

DÜŞÜK TENÖRLÜ KOLEMANİT CEVHERİNİN FLOTASYON YOLU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ*

Baki YARAR**

özet

Bigadiç Bölgesi kaynaklı düşük tenörlü bir kolemanit cevheri numunesinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesini incelemiştir.

Deneysel incelemelerde bu minerali ihtiva eden palpların pH = 9.4'de bir tampon özelliği gösterdiği, 10-2M asit ve 10⁻²M bazın tamponu etkilemediği gözlenmiştir.

Yapılan flotasyon denemelerinde cevherin öğütülme derecesinin "şlam kaplaması" olayından dolayı önemli bir rol oynadığı ve şlamların önceden atılması gereği ortaya konulmuştur.

Denenen flotasyon reaktifleri arasında naftenik asit + gazyağı, naftenik asit + sülfonat -f gazyağı ve R-825 4-naftenik asit bileşimlerinin en uygun reaktif kombinasyonları olduğu tesbit edilmiş ve şlamı siklonla atılmış cevher numunelerindeki kolemanit %45-47 B₂O₃ tenor ve %72-93 randımanla elde edilmiştir

Abstract

The upgrading of low grade colemanite ore from Bigadiç District by flotation has been investigated

It has been established that flotation pulps containing this mineral are buffered at pH = 9.4 and pH of the pulp is not greatly effected by additions of up to 10-2M acid and 10⁻²M base.

It has been observed that the degree of grinding of low grade ore plays an important role in the process of flotation due to "slime coating" and the necessity for desliming established.

(*) Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir.

(**) Ph. D, O.DTÜ Kimya Bölümü öğretim Üyesi - Ankara.

A series of test with various reagents have been performed and "naphthenic acid + kerosene", "naphthenic acid + sulphonate + kerosene" and "R-825 + naphthenic acid" were found to be the more suitable reagents combinations. Cyclone concentrates were upgraded to 45-47% B₂O₃ with recoveries of 72-93%.

Giriş

Bundan Önceki yazımızda bor büşüklerinin dünyadaki üretimi ve tüketiminde Türkiye'nin yeri özetlenmiş; kolemanit (Ca₂B₆O_n.5H₂O) mineralinin yurdumuzda elle ayıklama ve trommel üe yıkama gibi basit konsantrasyon işlemlerine tabi tutulduğu belirtilmişti (1).

"Şimdilik kullanılmaz" kaydı ile bir kenara bırakılan düşük tenörlü cevher yığınları giderek büyümekte ve önemli bir döviz kaynağı değerenmeyi beklemektedir, örnek olmak üzere Etibank tarafından Emet Kolemanit İşletmesinde istihsal edilen satılır konsantrelerin (B₂O₃ %41) toplam istihsale oranı Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 — Etibank Emet Kolemanit İşletmesi Müessesesinin 1968 ve 1969 Yıllarındaki Üretimi (2)

İstihsal	İstihsale oran (%)			
	1968	1968	1968	1969
Tuvönan (ton)	148.837	159.195	100	100
Triyaj Zayıyatı (ton)	48.000	52.534	32.4	33
Satılık Cevher (ton)	100.000	106.661	67.6	67
Dekapaj (ma)	527.000	700.000	354	439

Görülüyor ki elde edilen cevherin %32'den fazlası triyaj (ayıklama) zayıyatına gitmektedir. Ayrıca dekapaj malzemesi demlen topraklar istihsal edilen cevherin %400'ünü aşmaktadır. Bütün dekapaj malzemesinin değerenebilir bor minerali ihtiva etmesi beklenmemekle beraber yazar tarafından incelenen Emet kaynaklı numunede %40 kolemanit olduğu gözlenmiştir (3). Dikkat çekicidir ki %8 B₂O₃ ihtiva eden cevherler bile Sovyetler Birliği'nde bor bileşiği kaynağı olarak kullanılmaktadır (4).

Türkiye'de mevcut düşük tenörlü kolemanit cevherinin yapısındaki gang minerallerinden arıtılmasını etkileyen faktörler fiziksel, fizikokimyasal, mineralojik yapı ve cevher zenginleştirme prensipleri açısından incelenirse kil ve kalsit'in atılmasında en uygun metodların "flotasyon" ve önceki yazımızda özetlenen "dekrepitasyon" olduğu görülür.

Aşağıda kolemanit cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi çalışmaları verilmiştir.

Kolemanit Flotasyonu

Bilindiği gibi flotasyon (yüzdürme) ; yüzdürülecek mineral yüzeyine bu mineralin suyla ıslanma özelliğini azaltan (minerali hidrofob yapan) büşüklerin absorblanmasını sağladıktan sonra, ortama üflenen hava yardımıyla hava - su arayüzeyinde meydana gelen köpük fazında bu mineralin toplanması işlemine verilen addır ve bu teknik cevher zenginleştirme teknolojisinde müstesna bir yer tutmaktadır.

Literatürde, suda nisbeten daha çok çözünen bor minerallerinin (tinkal gibi) (5, 6), flotasyonu ile ilgili çalışmalar mevcutsa da, kolemanit mineralinin flotasyonunu konu edinen bir etüde rastlanmamıştır.

Sovyetler Birliği'nde yapılan çalışmalarda, kolemanit'e kimyasal yapı bakımından en çok yaklaşan mineral olarak hidroborasit'in ($\text{CaO.Mg0.2B2O}_3.6\text{H}_2\text{O}$) flotasyonu incelenmiştir. Kompleks cevherlerdeki hidroborasit "Nekal" adı üe bilinen ve "izopropü naftalin sülfonat" olan flotasyon reaktifi, terebentin ve gazyağı karışımları ve nişasta ile muamele edilerek yüzdürülmüştür. Değişik çalışmalarda % 18.2-34 B2O3 tenörlü konsantrelerin % 81-92.2 randımanla elde edilebildikleri belirtilmiştir (7). Aym şeküde Rotablyskaya (8) bir kalsiyum - bor silikati olan datolit'i ($2\text{CaO.B2O}_3.2\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$) katyonik kolektörlerle birkaç basamakta yüzdürerek %15 B2O3 tenÖrüne % 80-87 randımanla erişebilmiştir.

Yazarın daha önce Prof. Tolun'la yaptığı çalışmada kil ve realgar (AsS) ihtiva eden Emet Bölgesi kolemanitlerinden %77.7 randımanla %43.5 B2O3 tenörlü konsantreler elde edil-

mistir (3). Söz konusu çalışmada öğütülmüş cevher 0.5 kg/ton Na_2SiO_3 ile 10 dakika karıştırıldıktan sonra şamlar aktararak atılmıştır. Müteakiben realgar 0.1 kg/ton oleik asid, 0.4 kg/ton gazyağı ve 0.05 kg/ton çamyacı üe yüzdürülmüştür.

Deneyler

Kolemanit mineralinin flotasyonunda rol oynayan yüzey - kimyasal özelliklerin daha önceden incelenmemiş olmasından dolayı çalışmalar iki aşamada yapılarak Önce saf kolemanit minerali kullanılmış, müteakiben karışık cevher flotasyonuna geçilmiştir.

1. Saf Kolemanit Minerali ile Denemeler

Elle ayıklanıp kimyasal ve mineralojik analizle kolemanit olduğu teyid edilen mineral ile yapılan denemeler aşağıda özetlenmiştir :

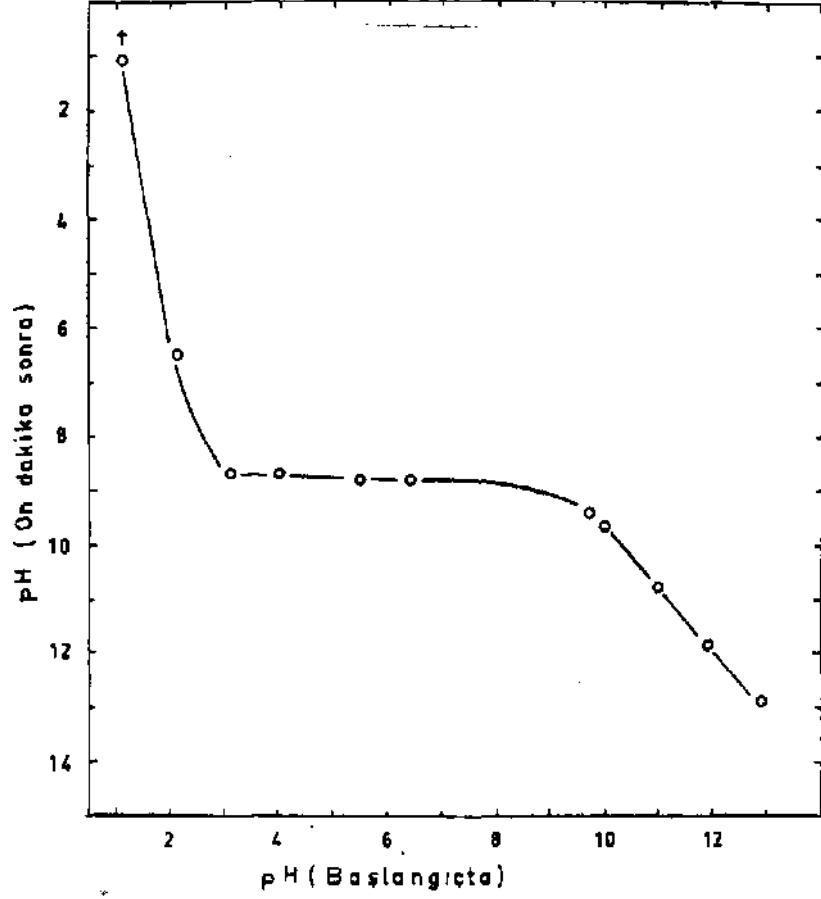
a) Öğütülmüş kolemanit minerali pH'sı önceden NaOH veya HCl üe ayarlanmış su içine kapalı balon-jojelerde %1 katı ihtiva eden süspansiyonlar halinde hazırlanarak çözeltilerin pH değerleri değişik zaman aralıklarında ölçülmüştür. Onuncu dakika sonunda elde edilen değerler Şekil 1'de verilmiştir.

Şeküden de görüldüğü gibi, kolemanit süspansiyonları $\text{pH} = 9+0.4$ 'te bir tampon çözelti meydana getirmekte ve 10^{-2}M asit veya 10^{-4}M baz bu tamponu etkilememektedir.

b) Mikroelektroforez metoduyla yapılan elektrokinetik ölçmelerde saf kolemanitin distüe suyla denge halinde iken ($\text{pH}=9.2$) pozitif (+) işaretli bir net elektrik yüküne sahip olduğu, ancak bu yükün tekabül ettiği potansiyelin (zeta - potansiyeli) $\text{pH}=10.7$ 'de sıfır (0) olduğu ve zeta-potansiyelinin $\text{pH}>10.7$ 'de negatif (-) değerler aldığı tesbit edilmiştir*.

c) Öğütülmüş mineral elenerek, flotasyon için uygun olan -65-1-100 meş aralığındaki fraksiyon alınmış ve "Hallimond

(*) Kolemanit mineralinin elektrokinetik özellikleri ayn bir yazıda ayrıntılı olarak verilecektir.



Sakil = 1

SAF KOLEMANİT MİNERALİ SÜSPANSİYONLARININ
pH DEĞERLERİ.

1. MİNERAL TAMAMEN ÇÖZÜNMEKTEDİR.

Tüpü" adıyla bilinen (9) mikro-flotasyon cihazında denemelere tabi tutulmuştur. Bu denemelerde pH=8.5-9'da sodyum oleat ve alkil sülfonat bileşiklerinin flotasyona yol açtıkları, fakat koko amin asetat katyonik kollektörünün bu özelliği göstermediği tesbit edilmiştir.

Yukarıda a, b ve c'de sözü edilen denemelerin ışığı altında (i) kolemanit minerali flotasyonunda asit - baz kullanılarak palp pH'sının değiştirilmesi çabalarının yersiz olacağı ve (ii) bu mineralin anyonik kollektörlerle yüzebileceği sonucuna varılmıştır.

2. Düşük Tenörlü Cevher Flotasyonu

Daha önce de belirtildiği gibi düşük tenörlü kolemanit cevherlerimizde atılması gereken gang mineralleri kalsit (CaCO_3) ve montmorilonit'tir.

XÄO.ofOHh.nHsO*

Bu çalışmada kullanılan numune dekrepitasyon çalışmasında olduğu gibi Bigadiç Bölgesinden temin edilmiştir. Numune trommel üe yıkama artıkları olup kimyasal analizi aşağıda verilmiştir :

B_2O_3	: %36.1	(\leq 71 kolemanit)
CaO	. %30.7	(%18.4 kalsit)
Geri kalan:		(%10.6 kıl)

Numune —35 meş (0.4 mm)'e öğütülerek elek altı flotasyona tabi tutulduğunda saf minerale olumlu sonuç alınan şartlarda flotasyon gözlenememiştir. Köpük rejimi ve palptaki agregasyon bu olayda mineral çapının önemli bir etken olduğu kanısım uyandırmış ve gerçekten numune 25 cm çapındaki sulu siklondan geçirilip şamları atıldığında mütalâanın doğruluğu kanıtlanmıştır. Numune çapının önemi aşağıda ayrıca verilmiştir.

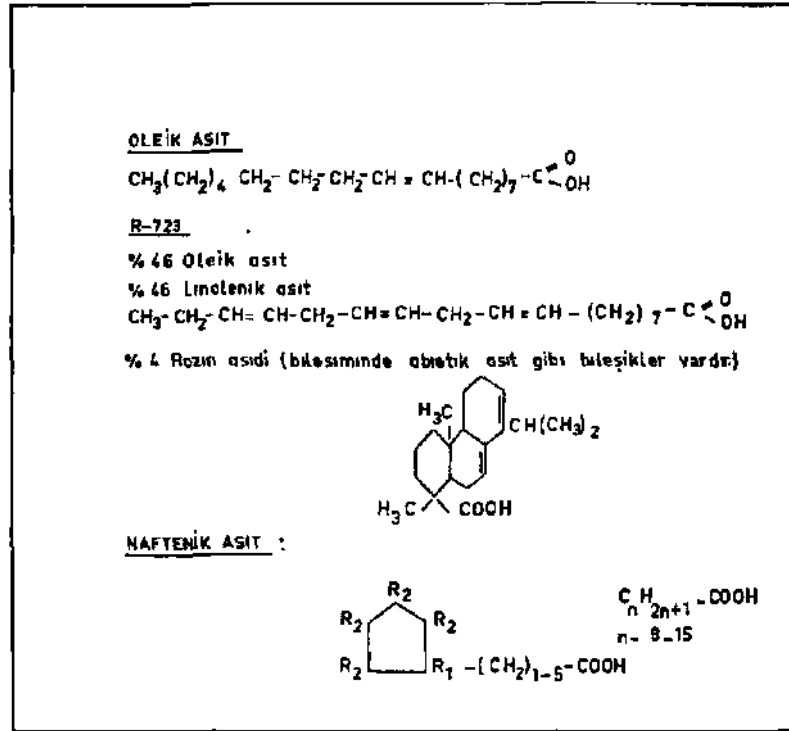
Aşağıdaki bölümlerde sözü edilen flotasyon denemeleri "Denver Sub-A" flotasyon cihazında 1.8 litrelik selülde 300'er

(*) X=A1, Mg. Bileşimde Mg bulunduğu zaman elektro nötral denge Na^+ veya Ca^{++} iyonları ile sağlanır.

gramlık şlamı atılmış numunelerle yapılmış (palp yoğunluğu %16.6) ve köpükte toplanan mineral kurutulup tartılarak yüzde köpük randımanı (%KR) olarak ifade edilmiştir. %&zO_a analizleri hidroklorik asitle çözünürleştirme metodu (10) ile yapılmıştır. Bu denemelerde kullanılan şlamı atılmış numunenin elek analizi Tablo 2'de verilmiştir.

a) Oleik Asit ve R-723: Bu iki reaktif de mineral yüzeyinde —COO⁻ grupları yoluyla tutulan ve polar olmayan hidrokarbon zincirleri düz olan bueşiklerdir. R-723'ün bueşimindeki rozin'in de halkalı (cyclic) bueşkenlerindeki polar grup yine —COO⁻ dır (Şekil 2).

Şekil 3'te görüldüğü gibi bu iki bueşik benzer sonuçlara yol açmakta ve konsantrelerin BA tenörü, kalsit ve kolemanitin beraber yüzmesinden dolayı düşük kalmaktadır.



Şekil : 2

OLEİK ASIT R-723 ve NAFTENİK ASİDİN KİMYASAL YAPILARI (40) (41)

Tablo 2 — Stok Numunesinin Elek Analizi

Meg

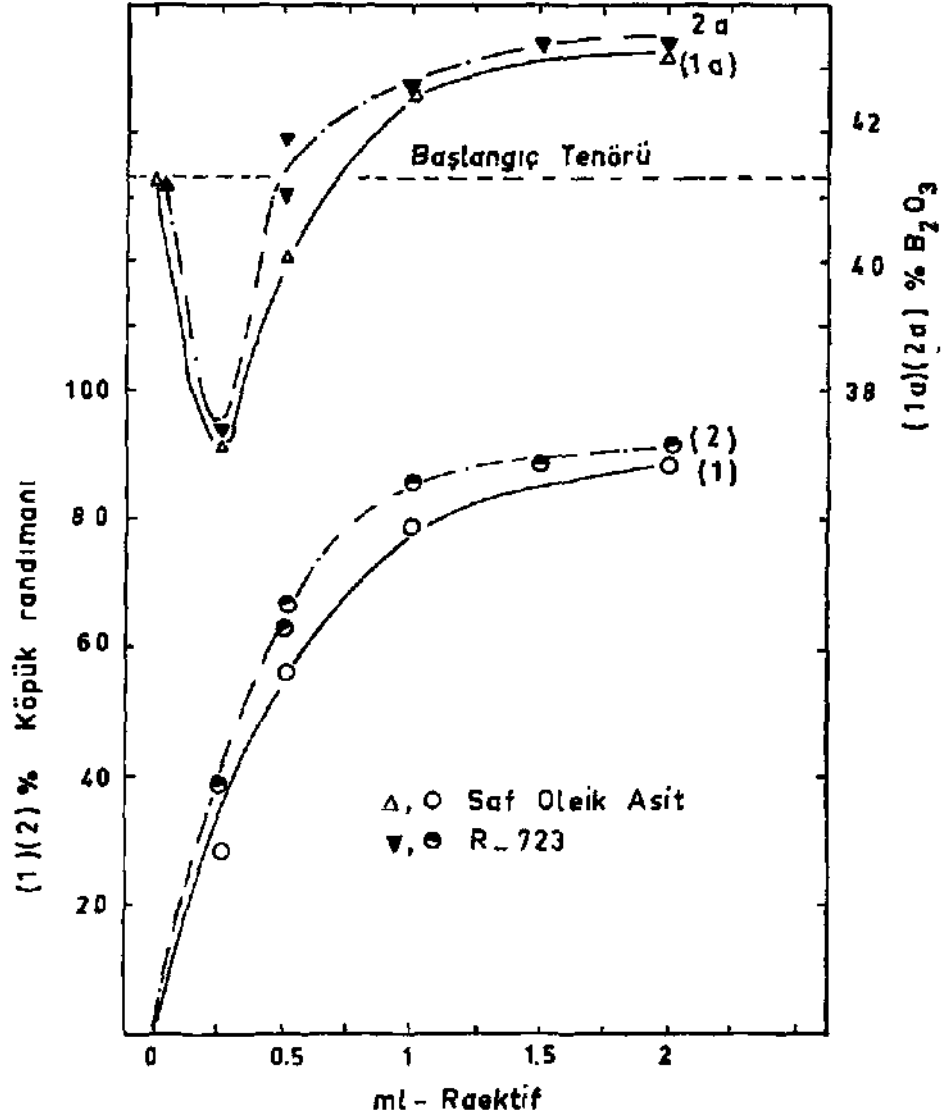
(Tyler)	+35	+48.0	+65.0	+100.0	+150.0	+200.0	—200.0
% Ağırlık	0.8	3.9	17.1	21.3	17.2	14.6	25.1

Numunede % B₂O₃ : 41.3

b) Naftenik Asit ve Alkil Sülfonat: Şekil 2'de de görüldüğü gibi naftenik asitin polar grubu —COO⁻ dur. Fakat bu bileşik tek bağına flotasyona yol açmadan sadece aşırı bir köpürme yapmaktadır. Bu olayın naftenik asidin mineral yüzeyine absorblanmamasından dolayı olmadığı ayrı bir deneyle kanıtlanmıştır. Söz konusu deneme reaktifle muamele görmüş ve yıkanmış saf kolemanit pudrasının bir tüpte hafifçe ısıtılması-sonucu ortaya çıkan karbon islerinin pudraya gri bir renk vermesi prensibine dayanır. Öte yandan alkil sülfonat flotasyona yol açmakta fakat bu tip flotasyon reaktiflerinde tipik olan gevrek ve mineral kaldırma özelliği zayıf olan bir köpük yaratmaktadır.

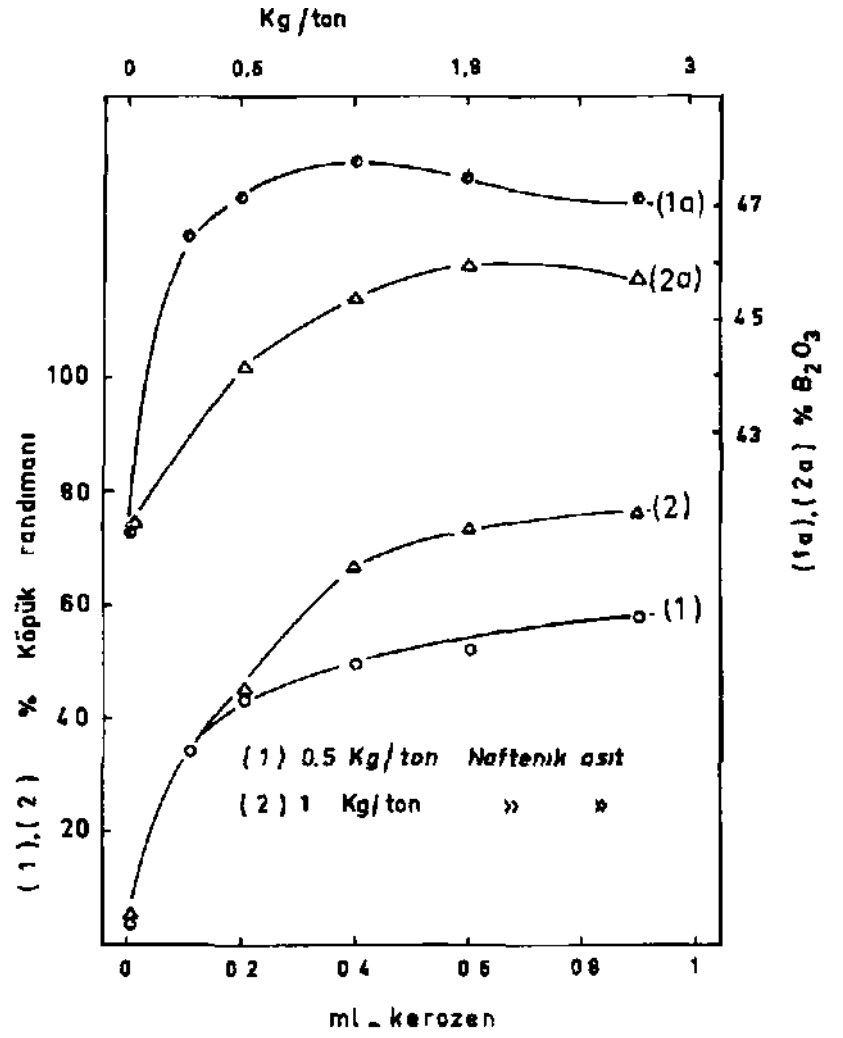
Gazyağı kullanarak naftenik asitin flotasyona yol açması sağlanmakta ve sülfonatın da köpük rejimi düzenlenebilmektedir. Bilindiği gibi gazyağı ham petrolün fraksiyonel damıtılması esnasında 200-275 °C elde edilen ve yapısında 12-15 karbonlu düz zincirler bulunan doymuş bir hidrokarbon bileşimidir. Naftenik asit ve gazyağının beraber kullanılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verülmüştür.

c) R-825: "Cyanamid" firması tarafından pazarlanmakta olan "Aero Prometer 825" in kimyasal yapısı belirtilmemiş olmakla beraber flotasyon Özellikleri bu reaktifin polar olmayan bileşikler ihtiva eden bir sülfonat olduğu kanisim uyandırmaktadır. Tek başına büesikle yüksek tenörlü kolemanit konsantreleri elde edilmekte ise de diğer sülfonatlarda olduğu gibi köpük rejimi düzensiz olmakta veya uzun süreli köpük toplamaları gerektirmekte, gazyağı ile bir dereceye kadar köpük kontrolü mümkün olmaktadır. Oysa bileşiğin naftemk asit ile beraber kullanılmasıyla olumlu sonuçların alındığı Şekü 5 ve 6 da görülmektedir.



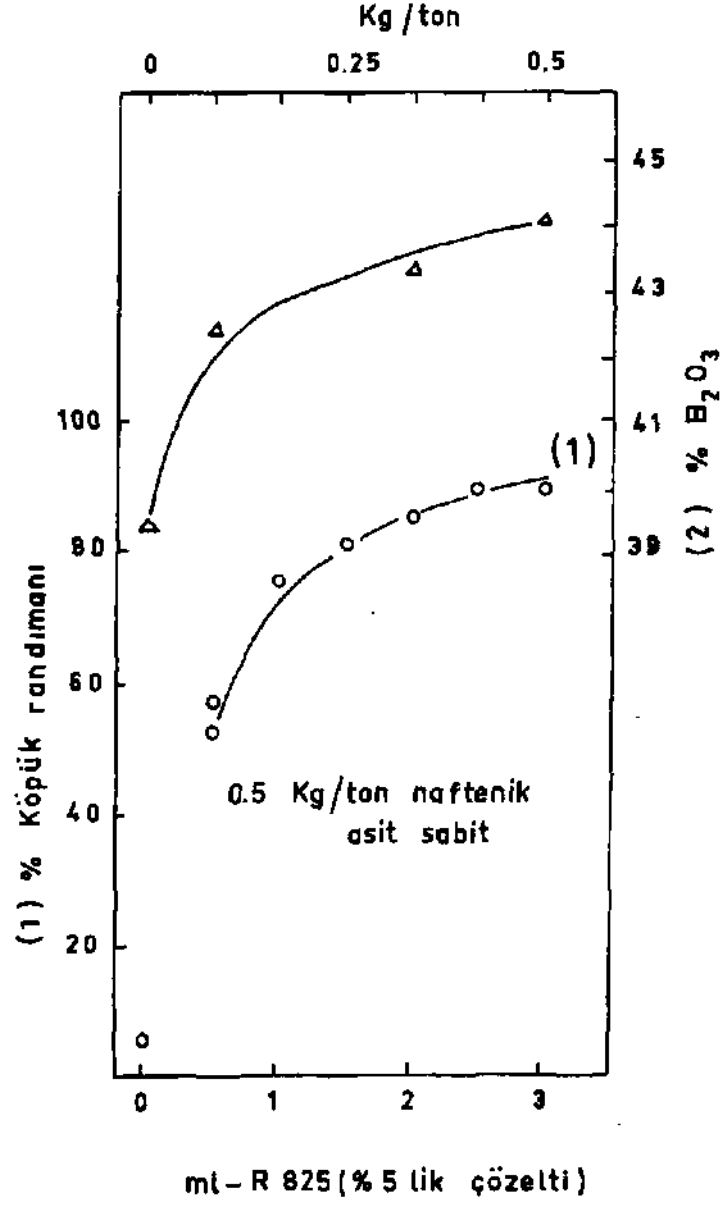
Şakıl - 3

OLEİK ASİT ve R_723'ün KOLLEKTOR ETKİSİ ve KONSANTRE TENÖRLERİ



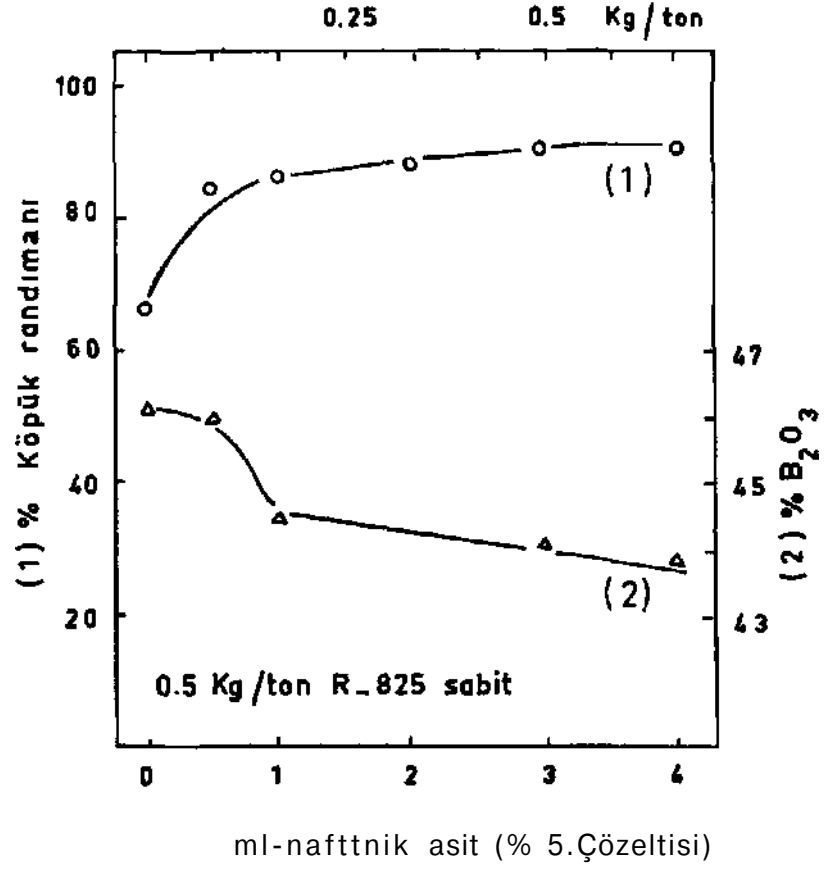
Şekil - 4

NAFTENİK ASİT + GAZYAĞI SİSTEMİNİN KOLLEKTOR ÖZELLİKLERİ



Şekil: 5

SABİT NAFTENİK ASİT DOZAJINDA
R-825in KOLLEKTOR ETKİSİ



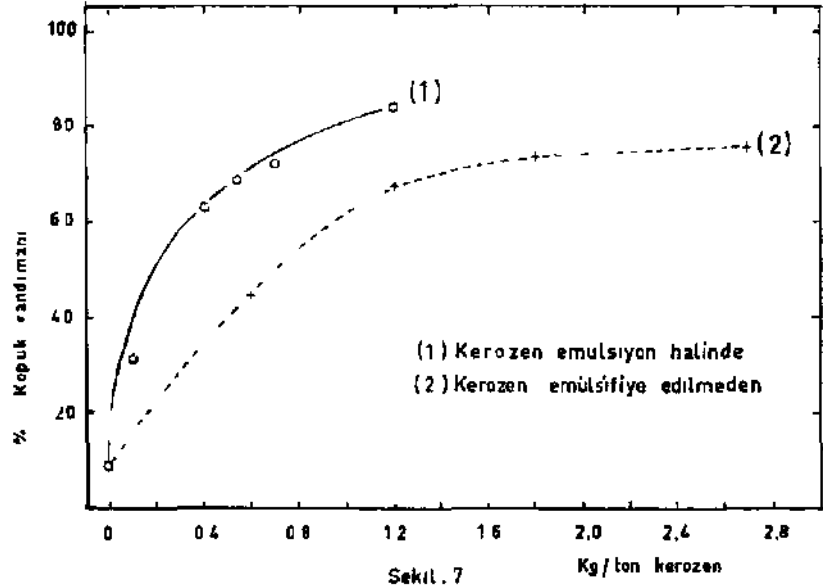
Sekil : 6

SABİT R-825 DOZAJINDA NAFTENİK ASİDİN
KOLLEKTOR ETKİSİ

d) Emülsiyonlar: Gazyağı suyla karışmayan bir sıvıdır ve flotasyonda köpük söndürücü olarak rol oynaması flotasyon selülünün üst kısmında (su-hava arayüzeyinde) toplanmasından ileri gelmektedir. Suda dağılmayan bileşiklerin emülsiyon haline getirilmesi Hidrophil-Iipopht Balance adı ile bilinen ve yüzey aktif bileşiklere birer H_bB değeri tayin eden ampirik bir

kuralın kullanılmasıyla sağlanabilir. Sülfonat bileşikleri bu münasebetle sık sık kullanılır (11).

(i) Bu çalışmada yapılan bir seri deneme üe 5 mi %20 "Hoechst Alkansülfonat Produkt-1175" çözeltisine 15 mililitreye kadar gazyağı üave edilmesiyle her oranda kararlı (stable) emülsiyonlar elde edilebileceği gözlenmiştir. Bu halde gazyağı, palp içerisinde kolaylıkla dağılmakta ve ŞekÜ-7 de görüldüğü gibi ton cevher basma reaktif sarfiyatı azalmaktadır.



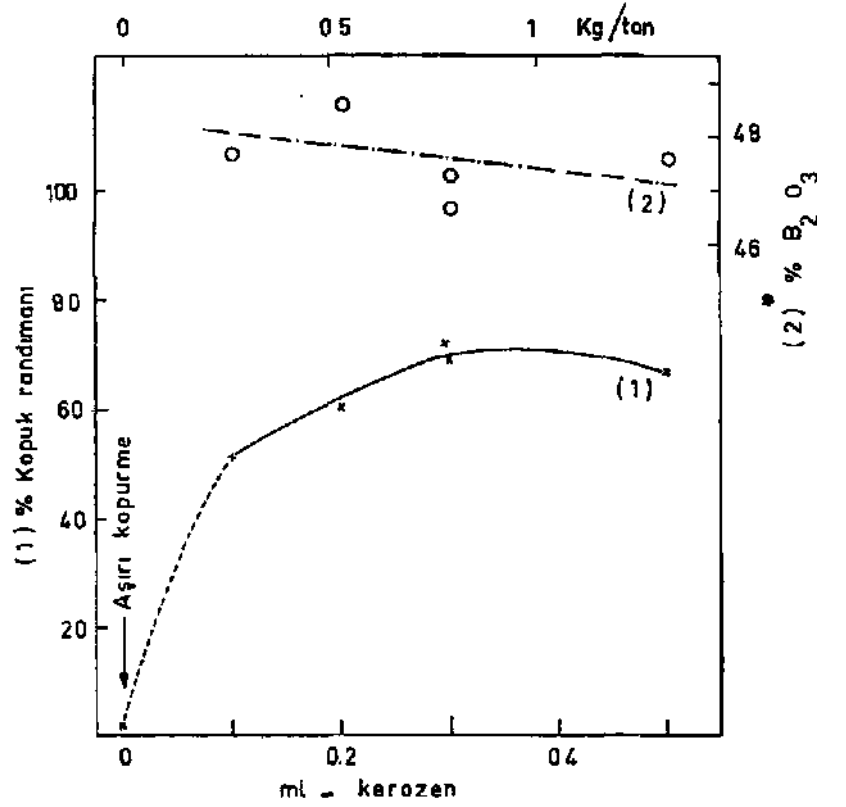
Sekil . 7
KEROZENİ EMÜLSİYON HALİNDE KULLANMANIN REAKTİF SARFIYATINA ETKİSİ. KOLLEKTOR. 0.5 Kg/ton NAFTENİK ASİT

(ü) Viskoz bir sıvı olan naftenik asit doğrudan doğruya flotasyon selülüne ilave edilirse palpta dağılması uzun süreli kıvamlandırmayı gerektirmekte, homojen dağılması sağlanamamaktadır. Bu yüzden yukarıda sözü geçen denemelerde naftenik asit, sodyum hidroksit ile nötrleştirilip suda dağılması sağlandıktan sonra kullanılmıştır. Öte yandan yukarıda sözü edilen sülfonat-1175 ve naftenik asit 1:2 oranında karıştırıldığında suda tamamen dağılan bir emülsiyon elde edilmektedir.

Bu emülsiyonun da aşırı köpürmesi gazyağı ile kontrol edilmiş ve Şekil-8 de verilen flotasyon sonuçları alınmıştır.

3. Mineral Çapının önemi

Flotasyon yolu ile zenginleştirilecek cevherlerin belirli bir çap dağılımında olması bilinen bir zorunluktur. Çok iri öğütme,



Şekil - 8

NAFTENİK ASİT SÜLFONAT EMÜLSİYONUNUN
KOLLEKTOR ETKİSİ

» KONSANTRELER BİR TEMİZLEME FLOTASYONUNA
TABİ TUTULMUŞTUR.

yetersiz liberasyona yol açabüceği gibi, mineral tanecikleri gaz kabarcıklarının kaldıramayacağı kadar ağır da olabilirler. Çok ince öğütmelerde de taneler,

- i) birim ağırlık başına düşen yüzey alanları yüksek olacağından fazla reaktif harcanmasına yol açarlar,
- ii) suda çok çözünürler,
- iii) selektifliği azaltır ve
- iv) şlam kaplaması olayına yol açarlar.

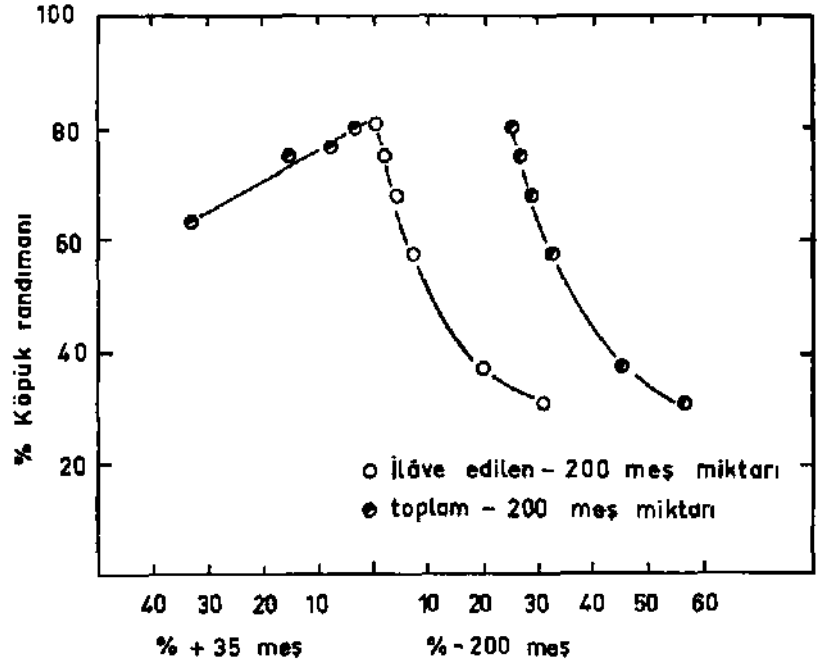
Jones (12), genel bir inceleme sonucunda flotasyon için en uygun mineral çapının 10-860 mikron olduğunu belirtmiştir.

Kolemanit flotasyonunda da mineralin Öğütülme derecesi, flotasyonun yer alması ya da yer almaması gibi aşırı uçta sonuçlara yol açabilmektedir. Bu durumu belirten ve Şekü-9 da verilen sonuçlar şöyle elde edilmiştir:

—35 meş'e öğütölüp siklondan geçirilmiş numuneden bir miktar diskli pülvarizatörden geçirilerek toplamı —200 meş (0,74 mm) olacak şekilde öğütölmüş ve bunun değişik miktarları siklon konsantreleri ile karıştırılarak elde edilen numune yüzdürmeye tabi tutulmuştur. Tablo-2'de görüldüğü gibi, siklon konsantresinde %25, —200 meş çapmda mineral mevcuttur ve bu fraksiyon eleme üe ayrıarak flotasyona tabi tutulduğunda randımanda hiçbir düşme gözlenememiştir.

Flotasyon denemelerine paralel olarak mikroskopla yapılan incelemelerde çapı flotasyon için uygun olmakla beraber yüzmeyen kolemanit minerali tanelerinin 10 mikrondan küçük şlam tanecikleri ile kaplı oldukları görülmüştür.

İlgi çekici durum, flotasyon şartlarında (pH = 8.5-9) kalsit ve kolemanitin pozitif işaretli zeta-potansiyellerine sahip olmalarıdır. Bu şartlarda kü negatif işaretli bir net elektrik yüküne sahiptir. tik bakışta yalnız kil'in kalsit ve kolemaniti kaplaması beklenir. Gerçekten, zıt elektrik yüklü taneciklerin bu mütalaaya uygun olarak birbirilerine yapışmaları karşılıklı kümelenme (mutual coagulation) adı ile bilinen bir kolloid-kimyasal olaydır (13). Öte yandan kolloidal süspansiyonların kararlılığını (colloid stability) konu edinen DLVO teorisinin bir modifikasyonu olan Hogg-Healy-Fuerstenau teorisi, çapları



Şekil_ 9

MİNERAL ÇAPININ KOLEMANİT FLOTASYONUNA ETKİSİ

farklı (biri büyük, biri küçük) iki mineral tanesi arasında zeta-potansiyelleri 50 milivolttan küçükse, işaret aynı olsa bile bir çekim olabileceğini göstermektedir (14).

4. Temizleme Flotasyonu ve Köpürtücü Kullanmanın Etkisi

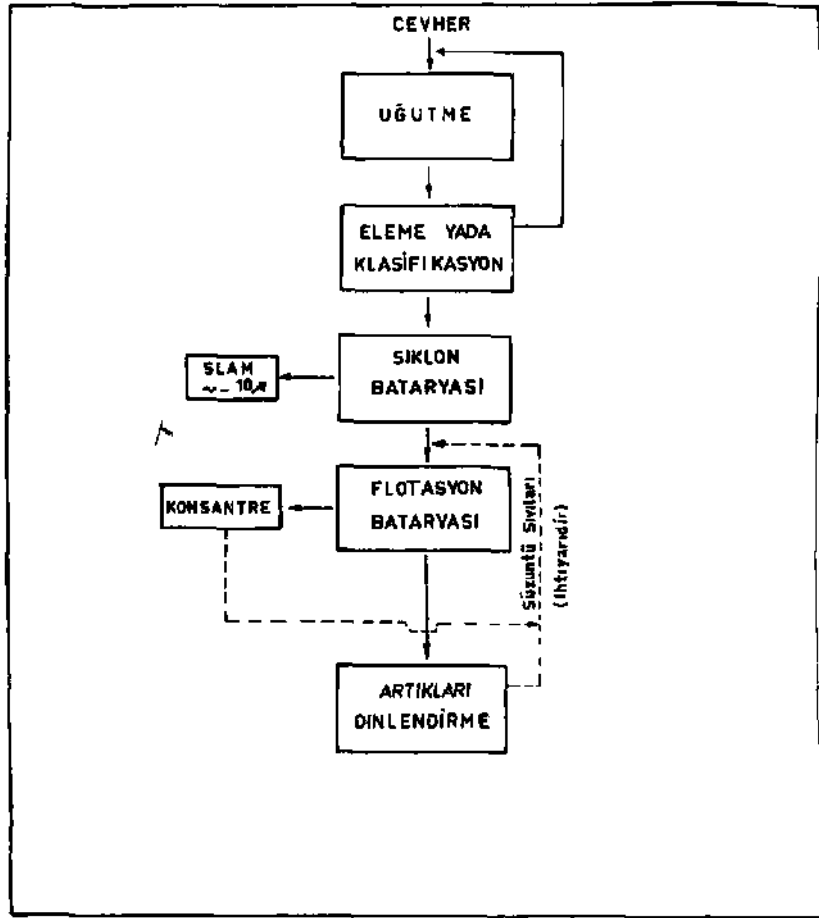
Elde edilen flotasyon konsantrelerinin yeniden yüzdürmeye tabi tutulması, uygulamada yüksek tenörlü konsantreler elde etmek için takip edilen bir yoldur. Bu işlem birçok hallerde yeni reaktif ilavesini gerektirmez.

Bu çalışmada naftenik asit, sülfonat tipi bileşikler ve gaz-yağınm kullanıldığı sistemlerde köpürtücü kullanma ve yeni-

den yüzdürme hususunda yapılan gözlemler aşağıda Özetlenmiştir.

(i) Tekrar yüzdürme ile konsantrenin B₂O₃ tenörü %1-3.5 yükseltilebilmektedir.

(ii) Reaktiflerin basamaklar halinde ilave edilmesi ile yapılan yüzdürmelerde gazyağının özellikle ikinci basamakta görülen köpük söndürücü etkisi köpürtücü kullanmak sureti ile ortadan kaldırılabilmektedir.



Sokit 10

KOLEMANIT FLOTASYONUNDA KULLANILABİLECEK AKIM ŞEMASI

(iii) Alışılmış, bir köpürtücü olan çamyacı yerine metil-izobutil karbinol veya bir alkoller karışımı olan "Hoechst Flo-tanol G" de olumlu sonuçlar vermektedir.

(iv) Yeniden yüzdürme uygulanan hallerde köpürtücü dışında ilave reaktif kullanmak gerekmemektedir.

Yukarıda özetlenen denemelerle, düşük tenörlü cevherlerden başlanarak elde edilen siklon konsantrelerindeki kolemanit %93'e kadar randımanlarla % 45-47 B₂O₄ tenöründe elde edilebileceği gösterilmiştir. Böylece yurdumuz için Önemli bir döviz kaynağı olan kolemanit cevherinin değerlendirilmesi için bir metod daha ortaya konulmuş olmaktadır.

Muhtemel bir flotasyon prosesinin akım şeması Şekil-10 da verülmüştür. Şüphesiz akım şeması son şeklini ancak pilot tesis çalışmaları sonucunda alabilir. Günde 60 ton cevher işleyebilecek bir tesisin tamamının yurdumuzda yapılabileceği ve maliyetinin 500.000 TL.'nin altında olacağı bilinmektedir.

Bibliyografik Tanıtım

1. Gündiler, I.; Yarar B. ve Tolun, R.: Kimya Müh. 5(51), 5 (1972).
2. Etibank Faaliyet Raporu, Ankara (1969).
3. Tolun, R. ve Yarar, B.: "Etibank Genel Müdürlüğüne Ait Emet Kolemanit Cevheri Toz Artıklarının Değerlendirme Etüdü". ODTÜ (1966).
4. Çeçen, D.: Madencilik, 8(1), 10 (1969).
5. Am. Chem. Soc. (seri)* "Modern Chemical Processes". Reinhold (1958).
6. Harri, B. P.: U.S. Pat., 2.120.217 (1939).
7. Klassen, V. I. ve Rotablyskaya, L. D., C. A., 49, 576(C), (1955).
8. Rotablyskaya, L. D., C. A., 54, 11898 (1960).
9. Nagy, E. ve Van Cleave, A. B.: Can, J. Chem. Eng., 40(27, 76) (1962)
10. Scott, W. W.* "Standard Methods of Chemical Analysis". Volume 1, Nostrand (1962).
11. Becher, P.: "Principles of Emulsion Technology". Reinhold (1955).
12. Jones, M. P.: Rec. Geol. Survey (Nigeria), (1967).
13. Kruyt, H. R. (ed.): "Colloid Science". V. 1, Elsevier (1952).
14. Hogg, R. et al : Trans. Faraday Soc, 62, 1638 (1966).