

아세톤-물 혼합용매에서 cis -[Co(en)(NH₃)₂Cl₂]Cl의 수화반응에 미치는 압력의 영향

鄭在[†] · 李炳煥

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1985. 2. 4 접수)

Pressure Effects on the Aquation of cis -[Co(en)(NH₃)₂Cl₂]Cl in Acetone-Water Mixtures

Jong-Jae Chung[†] and Byung-Hwan Lee

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook

National University, Daegu 635, Korea

(Received February 4, 1985)

요 약. 전도도법을 이용하여 cis -[Co(en)(NH₃)₂Cl₂]⁺ 착이온의 아세톤-물 혼합용매에서 온도, 압력 및 용매의 조성변화에 따른 속도상수를 구하였다. 속도상수의 변화로부터 열역학적 파라미터들을 구하여 이 반응의 메커니즘을 규명하고, 용매의 조성변화에 따른 반응속도상수의 변화를 조사하여 메커니즘을 재확인 하였다. 수화반응의 일차반응 속도상수는 1 기압 25°C의 순수물 용매에서는 $3.47 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 이고 압력이 증가할수록 감소하였으며 온도가 10°C 증가함에 따라 약 3 배정도 증가하였다. 한편 아세톤의 함량이 증가할수록 반응속도 상수는 감소하였다. 이 반응의 활성화 부피는 $2.82 \sim 8.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 이며 활성화압축률과 활성화엔트로피는 작은 값들을 나타내므로 이 반응의 메커니즘은 전이상태에서 리간드인 Cl⁻이온이 중심금속에서 떨어지는 것이 H₂O가 결합하는 것보다 우세한 I_d 메커니즘일 것으로 추정하였다. 또한 Grunwald-Winstein 식에서 구한 m 값이 0.25 정도로서 이미 I_d 메커니즘으로 알려진 다른 코발트 착물의 값들과 잘 일치하고 있다. 자유에너지순환도를 이용한 메커니즘의 재확인으로 이 반응착물의 수화는 I_d 메커니즘으로 진행된다는 것을 확인하였다.

ABSTRACT. The rates for the aquation of cis -[Co(en)(NH₃)₂Cl₂]Cl in acetone-water mixtures have been measured at various pressures and temperatures by the electric conductivity method. The rate constant measured at 25°C in pure water solvent is $3.47 \times 10^{-4}/\text{sec}$. Rate constants are increased with increasing temperature, and decreased with increasing pressure and mole fraction of acetone. Activation volumes and other activation parameters are calculated from these rate constants. The activation volumes are all positive and lie in the limited range $+2.82 \sim +8.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$. The rate constants in aqueous acetone solution are analyzed with the solvent compositions. Plots of $\log k_{\text{obs}}$ vs. Grunwald-Winstein Y values show that $\log k_{\text{obs}}$ varies linearly and the gradients are about 0.25. The applications of a free energy cycle relating the process initial state \rightarrow transition state in water to that in acetone-water mixture show that the changes in solvation of the transition state have a dominant effect on the rate. From these results the aquation of this complex would be discussed in terms of dissociative mechanism (I_d).

1. 서 론

활성화부피(ΔV^\ddagger)는 전이상태에서 결합의 생

성이나 파괴 즉, 구조변화에 기인하는 체적변화를 나타내므로 그것의 크기나 부호에 따라서 반응메커니즘의 규명이나 용액반응에서 활성화부

정에 미치는 용매-용질 상호작용을 연구하는데 매우 중요한 인자로 이용된다.

Hunt와 Taube¹가 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ 의 H_2O^{18} 교환반응에 대해 활성화부피를 측정하여 이 반응이 교환회합메카니즘(I_d)으로 진행된다는 것을 밝힌 이후, 많은 사람들이 활성화부피를 구하여 반응메카니즘을 규명하였다.

한편 Elgy, Burgess, Langford⁶⁻¹⁰ 등은 용매 효과를 착물의 수화반응에 적용하여 유기물질과 비교분석함으로써 반응메카니즘을 규명하기도 하였다.

본 연구에서는 아세톤-물 혼합용매 속에서 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 의 수화반응속도를 여러 압력하에서 온도와 용매의 조성을 변화시켜 가면서 전도도법으로 측정하여 활성화파라미터 (ΔV^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$)를 계산하여 반응메카니즘을 조사하였다. 또한 Grunwald-Winstein 식¹²을 이용하여 기울기 m 을 구하고 그 값을 다른 착물과 비교하여, 반응메카니즘을 밝히는 한편, 기준용매인 물과 다른 혼합용매에서 착이온이 초기상태로부터 전이상태로 될때 각 과정의 자유 에너지변화를 서로 비교 분석함으로써 반응메카니즘을 재확인 하였다.

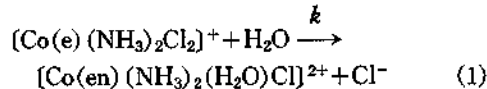
2. 실험

2.1 시료. 착물 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 은 Bailar¹³법에 따라 합성하여 정제한 후 분광학적 데이터를 문헌치와 비교하여 확인하였다. 착이온 합성에 사용한 모든 시약은 특급시약을 사용하였으며, 물은 3차증류수를 사용하였다.

2.2 장치 및 실험방법. 착물 0.112g을 아세톤-물 혼합용매에 녹여 50ml 용액을 만든 후 이 용액을 특수제작한 고압전도도셀에 주사기를 이용하여 채운다. 이것을 고압용기의 내부에 매어단 후 압력을 일정하게 올리고 0.01 Ω 까지 저항을 측정할 수 있는 Jones와 Josephs형의 교류 전도도브릿지를 사용하여 반응속도를 측정하였다. 압력발생장치는 5Kbar까지 올릴 수 있는 Swiss, Nova 제의 수동식 유압펌프를 사용하였고, 고압용기는 본 실험실에서 강철로 특수 제작한 용기를 사용하였으며 이것을 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지

조절할 수 있는 항온조에 넣어서 항온 시켰다.

2.3 반응속도 측정. 반응식은 식(1)과 같이 쓸 수 있다.



반응식 (1)의 속도식은 식(2)로 주어진다.

$$\text{Rate} = k[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+ [\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

여기서 H_2O 는 용매이며 착이온의 양에 비해 과량이므로 반응후의 농도변화를 무시하면 식(3)과 같다.

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+ \quad (3)$$

이때 유사일차반응 속도상수(k_{obs})는 Guggenheim 법¹⁴으로 아래와 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t) = -k_{\text{obs}} \cdot t + \text{constant} \quad (4)$$

여기서 λ_t 와 $\lambda_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서의 전도도값이며, t 와 Δ 는 각각 반응시간 및 반감기의 2~3배 되는 시간 구간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

아세톤-물 혼합용매에서 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ 착이온의 수화반응에 대한 압력 및 온도 변화에 따른 속도상수는 Table 1과 같다. 반응속도는 아세톤의 양이 증가할수록 감소하는 현상을 나타내었고, 온도가 증가할수록 반응속도는 증가하였으며 압력의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

반응속도의 압력 의존성은 일반적으로 식(5)와 같이 주어진다^{15,16}.

$$\ln k = a + bp + cp^2 \quad (5)$$

여기서 a, b 및 c 는 상수이고 p 는 압력을 나타낸다. 식(5)를 일정온도에서 압력에 대해 미분하면 식(6)이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = b + 2cp \quad (6)$$

한편 반응속도와 압력과의 기본관계식은 식(7)과 같으므로

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}\right) \quad (7)$$

Table 1. Rate constants, $k_{obs} \times 10^4 \pm 0.05 \text{ sec}^{-1}$ and Activation volumes, $\Delta V^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + P \left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P} \right)$ for the *cis*-[Co(en)(NH₃)₂Cl₂]Cl

Temp.	Acetone (v/v%)	Pressure (bar)					$\Delta V_1^\ddagger + P \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P}$ cm ² /mole
		1	500	1000	1500	2000	
25°C	0	3.47	3.30	3.19	3.12	3.06	2.82-1.31×10 ⁻³ P
	10	2.93	2.75	2.60	2.49	2.40	3.16-0.77×10 ⁻³ P
	20	2.41	2.20	2.30	1.89	1.78	4.72-1.00×10 ⁻³ P
	30	2.05	1.83	1.66	1.54	1.47	6.14-1.89×10 ⁻³ P
	40	1.78	1.53	1.36	1.25	1.15	8.43-2.86×10 ⁻³ P
30°C	0	5.38	4.68	4.46	4.16	3.94	5.50-2.13×10 ⁻³ P
	10	4.83	4.27	3.86	3.57	3.37	6.67-2.97×10 ⁻³ P
	20	4.40	3.82	3.38	3.05	2.81	7.68-2.67×10 ⁻³ P
	30	4.06	3.42	2.92	2.53	2.22	9.10-1.98×10 ⁻³ P
	40	3.90	3.14	2.59	2.19	1.19	11.42-3.07×10 ⁻³ P
35°C	0	9.33	8.23	7.45	6.89	6.56	7.07-3.41×10 ⁻³ P
	10	8.76	7.56	6.65	5.96	5.44	8.01-2.55×10 ⁻³ P
	20	8.23	6.93	5.93	5.14	4.52	9.15-1.97×10 ⁻³ P
	30	7.82	6.35	5.28	4.49	3.90	11.17-3.00×10 ⁻³ P
	40	7.59	5.95	4.75	3.85	3.18	12.90-2.35×10 ⁻³ P
40°C	0	14.15	12.23	10.72	9.51	8.56	7.94-1.83×10 ⁻³ P
	10	13.69	11.56	9.94	8.68	7.70	9.23-2.32×10 ⁻³ P
	20	13.14	10.85	9.10	7.76	6.72	10.37-2.19×10 ⁻³ P
	30	12.79	10.25	8.33	6.84	5.76	11.75-1.55×10 ⁻³ P
	40	12.23	9.28	7.20	5.72	4.65	15.02-3.25×10 ⁻³ P

식 (6)과 식 (7)로부터 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$-\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} = b + 2cp \quad (8)$$

그리고 상수 a 는 $\ln k_1$ 과 같다고 할 수 있으므로 식 (5)로부터 식 (9)를 유도할 수 있다.

$$p^{-1} \ln(k_p/k_1) = b + cp \quad (9)$$

여기서 k_1 및 k_p 는 각각 상압과 압력 p 에서의 속도상수를 나타낸다. 식 (9)에서 $p^{-1} \ln(k_p/k_1)$ 을 압력 p 에 대하여 도시하면 직선이 얻어지는데, 25°C 때의 값을 도시한 것을 Fig. 1에 나타내었다. (다른 온도에서도 이와 유사한 직선이 얻어졌다.)

이 그래프에서 최소자승법을 사용하여 절편 b 및 기울기 c 를 구하였으며 식 (8)에서 알 수 있듯이 절편 b 에 $-RT$ 를 곱하면 1기압에서의

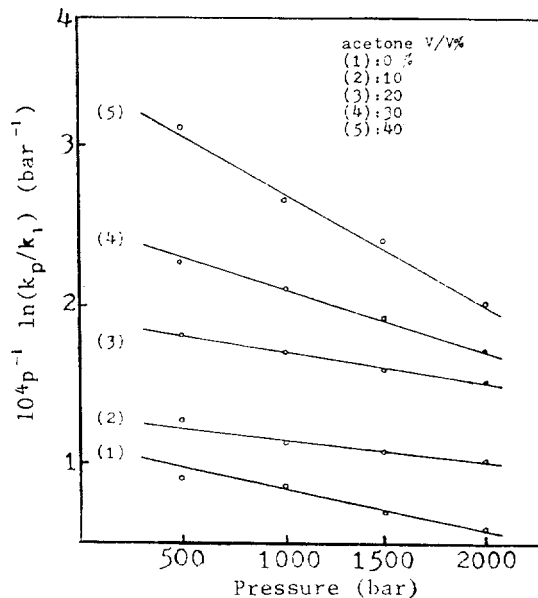


Fig. 1. Plot of $p^{-1} \ln k_p/k_1$ as function of pressure (p) at 25°C.

Table 2. Dependence of ΔH^\ddagger (± 0.1 Kcal/mol) and ΔS^\ddagger (± 0.1 cal/mol K) on pressures and solvent compositions

	Acetone (v/v %)	Pressure (bar)				
		1	500	1000	1500	2000
ΔH^\ddagger	0	16.98	15.76	14.66	13.57	12.58
	10	18.66	17.34	16.16	15.11	14.09
	20	20.49	19.28	18.10	16.89	15.87
	30	22.03	20.65	19.53	17.91	16.61
	40	23.08	21.72	20.11	18.27	18.33
ΔS^\ddagger	0	0.88	-3.33	-7.10	-10.83	-14.17
	10	6.19	1.62	-2.48	-6.09	-9.59
	20	11.99	7.73	3.59	-0.61	-4.16
	30	16.84	12.00	7.99	2.40	-2.09
	40	20.18	15.28	9.62	3.24	2.89

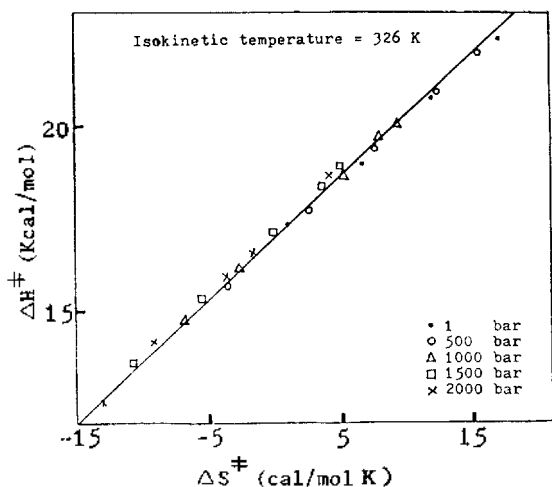


Fig. 2. Plot of ΔH^\ddagger with ΔS^\ddagger for aquation of the *cis*-(Co(en)(NH₃)₂Cl₂)⁺ in acetone-water mixtures.

활성화부피 (ΔV_1^\ddagger)를 그리고 기울기 c 에 $+2RT$ 를 곱하면 활성화압축률 ($\Delta\beta^\ddagger = -\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial p}$)을 얻을 수 있다. 이렇게 구한 활성화부피 ($\Delta V^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + p \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial p}$)를 Table 1에 나타내었는데 모두 작은 양의 값을 나타내며 압력에 따른 변화는 미소하였다.

절대반응속도론¹⁷에 의하면 반응의 속도상수와 활성화물의 ΔS^\ddagger 와 ΔH^\ddagger 와의 관계식은 식 (10)과 같이 주어진다.

$$\ln(k_{\text{obs}}/T) = \ln\left(\frac{k}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (10)$$

식 (10)에 의해서 계산한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 값은 Table 2와 같다.

Table 2의 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 값의 등속관계를 알기 위하여 Fig. 2와 같이 도시하였으며 Fig. 2의 직선의 기울기에서 등속온도를 구한 결과는 326 °K로서 실험온도인 313°K 보다 높았다. 이것으로 미루어보아 이 착물의 수화반응은 엔탈피 지배반응임을 알 수 있다.

실험으로 구한 활성화부피 ($\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$)로 부더 반응메카니즘에 관한 정보를 얻기 위하여 흔히 $\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$ 를 반응종 자체에 대한 활성화부피 ($\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$)와 용매분자에 의한 활성화부피 ($\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$)로 나누어 생각한다¹⁸.

$$\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger = \Delta V_{\text{intr}}^\ddagger + \Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$$

여기서 $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ 은 전이상태가 형성될 때 반응물의 핵간 거리변화에 따른 분자 크기의 변화를 나타내므로 이 값으로부터 메카니즘을 규명할 수 있다. 해리메카니즘은 전이상태에서 M-X 결합이 끊어지므로 $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ 은 양의 값을 나타내며 회합메카니즘은 전이상태에서 새로운 M-OH₂ 결합이 형성되므로 $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ 은 음의 값을 가진다. 그리고 $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ 은 전이상태로 되면서 반응종 둘레에 용매분자의 재배열 즉, 용매화의 변화에 의한 부피변화를 나타낸다. 전이상태가 될 때 반응물의 형식전하가 변하지 않는 반응에 대하여서는 $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ 은 아주 작기 때문에 실험으로 구한 활성화부피 ($\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$)는 곧 $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ 로 볼 수 있다. 그러나 전이상태로 될 때 전하가 생성되거나 소멸하는 반응에 대해서는 electrostriction의 변화가 커서 $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ 의 값도 상당히 변한다. 이러한 경우는 $\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$ 값을 해석할 때 주의를 요한다.

일반적으로 무기 착물의 치환반응에 대한 반응메카니즘은 해리메카니즘(D), 회합메카니즘(A), 교환회합메카니즘(I_a) 및 교환해리메카니즘(I_d)의 4가지 메카니즘으로 나눌 수 있으며, 반응메카니즘과 활성화부피 (ΔV^\ddagger), 활성화엔트로피 (ΔS^\ddagger) 및 활성화압축율과의 사이에는 Table 3과 같은 관계가 있는 것으로 밝혀져 있다.¹⁹

Table 3. The Criteria of classification of mechanism for the reaction $ML_nX+Y \rightarrow ML_nY+X$

Parameters	Mechanism			
	D	I _d	I _a	A
ΔS^\ddagger	large positive	small	small	large negative
ΔV^\ddagger	positive	small positive	small negative	negative
$\Delta\beta^\ddagger$	positive	small	small	negative

본 연구에서는 ΔV_{exp}^\ddagger 가 양의 값을 나타내고 ΔV_{soln}^\ddagger 는 음의 값을 가지므로 ΔV_{intr}^\ddagger 는 양의 값을 알 수 있다. 또한 활성화엔트로피는 작은 값을 나타내며, Table 1에서 보듯이와 같이 활성화압축률 ($\Delta\beta^\ddagger = -\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial p}$)도 작은 양의 값을 나타내므로 이 착물의 수화반응은 I_d 메커니즘임을 예측할 수 있다.

한편 반응속도에 미치는 용매의 영향을 고찰하기 위하여 우선 용매의 이온화능력을 나타내는 Grunwald-Winstein Y 값에^{11,12} 대하여 $\ln k_{obs}$ 을 도시하여 본 결과는 Fig. 3과 같으며 그 기울기는 약 0.25 정도가 되었다. 이것은 이미 I_d 메커니즘으로 밝혀진 다른 코발트 착물의 수화반응에 대한 m 값과 잘 일치한다.

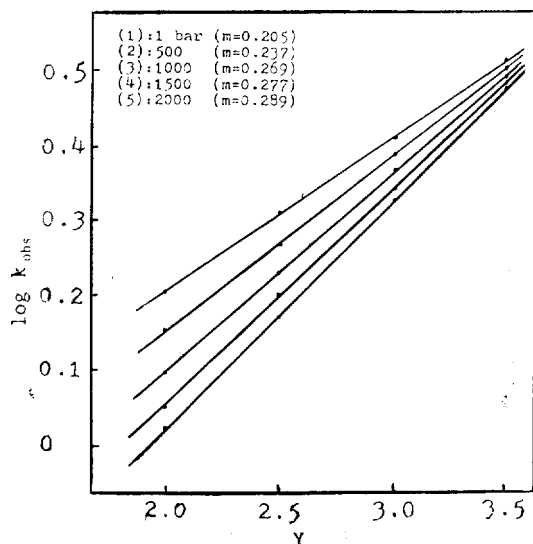
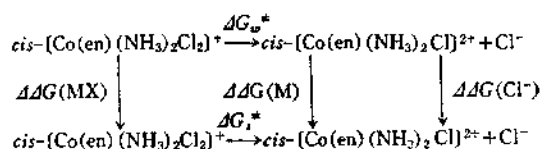


Fig. 3. Variation of $\log k_{obs}$ with Y for aquation of the $cis-(Co(en)(NH_3)_2Cl_2)^+$ in acetone-water mixtures.

기준용매인 물과 다른 혼합용매에서 $cis-(Co(en)(NH_3)_2Cl_2)^+$ 착이온이 초기상태에서 전이상태로 될 때 각 과정의 자유에너지 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 ΔG_s^\ddagger 와 ΔG_w^\ddagger 는 각각 혼합용매(s)와 순수물(w)에서의 활성화자유에너지를 나타내며 $\Delta\Delta G(i)$ 는 i 이온종이 기준용매인 물에서 다른 혼합용매로 이동될 때 용매의 구조변화에서 오는 자유에너지 변화의 차이를 나타낸다. 위의 용매화 과정과 용매의 전이과정에서 일어나는 자유에너지 변화는 식 (11)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_w^\ddagger + \Delta\Delta G(M) + \Delta\Delta G(Cl^-) - \Delta\Delta G(MX) \quad (11)$$

ΔG_s^\ddagger 와 ΔG_w^\ddagger 는 절대반응속도론에 의하면 각각 식 (12)와 식 (13)으로 표시된다.

$$\Delta G_s^\ddagger = -2.303RT \left(\log k_s + \log \frac{kT}{h} \right) \quad (12)$$

$$\Delta G_w^\ddagger = -2.303RT \left(\log k_w + \log \frac{kT}{h} \right) \quad (13)$$

식 (12)와 식 (13)을 식 (11)에 대입하면 식 (14)가 된다.

$$2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-) = \Delta\Delta G(M) - \Delta\Delta G(MX) \quad (14)$$

여기서 k_w 와 k_s 는 실험으로 얻어지고 $\Delta\Delta G(Cl^-)$ 는 문헌치²⁰를 인용하면 식 (14)의 왼쪽항 $2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-)$ 를 계산할 수 있다. 용매조성에 대하여 각각 이 값을 계산하여 도시한 결과가 Fig. 4와 같으며, 아세톤의 함량이 증가할수록 감소하며 전 조성에서 음의 값을 나타낸다.

일반적으로 몇가지 알카리 금속이온을 제외한 대부분의 금속이온에 대하여 $\Delta\Delta G(M^{2+})$ 와 $\Delta\Delta G(M^+)$ 는 음의 값을 가진다^{20,21}.

따라서 식 (14)의 왼쪽항의 값이 음이라는 것은 $-\Delta\Delta G((Co(en)(NH_3)_2Cl)^{2+}) > -\Delta\Delta G((Co(en)(NH_3)_2Cl_2)^+)$

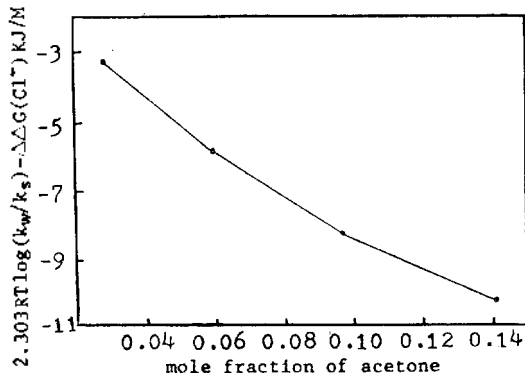


Fig. 4. Plot of $2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-)$ against mole fraction of acetone in acetone-water mixtures at 25°C.

(en)(NH₃)₂Cl₂ +임을 의미하므로 용매조성에 따른 용매의 구조변화가 반응속도에 미치는 영향은 초기상태보다 전이상태가 더 크다. 이러한 효과는 전이상태에서 착물의 Co-Cl 결합이 완전히 분리 될수록 크게 나타날 것이며 식 (14)의 왼쪽항의 값이 음으로 증가 할수록 해리 메카니즘(D)이 더욱 크게 작용할 것이다. 아세톤 함량이 증가함에 따라 $2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-)$ 이 더욱 음으로 되는 것은 $\Delta\Delta G(M)$ 가 $\Delta\Delta G(MX)$ 보다도 반응속도에 더 큰 영향을 주기 때문이다. 이것은 아세톤의 함량이 증가 할수록 반응물 MX가 전이상태에서 더 쉽게 M과 X로 분리됨을 의미한다.

이상의 몇가지 실험사실로 미루어 보아서 본 실험에 사용한 착물의 수화반응은 I₂메카니즘으로 결론지을 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. H. R. Hunt and H. Taube, *J. Am. Chem.*

Soc., **89**, 3141 (1969).
 2. T. W. Swaddle and D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8357 (1972).
 3. S. B. Tong and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **13**, 1538 (1974).
 4. D. A. Palmer, R. Van. Eldit, T. P. Dasgupta and H. Kelm, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1095 (1978).
 5. J. U. Hwang, J. J. Chung, and S. O. Bek, *Daehan Hwahak Hwoeje*, **28**, 95 (1984).
 6. C. F. Wells, *J. C. S. Dalton*, 1494 (1980).
 7. C. N. Elgy and C. F. Wells, *J. C. S. Dalton*, 2405 (1980).
 8. J. Burgess, *J. C. S. Dalton*, 825 (1973).
 9. J. Burgess and M. G. Price, *J. Chem. Soc. (A)*, 3108 (1971).
 10. J. Burgess, *J. Chem. Soc. (A)*, 2703 (1970).
 11. C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **3**: 228 (1964).
 12. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**: 846 (1948).
 13. J. C. Bailar, Jr., and D. F. Peppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1940).
 14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.* **3**, 538 (1936).
 15. K. Tamura, Y. Oga and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2988 (1973).
 16. C. A. Echert, *Annual Rev. Phys. Chem.*, **23**, 239 (1972).
 17. A. A. Frost and R. G. Pearson, pp. 77. 1961,
 18. S. G. Entelis and R. P. Tiger, "Reaction Kinetics in the Liquid Phase", pp. 208. John Wiley & Sons, 1976.
 19. N. S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Wiley & Sons, pp. 322. 1981.
 20. C. F. Wells, *J. C. S. Faraday I*, **70**: 694(1974).
 21. (a) C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **69**, 984 (1973); (b) C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **71**, 1868 (1975); (c) C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **72**, 601 (1979); (d) C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **74**, 636 (1978).