

여러고리 방향족 화합물과 요오드 사이의 전하이동 착물생성에 관한 열역학적 연구

權五千[†] ·金正林 ·李煥勛
한양대학교 이과대학 화학과
(1985. 3. 28)

Thermodynamics of the Formation of Polynuclear Aromatics-Iodine Charge Transfer Complexes

Oh Cheun Kwun[†], Jeong Rin Kim and Young Hoon Lee
Department of Chemistry, Han Yang University, Seoul 133, Korea
(Received March 28, 1985)

요약. 벤젠, 나프탈렌 및 페난스렌과 요오드 사이의 각계를 사염화 탄소 용액에서 자외선 분광광도법에 의하여 연구한 결과 1:1분자 착물이 형성됨을 알았다. 이들 착물 생성에 의한 흡수 최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이에 따른 각 온도에서의 평형 상수를 구하였다. 이 값으로부터 이들 착물 생성에 대한 열역학적 파라미터를 산출한 결과 각 온도에서 여러 고리 방향족 화합물과 요오드 사이에 생성된 착물의 상대적 안정도는 방향족 고리의 수가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 요오드에 대한 여러 고리 방향족 화합물들의 상대적 염기성을 나타내며 방향족 화합물과 요오드 사이의 상호작용에 관한 공명현상에 의하여 설명할 수 있다. 그리고 이 계열의 연구결과를 폴리메틸 벤젠계열의 연구결과와 비교 고찰하였다.

ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigations have been carried out on the systems of benzene, naphthalene and phenanthrene with iodine in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of the one to one molecular complexes. The equilibrium constants were obtained in consideration of that absorption maxima due to the formation of the charge transfer complexes shift to blue with increasing temperature. Thermodynamic parameters for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results indicate that the stabilities of the complexes formed between polynuclear aromatics and iodine increase with the number of aromatic rings. This may be a measure of the relative basicities of polynuclear aromatics toward iodine, which is explained in terms of the resonance of the interaction between aromatics and iodine. The results in this study were, addition ally, compared with those of the polymethylbenzene series to be discussed the reason for them.

서론

폴리메틸 벤젠과 요오드 사이의 전하이동 착물에 대한 연구는 여러 연구자들에 의하여 보고

되어 있다^{1~6}. 전하이동착물을 이해하기 위해서는 이미 보고된 폴리메틸 벤젠의 계열에 관한 연구 결과 뿐만 아니라 여러 고리의 방향족화합물에 관한 전하이동 착물에 관해서도 연구할 필요

가 있다. Andrews와 Keefer¹는 사염화탄소중의 벤젠과 요오드의 혼합 용액이 분자 착물을 생성하여 292nm에서 흡수최대가 나타남을 알았고, 25°C에서 평형상수 $K_c=0.15l \cdot \text{mole}^{-1}$, 흡수계수 $\epsilon=16400$ 의 값을 얻었다. 그리고 Rose와 Drago²는 계산방법을 바꾸어서 같은 계에 대하여 25°C에서 평형상수 $K_x=1.78 \pm 0.05$ 와 흡수계수 $\epsilon=15400 \pm 600$ 의 값을 얻었으며, Tamres³은 실온에서 같은 계에 대하여 295nm에서 흡수최대를 확인했고, $K_x=1.60$, $\epsilon=14700$ 을 얻었다. 또한 Blake⁶ 등은 사염화탄소중의 나프탈렌과 요오드사이의 전하이동 착물에 대해서 흡수최대 360nm에서 나타남을 알았고, 25°C에서 평형상수 $K_x=2.66$, 흡수계수 $\epsilon=7250$ 의 값을 얻었으며, Bhattacharya와 Basu⁷는 사염화탄소중의 페난스렌과 요오드 사이의 착물에 대하여 394nm에서 흡수최대를 관측하여 실온에서 $K_c=1.06l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon=1420$ 을 얻었고 Peters와 Person⁸은 같은 계에 대하여 370nm에서 흡수최대를 관측하였으며 23°C에서 $K_c=0.45l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon=6950$ 및 $\Delta H=1.6 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었다. 그런데 이상과 같은 연구들은 서로 잘 일치하지 않을 뿐만 아니라 서로 다른 척도로 된 평형상수에 의해서 나타낸 것도 있기 때문에 직접 비교하는 것이 곤란하다. 그러므로 이런 계열에 대해서 전하이동 착물의 안정도를 다시 연구하고 평형상수 뿐만 아니라 다른 열역학적 파라미터에 의해서도 비교 고찰함으로써 여러고리의 방향족 화합물의 전하이동 착물을 종합적으로 연구할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 electron donor로서, 벤젠, 나프탈렌 및 페난스렌을 사용하여 요오드와의 사이에 형성되는 전하이동 착물의 상대적 안정도를 평형상수 K_c 에 의하여 비교하고 더 나아가 이들 착물형성에 따른 열역학적 파라미터를 구하여 비교 고찰하고자 한다.

본 연구는 자외선 분광 광도법을 이용하여 벤젠, 나프탈렌 및 페난스렌과 요오드 사이의 분자착물 형성에 있어서 온도 변화에 의한 blue shift를 고려하여^{9,10} 여러 농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형상수

와 흡수계수를 구하고, 이로부터 이들착물 형성에 대한 열역학 파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험 결과에 의하여 벤젠, 나프탈렌 및 페난스렌과 요오드 사이의 착물 형성의 안정도에 대하여 비교 검토하였고, 이 결과와 폴리메틸 벤젠 계열의 연구 결과⁵를 비교하였다. 또 온도변화에 따르는 전자 이동 에너지와 자유에너지변화 사이의 관계를 알아보았다.

실 험

시약 및 용액의 제조. 사염화탄소 (Reagent grade, Merck, Germany)는 무수염화칼슘으로 탈수하고 Todd column에서 분별증류하여 정제하였고 그때의 비등점과 굴절률은 76.5°C, 1.460²⁰이었다. 나프탈렌 (Reagent grade, Tokyo Kasei, Japan)은 승화시켜 재결정하는 방법으로 3회 반복하여 정제하였다. 벤젠 (Uvasol grade, Merck, Germany), 페난스렌 (Ultra pure grade, Tokyo Kasei, Japan) 및 요오드 (Super pure grade, Merck, Germany)는 정제하지 않고 사용하였다.

사용한 모든 용액은 실온에서 일반적인 제조법에 따라 만들었다.

흡광도의 측정. 사염화 탄소내의 벤젠, 나프탈렌, 페난스렌 및 요오드 용액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 250~550 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다. 벤젠용액을 요오드용액과 1:1 부피비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였는데 이 때에는 blank로서 요오드 용액을 혼합했을 때와 같은 농도인 벤젠용액을 사용하였으며, 나프탈렌-요오드, 페난스렌-요오드의 경우도 같은 방법으로 측정하였다. 용액의 농도는 벤젠 $0.5 \sim 1.25 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 나프탈렌 $1.16 \sim 1.61 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 페난스렌 $0.71 \sim 1.37 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 요오드는 $6.7 \times 10^{-4} \sim 1.34 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot l^{-1}$ 의 범위로 정하고, 혼합시킨 후의 용액의 부피는 혼합하기 전의 각 용액의 부피의 합과 같다는 가정하에 실험을 하였다.

흡광도의 측정은 UV-spectrophotometer (Baush & Lomb, 505)와 테프론 마개가 있는 1cm 석영 cell (Pye Unicam Fol A)의 한조를 사용하고 실

협온도는 25, 40 및 60°C로서 셀은 항온조의 물을 순환시켜 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 오차범위 이내로 온도를 유지시켰다. 이때 각계에 대하여 측정된 착물의 흡수최대가 나타나는 파장은 벤젠-요오드계에서 292nm 근방, 나프탈렌-요오드계에서 360nm 근방이고 페난스렌-요오드계에서는 365nm 근방이었다(Table 1~4참조).

결과 및 고찰

전하이동 착물 형성에 대한 평형상수와 흡수계수의 계산. 사염화 탄소내의 벤젠, 나프탈렌, 페난스렌 및 요오드의 각 용액의 흡수 스펙트럼은 290~367nm 근방에서 흡수최대가 나타나지 않았지만 벤젠-요오드, 나프탈렌-요오드 및 페난스렌-요오드의 각계에 대한 혼합 용액은 300~360nm 근방에서 흡수최대가 관측되었다. 관측된 흡수최대는 벤젠-요오드, 나프탈렌-요오드 및 페난스렌-요오드의 각계가 용액내에서 착물을 형성하였기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 생성된 착물은 폴리메틸벤젠-요오드계에 대한 연구¹⁻⁶에서 나타난 바와 같이 1:1분자 착물일 것

으로 가정하였고 착물 생성에 대한 평형상수 K_c 와 흡수최대에서의 착물의 흡수계수 ϵ 은 이전에 논의된 다음 식¹⁰으로 구하였다.

$$\frac{[A]_0}{\log(I_0/I) - \epsilon_0[A]_0} = \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_0)K_c} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon - \epsilon_0} \quad (1)$$

여기서 $\log(I_0/I)$ 는 흡수최대에서 측정된 흡광도, $[D]_0$ 는 electron donor로서 사용된 벤젠, 나프탈렌 및 페난스렌의 최초농도를 나타낸다. 이때 용액내에서 독립적으로 존재하는 요오드의 몰흡수계수 ϵ_0 는 전연구⁵의 데이터를 이용하였다.

각 계와 온도에서 $\log(I_0/I)$ 를 실험적으로 측정하고 그때의 $[A]_0$ 와 $[D]_0$ 를 정했기 때문에 식(1)에서 K_c 와 ϵ 은 기울기와 절편에 의해서 계산할 수가 있는데 최소자승법을 사용했다.

전하이동 착물의 생성. 사염화 탄소 내에서 벤젠-요오드, 나프탈렌-요오드 및 페난스렌-요오드의 각계에 대하여 25, 40, 60°C에서 얻은 데이터를 Table 1~3에 종합하였는데 여기서 식(1)의 왼쪽항은 $[A]_0$ 를 변화시켰을 때 거의 일정한 값을 나타내고 있으므로 본 실험의 데이터

Table 1. Formation of benzene-iodine CT-complex in carbon tetrachloride at several temperatures. Y denotes the left hand side of equation (1)

$[D]_0$ (mole. l^{-1})	$[A]_0 \times 10^4$ (mole. l^{-1})	25°C		40°C		60°C	
		Absorbancy at 293.0nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 292.5nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 290.0nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})
0.250	3.34	0.211	17.1	0.187	19.5	0.165	22.3
	5.02	0.319	17.0	0.284	19.3	0.245	22.6
	6.67	0.424	17.0	0.374	19.5	0.330	22.3
			av. 17.0		av. 19.4		av. 22.4
0.375	3.34	0.306	11.5	0.272	13.0	0.230	15.5
	5.02	0.457	11.6	0.407	13.1	0.345	15.6
	6.67	0.605	11.7	0.536	13.2	0.469	15.2
			av. 11.6		av. 13.1		av. 15.4
0.500	3.34	0.394	8.83	0.343	10.2	0.305	11.5
	5.02	0.590	8.87	0.511	10.3	0.448	11.8
	6.67	0.786	8.85	0.688	10.2	0.600	11.7
			av. 8.85		av. 10.2		av. 11.7
0.625	3.34	0.481	7.17	0.421	8.23	0.363	9.60
	5.02	0.731	7.11	0.635	8.21	0.547	9.57
	6.67	0.950	7.13	0.843	8.23	0.724	9.61
			av. 7.14		av. 8.22		av. 9.59

Table 2. Formation of naphthalene-iodine CT-complex in carbon tetrachloride at several temperatures. Y denotes the left hand side of equation (1)

$[D]_0$ (mole. l^{-1})	$[A]_0 \times 10^4$ (mole. l^{-1})	25°C		40°C		60°C	
		Absorbancy at 362.5nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 362.0nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 359.0nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})
0.582	4.00	0.380	10.5	0.335	11.9	0.285	14.0
	5.20	0.500	10.4	0.435	12.0	0.370	14.1
	6.20	0.590	10.5	0.520	11.9	0.445	13.9
			av. 10.5		av. 11.9		av. 14.0
0.678	4.00	0.430	9.30	0.380	10.5	0.310	12.9
	5.20	0.550	9.45	0.495	10.5	0.405	12.8
	6.20	0.675	9.19	0.595	10.4	0.485	12.8
			av. 9.31		av. 10.5		av. 12.8
0.727	4.00	0.455	8.79	0.400	10.0	0.340	11.8
	5.20	0.590	8.81	0.523	9.94	0.440	11.8
	6.20	0.705	8.79	0.620	10.0	0.515	12.0
			av. 8.80		av. 9.98		av. 11.9
0.802	4.00	0.500	8.00	0.445	8.99	0.390	10.3
	5.20	0.655	7.94	0.580	8.97	0.500	10.4
	6.20	0.775	8.00	0.692	8.96	0.575	10.8
			av. 7.98		av. 8.97		av. 10.5

Table 3. Formation of phenanthrene-iodine T-complex in carbon tetrachloride at several temperatures. Y denotes the left hand side of equation (1)

$[D]_0$ (mole. l^{-1})	$[A]_0 \times 10^4$ (mole. l^{-1})	25°C		40°C		60°C	
		Absorbancy at 367.0nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 365.9nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})	Absorbancy at 363.3nm	$Y \times 10^4$ (mole. l^{-1})
0.351	4.03	0.380	10.6	0.325	12.4	0.285	14.1
	5.23	0.500	10.5	0.420	12.5	0.365	14.3
	6.04	0.580	10.4	0.490	12.3	0.425	14.2
			av. 10.5		av. 12.4		av. 14.2
0.478	4.03	0.495	8.14	0.425	9.48	0.375	10.7
	5.23	0.645	8.11	0.553	9.46	0.485	10.8
	6.04	0.740	8.16	0.638	9.47	0.560	10.8
			av. 8.14		av. 9.47		av. 10.8
0.581	4.03	0.580	6.95	0.498	8.09	0.440	9.16
	5.23	0.755	6.93	0.645	8.11	0.570	9.18
	6.04	0.870	6.94	0.750	8.05	0.660	9.15
			av. 6.94		av. 8.08		av. 9.16
0.683	4.03	0.660	6.11	0.565	7.13	0.500	8.06
	5.23	0.855	6.12	0.735	7.12	0.645	8.11
	6.04	0.985	6.13	0.850	7.11	0.750	8.05
			av. 6.12		av. 7.12		av. 8.07

는 신뢰도가 높은 것으로 생각된다. 또한 이들 데이터로부터 식(1)의 왼쪽항(Y)을 $1/[D]_0$ 에

대하여 플로트하면 실험한 각제에 대하여 Fig. 1 ~3과 같이 되는데 직선관계를 잘 나타내고 있

Table 4. Absorption maxima, extinction coefficients and equilibrium constants of CT-complexes of polynuclear aromatics with iodine in carbon tetrachloride

Donors	Temp. (°C)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (l·mole ⁻¹ ·cm ⁻¹)	K_c (l·mole ⁻¹)
Benzene	25	293.0	16200	0.151
	40	292.5	16052	0.134
Naphthalene	60	290.0	15931	0.116
	25	362.5	7200	0.261
	40	362.0	7092	0.229
Phenanthrene	60	359.0	6944	0.194
	25	367.0	6540	0.485
	40	365.9	6435	0.409
	60	363.3	6333	0.357

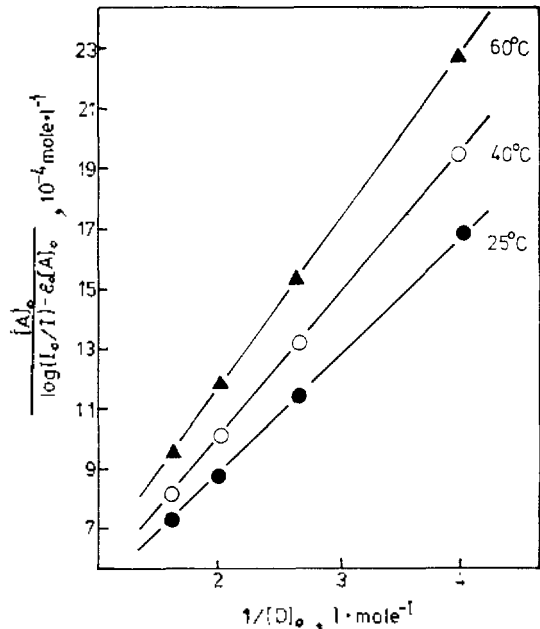


Fig. 1. Plot of Y versus $1/[D]_0$ of benzene-iodine system in carbon tetrachloride at several temperatures.

다. 이러한 직선관계는 본 연구에서 벤젠과 요오드, 나프탈렌과 요오드, 페난스렌과 요오드 사이에는 1:1의 분자착물이 생성된다는 사실을 나타내고 있고¹¹ 이로부터 계산된 전하이동 착물 형성에 대한 평형상수 K_c 와 착물의 흡수계수 ϵ 를 흡수최대파장 λ_{max} 와 더불어 Table 4에 종합하였다. 본 연구에서 온도가 상승함에 따라 전하이동 착물에 대한 흡수 최대의 blue shift^{12,13}가

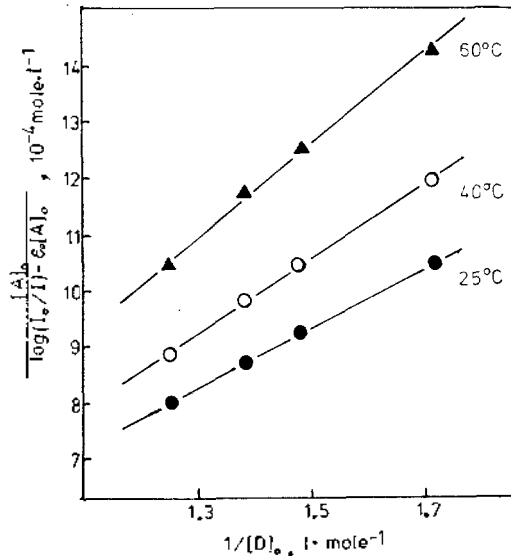


Fig. 2. Plot of Y versus $1/[D]_0$ of naphthalene-iodine system in carbon tetrachloride at several temperatures.

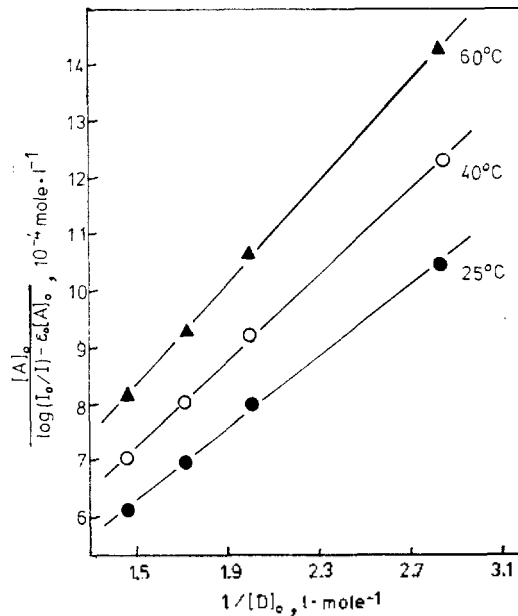


Fig. 3. Plot of Y versus $1/[D]_0$ of phenanthrene-iodine system in carbon tetrachloride at several temperatures.

나타났다. 따라서 각 흡수최대 파장에서의 ϵ_0 와 흡광도로부터 K_c 와 ϵ 를 계산하였다.

본 연구에서의 평형 상수값을 이미 보고된 평

형 상수값과 비교해보면 25°C에서의 벤젠-요오드계에 대하여는 Andrews와 Keefe의 결과¹와 비슷하고, 나프탈렌-요오드계에 대하여는 Blake 등의 결과⁶가 K_c 의 값이기 때문에 직접 비교할 수가 없고, 페난스렌-요오드계에 대하여는 Peters와 Person의 결과⁸와 비슷한 값을 나타내었다. 그러므로 40°C와 60°C에서의 데이터는 물론 나프탈렌-요오드계에 대한 데이터는 신뢰할 수 있는 것으로서 이로부터 열역학 파라미터를 산출하였다.

전하이동 착물의 생성열. 착물이 형성될 때의 표준 엔탈피변화 ΔH° 는 다음과 같은 식에 의해서 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (2)$$

만일 본 연구에서 실험적으로 얻은 데이터로부터 $\ln K_c$ 를 $1/T$ 에 대하여 플롯했을 때 직선관계를 보여준다면 그 직선의 기울기로부터 식 (2)에 의하여 ΔH° 를 얻을 수 있는데, Fig. 4에 나타나 있는바와 같이 실험한 모든 계에 대하여 $\ln K_c$ 와 $1/T$ 사이에는 좋은 직선관계를 보이고 있다. 따라서 최소자승법에 의하여 이들 직선의 기울기를 구한 다음 착물의 표준생성열을 산출하였다. 또한 평형상수 K_c 를 써서 각 경우의 표준 자유 에너지 변화 ΔG° 를 계산하였고, ΔH° 와 ΔG° 를 이용하여 표준 엔트로피 변화 ΔS° 를 계산하여 그 결과를 Table 5에 종합하였다.

본 연구에서는 각 전하이동 착물 형성에 관한 K_c 의 값이 클수록, ΔH° , ΔG° 및 ΔS° 의 값이 작을 수록 착물의 안정도가 크다는 것을 나타낸다. 그러므로 온도의 상승과 더불어 착물의 최대흡수는 blue shift하고 그의 안정도는 감소함을 알 수가 있다(Table 4). 또 일정한 electron acceptor(요오드)에 대해서는 방향족 고리의 수가 증가할 수록 착물형성이 용이함을 알 수 있으나 Table 5에서 보는 바와 같이 ΔS° 의 값은 증가하고 있는데, 이것으로부터 electron donor 분자내의 π 전자가 많아지면 전하이동이 더욱 용이해짐을 나타내고 있고, 방향족 고리가 많을수록 착물은 더 안정하게 된다고 생각할 수 있다.

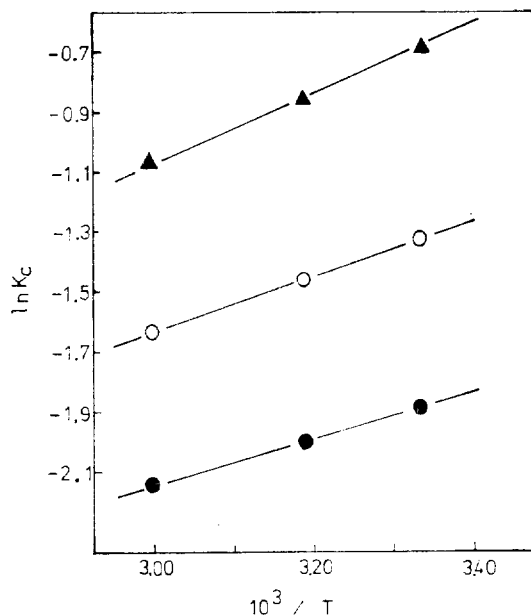


Fig. 4. Temperature dependence of $\ln K_c$ for the charge transfer complex of polynuclear aromatics with iodine in carbon tetrachloride. ●: benzene, ○: naphthalene ▲: phenanthrene.

Table 5. Thermodynamic functions of the formation of CT-complexes of polynuclear aromatics with iodine in carbon tetrachloride

Donors	Temp (°C)	ΔH° (KJ·mole ⁻¹)	ΔG° (KJ·mole ⁻¹)	ΔS° (J·mole ⁻¹ ·deg ⁻¹)
Benzene	25	-6.28	4.68	av. -36.8
	40		5.23	
	60		5.96	
Naphthalene	25	-7.20	3.33	av. -35.3
	40		3.84	
	60		4.54	
Phenanthrene	25	-7.53	1.79	av. -31.3
	40		2.33	
	60		2.85	

따라서 방향족 고리 주위에 메틸라디칼 수가 증가하는 것은 π -전자밀도가 증가하는 것으로 생각할 수 있으나⁵, 방향족 고리가 증가하는 것은 반드시 π -전자 밀도가 증가하는 것이라고는 말할 수 없음을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그런데 방향족 고리의 수가 증가함에 따라 K_c

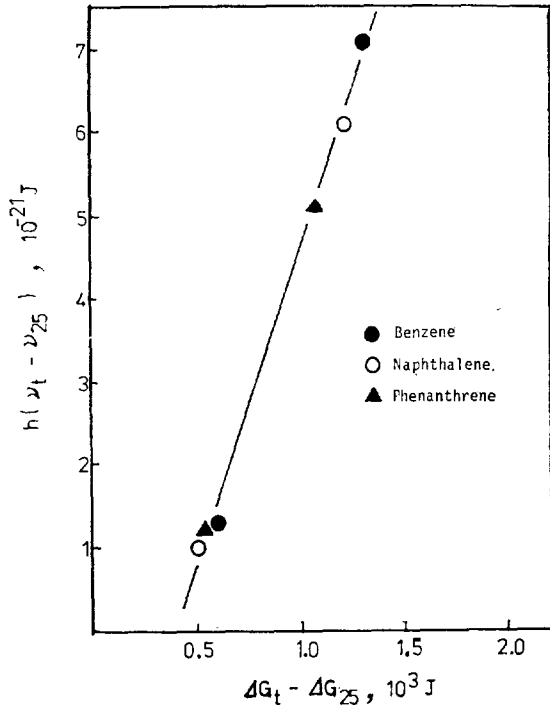


Fig. 5. Correlation between the difference of electron transfer energy, $h\nu_{\max}$ and the difference of standard free energy change, ΔG for temperature variation in the polynuclear aromatics-iodine system.

값이 커지고 ΔH° 의 값이 작아지는 것은 방향족 화합물과 요오드 분자 사이의 상호작용의 공명에 의한 안정화때문으로 설명할 수가 있다. 즉 여러고리 방향족 화합물과 요오드 사이에 1:1의 분자착물이 형성될 때 요오드분자와 상호작용을 하는 방향족 화합물의 π -전자는 방향족 고리의 수에 따라 그 양상이 다를 것으로 예상되며, 본 연구의 결과에 의하면 요오드와의 상호작용에서는 벤젠 < 나프탈렌 < 페난스렌의 순으로 공명 안정화에 기여하는 정도가 증가하는 것으로 생각된다.

여러고리 방향족 화합물과 요오드 사이의 전자이동 착물 형성의 열역학적 데이터는 온도 변화에 따르는 ΔG° 의 차이와 전자이동 에너지차, $\Delta h\nu_{\max}$ 사이에 직선관계를 잘 이루고 있다(Fig. 5

참조). 이러한 사실은 온도 변화에 따라 ΔG° 가 달라지면 전자 전이 에너지도 일정한 비율로 변한다는 것을 나타내고 있으므로 착물 형성의 평형상수 K_c 와 흡수최대 피이크의 blue shift의 관계를 나타낸다. 따라서 온도가 상승하게 되면 electron donor와 electron acceptor 사이의 상호작용이 약화(K_c 의 감소)되므로 electron donor로부터 전자를 끌어내기가 더 어렵게 되어서 전자 전이 에너지는 그만큼 더크게 ($h\nu_{\max}$ 의 증가)된다. 이러한 결과는 높은 온도에서 착물이 더 느슨해진다는 이전의 연구결과⁹와 일치한다.

인용문헌

1. L. J. Andrews and R. M. Keefer, "Molecular Complexes in Organic Chemistry", p. 78, Holden-Day, London, 1964.
2. N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
3. M. Tamres, D. R. Virzi and S. Searles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4358 (1953).
4. N. Ogimachi, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **77**, 4202 (1955).
5. O. C. Kwun, J. R. Kim and J. H. Yang, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 274 (1982).
6. N. W. Blake, H. Winston and J. A. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4437 (1951).
7. R. Bhattacharya and S. Basu, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1286 (1958).
8. J. Peters and W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 10 (1964).
9. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N. F.*, **96**, 177 (1975).
10. O. C. Kwun and H. Hartmann, *ibid.*, **100**, 139 (1976).
11. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
12. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 753 (1968).
13. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).