

Dodecylpyridinium Chloride 의 micelle

形成의 熱力學變數

高麗大學校 理工大學 化學科

韓 萬 運

(1966. 7. 15. 受理)

Thermodynamic Parameters for Micelle Formation of Dodecylpyridinium Chloride

by

Man Un Han

Department of Chemistry, College of Sciences
and Engineering, Korea University

(Received July 15, 1966)

Abstract

The effect of temperature on the critical micelle concentration of dodecylpyridinium chloride has been determined by electrical conductance method over the range from 5°C to 50°C. The values of the change in heat content, ΔH_m and the other thermodynamic parameters have been estimated using the equation of temperature dependence on the critical micelle concentration for the same temperature range. The significance of these thermodynamic quantities and their relations to the various current theories of micelle forming processes were discussed.

序 論

界面活性劑溶液의 이른바 critical micelle concentration (c. m. c.)을 결정하고 여러 가지 條件의 변화가 c. m. c.에 미치는 영향을 調査하는 일은 界面活性劑의 연구의 기본적 課題로 되어 있다. 이러한 문제들 중에는 예컨대 炭素사슬의 길이, 極性 원자단의 종류와 그 결합위치, 對立이온(gegenion)의 종류 또는 界面活性劑와 共通이온을 지니고 있는 中性鹽의 첨가로 이루어지는 c. m. c.의 變化의 조사 등을 들 수 있다. 이런 것들에 관해서는 기왕에 주로 陰이온性 界面活性劑에 대해서 방대한 수요에 달하는 報告가 있는데 반해서 陽이온性 界面活性劑에 대해서는 이런 것들에 관한 報告

가 비교적 드물고 최근에 와서는 이 보다도 非이온性 界面活性劑에 관한 여러 가지 研究가 더욱 활발해지고 있는 형편이다.

특히 c. m. c.에 미치는 溫度의 영향을 조사, 연구하고 거기서 얻어지는 熱力學變數를 검토하면 界面活性劑의 용액 안에서의 거동, 그 중에서도 micelle화 하는 과정에 대해서 상당한 知見이 얻어질 수 있다. 그러므로 최근에 와서는 주로 알칼리金屬의 alkyl sulfate의 micelle화 과정의 ΔH 의 決定에 관해서 몇 가지 연구가 (1), (2), (3) 報告된 바 있고 micelle화 熱의 직접적인 熱量測定에 관해서도 한 두가지의 報告(4), (5), (6)가 있어 주목을 끌었으나 아직은 조보적인 시행단계를 벗어나지 못하고 있다.

陽이온性 界面活性劑에 관한 이러한 취급으로서는 dodecylammonium chloride 수용액의 c. m. c.의 溫度 영향을 다룬 Eggenberger⁽⁷⁾의 報告와 dodecylpyridinium bromide 에 대한 Adderson 과 Taylor⁽⁸⁾의 報告 등 2, 3의 예를 들 수 있을 뿐이고 아직도 수많은 界面活性劑의 micelle 화에 따르는 ΔH 를 위시한 여러 가지 熱力學變數의 광범위에 걸친 연구가 界面活性劑용액의 物理的 性質을 규명하는 유력한 수단인 하나로서 크게 기대되고 있는 터이다.

著者は dodecylpyridinium chloride 를 合成하여 그 수용액의 電氣傳導度를 측정하므로써 5°C 부터 50°C 사이에서 c. m. c.의 變化를 조사 결정하고 이 溫度범위에서 c. m. c.의 溫度方程式을 만들어 Clausius-Clapeyron 型의 方程式으로부터 이 物質의 micelle 형성에 따르는 ΔH 를 위시한 몇 가지 熱力學變數를 계산하여 그 결과를 가지고 micelle 化 과정에 관한 기왕의 여러 가지 설명들과 비교 검토하였다.

實 驗

1) Dodecylpyridinium chloride 의 合成; n-Dodecyl alcohol 을 pyridine 존재하에서 $SOCl_2$ 로 chlorinate⁽⁹⁾하여 얻어지는 생성물을 Na_2CO_3 용액으로 씻고 다시 물로써 alkali negative 일때까지 씻은 후 $CaCl_2$ 로 탈수하고 減壓 증류(8.5mmHg, 178°C에서)하여 dodecyl chloride 를 얻었다.

이렇게하여 얻은 dodecyl chloride 를 다시 pyridine과 같이 14시간 동안 160°C로 加熱反應시킨 후 미반응 물질들은 ether 로 抽出除去하고 acetone 으로 3번 反復再結晶하여 정제하고 P_2O_5 를 건조제로 하는 진공 테시케이터-에서 건조하여 60%의 收率로 dodecyl pyridinium chloride 를 얻었다.

이와 같이 하여 合成한 dodecylpyridinium chloride는 흰색의 針狀結晶으로서 脂肪酸誘導體에서 흔히 관찰되는 double melting point^{(8), (10)}를 나타냈다. 두 녹는점은 각각 68°C와 146°C였으며, 앞의 온도에서 結晶은 먼저 "겔"狀의 固體相으로 변화하였다가 나중 溫度에 이르러 완전히 용해되었다. 이 物質을 Fluorescein 을 吸着指示藥으로 하여 $AgNO_3$ 용액으로 정량한 Cl 의 함유량은 理論值의 99.6%이었다. 일반적으로 amine 이나 amide 같은 약한 有機鹽基는 acetic acid 따위의 protonic 한 용매 중에서 H_2SO_4 나 $HClO_4$ 같은 強酸으로 타이트레이트하면 예민한 中和點을 찾을 수 있으므로^{(11), (12), (13)} 위에서 合成한 dodecylpyridinium chloride를 glacial acetic acid에 녹인 후 Hg-acetate 를 첨가하고 0.1N $HClO_4$, dioxane 용액으로 電位差測定(Beckman Zeromatic pH meter 를 사용) 決定

한 equivalent weight 는 283.3으로 理論值의 99.93% 이었다. Fig. 1은 이 때의 電位差測定曲線이다.

合成한 시료의 수용액의 表面張力測定値와 濃度와의

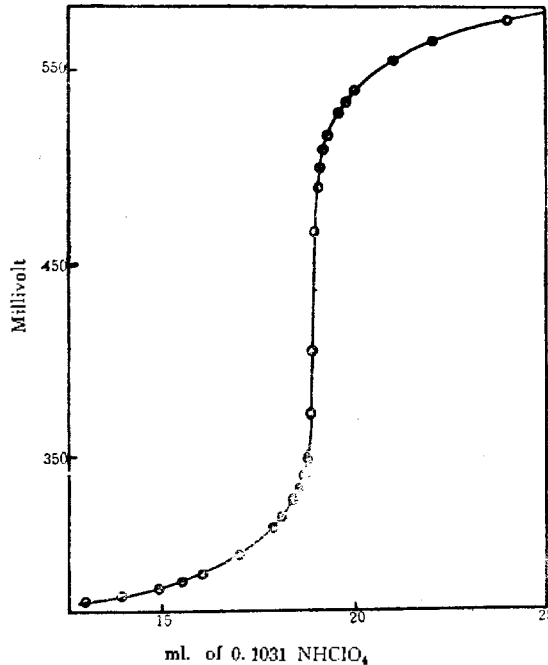


Fig. 1. Potentiometric Titration Curve for Dodecylpyridinium Chloride with 0.1N $HClO_4$ in Acetic Acid.

상관곡선에는 極小點이 나타나지 않았음에 비추어 시료에는 未反應의 알코올, alkyl halide 또는 그 외의 同族列化合物이 포함되지 않았음을 짐작할 수 있었다.

2) 電氣傳導度의 測定; 電氣傳導度測定容器로서는 용액 혼합용플라스크 (500ml 드리 Pyrex 계 둥근바닥 플라스크를 아래의 설명과 같이 개조한 것)와 dipping cell 이 삽입된 실린더(Pyrex 계 실린더로서 밑에서 전체 높이의 약 2/3 부분에 결까지를 뚫어서 혼합용 플라스크와 연결한 높이 약 15cm의 것)를 폴리·에틸렌 관으로 연결한 장치를 사용하였다. 용액혼합용 플라스크에는 일정량의 물을 넣고 미리 장치 해둔 自動 부엌을 써서 濃度기지의 dodecylpyridinium chloride 용액을 저장용기로부터 떨어뜨려 충분히 혼합하고 일정한 溫度가 유지된 후에 플라스크 밑바닥에서 蒸出되어 있는 결까지 유리관을 통해서 dipping cell 이 삽입되어 있는 실린더에 이동시켜 주었다. 이상 일련의 측정용기들을 $\pm 0.02^\circ C$ 로 유지된 恒溫槽 속에담가두었으며 이 용기들과 용액저장병의 빈 空間에는 측정이 계속되는 동안 계속해서 질소 가스를 통해 주었다.

電氣傳導度容器로서는 용기상수가 각각 0.11056cm^{-1} 과 1.0542cm^{-1} 인 dipping cell (Leeds & Northrup 製)을 썼으며 傳導度測用 브릿지로서는 매직아이·시스템으로 된 Industrial Instrument Inc. 製 Model RC 16B2 브릿지를 Leeds & Northrup의 Wheastone 브릿지로 미리 보정한 것을 사용하였다.

물은 증류수를 이온交換樹脂로 다시 처리하여 20°C 에서 比傳導度가 $2.6 \times 10^{-6} \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 인 것을 얻었다.

實驗結果와 熱力學變數의 計算

1) c. m. c. 의 決定; 5° 간격으로 5°C 부터 50°C 에 걸쳐 측정된 여러 가지 농도의 dodecylpyridinium chloride 수용액의 比傳導度の 값들을 濃度에 대해서 plot 하면 c. m. c. 의 아래와 윗 부분에서 各各 直線이 얻어지며 이 두 직선의 교차점으로서 c. m. c. 를 구할 수 있고⁽¹⁴⁾ 이렇게 하여 얻은 dodecylpyridinium chloride 수용액의 여러 온도에서의 c. m. c. 의 값들은 Table 1 과 같다. Fig. 2 는 25°C 에서의 濃度和 比傳導度와의 관계를 표시한다.

Table 1. c. m. c. of Dodecylpyridinium Chloride in Water at Various Temperatures

Temperature ($^\circ\text{K}$)	278.2	283.2	288.2	293.2	298.2	303.2	308.2	313.2	318.2	323.2
c. m. c. $\times 10^3$ (molality)	1.77	1.74	1.72	1.71	1.73	1.77	1.80	1.86	1.92	1.99

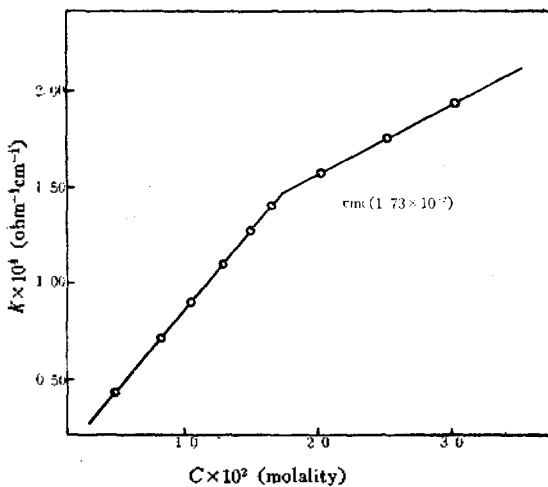


Fig. 2 Plot of Specific Conductance vs. Concentration of Dodecylpyridinium Chloride in Water at 25°C

2) 濃도와 c. m. c.; 5°C 부터 50°C 까지 사이에서 dodecylpyridinium chloride 수용액의 c. m. c. 와 濃度の 관계를 plot 하면 Fig. 3 이 얻어지는 바 15°C 와 20°C 사이에서 c. m. c. 의 극소점이 존재하며 그 후로는 濃度上昇에 따라 c. m. c. 의 값은 다시 커진다. 몇 가지陰이온性 界面活性劑의 c. m. c. 의 濃度변화를 조사한 報告^{(3), (15)} 들에서는 대체로 15°C ~ 55°C 사이에 c. m. c. 의 극소점이 있다는 것과 상온 이상의 濃度범위에서 나타난 c. m. c. 의 증대경향과 흡사한 결과를 나타냈다.

c. m. c. 의 濃度와의 관계식을 얻기 위해서 $\log(\text{c. m. c.})$ 를 濃度の 4次 polynomial 로 전개하면 계산치가 測定誤差 (± 0.2 millimolal) 범위에서 측정치와 잘 일치하였다. 이렇게 하여 얻은 $\log(\text{c. m. c.})$ 의 濃度方程式은

다음과 같다.

$$\log(\text{c. m. c.}) = 205.91554 - 2.699531 \times T + 1.319007 \times 10^{-2} \times T^2 - 2.873040 \times 10^{-5} \times T^3 + 2.355556 \times 10^{-8} \times T^4 \dots \dots \dots (1)$$

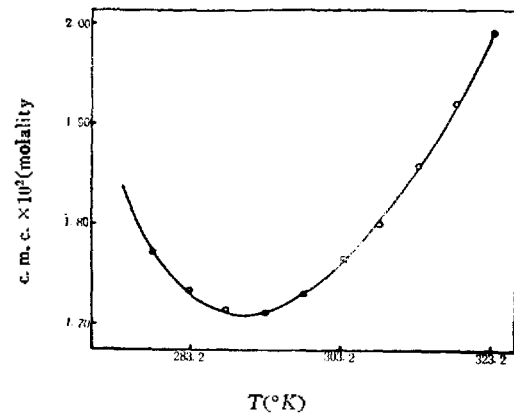


Fig. 3 Effect of Temperature on the c. m. c. of Dodecylpyridinium Chloride in Water

3) Micelle 화 과정의 熱力學變數; 일반적으로 界面活性劑가 용매에 녹아 있을 때 c. m. c. 以下の 濃度범위에서는 용질인 界面活性劑는 단위체이온 (非이온性 界面活性劑인 경우에는 分子)의 상태로 분산되어 있고 그 濃도가 c. m. c. 를 넘으면 micelle 이라는 集合狀態로 중합된다는 것이 지금까지의 정설이다.

c. m. c. 를 넘은 진한 濃度에서 존재하는 일종의 중합상태인 이 micelle 이라는 새로운 相은 하전된 중합체 파라핀사슬 이온과 그것에 인접하고 있는 對立 이온의 擴散二重層으로 이루어져 있는 熱力學的으로 可逆的이고 安定한 相으로 생각하므로써⁽¹⁾ micelle 화 과

정의 엔탈피변화량 ΔH_m 과 c. m. c. 의 온도계수와와의 관계를 Clausius-Clapeyron 형의 方程式으로 다음과 같이 줄 수 있다.

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2} = n \left\{ \frac{\partial \ln(c. m. c.)}{\partial T} \right\}_p$$

편의상 $\log(c. m. c.)$ 와 온도의 그래프로부터 도표적으로 ΔH_m 의 값을 구했던 Stainsby 와 Alexander⁽¹⁾의 시도 이후 이 식의 계수 n 의 값은 1로 취해져 왔으나 최근 Matijevic 와 Pethica⁽¹⁵⁾, Shinoda 와 Hutchinson⁽¹⁷⁾들에 의해서 界面活性劑와 공통 이온을 지니는 中性鹽이 첨가되지 않은 1가-1가 이온性界面活性劑 용액에서는 $n=2$ 이고鹽의 첨가로 완전한 이온의 교환이 이루어져 있는 용액에서만 $n=1$ 이 제언되었다.

이미 서론에서 언급한 바와 같이 熱量測定에 의해서 稀釋熱로부터 micelle화 과정의 ΔH_m 을 직접 결정한 報告도^{(4),(5),(6)} 있기는 하지만 아직도 충분히 믿을 만할 정도로 정확한 측정방법이 확립되지 못한 형편이기 때문에 n 의 값이 2임이 분명하다는 실험적 근거는 없다 할 것이다. 그러나 n 의 값을 1로 취했던 Stainsby 와 Alexander의 식유도에 포함된 가장 두드러진 문제점의 하나는 c. m. c. 까지의 농도에서 용액안에서 界面活性劑의 활동도가 化學理論의인 농도와 같다고 한 가정이었던 바 Mysels 와 그의 공동연구자⁽¹⁸⁾들에 의해서 c. m. c. 이하의 아주 희박한 용액에서조차 파라핀 사슬 이온이 dimerize 하고 있음이 밝혀졌으므로 Stainsby 와 Alexander의 가정과 같이 c. m. c. 부근의 농도에서 단위체로 분산되어 있는 이온의 활동도가 化學理論의인 농도와는 일치하지 않음이 명백하다고 보아야겠으며 이런점으로 미루어보아서 n 의 값이 1이 아님에는 틀림이 없다 할 것이다. Micelle화 과정의 ΔH 를 정밀하게 직접 熱量測定으로 결정해줄 수 있는 방법이 가능해질 때까지는 아마도 서상의 문제를 둘러싼 不確實性은 남아있을 것으로 보아야겠으나 著者は 우선 전기와 같은 실험적 사실을 염두에 두고 Hutchinson이 제시한 대로 $n=2$ 를 취하기로 하였다.

그러면 (1)式으로부터 micelle 화에 따르는 여러 가지 熱力學 變數는 다음 式들로 표시된다.

$$\begin{aligned} \Delta F_m^\circ &= 2RT \ln (c. m. c.) \\ &= 9.152(205.91554 \times T - 2.699531 \times T^2 \\ &\quad + 1.319007 \times 10^{-2} \times T^3 - 2.873040 \times 10^{-5} \times T^4 \\ &\quad + 2.355556 \times 10^{-8} \times T^5) \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta H_m^\circ = -2RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln(c. m. c.)}{\partial T} \right\}_p \\ &= 9.152 \times (2.69953 \times T^2 + 2.63801 \times 10^{-2} \times T^3 \\ &\quad - 8.6192 \times 10^{-5} \times T^4 + 9.4222 \times 10^{-8} \times 10^5) \dots\dots(3) \end{aligned}$$

$$\Delta C_{p,m} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_p$$

$$\begin{aligned} &= 9.152 \times (5.3991 \times T - 7.9140 \times 10^{-2} \times T^2 \\ &\quad + 3.4476 \times 10^{-4} \times 10^3 - 4.711 \times 10^{-7} \times T^4) \dots\dots(4) \end{aligned}$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \dots\dots\dots(5)$$

$$\Delta S_m^\circ = -(\Delta F_m^\circ - \Delta H_m^\circ)/T \dots\dots\dots(6)$$

여기서 표준상태로서는 가상적인 1 몰랄농도의 이상 용액을 택하였다.

윗 式들로부터 계산한 熱力學變數의 값들은 Table 3에 표시하였으며 Fig. 4의 그림은 이와 같이 계산해서 얻은 micelle화 과정의 熱力學變數의 값들 사이의 관계를 설명하는 목적으로 25°C에서의 값들을 예로 들어 보기로 나타낸 것이다.

Table 2. Thermodynamic Parameters for Micellization of Dodecylpyridinium Chloride

Temperature (°K)	ΔF_m° (Kcal/mole)	ΔH_m (Kcal/mole)	$\Delta C_{p,m}$ (cal/deg./mole)	ΔS_m (cal/deg./mole)	S_m° (cal/deg./mole)
278.2	-4.46	1.87	-200	6.7	22.7
283.2	-4.56	0.97	-164	3.4	19.5
288.2	-4.65	0.02	-134	0.8	16.2
293.2	-4.74	-0.39	-111	-1.3	14.9
298.2	-4.81	-0.90	-97	-3.0	13.1
303.2	-4.86	-1.37	-93	-4.5	11.5
308.2	-4.92	-1.85	-101	-6.0	10.0
313.2	-4.96	-2.40	-122	-7.7	8.2
318.2	-5.00	-3.09	-158	-9.7	6.0
323.2	-5.03	-3.99	-210	-12.4	3.2

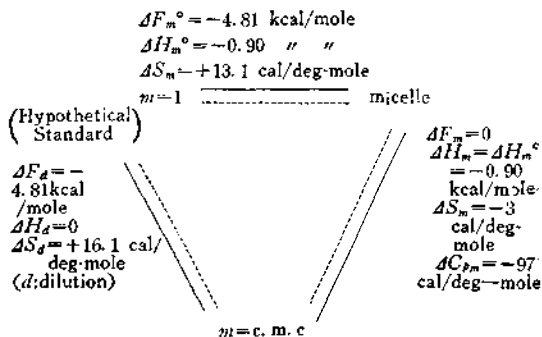


Fig. 4 Illustration of the Relationships between the Thermodynamic Parameters at 25°C

考 察

이미 앞에서도 언급한 바와 같이 몇 가지 알칼리 鈉鹽의 alkyl sulfate 들의 수용액에서는 c. m. c. 가 15~

55°C 사이에서 극소점을 나타냈음이 보고되어 있고 Adderson과 Taylor⁽⁸⁾에 의하면 dodecylpyridinium bromide의 경우에는 15°C에서 그런 상태가 관찰되었다.

著者の 실험과 계산으로는 dodecylpyridinium chloride의 ΔH_m 의 값이 15°C와 20°C 사이에서 그 부호가 반전되고 있는 점과 Fig. 3을 보면 c. m. c.의 극소점이 15°C와 20°C 사이의 溫度에서 存在함을 알 수 있다.

ΔH_m 의 溫度變化에서는 다른 界面活性劑의 경우와 마찬가지로 낮은 溫度에서 그 부호가 正이고 c. m. c.가 극소를 나타내는 溫度를 넘은 높은 溫度범위에서는 負임을 보여주었다.

현재까지 界面活性劑의 ΔH_m 에 관해서 가장 폭이 넓은 조사를 한 Flockhart⁽⁹⁾는 ΔH_m 의 부호의 변화는 대체로 著者の 경우와 같은 변화를 보이지만 그 값은 大體로 溫度의 일차함수가 된다고 보고하고 있다. 만일 그것이 옳다면 ΔH_m 에서 산출되는 $\Delta C_{p,m}$ 의 값들은 어떤 溫度에서도 같은 값이 되어야 할 것이나 $\Delta C_{p,m}$ 의 정의에서 명백하다. 그러나 著者の 계산에서는 $\Delta C_{p,m}$ 의 溫度變化가 상당히 크다는 것이 나타나 있다. 이 점으로부터 귀납한다면 ΔH_m 의 溫度變化가 직선이라고 결론 짓기는 매우 곤란하다.

15°C 이하의 온도에서 ΔH_m 의 부호가 正임에 대해서 ΔS_m 도 이 溫度범위에서 그 부호가 正이라는 결과는 매우 중요하다. 이것은 용액안에서 dodecylpyridinium chloride의 단위체 이온들이 micelle화 할 때 따라 어떤 不規則性이 증가하고 있음을 意味하여야 할 것이다. micelle화하는 과정 그 자체는 단위체 이온들이 micelle이라는 集合狀態로 중합됨에 따라 더욱 規則있는 배열을 지향하는 현상이라 하겠으므로 엔트로피는 이 과정만으로서 감소하는 결과가 되어야 할 것이다.

그러므로 전기와 같은 엔트로피 증가가 意味하는 어떤 무질서성의 증대는 micelle화 과정 이외의 어떤 現象에 기대하는 도리 밖이 없다. 그런 효과로서는 용매에 의한 것 이외에 생각할 수 없는 것이며 이 점에 관해서는 이미 Frank와 Evans^{(19),(20)}가 낮은 溫度에서는 파라핀사슬 이온 주위에는 물分子들이 일종의 어긋구조에 해당하는 規則적 배열을 하고 있고 이것에 "Iceberg"구조라고 이름을 부친 일이 있다. 이러한 상황 밑에서 이온들이 micelle로 집합하려면 이와 같은 물分子들의 구조가 파괴되어야 하겠고 이와 동시에 親水性이 있는 이른바 "ionic head"에 부가되어 있는 물分子들의 이탈도 여기에 가세되어 엔트로피 효과에 기여하는 것으로 해석된다.

溫度가 상승되면 이런 물의 특이한 구조는 점차 파

괴될 것이고 이에 따라서 단위체 이온의 에너지상태도 점점 높아져서 앞에서와 같은 엔트로피 효과는 감소될 것이다.

한편 ΔS_m 의 부호는 모든 溫度범위에서 正인 바 Fig. 4의 설명이 알려주는 바와 같이 표준이상용액의 상태로부터 적집 micelle의 상태까지 도달하는 과정의 엔트로피변화, 다시 말하면 표준상태의 용액으로부터 단위체 이온의 농도가 바로 c. m. c.와 같은 상태까지 희석될 때의 희석 엔트로피와 이 농도에서 micelle화가 일어나는 과정의 엔트로피의 총합이므로 이것에서는 전자가 더 큰 구실을 하고 있기 때문에 해석된다.

한편 ΔF_m 의 溫度변화는 아주 작으며 거의 직선적인 앞서 논의한 엔탈피와 엔트로피의 효과가 서로 상쇄되고 있음을 표시하고 있다.

이와는 달리 $\Delta C_{p,m}$ 의 온도변화는 30°C 부근에 극대점이 있음을 보여주고 있다. Adderson과 Taylor⁽⁸⁾는 dodecylpyridinium bromide 수용액에서도 이와 같은 변화가 55°C에서 일어나고 있음을 보고하고 있다. 그들은 이것이 아마도 이 온도부근에서 용액 안에 형성된 micelle에 구조상의 변이가 일어났음에 기인할 것으로 생각하고 micelle의 내부구조가 gel과 같은 半固體상태로부터 液體상태로 바뀔 수 있을 것으로 추정하였다.

이미 언급한 바 Flockhart는 여러 가지 비누의 ΔH_m 이 대체로 온도와 직선관계가 있음을 강조하고 c. m. c.의 온도의존 관계에서 산출한 ΔH_m 의 값을 마지막으로 "smoothing"에 의해서 보정하고 있다.

그러므로 이러한 작업에서 얻어지는 일정한 $\Delta C_{p,m}$ 의 값(Flockhart는 이것은 다루고 있지 않지만)과는 너무나 현격한 차이가 있다.

여하튼 $\Delta C_{p,m}$ 의 값에 이런 변화가 있다는 것은 중요한 일이라 하겠으나 일반적으로 순수한 상태에서 조차 혼탁 isotropic liquid까지 녹는 과정에 몇 단계의 특이한 상의 전이가 있을 수 있는 어떤 종류의 界面活性劑의 용액 안에서 생기는 micelle의 내부구조의 변화에 기인하는 것인지의 여부는 더욱 더 많은 물질에 대해서 본 논문에서와 같은 熱力學變數들을 산출하고 그것을 면밀히 검토한 후에야 명백한 결론을 내릴 수 있을 것이고 또 그것을 뒷바침 할 수 있는 어느 정도의 실험적 근거도 병행해서 명백히 되어야 할 것으로 믿어진다.

引用 文 獻

1. G. Stainsby and A. E. Alexander: *Trans. Faraday*

- Soc.*, **46**, 587 (1950).
2. B. D. Flockhart and A. R. Ubbelohde; *J. Colloid Sci.*, **8**, 428 (1953).
3. B. D. Flockhart; *J. Colloid Sci.*, **16**, 484 (1961).
4. E. D. Goddard, C. A. Hoeve and G. C. Benson; *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1957).
5. P. White and G. C. Benson; *J. Colloid Sci.*, **13**, 584 (1958).
6. E. J. Hutchinson and L. Winslow; *J. Phys. Chem.*, **60**, 122 (1956).
7. D. N. Eggenberger and H. J. Harwood; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3353 (1951).
8. J. E. Adderson and H. Taylor; *J. Colloid Sci.*, **19**, 495 (1964).
9. R. B. Wagner and H. D. Zook; *Synthetic Organic Chemistry*. John Wiley, New York, (1956) p. 92
10. A. W. Ralstone; *Fatty acids and their Derivatives*, John Wiley, New York, (1948) p. 889.
11. J. B. Conant and N. F. Hall; *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927).
12. G. B. Conant and T. H. Werner; *ibid*, **52**, 4436 (1930).
- (13) C. W. Pifer and E. G. Wallish; *Anal. Chem.*, **24**, 300 (1952).
14. M. E. L. McBain, W. B. Dye and S. A. Johnston; *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3210 (1939).
15. K. W. Herrmann; *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962).
16. E. Matijevic and B. A. Pethica; *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1958).
17. K. Shinoda and E. J. Hutchinson; *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962).
18. P. Mukerjee, K. J. Mysels and C. I. Dulin; *J. Phys. Chem.*, **62**, 1390 (1958).
19. H. S. Frank and W. W. Evans; *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
20. H. S. Frank and W. Y. Wen; *Discussion Faraday Soc.*, **24**, 133 (1958).
-