもつ沈殿が得られた。同様に沈殿の含有水分も熟成に伴い低くなり、ことに加温熟成を行った場合には、含有水分の低い沈殿が得られた。この傾向はP比の高いほど顕著であった。

Table 2 Composition of zinc precipitates formulated as $\text{Zn}(\text{SO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_a$.

Precipitant		NaHCO ₃				Na ₂ CO ₃			
		x	y	z	a	x	y	z	a
1.0	none	trace	0.72-0.74	0.52-0.56	48.4-50.4	trace	0.53-0.58	0.84-0.94	33.7-35.6
	30°C, 2h aeration		0.53	0.94-0.95	25.7-25.9	0.02	0.36-0.38	1.20-1.24	27.9-29.5
	80°C, 2h ageing		0.42-0.44	1.13-1.16	8.7- 8.8	0.02	0.35-0.38	1.20-1.26	15.3-16.2
1.2	none	trace	0.75-0.86	0.29-0.51	60.2-62.2	trace	0.50-0.55	0.90-1.00	34.3-37.3
	30°C, 2h aeration		0.42-0.48	1.03-1.15	13.6-13.7	trace	0.40-0.41	1.18-1.20	22.2-24.6
	80°C, 2h ageing		0.43-0.44	1.13-1.14	5.3- 5.4	0.02	0.35-0.39	1.18-1.26	15.7-16.3
1.5	none	trace	0.73-0.76	0.48-0.55	48.1-50.1	trace	0.36-0.37	1.26-1.28	37.4-38.0
	30°C, 2h aeration		0.39-0.40	1.20-1.23	12.5-13.0	trace	0.36-0.37	1.26-1.28	26.8
	80°C, 2h ageing		0.39	1.21	3.7	trace	0.37-0.38	1.24-1.26	17.9-18.7

炭酸ナトリウムを沈殿剤とした場合には、生成直後から $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比の低い沈殿が生成し、特にP比1.5では沈殿生成時から $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ の形成がみられた。この沈殿は熟成に伴う含有水分の低下の度も小さく、加温熟成を行った場合にも高い含有水分を示した。炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合には熟成条件に関係なく、105°Cで乾燥した沈殿は $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ に近い組成を示した。

4. 考 察

4-1 水酸化ナトリウムにより生成した沈殿

硫酸亜鉛水溶液に沈殿剤として水酸化ナトリウムを加えた場合には、熟成に伴い母液のpHの低下が観察された。この現象は図1に示したpH滴定の結果より、沈殿剤滴下直後には $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ が生成し、これが熟成に伴い、例えば

および

の反応によりZnOに変化するためと考えられる。P比0.75では、熟成に伴う母液のpH低下はにとんどみられず、このpH域での $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ の安定度の高いことが推察される。P比1.0では、著しいpHの低下がみられた。P比1.2付近においても(5)、(6)の反応は起こるがアルカリが大過剰に存在するため、熟成に伴う母液のpHの低下は顕著ではない。加温熟成を行った場合には、(5)、(6)の反応は速やかに進行し、0.5h程度で反応が完了するものと考えられる。

水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合にはP比1.0以上で沈殿形成後、熟成を行うことにより $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ の共析のないZnOが得られた。 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ の共析がなく結晶化の進んだZnOが形成された場合には、沈殿の溶解度が小さく、ろ過が容易で含水率も低く

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of zinc precipitates obtained by the addition of sodium carbonate and of sodium hydrogen carbonate.

Fig. 7 TG and DTA diagrams for the thermal decomposition of $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ in air at a heating rate of 5K/min.

なることがわかった。

4-2 炭酸アルカリにより生成した沈殿

炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム(P比1.2)により得られた沈殿のX線回折パターンの一例を図6に示した。これらはASTMカードのHydrozincite $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}^9$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{OH})_{1.5}^{10}$ またはそのほかの亜鉛化合物と同定することはできなかった。化学分析の結

Fig. 8 Change in the composition of zinc hydroxide carbonate, as formulated $\text{Zn}(\text{SO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_a$, in the course of aeration at 30°C.

果、熟成後の沈殿および定温乾燥器中(105°C)で恒量となるまで乾燥した沈殿の平均組成は、ほぼ $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ であった。さらに沈殿中の $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比が母液中の溶存 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} などの濃度に依存する可能性があると考え、母液を純水に入れ替えながら90°C, 1weekの熟成を行った場合にも沈殿組成は変化することなく $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ であった。105°Cで乾燥した沈殿のTG, DTA曲線(図7)からは、240°C付近に脱水、脱 CO_2 による吸熱ピークがみられるだけで、このとき $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ が ZnO に変化する事実からみて、 $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ が $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比の低い化合物例えば $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{OH})_{1.5}$ に変化する可能性は全くなく、したがって図6は $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ の回折パターンであると考えられる。

炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムから生じた沈殿のちがいは、生成直後の沈殿の $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比にある。P比1.2において、通気に伴う沈殿の $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比および含有水分の変化を図8に示した。炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合、通気に伴い $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比および含有水分の低い沈殿に変化した。生成直後の沈殿は、ろ過、水洗する際に CO_2 分圧が低下することにより激しく CO_2 ガスを放出した。ろ過、水洗後の沈殿には、X線回折の結果よりすでに $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ と考えられる結晶の形成がみられた。これらの結果より生成直後には、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比が1に近い、すなわち ZnCO_3 に近い組成をもつ非晶質な沈殿が生成し、これが熟成に伴い加水分解をうけ徐々に CO_2 ガスを放出し $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ に変化するものと考えられる。上述の結果をもとに、通気に伴う沈殿組成の変化を化学式で表わすと、

となる。炭酸ナトリウムを沈殿剤とした場合には、沈殿生成時よりすでに $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ に近い組成の沈殿が形成され、これらの沈殿は熟成に伴う結晶化がほとんどみられなかった。 $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ の場合にも結晶化の進んだものほどろ過が容易で、含水率が低くなる傾向がみられた。

5. まとめ

排水処理の観点から固液分離の容易な亜鉛沈殿の生成方法について検討した結果、水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合、沈殿生成時の母液のpHを10程度に調整しても $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ が生成し、これが熟成に伴いより安定な ZnO に変化するため、母液のpHは次第に低下し、同時に溶存亜鉛濃度が増大する。熟成後の母液のpHが9から11の領域で、処理液中の溶存亜鉛濃度は1mg/l以下となった。この状態において、 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ の共析のない結晶性の ZnO が形成された。

炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合、沈殿剤添加直後は $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ モル比が高く、溶解度の大きい沈殿が生成した。この沈殿は熟成により CO_2 ガスを放出し結晶性の $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ に変じ、溶存亜鉛濃度も1mg/l以下となった。結晶性の ZnO , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_{1.2}$ は溶解度が小さく、固液分離が容易で、ろ過操作で含水率40%程度となる密な沈殿であった。固液分離が容易で含水率の低い亜鉛沈殿は、沈殿からの亜鉛の電解回収に限らず幅広い用途があるものと考えられる。

本研究を行うにあたり実験に御協力いただいた岡田朱美、吉本雅一氏に感謝する。なお本研究は文部省科学研究費によったことを付記し感謝の意を表する。

(1980—1—10 受理)

(昭和53年5月、本協会第57回学術講演大会にて一部を発表)

文 献

- 1) 縄舟秀美, 水本省三, 川崎元雄; スラッジからの金属の電解回収, 本誌 28, 228 (1977)
- 2) 縄舟秀美, 水本省三, 川崎元雄; ニッケルスラッジの生成条件と諸性質, 本誌 29, 180 (1978)
- 3) 縄舟秀美, 水本省三, 川崎元雄; 電気めっき工場排水からの銅の電解回収を目的とした銅沈殿の生成方法, 本誌 29, 472 (1978)
- 4) 縄舟秀美, 水本省三, 川崎元雄; 含銅排水からのマラカイト生成に及ぼす沈殿条件の影響, 本誌 30, 100 (1979)
- 5) W. Feitknecht; Zur Kenntnis des β -Zinkhydroxyds, Helv. Chim. Acta, 32, 2294 (1949)
- 6) T. Takada, M. Kiyama, H. Torii, T. Asai, M. Takano and N. Nakanishi; Effect of pH Values on the Formation and Solubility of Zinc Compounds, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 56, 242 (1978)
- 7) S. Ghose; The Crystal Structure of Hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, Acta Cryst., 17, 1051 (1964)
- 8) Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, 406 (1966, Pergamon Press)
- 9) X-ray powder data, Card 19-1458, A.S.T.M.
- 10) X-ray powder data, Card 11-287, A.S.T.M.