

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备、结构和性能赵振兴^{1,3} 夏春谷^{1,*} 薛群基¹ 李殿卿² 刘鹏程²¹ 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; ² 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;³ 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液通过强酸性阳离子树脂进行离子交换得到酸性硅溶胶, 再将硅溶胶与铝溶胶及六次甲基四胺混合后采用油柱成型法制备了球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物. 通过 XRD、BET 及 TPD 等手段对样品进行测试和表征, 结果表明, 600 °C 焙烧得到的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 SiO_2 以无定型形式存在, 其比表面、孔容与表面酸性随 SiO_2 含量的增加而提高, 孔径、堆密度随 SiO_2 含量的提高而减小, 压碎强度基本保持不变.

关键词: 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合物; 油柱成型法; 无定型; 结构与性能

中图分类号: O649

Preparation, Structure and Properties of Spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ CompositesZHAO Zhen-Xing^{1,3} XIA Chun-Gu^{1,*} XUE Qun-Ji¹ LI Dian-Qing² LIU Peng-Cheng²¹Lanzhou Institute of Chemical and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China;²State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China;³Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Acidic silicon sol was prepared by ion exchange using $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as raw material. Spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites were prepared by oil-drop method after mixing of silicon sol, hexamethylenetetramine, and aluminium sol. The samples were characterized and analyzed by XRD, BET, and TPD. The results showed that SiO_2 existed in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites in amorphous phase and that specific surface area, pore volume, and surface acidity increase with the increase of SiO_2 content, accompanied with the decrease of average pore diameter and bulk density. The crash strength kept approximate constant.

Key Words: Spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite; Oil-drop method; Amorphous phase; Structure and property

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物比 Al_2O_3 具有更大的比表面、高的抗压碎强度和高的表面酸性, 作为催化剂和催化剂载体获得了广泛应用. Ahlstrom-Silversand 等^[1]用正硅酸乙酯的乙醇溶液浸渍氧化铝, 再经干燥后焙烧得到 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂载体. 当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 由 0 增加到 0.08 时, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热稳定性不断提高. Niwa 等^[2]采用化学气相沉积法, 以 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 为原料制备了在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面涂覆 SiO_2 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 其对丁烯异构化和叔丁醇的脱水反应具有一定的活性. Hiroto 等^[3]将经离子交换的硅酸钠溶液加硝酸铝凝胶化后, 采用冷冻干燥法除去凝胶中的水分, 焙烧后得到具有蜂窝状结构的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复

合氧化物. 受制备方法本身的限制, 上述方法制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物存在着很多缺陷, 很难对微孔结构以及 SiO_2 在 Al_2O_3 表面分布状态进行有效的控制. 因此制备孔结构可调, SiO_2 在 Al_2O_3 中均匀分布的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物一直是人们研究的一个课题.

油柱成型法^[4,5]制备球形 Al_2O_3 载体时, 首先合成具有一定铝含量的铝溶胶, 然后在较低温度下与六次甲基四胺等促凝剂混合, 在热油柱中成型后经老化、洗涤、干燥、焙烧得球形 Al_2O_3 载体样品. 油柱成型法制备的球形 Al_2O_3 除颗粒外观和形状优势以外, 还具有压碎强度高、孔容大、孔径分布范围窄等

Received: October 25, 2006; Revised: December 4, 2006; Published on Web: March 12, 2007.

*Corresponding author. Email: cgxia@lzb.ac.cn; Tel: +86931-4968089.

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

特点,特别是在铝溶胶中可以方便地加入其它关键元素,从而制备出不同用途的载体材料.因方法的特殊性,这种方法制备的载体不仅具有原来的优良孔结构,而且新加入的元素或化合物在载体中可高度分散并与 Al_2O_3 结合,从而发挥最佳的催化效能.

在长期进行油柱成型法制备球形氧化铝研究的基础上,本研究制备出酸性硅溶胶并添加到铝溶胶中进行混合,用油柱成型法制备了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体.考察了 SiO_2 含量对样品的晶体结构、孔结构、表面酸性、压碎强度和堆密度的影响,获得了一些有价值的信息.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用盐酸、六次甲基四胺和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂;铝粉纯度大于 99.6%,平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$;合成及洗涤用去离子水的电导率小于 $10^{-6}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂由中国医药(集团)上海化学试剂公司提供,型号为 001x7(732);TPD 分析用 He 、 NH_3 气纯度均大于 99.999%.

1.2 铝溶胶的制备

按质量比 1:7.5 的比例将铝粉加入到 10% 的稀盐酸中,在 95–102 $^\circ\text{C}$ 条件下使铝粉溶解,制备外观透明、有丁达尔效应的铝溶胶.

1.3 酸性硅溶胶的制备

将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,然后通过 001x7(732)强酸性阳离子交换树脂进行交换,得到 pH 为 5–6 的酸性硅溶胶,再向上述硅溶胶中加入一定量的六次甲基四胺并溶解.为了制备不含 SiO_2 的球形氧化铝样品,配制不含 Si 元素的 40% 的六次甲基四胺水溶液.

1.4 油柱成型法制备球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

按 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中 SiO_2 的质量分数为 0%、2%、5% 和 8% 的比例,确定硅溶胶的加入量,分别将六次甲基四胺水溶液或溶解了六次甲基四胺的酸性硅溶胶与铝溶胶在低温下混合均匀,用分散滴头滴入 90 $^\circ\text{C}$ 左右的成型油中成型.受界面张力和比重差的影响,滴入油中的液滴呈球状下落,过程中从油中吸热使部分六次甲基四胺分解并与铝溶胶作用,产生凝胶化效应.分离出成型的凝胶球,于 145 $^\circ\text{C}$ 老化 4 h 使其中的六次甲基四胺完全分解.对老化后的小球样品进行洗涤,120 $^\circ\text{C}$ 干燥 10 h,600 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 得到含 SiO_2 含量分别为 0%、2%、5% 和 8% 的 SiO_2

Al_2O_3 样品.

1.5 分析与表征

采用岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu K_α 射线, λ 为 0.15406 nm,扫描速率为 $5\ (^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$,角度为 $10^\circ\text{--}70^\circ$)测试样品的晶体结构.采用 Quantachrome Autosorb-1 型比表面-孔径分布仪测定样品的比表面积及孔径.比表面测试范围 $\geq 0.005\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径范围 3.5–500 nm,孔体积为 $0.0001\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,分辨率 0.000025%, N_2 为吸附质,吹扫气为 He 气.样品测定之前在 200 $^\circ\text{C}$ 下真空脱气 2 h.采用 QCY-602 型强度测定仪测试球形氧化铝颗粒的抗压碎强度(20 个颗粒数值的平均值).称取一定质量(m)球形氧化铝载体置于量筒中,通过振动使载体在量筒中堆砌均匀,测其堆积体积(V),根据公式 $\rho=m/V$,计算样品的堆积密度.多次测量后取其平均值.

采用 TP-5000 型多用吸附仪测定氧化铝的表面酸性(TPD 法).以 He 气为载气,以 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速、 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 600 $^\circ\text{C}$ 并吹扫 60 min,然后降温至 50 $^\circ\text{C}$ 恒温 60 min,以 NH_3 为碱性吸附介质吸附 30 min.仍以 He 气为载气控制升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^\circ\text{C}$,恒温吹扫 60 min 至基线平稳,最后以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 600 $^\circ\text{C}$ 进行脱附.以 $5\ \mu\text{L}\ \text{NH}_3$ 气对应的峰面积作标定,以样品的峰面积计算样品的酸量.

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

采用油柱成型法制备不同 SiO_2 含量并经 600 $^\circ\text{C}$ 焙烧的样品 XRD 谱图如图 1 所示.可以看出,四条曲线的峰形相似,对应于(311)、(222)、(400)和(440)

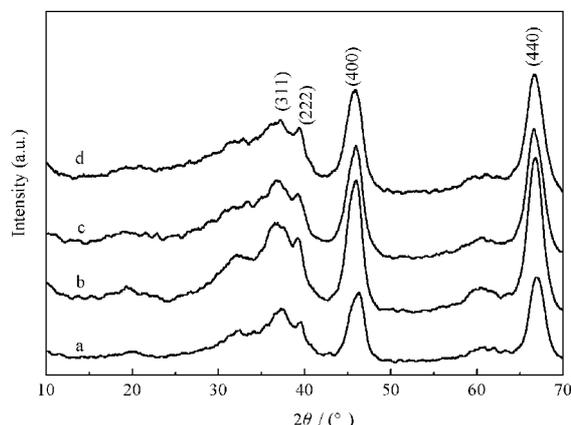


图 1 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

晶面的衍射峰分别出现在 $2\theta=37.40^\circ$ 、 39.42° 、 45.92° 和 66.64° 处,其晶面间距 $d_{(311)}$ 、 $d_{(222)}$ 、 $d_{(400)}$ 和 $d_{(440)}$ 分别为 0.240、0.228、0.197 和 0.140 nm,与文献报道的 γ -Al₂O₃ 晶体衍射峰位置一致^[6-8]. 以上结果说明四个样品的晶体结构与 γ -Al₂O₃ 晶型相近似. 当 SiO₂ 含量变化时,从图中未发现 SiO₂ 或与其反应的生成物的晶体衍射峰,说明添加的 SiO₂ 没有对 600 °C 焙烧得到的氧化铝晶体结构造成影响, SiO₂ 以无定形的形态存在,与文献^[9,10]结果一致.

2.2 SiO₂ 含量对 SiO₂-Al₂O₃ 孔结构的影响

不同 SiO₂ 含量的球形 SiO₂-Al₂O₃ 样品的低温氮气吸、脱附等温线如图 2 所示. 从图中可以看出,四个样品的等温线形状相似,均为典型的 IV 型吸附等温线^[11]. 图中可观察到明显的滞后环,说明样品均具有丰富的孔道结构. 从形状来看,这四个吸附回线均属于 A 型,表明样品中的孔道为两端开口的管状毛细孔. 这是由于成型后的凝胶球在老化时,球内的六次甲基四胺逐渐分解,产生的甲醛气体逸出时在小球内部形成了大量孔道;此外,用去离子水洗涤老化后的白色水合氧化铝颗粒时,颗粒内的 NH₄Cl 被清除,留下了大量空穴;另外在 600 °C 条件下焙烧样品时,颗粒内的水汽化形成水蒸气逸出,在颗粒内形成了大量缺陷孔. 以上过程共同形成了氧化铝的孔道结构.

不同 SiO₂ 含量的球形 SiO₂-Al₂O₃ 样品的孔结构参数见表 1,可以看出添加 Si 组分后,氧化铝的比表面积和孔容明显增大. 当 SiO₂ 含量为 8% 时,样品的比表面积可达 329 m²·g⁻¹,比未添加 SiO₂ 的氧化铝提高了 89.3%;孔容增加到 1.25 cm³·g⁻¹,比未

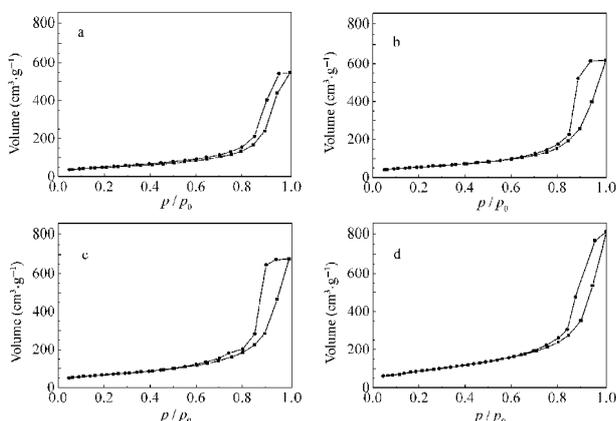


图 2 球形 SiO₂-Al₂O₃ 的低温 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of spherical SiO₂-Al₂O₃

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

表 1 球形 SiO₂-Al₂O₃ 的孔结构参数

Sample	$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
a	174	0.848	19.5
b	197	0.956	19.4
c	240	1.05	17.4
d	329	1.25	15.2

S : specific surface area; V_{pore} : pore volume; d : average pore diameter (determined using BJH analysis)

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

添加 SiO₂ 的氧化铝提高了 47.4%. 平均孔径随 SiO₂ 含量的增加而减少,当样品的 SiO₂ 含量在 0-2% 变化时,平均孔径减小不明显,当 SiO₂ 含量增大到 8% 时,平均孔径从 19.5 nm 减小到 15.2 nm.

图 3 是不同 SiO₂ 含量的球形 SiO₂-Al₂O₃ 样品的孔径分布曲线,从图中可以看出,四个样品具有相似的孔分布,最可几孔径均在 18 nm 左右. 但是随着 SiO₂ 含量的增大,样品中小于 10 nm 的微孔结构逐渐增多,平均孔径逐渐减小,与表 1 的结果相符.

硅溶胶与铝溶胶均匀混合后, Si 元素以均匀状态分散于铝溶胶中,混合溶胶经油柱成形、洗涤、老化和焙烧后得到的 SiO₂-Al₂O₃ 样品中 Si 元素也是高度分散的. 该样品中 SiO₄ 四面体与 AlO₄ 四面体通过氧原子连接,形成了 Si—O—Al 结构,使得 SiO₂-Al₂O₃ 样品中的微孔有所增加. 所以随着 SiO₂ 含量的提高,比表面积和孔容显著增加,平均孔径变小.

2.3 SiO₂ 对 SiO₂-Al₂O₃ 表面酸性的影响

不同 SiO₂ 含量的球形 SiO₂-Al₂O₃ 样品吸附 NH₃ 后的程序升温脱附曲线如图 4 所示. 从图中可以看出,各样品均在 200 °C 和 315 °C 左右出现两个

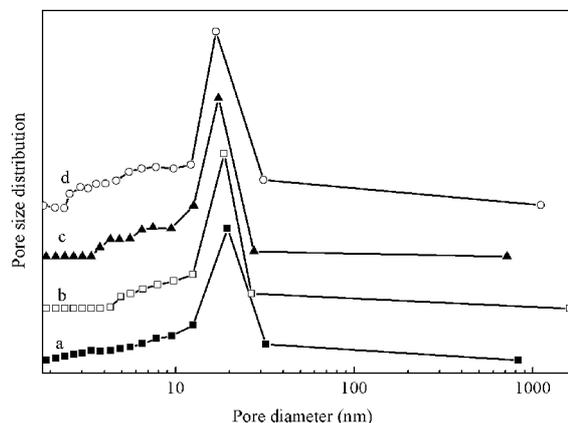


图 3 球形 SiO₂-Al₂O₃ 的孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distribution curves of spherical SiO₂-Al₂O₃

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

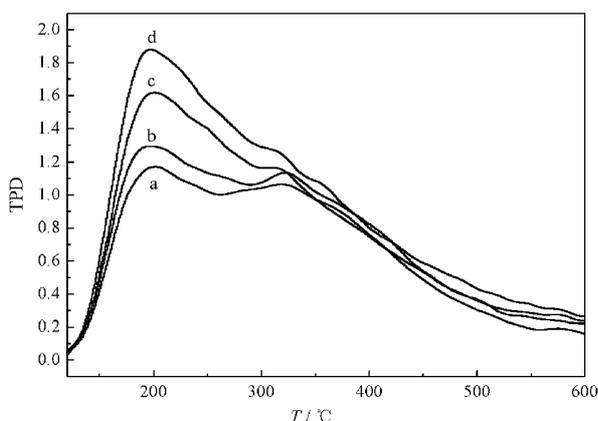


图4 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 NH_3 后的 TPD 曲线

Fig.4 NH_3 -TPD curves of spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 $w(\text{SiO}_2)$: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

脱附峰,说明这四个样品均存在两种酸性中心,其中低温脱附峰对应于弱酸性中心,高温脱附峰对应于强酸性中心.强酸性中心和弱酸性中心的脱附峰面积随着 SiO_2 含量的增加而增大,但是弱酸中心的脱附峰面积增加比强酸中心快.

表2是样品表面酸中心强度及数量分析结果,可以看出 Al_2O_3 表面的强酸及弱酸中心的峰顶温度随 SiO_2 含量的增加无明显变化,说明 SiO_2 的加入对强酸及弱酸中心的酸强度未产生显著影响.而强酸及弱酸中心的数量,即峰面积随 SiO_2 含量的增加变化明显, SiO_2 含量为 8% 的样品比不含 SiO_2 的空白样品的强、弱酸中心数量分别提高了 47.4% 和 9.4%.由上述分析可知, SiO_2 含量对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸性的影响主要体现在强酸和弱酸中心数量的提高,其主要原因可能由于当 SiO_4 四面体与 AlO_4 四面体通过氧原子连接, SiO_4 四面体中 Si 是 4 价,在 AlO_4 四面体中 Al 是 3 价, Si 取代 AlO_4 中 Al 的位置后为了保持电中性,必须失去一个正电荷,于是就需要一个质子补充这个失去的正电荷,从而在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的

表2 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸中心及酸强度分析

Sample	$S/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$T_w/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	Q_i		
				$(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$
a	174	202	319	0.0335	0.0133	0.0202
b	197	198	322	0.0353	0.0141	0.0212
c	240	201	311	0.0397	0.0178	0.0219
d	329	198	315	0.0417	0.0196	0.0221

S : specific surface area, T_w : peak temperature of weak acid, T_s : peak temperature of strong acid, Q_i : quantity of total acid, Q_w : quantity of weak acid, Q_s : quantity of strong acid; quantity of acid was presented as adsorbed amount of NH_3 .

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

结构中形成 B 酸中心,而暴露在表面配位不足的 Si,则起了 L 酸中心的作用^[12,13].另外一个重要原因是样品的比表面随 SiO_2 含量的增加而增大,提高了表面酸性中心数量,增强了对 NH_3 吸附能力,导致了 NH_3 脱附峰面积的增大.

2.4 SiO_2 含量对堆密度和压碎强度的影响

SiO_2 含量的增加对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堆积密度和机械强度也有一定的影响,结果如图5所示.堆密度随 SiO_2 含量的增加而降低,而压碎强度则基本保持不变.堆密度随 SiO_2 含量的增加而降低的原因是样品中 SiO_4 四面体与 AlO_4 四面体通过氧原子连接,形成了 Si-O-Al 结构,而 Si-O 键共价性比 O-Al 键的共价性强,受共价键具有方向性的制约,样品在干燥和焙烧过程的收缩程度减小,因此堆密度随之降低.通常催化剂或催化剂载体的压碎强度与其堆密度有直接关系,压碎强度随堆密度的降低而降低.当 SiO_2 含量从 0 增加到 8% 时,虽然 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度大幅度降低,但是由于 Si 元素的存在使 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中通过 Si-O-Al 相互连接形成了网状结构,从而使样品的机械强度基本维持不变.

2.5 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌

SiO_2 含量的增加对球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的粒径大小也有一定的影响, SiO_2 含量为 0%、2%、5% 和 8% 的样品颗粒直径分别为 2.0、2.2、2.3 和 2.4 mm.图6是不同 SiO_2 含量的球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的外观形貌照片.从图中可以看出,颗粒具有良好的球形外观,大小均匀,表面光滑.平均粒径随 SiO_2 含量的提高而略有增大,这是由于添加了酸性硅溶胶使 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度减小的缘故.

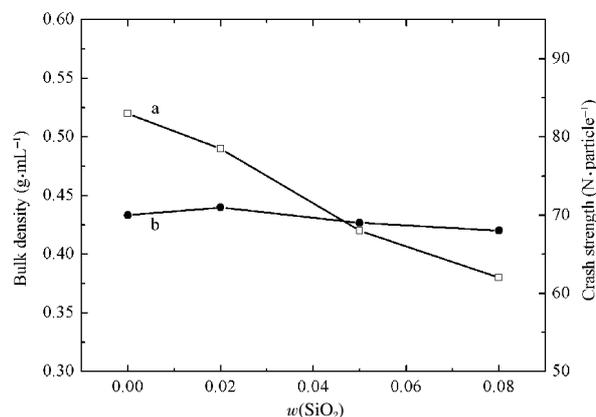
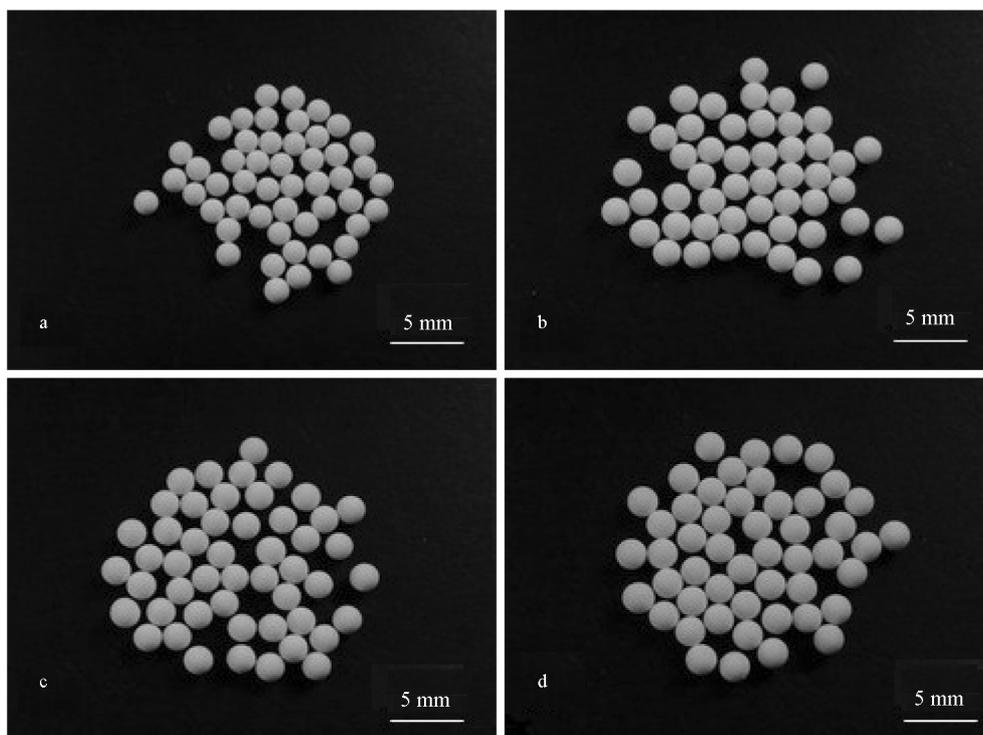


图5 SiO_2 含量对球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度(a)和压碎强度(b)的影响

Fig.5 Effects of SiO_2 content on bulk density (a) and crash strength (b) of spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

图6 球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的外观形貌Fig.6 Images of spherical $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$w(\text{SiO}_2)$: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

3 结论

将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液通过强酸性阳离子交换树脂进行交换,得到了酸性硅溶胶,与六次甲基四胺和铝溶胶混合后采用油柱成型法制备了 SiO_2 质量分数分别为 0%、2%、5%和 8%的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球形颗粒.经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后样品的晶型与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相类似,其中 SiO_2 以无定型形式存在.

随着 SiO_2 含量的提高, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积和孔容显著增加,平均孔径和堆密度减小. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的强酸中心和弱酸中心数量随 SiO_2 含量的增加而增加,强酸和弱酸强度基本保持不变.当 SiO_2 含量变化时,压碎强度基本保持不变,颗粒直径随 SiO_2 含量的提高而略有增加.

References

- Ahlstrom-Silversand, A. F.; Odenbrand, C. U. I. *Appl. Catal. A*, **1997**, **153**: 157
- Niwa, M.; Katada, N.; Murakami, Y. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **74**: 6441
- Hiroto, N.; Shin, R.M.; Yusuke, F.; Teruoki, T.; Takao, M.; Hajime, T. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**: 3231
- Mitsche, R. T. Manufacture of spherical alumina particles. U.S. Patent, 3943070. 1976
- Michalko, E. Method of preparing spheroidal alumina particles. U.S. Patent, 4250058. 1981
- Enache, D.; Roy-Auberger, M.; Esterle, K.; Revel, R. *Colloids Surf. A*, **2003**, **220**(1): 223
- Burtin, P.; Brunelle, J. P.; Pijolat, M.; Sovestelle, M. *Appl. Catal.*, **1987**, **34**: 239
- Schaper, H.; Amesz, D. J.; Doesburg, E. B. M.; van Reijen, L. L. *Appl. Catal.*, **1984**, **9**: 129
- Beguín, B.; Garbowski, E.; Primet, M. *J. Catal.*, **1991**, **127**: 595
- Murrell, L. L.; Dispenziere, Jr. N. C. *J. Catal.*, **1988**, **111**: 450
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. New York: Academic Press, 1982: 41
- Basila, M. R.; Kantner, T. R. *J. Phys. Chem.*, **1967**, **71**(3): 467
- Basila, M. R.; Kantner, T. R. *J. Phys. Chem.*, **1966**, **70**(5): 1681