

## 유기산의 해리평형에 미치는 치환기 효과와 그의 온도 및 압력의 영향. (2) 수용액중에서 몇가지 치환나프톨류의 해리상수

黃正傑<sup>†</sup> · 裴俊雄 · 鄭倞在 · 鄭在元 · 張景喜

경북대학교 물리화학연구소

(1985. 7. 29 접수)

## The Effect of Substituent, Pressure and Temperature on the Dissociation Constants of Organic Acids. (2) Dissociation Constants of Some Substituted Naphthols in Aqueous Solution

Jung-Ui Hwang<sup>†</sup>, Zun-Ung Bae, Jong-Jae Chung, Jae-Won Jung, and  
Kyung-Hee Chang

The Research Institute for Physics and Chemistry, Kyungpook

National University, Daegu 635, Korea

(Received July 29, 1985)

**요 약.** 치환나프톨류(4-Cl-1-Naphthol, 6-Br-2-Naphthol, 8-NH<sub>2</sub>-2-Naphthol)의 해리상수를 온도(25~40°C)와 압력(1~2000 bar)을 변화시키면서 분광학적 방법으로 측정했다. 이들의 해리상수는 치환기가 들어가므로서 모두 감소했다. 이것은 치환기의 I-효과로서 설명이 가능했으며 또 온도와 압력이 증가하면 해리상수도 증가하였다. 이들 해리상수로부터 반응의 열역학적 성질을 계산하여 반응의 성질을 알아보았다.

**ABSTRACTS.** The dissociation constants of 4-Cl-1-naphthol, 6-Br-2-naphthol and 8-NH<sub>2</sub>-2-naphthol in aqueous solution were measured by spectroscopic method in the temperature range from 25 to 40°C and pressure up to 2000bar. The dissociation constants were decreased as the substituents were inserted in naphthol from  $4.4 \times 10^{-10}$  to  $5.82 \times 10^{-11}$  as chloride compound and  $2.5 \times 10^{-10}$  to  $3.44 \times 10^{-11}$  or  $4.21 \times 10^{-11}$  as bromine or amino compounds, respectively. This decrease can be explained with the I- or R-effects of substituents. From the dissociation constants various thermodynamic properties were calculated and discussed the characteristics of the dissociation reaction.

### 서 론

산과 그 공액 염기의 흡수과장이 서로 다른 영역에 있고 분광기의 흡수과장 범위에 있으면 흡수과의 강도를 측정함으로써 그 산의 해리상수를 측정할 수 있다. 분광학적 방법에 의한 해리상수의 측정온도는 전도도법에 비하여 그의 응용은 늦었으나, 여러가지 보완책이 강구되어 고압 하에서도 이용할 수 있게 되었다.

1941년에 Gibson과 Loeffler<sup>1</sup>는 지시약을 사용

하여 고압에서 산과 염기의 강도를 측정하였고 1950년에 Sager와 Siewers<sup>2</sup>은 4-aminobenzophenone의 해리상수를 측정하였다. 이 외에 Bate<sup>3</sup>, Biggs<sup>4,5</sup>, Robinson<sup>6</sup> 등에 의해서 계속 연구되었으며 그 중에서도 Bate<sup>7</sup> 등은 분광법으로 많은 완충용액의 acidity function을 측정하여 실용에 편리한 방법을 제시한 바 있다.

1973년에 Neuman<sup>8</sup> 등은 Loeffler의 방법을 개량하여 지시약법으로 고압에서 분광법으로 몇가지 완충용액의 해리상수를 측정한 바 있으며

Hamann<sup>9,10</sup> 등은 aniline 류, phenol 류 및 naphthol 류에 대해서 1~3,000bars 범위에서 해리상수를 결정하였다. 이미 측정된 naphthol 류는 1-naphthol, 2-naphthol, 2,4-dinitro-1-naphthol 및 1-hydroxy-2,4-dinitro-naphthalene-7-sulfonate 등이다.

이와같이 치환나프톨류의 해리상수는 위에 열거한 몇가지 치환체외에는 거의 알려져 있지 않고 있다. 그래서 본 연구에서는 지금까지 그의 해리상수가 알려져 있지 않은 몇가지 치환 나프톨류의 해리상수를 온도와 압력을 변화시키면서 측정하였고 이들 해리상수를 이용하여 해리반응의 열역학적 성질을 계산하여 반응의 성질을 알아보았다. 측정에 이용한 치환체는 4-chloro-1-naphthol, 6-bromo-2-naphthol 및 8-amino-2-naphthol로서 halogen 치환체와 나프톨의 OH<sup>-</sup> 위치에 따른 변화를 보았으며 치환기가 NH<sub>2</sub> 기일때의 영향을 감안하여 위의 3가지 종류를 택하였다. 또 온도는 25에서 40°C 까지 5°C 간격으로 측정했고 압력은 1~2,000bar 까지 500bar 간격마다 측정하였다.

## 이 론

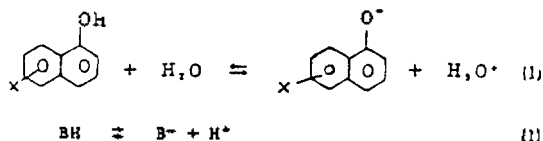
나프톨 계열의 화합물은 대부분 UV 영역의 빛을 흡수하므로 고압에서 분광광도법으로 실험하려면 제한을 받는다. 일반적으로 고압용 분광용기는 사파이어창을 이용하는데 사파이어는 파장 260nm 이하의 빛을 흡수하므로 측정이 곤란하다. 물론 다이아몬드창을 사용하면 더욱 단파장까지 측정이 가능하지만 고가이므로 애로가 있다. 본 실험에서도 사파이어창을 이용했으므로 파장 260nm 보다 단파장의 흡광은 측정할 수 없었다.

본 실험에 사용한 3가지 치환나프톨은 모두 260nm 보다 긴 파장의 빛을 흡수하므로 측정이 가능하였다.

측정법은 Stenström 과 Reinhard<sup>12</sup> 가 개발하고, Hammett<sup>13</sup> 등이 적용한 방법을 이용하여 측정하였다.

치환나프톨의 해리반응은 산으로서 작용할때 식(1)과 같이 반응한다고 생각하면 일반식은 식

(1)' 과 같이 되고



강산성 용액에서는 산성형(BH)이 주종을 이루며 염기성용액 중에서는 염기성형(B<sup>-</sup>)이 주종을 이룬다.

임의의 완충용액에서의 흡광계수  $k$ 는 식(2)와 같다.

$$k = -\log T/l \quad (2)$$

여기서 C는 나프톨의 전체농도이고  $l$ 는 측정용기의 길이이다. 완충용액 중에서 나프톨은 산성형과 염기성형으로 존재할 것이며 전체농도 C는 식(3)과 같다.

$$C = C_{\text{B}^-} + C_{\text{BH}} \quad (3)$$

한편 염기성형과 산성형의 흡광계수를  $k_{\text{B}^-}$ 와  $k_{\text{BH}}$ 로 나타내면 식(2)은 식(4)로 표시할 수 있다.

$$-\log T = (k_{\text{B}^-} C_{\text{B}^-} + k_{\text{BH}} C_{\text{BH}})l \quad (4)$$

식(2), (3) 및 (4)를 이용하면 산성형과 염기성형의 농도비는 식(5)로 표시된다.

$$C_{\text{BH}}/C_{\text{B}^-} = (k - k_{\text{B}^-}) / (k_{\text{BH}} - k) \quad (5)$$

나프톨의 해리상수는 식(1)을 이용하면 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_a = \frac{a_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}}} = \frac{C_{\text{B}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{BH}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{B}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{BH}}} \quad (6)$$

$$= \frac{C_{\text{B}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{BH}}} \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (6)'$$

여기서  $\gamma_{\text{B}^-}$ ,  $\gamma_{\text{H}^+}$  및  $\gamma_{\text{BH}}$ 는 각각 B<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> 및 BH의 활동도 계수이다. 또  $\gamma_{\pm}$ 는 평균활동도 계수이다.

또 위의 관계를 pK<sub>a</sub>로 나타내면 식(7)과 같다.

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{C_{\text{BH}}}{C_{\text{B}^-}} - 2\log \gamma_{\pm} \quad (7)$$

식(7)에 식(5)를 대입하면 식(8)과 같이 된다.

$$pK_a = pH + \log \frac{k - k_B^-}{k_{BH} - k} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (8)$$

실제 나프톨의 경우는 용해도가 대단히 작아서  $\gamma_{\pm} \approx 1$ 로 둘 수 있으며 모든 측정을 같은 나프톨농도 용액에 대해서 수행하였으므로 흡광계수는 흡광도 A로 바꿀 수 있고 식(8)은 식(9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$pK_a = pH + \log \frac{A - A_B^-}{A_{BH} - A} \quad (9)$$

식(9)를 이용하여 산성, 염기성 및 완충용액에서의 흡광도  $A_{BH}$ ,  $A_B^-$  및 A와 완충용액의 pH를 측정하면  $pK_a$ 를 구할 수 있다. 고압하에서 (9)식을 적용할 때 고압하에서의 pH값을 대입해야 한다. 그렇게 하려면 완충제로 사용한 약산의 해리상수의 압력의존성을 알고 있어야 한다.

## 실 험

1. 시약. 실험에 사용한 치환나프톨류는 T. C.I.사(Japan)계 특급시약을 그대로 사용하였다. 염산과 수산화나트륨도 특급시약을 그대로 사용하였으며 완충용액으로 사용한 탄산나트륨과 탄산수소나트륨도 특급시약을 그대로 사용하였다. 용액은 3차증류수를 용매로 사용하였다.

2. 완충용액. 완충용액의 선정은 치환나프톨의  $pK_a$ 와 비슷한  $pK_a$  값을 가진 것을 선정함을 원칙으로 하나 나프톨류의  $pK_a$ 가 알려져 있지 않는 것은 흡광도 분리가 잘되는 완충용액을 사용해야 한다. 또 고압하에서의  $pK_a$  측정은 완

충용액으로 사용한 약산이나 약염기의 해리상수의 압력 의존성을 알고 있어야 고압하에서의 정확한  $pK_a$ 를 구할 수 있다. 상압에서 이미 측정된 나프톨류의  $pK_a$  값을 감안할 때 즉 1-naphthol의  $pK_a$  값은 9.36이고 2-naphthol의  $pK_a$  값은 9.60이므로 중탄산 완충용액이 완충용액으로 적당하며 또 중탄산이온의 고압하에서의 해리상수도 구할 수 있다. 완충용액의 pH는  $pK_a$  값에서 계산되며 pH-meter로 측정하여 보정하였다. 즉 중탄산이온의 압력에 따른 해리상수의 변화는 문헌치<sup>14</sup>를 이용하였다.

완충액으로 사용한 중탄산 이온의 온도와 압력에 따른 해리상수는 Table 1과 같다.

완충액은 탄산나트륨과 탄산수소나트륨을 같은 비율로 넣어 만든 용액으로 실험하였다.

3. 실험기구 및 실험방법. 흡광도의 측정은 Beckmann DU-spectrophotometer를 이용하였다. 고압용 분광셀은 사파이어와 특수강철을 이용하여 제작하였으며 내부용적은 약 5cc 정도이고 광 길이는 약 7cm 정도이며 압력은 3000bar의 압력까지 가능하다. 광학셀의 개요도는 Fig. 1과 같다.

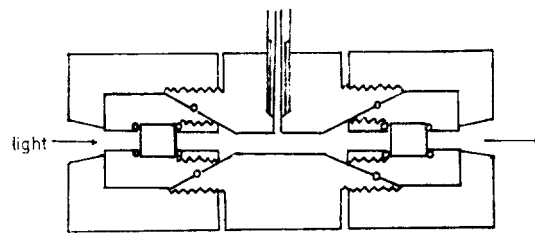


Fig. 1. Optical cell for high pressure experiment.

Table 1. Dissociation constants of bicarbonate ion in various temperatures and pressures

Press. (bar)	Temp. (°C)			
	25	30	35	40
1	$4.68 \times 10^{-11}$	$5.18 \times 10^{-11}$	$5.75 \times 10^{-11}$	$6.31 \times 10^{-11}$
500	$1.31 \times 10^{-10}$	$1.45 \times 10^{-10}$	$1.62 \times 10^{-10}$	$1.78 \times 10^{-10}$
1000	$2.14 \times 10^{-10}$	$2.34 \times 10^{-10}$	$2.63 \times 10^{-10}$	$2.88 \times 10^{-10}$
1500	$2.98 \times 10^{-10}$	$3.24 \times 10^{-10}$	$3.55 \times 10^{-10}$	$3.89 \times 10^{-10}$
2000	$3.82 \times 10^{-10}$	$4.17 \times 10^{-10}$	$4.68 \times 10^{-10}$	$5.13 \times 10^{-10}$

\* cited from reference (14).

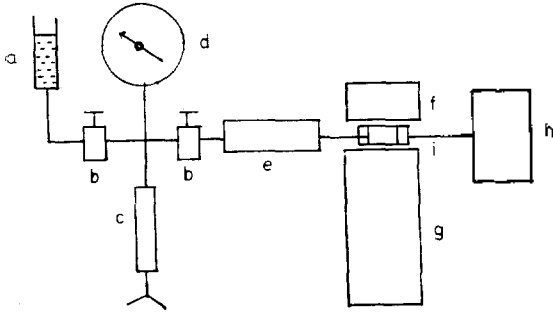


Fig. 2. Schematic diagram of optical density measurement apparatus at high pressure. a; oil tank b; pressure valve. c; pressure generator d; pressure gauge. e; separator f; detector g; spectrophotometer. h; thermostat. i; optical cell.

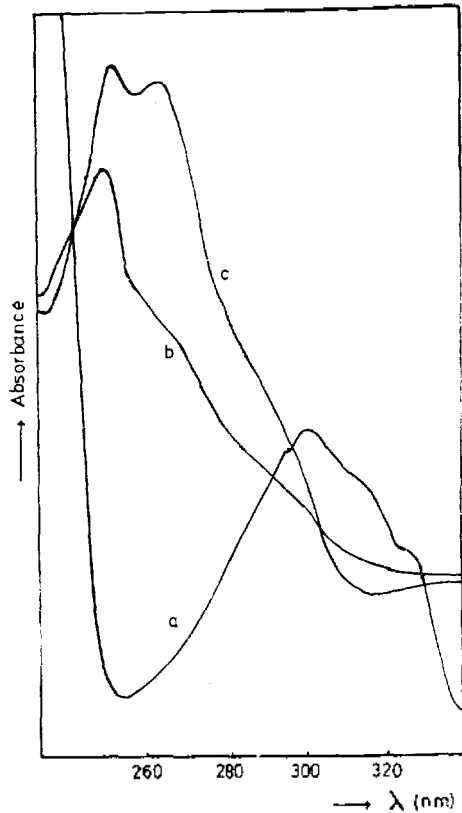


Fig. 3. Absorption spectra of 4-chloro-1-naphthol in acid<sup>-</sup>(a) base (c) and bicarbonate buffer (b) solution at 30°C

실험온도는 25~40°C 범위에서 5°C 간격으로 측정했고 온도유지는 순환식 항온(HAAKE Type F4391)법을 써서 ±0.1°C 범위로 유지하였다.

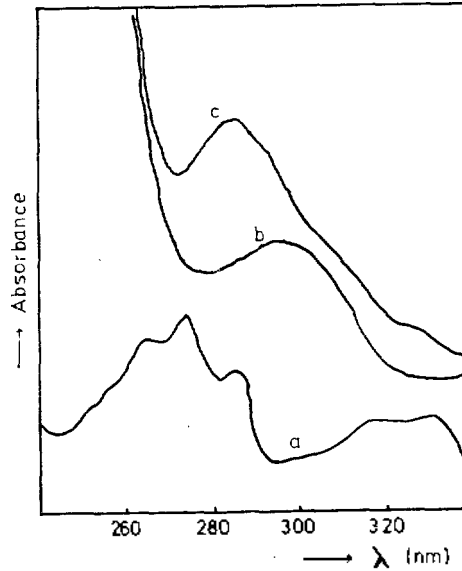


Fig. 4. Absorption spectra of 6-bromo-2-naphthol in acid<sup>-</sup>(a) base (c) and bicarbonate buffer (b) solution at 30°C.

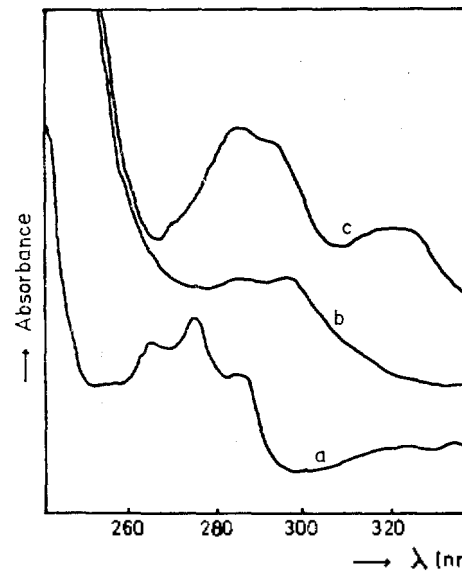
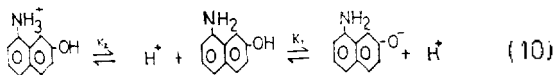


Fig. 5. Absorption spectra of 8-amino-2-naphthol in acid (a) base (c) and bicarbonate buffer (b) solution at 30°C.

실험압력은 1~2,000bars 범위에서 500bar 간격으로 측정하였으며 유압펌프에서 가압된 압력을 액분리기를 거쳐 측정액에 가압되도록 하였고 압력측정은 Burdon 게이지를 이용하였다. 실험장치의 전체 개요도는 Fig. 2와 같다.

측정액은 치환나프톨류의 용액은 30°C에서 포화용액을 만들고 이것을 묽혀 각각 같은 농도로 산성형, 염기성형 및 완충용액으로 된 용액을 만들었다. 산성형은 0.1N HCl 용액에서, 염기성형은 0.1N NaOH 용액중에서 측정하였으며 산성형과 염기성형의 흡광은 Fig. 3, 4 및 5에서 알 수 있는 바와 같이 분리가 잘되므로 흡광도 차이가 비교적 크고 안정한 파장에서 측정하였다. 즉 4-chloro-1-naphthol은 270nm, 6-bromo-2-naphthol은 295nm, 8-amino-2-naphthol은 290nm에서 각각 측정하였다.

8-amino-2-naphthol은 수용액에서 산과 염기로도 작용할 것이다(10식). 그러나 그의 스펙트럼을 보면 290nm에서의 흡광은 산성용액에서 염기로서의 작용을 하지 않았다고 해석되므로 (1)식반응만의 값 ( $K_1$ )임을 짐작할 수 있다.



### 결과 및 고찰

산성과 염기성용액 중에서 치환나프톨류 용액의 흡광도를 측정하고 이들 값과 완충용액의 pH

를 식(9)에 대입하면 나프톨류의  $pK_a$  값이 얻어진다. 이  $pK_a$  값은 이온강도가 0이 아닌 상태의  $pK_a$  값이나 사용한 용액의 이온강도는 0.015 정도로 대단히 낮은 값이므로 보정하지 않고 그대로 나타내었다.

Table 2, 3 및 4는 각 치환나프톨의 해리상수를 나타낸 것이다.

온도나 압력이 증가하면 해리상수는 커지며 치환기 효과는 비교적 작은 편이다. 압력이 증가할 때의 약산의 해리상수가 증가하는 것은 해리시 부피가 감소할 때이고 보통 하전을 갖지 않는 산이 해리하여 하전을 가지는 이온으로 되면 용매화작용에 의해서 부피가 감소하기 때문이다<sup>15</sup>. 측정한 나프톨류는 치환되지 않은 나프톨류 즉 1-naphthol ( $K_a=4.4 \times 10^{-10}$ )과 2-naphthol ( $K_a=2.5 \times 10^{-10}$ )보다 해리가 감소되었다. 이들 치환기는 모두 전자를 밀어주는 치환체로서 해리를 억제하지 않나 생각된다.

이들 해리상수로 부터 나프톨류의 해리반응의 열역학적 파라미터를 식(11)~(15)을 이용하여 구한 것을 Table 5에 나타내었다.

$$\Delta H^\circ = -R \left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial (1/T)} \right)_P \quad (11)$$

Table 2. Dissociation constants of 4-chloro-1-naphthol at various temperatures and pressures

Press. (bar)	Temp. (°C)			
	25	30	35	40
1	$5.82 \times 10^{-11}$	$6.92 \times 10^{-11}$	$7.69 \times 10^{-11}$	$8.79 \times 10^{-11}$
500	$1.51 \times 10^{-10}$	$1.74 \times 10^{-10}$	$2.01 \times 10^{-10}$	$2.30 \times 10^{-10}$
1000	$2.47 \times 10^{-10}$	$2.86 \times 10^{-10}$	$3.30 \times 10^{-10}$	$3.78 \times 10^{-10}$
1500	$3.46 \times 10^{-10}$	$4.02 \times 10^{-10}$	$4.65 \times 10^{-10}$	$5.33 \times 10^{-10}$
2000	$4.67 \times 10^{-10}$	$5.41 \times 10^{-10}$	$6.28 \times 10^{-10}$	$7.21 \times 10^{-10}$

Table 3. Dissociation constants of 6-bromo-2-naphthol at various temperatures and pressures

Press. (bar)	Temp. (°C)			
	25	30	35	40
1	$3.44 \times 10^{-11}$	$3.65 \times 10^{-11}$	$3.86 \times 10^{-11}$	$4.09 \times 10^{-11}$
500	$8.26 \times 10^{-11}$	$8.77 \times 10^{-11}$	$4.35 \times 10^{-11}$	$9.89 \times 10^{-11}$
1000	$1.23 \times 10^{-10}$	$1.31 \times 10^{-10}$	$1.39 \times 10^{-10}$	$1.48 \times 10^{-10}$
1500	$1.51 \times 10^{-10}$	$1.53 \times 10^{-10}$	$1.80 \times 10^{-10}$	$1.83 \times 10^{-10}$
2000	$1.74 \times 10^{-10}$	$1.90 \times 10^{-10}$	$1.94 \times 10^{-10}$	$2.09 \times 10^{-10}$

Table 4. Dissociation constants of 8-amino-2-naphthol at various temperatures and pressures

Press. (bar)	Temp. (°C)			
	25	30	35	40
1	$4.21 \times 10^{-11}$	$4.50 \times 10^{-11}$	$4.69 \times 10^{-11}$	$4.92 \times 10^{-11}$
500	$9.73 \times 10^{-11}$	$9.84 \times 10^{-11}$	$1.06 \times 10^{-10}$	$1.14 \times 10^{-10}$
1000	$1.32 \times 10^{-10}$	$1.36 \times 10^{-10}$	$1.47 \times 10^{-10}$	$1.56 \times 10^{-10}$
1500	$1.58 \times 10^{-10}$	$1.68 \times 10^{-10}$	$1.79 \times 10^{-10}$	$1.89 \times 10^{-10}$
2000	$1.80 \times 10^{-10}$	$1.92 \times 10^{-10}$	$2.05 \times 10^{-10}$	$2.17 \times 10^{-10}$

Table 5. Thermodynamic properties of the dissociation reactions of substituted naphthols

Sub.	Press. (bar)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (e. u./mole)	$\Delta G^\circ_{298}$ (Kcal/mole)	Temp. (°C)	$\Delta V^\circ$ (cm <sup>3</sup> /mole)
4-chloro-1-naphthol	1	4.98	-29.8	13.96	25	-24.8
	500	5.19	-27.2	13.40	30	-24.9
	1000	5.26	-26.0	13.11	35	-25.8
	1500	5.32	-25.4	12.91	40	-26.6
	2000	5.38	-24.6	12.73	$\beta=198K$	
6-bromo-2-naphthol	1	2.17	-40.80	14.27	25	-19.1
	500	2.24	-38.60	13.75	30	-19.5
	1000	2.25	-37.40	13.52	35	-19.9
	1500	2.34	-35.60	13.40	40	-20.3
	2000	2.40	-35.26	13.31	$\beta=61K$	
8-amino-2-naphthol	1	1.92	-41.40	14.15	25	-16.9
	500	2.06	-39.20	13.66	30	-17.4
	1000	2.15	-37.60	13.48	35	-17.9
	1500	2.24	-37.20	13.37	40	-18.1
	2000	2.29	-36.60	13.29	$\beta=56K$	

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (12)$$

$$\Delta S^\circ = - \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

$$\Delta V^\circ = -RT \left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial P} \right)_T \quad (14)$$

$$\beta = \frac{\partial(\Delta H^\circ)}{\partial(\Delta S^\circ)} \quad (15)$$

압력에 따른  $\Delta H^\circ$  값은  $-\ln K_a$  와  $(1/T)$  관계를 도시하여 얻었으며 Fig. 6 과 같다. 실험 온도 범위에서는 비교적 좋은 직선관계가 성립하였다. 6-bromo- 및 8-amino-2-naphthol 의 경우도 비슷한 관계가 얻어졌다.

또 압력에 따른  $pK_a$  값을 도시하면 Fig. 7 과 같고 압력에 따라  $pK_a$  값은 곡선을 나타낸다. 압력에 따른 해리상수의 변화를 알아보기 위해서  $pK_a$  값을 압력의 함수로 표시하면 (16)식과 같은 2차식이 된다. (16)식을 압력으로 미분하면 반응에 따른 부피변화  $\Delta V^\circ$  를 계산할 수 있다.

$$pK_a = a + bP + cP^2 \quad (16)$$

$$\Delta V^\circ = 2.303RT(b + 2cP) \quad (17)$$

예로서 25°C에서 4-Cl-1-naphthol 은

$$pK_a = 10.22 - 7.98 \times 10^{-4}P + 1.82 \times 10^{-7}P^2$$

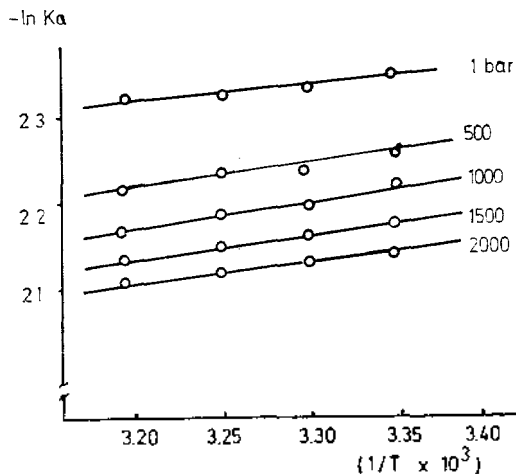


Fig. 6. The plots of  $\ln K_a$  vs.  $1/T$  for 4-chloro-1-naphthol at various pressures.

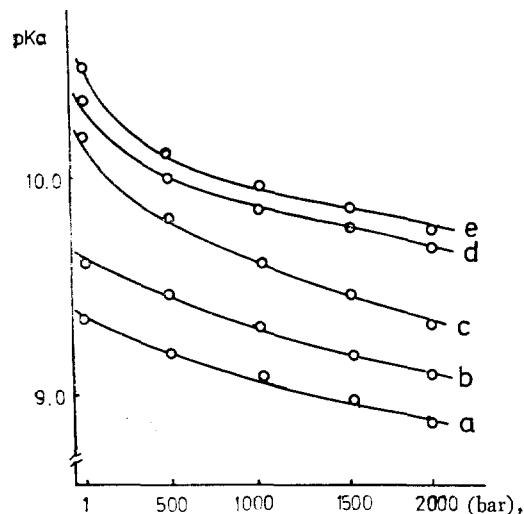


Fig. 7. The plots of  $pK_a$  vs. pressure at  $25^\circ\text{C}$  for: a; 1-naphthol. b; 2-naphthol. c; 4-chloro-1-naphthol. d; 8-amino-2-naphthol. e; 6-bromo-2-naphthol.

이고 1,000bar에서의  $\Delta V^\circ$  값은  $-24.8\text{cc/mole}$ 이다. 이와 같이 계산한 1,000bar에서의  $\Delta V^\circ$  값을 Table 5에 나타내었다. 1-naphthol과 2-naphthol의  $\Delta V^\circ$  값은 1-naphthol이 17.1이고 2-naphthol은 17.2cc/mole로써 큰 차이가 없으므로 알려져 있다<sup>10</sup>.  $\Delta H^\circ$  값은 나프톨에 대한 값은 알려져 있지 않으나 phenol 유도체의 경우 5Kcal/mole 정도로 4-Cl-1-naphthol의 값과 비슷하나 6-Br와 8-NH<sub>2</sub>-2-naphthol의 경우는 약

2Kcal/mole 정도의 작은 값을 가진다. 한편  $\Delta S^\circ$  값은 비교적 큰 값을 가진다. 그래서 치환 나프톨의 해리반응은 모두 흡열과정이고 부피가 감소하는 반응과정이며 비교적 엔트로피 변화가 큰 변화과정이다. 또 (15)식에 따라 isoequilibrium temperature를 계산하면 치환기에 따라 다르나 56~198°K 범위에 있으며 이 온도는 실험 온도보다 낮은 값이다. 즉 실험 온도 범위에서 해리반응은 엔트로피 지배반응( $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$ )임을 알 수 있다.

이 연구는 1983년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것임.

#### 참 고 문 헌

1. R. E. Gibson and O. H. Loeffler, *Trans. Am. Geophys. Un.*, 503(1941).
2. E. E. Sager and I. J. Siewers, *J. Research Natl. Bur. Standard*, 45, 489(1950).
3. R. G. Bates and S. F. Schwarzenbah, *Helv. Chim. Acta.*, 37, 1069(1954).
4. R. A. Robinson and A. I. Biggs, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 901 (1955).
5. A. I. Biggs, *J. Chem. Soc.*, 2572(1961).
6. G. F. Allen, R. A. Robinson and V. E. Vower, *J. Phys. Chem.*, 66, 171(1963).
7. R. C. Bates and R. Gary, *J. Research Natl. Bur. Standard*, 65A, 495(1961).
8. R. C. Neuman, U. W. Kauzmann and A. Zipp, *J. Phys. Chem.*, 79, 2339(1973).
9. S. D. Hamann and M. Linton, *J. Chem. Soc. Trans. Farad. 1*, 71, 485(1975).
10. S. D. Hamann and M. Linton, *J. Chem. Soc. Trans. Farad. 1*, 70, 2239(1974).
11. R. C. Weast and M. A. Astle, ed. "Handbook of chemistry and physics" 62nd ed., CRC, Boca Raton, Florida, (1981~1982) p. D-140.
12. Stenström and Reinhard, *J. Phys. Chem.*, 29, 1477(1926).
13. L. A. Flexser, L. P. Hammett and A. Dingwall, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2103(1935).
14. T. Asano and W. J. Le Noble, *Chem. Rev.*, 78, 407(1978).
15. R. C. Neuman Jr. and M. J. Amrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2730(1972).