

플라로그래피에 의한 金屬錯이온의 安定度에 미치는 壓力의 影響

李興洛† · 藪俊雄 · 朴裕哲 · 尹鍾勳
慶北大學校 自然科學大學 化學科
(1987. 6. 1 접수)

Effect of High Pressure on the Stability of Metal Complex Ion by Polarographic Method

Heung Lark Lee†, Zun Ung Bae, Yu Chul Park, and Jong Hoon Yun
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea
(Received June 1, 1987)

요약. 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 디에틸렌트리아민의 구리(II), 카드뮴(II) 및 아연(II) 착이온의 安定度에 미치는 壓力의 影響을 플라로그래피로 조사하였다. 支持電解質로서는 0.10M의 KNO_3 용액을 쓰고, 킬레이트제의 濃度는 0.01M에서 1.0M까지 변화시켰다. 壓力이 1기압에서 1,500기압으로 증가함에 따라 금속착이온의 解離常數는 증가하였으며, 단위압력당 증가율은 $\text{Cu}(\text{dien})_2^{2+}$ 의 $1.1 \times 10^{-3}\%$ 에서 $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ 의 $5.0 \times 10^{-3}\%$ 까지의 값으로 나타났다.

ABSTRACT. The effect of high pressure on the stability of copper(II), cadmium(II) and zinc(II) complexions with ethylenediamine, propylenediamine, diethylenetriamine has been investigated polarographically. 0.10M KNO_3 solution was used as a supporting electrolyte. The concentration of chelating agents was varied from 0.01M to 1.00M. The dissociation constants of metal complex ions were increased with increasing the pressure from 1 atmosphere to 1,500 atmospheres. The increment of the dissociation constant per unit atmosphere varied from $1.1 \times 10^{-3}\%$ for $\text{Cu}(\text{dien})_2^{2+}$ to $5.0 \times 10^{-3}\%$ for $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$.

序 論

金屬錯이온의 安定度常數를 결정하는 방법에는 여러가지가 있으나¹⁻⁷, 플라로그래피를 이용한 예도 다수 보고되어 있다⁸⁻¹³. 그러나 대부분의 금속착이온의 안정도상수에 관한 연구는 常壓下에서만 수행되었으며, 특히 高壓下에서 금속착이온의 安定度常數를 결정하기 위하여 플라로그래피를 이용한 예는 거의 없는 실정이다.

液相反應에 있어서 높은 압력을 걸어주면 압력에 따른 反應物質의 物理的·化學的 성질의 변화를 예상할 수 있다. 이들 변화를 측정하는 수단으로서 주로 分光化學的인 방법을 이용하여

왔다. 電氣化學的인 방법 중에서는 주로 電氣傳導度의 변화를 측정하였으나, 그 적용범위에는 제한이 있었다.

高壓下에서 금속착이온의 安定度常數를 조사하면, 高壓下에서 이들 착이온의 構造的變化 또는 溶媒化 부피의 변화 등과 같은 高壓化學反應의 연구에 필요한 기초적인 자료를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 常壓下에서 이미 안정도상수가 측정되어 있는 폴리아민류의 킬레이트제와 결합하고 있는 구리(II), 카드뮴(II) 및 아연(II)착이온의 安定度에 미치는 壓力의 影響을 고압하에서 플라로그래피로서 조사하였다.

實 驗

測定裝置. 고압장치로서는 高壓發生器, 壓力測定器 및 고압용 셀을 썼으며, 플라로그래프를 측정하기 위하여 이 장치에 덧붙여 恒溫槽와 플라로그래프를 썼다. 장치전체와 이들 각각의 구조와 재질 및 특성은 이미 전보¹⁴⁻¹⁶에서 설명한 것과 같다. 實驗에 쓴 基準電極은 고인수는 전극이며, 補助電極으로서는 나선형의 白金線 (ϕ 2mm, 길이 80mm)을 썼다. 한편 滴水水銀電極의 毛細管特性은 다음과 같다. 곧 1기압하에서 수은주의 높이를 53 ± 1 cm로 고정하여 열린 회로에서 수은의 流出速度, $m = 2.43$ mg/sec 이고, 수은방울의 平均滴下時間, $\tau = 2.81$ sec 이었다. 플라로그래프를 얻는 데에 쓴 기기로는 Yanaco p8 D type Polarograph 이었다.

試藥. 各 金屬의 질산염(Wako 계, 특급시약)을 사용하여 10^{-2} M의 저장용액을 만들었다. 킬레이트제인 에틸렌디아민 (ethylenediamine, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, Junsei 계), 프로필렌디아민 (propylenediamine, $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$, Tokyo Kasei 계) 및 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, Tokyo Kasei 계)과 支持電解質로 쓴 질산칼륨(KNO_3 , Kanto 계)은 각각 특급시약을 정제하지 않고 그대로 썼다. 極大抑制劑로서 쓴 젤라틴은 1%의 저장용액을 만들어 냉장고에 보관하고, 사용할 때마다 적당량씩 취하였다. 모든 溶液의 제조에는 3차 증류수를 썼다.

플라로그래프의 기록. 각 금속이온의 저장용액 2ml 또는 4ml를 취하여 100ml의 메스플라스크에 옮기고, 여기에 0.01M~1.00M로 되도록 적당량의 킬레이트제를 첨가한다. 이 용액에 支持電解質인 KNO_3 의 最終濃度가 0.1M로 되도록 가한 다음 적당량의 젤라틴을 첨가하여 3차 증류수로 表線까지 채운다. 위에서 제조한 금속착이온용액을 써서 플라로그래프를 前報⁴에서와 같은 測定方法으로 측정한다. 압력을 1기압에서 1,500기압까지의 범위에서 300기압씩 加壓하면서 각 압력에서의 플라로그래프를 측정하였다. 같은 조건하에서 2~3회씩 플라로그래프를 그리 測定의

再現性 여부를 확인하였다.

結果 및 考察

金屬錯이온의 플라로그래프. 여러 압력하에서 구리(II), 카드뮴(II) 및 아연(II)의 농도를 2.0×10^{-4} 또는 4.0×10^{-4} M로 하고, 킬레이트제인 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 디에틸렌트리아민의 농도를 0.01M에서 1.0M까지 변화시킨 용액의 플라로그래프를 측정하여 Fig. 1~3에 나타내었다. 그림에 나타낸 G.O는 galvanic current가 영인 지점을 가르킨다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 압력이 증가할수록 單純金屬이온 및 金屬錯이온의 擴散電流는 증가하며 還元半波電位는 陰電位 쪽으로 이동하였다. 또 단순금속이온의 환원반과전위 보다는 킬레이트제가 1.0M 포함되어 있는 금속착이온의 還元半波電位가 더욱 음전위 쪽으로 이동함을 알 수

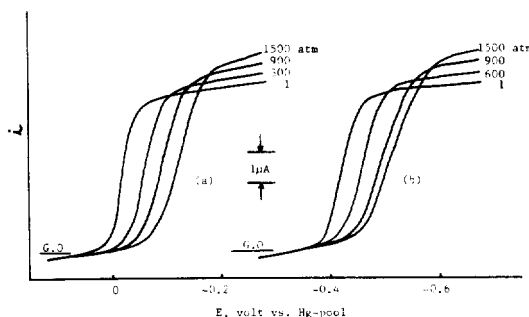


Fig. 1. DC polarograms of 4.0×10^{-4} M Cu(II) (a) and $Cu(en)_2^{2+}$ (b) with 1.0M of ethylenediamine in 0.1 M KNO_3 solution under various pressures at 25°C.

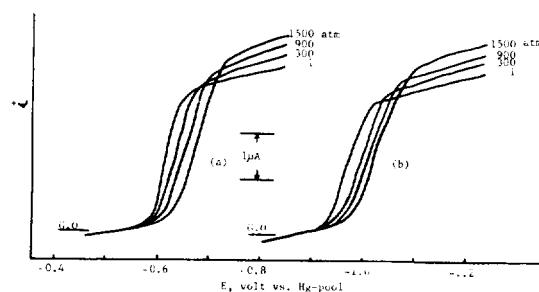


Fig. 2. DC polarograms of 2.0×10^{-4} M Cd(II) (a) and $Cd(en)_2^{2+}$ (b) with 1.0M of ethylenediamine in 0.1 M KNO_3 solution under various pressures at 25°C.

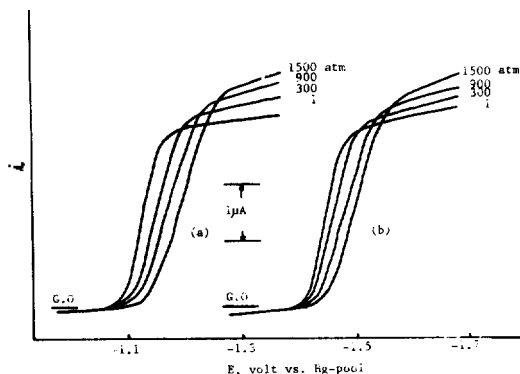


Fig. 3. DC polarograms of $2.0 \times 10^{-4}M$ Zn(II) (a) and $Zn(en)_2^{2+}$ (b) with 1.0M of ethylenediamine in 0.1M KNO_3 solution under various pressures at $25^\circ C$.

있다. 압력을 증가시키면 單純金屬이온과 金屬錯이온의 확산전류가 커지고 還元半波電位가 음전위쪽으로 이동하는 것은 이미 본인 등이 보고한 바^{14, 17}있다.

還元半波電位. 단순금속이온 및 금속착이온의 半波電位전후의 각 加電壓 E 에서의 전류 i 를 측정하고, 폴라로그래에서 구한 平均擴散電流, \bar{i}_d 를 써서 加電壓 E 에 대하여 $\log \frac{\bar{i}_d - i}{i}$ 를 계산하여 도시하면 직선을 얻을 수 있다. 이 직선의 절편 끝 $\log \frac{\bar{i}_d - i}{i}$ 가 영이 되는 加電壓 E 를 구하여 이것을 金屬錯이온의 還元半波電位 ($E_{1/2}$)로 하였다¹⁸.

Table 1~3에는 킬레이트제의 濃度 및 壓力變

Table 1. Variation of half-wave potentials for the reduction of $4.0 \times 10^{-4}M$ copper(II) complex ion with the molar concentration of chelating agents under various pressures at $25^\circ C$

P(atm)	Molar concentration of ethylenediamine						
	0	0.02	0.04	0.10	0.20	0.40	1.00
1	-0.010	-0.307	-0.326	-0.354	-0.371	-0.391	-0.414
300	-0.056	-0.350	-0.376		-0.414	-0.433	-0.456
600	-0.087	-0.377	-0.395	-0.425	-0.442	-0.462	-0.484
900	-0.098	-0.385	-0.402	-0.431	-0.449	-0.472	-0.493
1200	-0.110	-0.402	-0.410	-0.439	-0.460	-0.482	-0.502
1500	-0.122	-0.402	-0.419	-0.449	-0.470	-0.490	-0.512
P(atm)	Molar concentration of propylendiamine						
	0	0.02	0.04	0.10	0.20	0.40	1.00
1	-0.010	-0.320	-0.340	-0.362	-0.386	-0.400	-0.426
300	-0.056	-0.357	-0.378	-0.403	-0.428	-0.437	-0.462
600	-0.087	-0.385	-0.401	-0.429	-0.450	-0.462	-0.491
900	-0.098	-0.388	-0.405	-0.437	-0.455	-0.470	-0.498
1200	-0.110	-0.398	-0.411	-0.436	-0.452	-0.470	-0.507
1500	-0.122	-0.408	-0.422	-0.445	-0.474	-0.480	-0.516
P(atm)	Molar concentration of diethylenetriamine						
	0	0.02	0.04	0.10	0.20	0.40	1.00
1	-0.010	-0.330	-0.354	-0.377	-0.400	-0.419	-0.437
300	-0.056	-0.370	-0.398	-0.420	-0.437	-0.480	-0.456
600	-0.087	-0.402	-0.427	-0.449	-0.467	-0.484	-0.484
900	-0.098	-0.424	-0.435	-0.458	-0.476	-0.494	-0.509
1200	-0.110	-0.420	-0.447	-0.468	-0.489	-0.504	-0.528
1500	-0.122	-0.431	-0.457	-0.478	-0.500	-0.515	-0.539

* Units; volts vs. Hg-pool.

Table 2. Variation of half-wave potentials for the reduction of $2.0 \times 10^{-4}M$ cadmium(II) complex ion with the molar concentration of chelating agents under various pressures at $25^\circ C$

P(atm)	Molar concentration of ethylenediamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.04	1.00
1	-0.615	-0.905	-0.916	-0.937	-0.950	-0.959
300	-0.630	-0.911	-0.922	-0.942	-0.958	-0.968
600	-0.641	-0.915	-0.927	-0.948	-0.960	-0.975
900	-0.654	-0.924	-0.935	-0.954	-0.970	-0.986
1200	-0.662	-0.929	-0.940	-0.956	-0.975	-0.992
1500	-0.670	-0.934	-0.945	-0.960	-0.980	-0.997
P(atm)	Molar concentration of propylenediamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.40	1.00
1	-0.615	-0.896	-0.912	-0.936	-0.948	-0.966
300	-0.630	-0.904	-0.917	-0.940	-0.959	-0.971
600	-0.641	-0.910	-0.924	-0.945	-0.963	-0.976
900	-0.654	-0.917	-0.930	-0.948	-0.970	-0.984
1200	-0.662	-0.926	-0.933	-0.952	-0.972	-0.986
1500	-0.670	-0.934	-0.941	-0.960	-0.978	-0.990
P(atm)	Molar concentration of diethylenetriamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.40	1.00
1	-0.615	-0.895	-0.910	-0.930	-0.955	-0.972
300	-0.630	-0.903	-0.914	-0.930	-0.960	-0.974
600	-0.641	-0.909	-0.921	-0.932	-0.963	-0.969
900	-0.654	-0.915	-0.926	-0.938	-0.968	-0.981
1200	-0.662	-0.919	-0.927	-0.942	-0.968	-0.981
1500	-0.670	-0.924	-0.932	-0.941	-0.969	-0.986

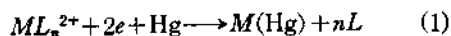
* Units; volts vs. Hg-pool.

化에 따른 각 金屬이온의 환원반과전위값을 나타내었다. 표로부터 알 수 있는 바와 같이 킬레이트제의 농도가 일정할 때에는 압력이 1기압에서 1,500기압으로 증가할수록 금속착이온의還元半波電位가 더욱 陰電位 쪽으로 이동하였다. 이 결과는 이미 前報에서 설명한 바와 같이 압력이 증가함에 따라 金屬錯이온의 溶媒化부파가 증가되고,還元反應의 可逆性이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

또 킬레이트제의 濃度가 증가할수록 환원반과전위가 음전위 쪽으로 이동하는 정도는, 압력이 증가할수록 단순금속이온의 경우 보다 작게 변하였다. 하나의 보기를 들면 단순금속이온의還元半波電位($E_{1/2,s}$)와 에틸렌디아민이 1.0M 일

때의 구리(II) 착이온의 半波電位($E_{1/2,c}$)의 차이 곧($E_{1/2,c} - (E_{1/2,s})$)가 1기압에서는 -0.404 volts 이었으나, 1,500기압에서 -0.390 volts 로 감소하였다. 이러한 경향은 다른 금속착이온에서도 같았다. 이것은 압력이 증가함에 따라 금속이온의 安定度가 감소한다는 사실을 나타낸다.

金屬錯이온의 解離常數. 폴리아민류의 킬레이트제 L 과 결합하고 있는 二價의 금속착이온이 滴下水銀電極에서 환원되는 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또 금속착이온의還元半波電位 ($E_{1/2,c}$)와 단순

Table 3. Variation of half-wave potentials for the reduction of $2.0 \times 10^{-4}M$ zinc(II) complex ion with the molar concentration of chelating agents under various pressures at $25^\circ C$

P(atm)	Molar concentration of ethylenediamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.40	1.00
1	-1.122	-1.376	-1.387	-1.402	-1.437	-1.462
300	-1.150	-1.394	-1.409	-1.423	-1.442	-1.465
600	-1.167	-1.406	-1.418	-1.432	-1.450	-1.469
900	-1.178	-1.416	-1.425	-1.441	-1.458	-1.478
1200	-1.190	-1.424	-1.433	-1.452	-1.469	-1.487
1500	-1.198	-1.429	-1.440	-1.458	-1.473	-1.494
P(atm)	Molar concentration of propylenediamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.40	1.00
1	-1.122	-1.380	-1.400	-1.412	-1.430	-1.460
300	-1.150	-1.394	-1.412	-1.420	-1.446	-1.469
600	-1.167	-1.410	-1.418	-1.432	-1.458	-1.481
900	-1.178	-1.422	-1.427	-1.439	-1.468	-1.490
1200	-1.190	-1.435	-1.436	-1.447	-1.480	-1.497
1500	-1.198	-1.443	-1.449	-1.457	-1.484	-1.503
P(atm)	Molar concentration of diethylenetriamine					
	0	0.02	0.04	0.10	0.40	1.00
1	-1.122	-1.398	-1.416	-1.437	-1.452	-1.462
300	-1.150	-1.422	-1.435	-1.452	-1.469	-1.480
600	-1.167	-1.436	-1.447	-1.463	-1.481	-1.490
900	-1.178	-1.446	-1.455	-1.470	-1.485	-1.497
1200	-1.190	-1.452	-1.464	-1.478	-1.494	-1.506
1500	-1.198	-1.458	-1.469	-1.483	-1.498	-1.510

* Units; volts vs. Hg-pool.

금속이온의 반파전위 ($E_{1/2, c}$)의 차이는 다음과 같은 식으로 표시된다⁸.

$$E_{1/2, c} - E_{1/2, s} = 0.0296 \log K_d \left(\frac{f_c}{f_s} \right) \left(\frac{D_c}{D_s} \right) - n0.0296 \log f_L C_L \quad (2)$$

여기에서 K_d 는 금속착이온의 解離常數, f 는 각 화학종의 活動度係數, D 는 이온의 擴散係數이다. 첨자 c 와 s 는 각각 금속착이온과 단순금속이온을 뜻한다. 식(2)에서 금속착이온과 단순금속이온의 f 값과 D 값이 서로 같다고 보고, $f_L = 1$ 이라고 가정하면, $E_{1/2, c} - E_{1/2, s}$ 와 $\log C_L$ 사이에는 線形的인 관계가 성립한다. 따라서 Table 1~3에 나타낸 압력 및 킬레이트제의 濃度變化

에 따른 $E_{1/2, c} - E_{1/2, s}$ 를 계산하여 각각의 킬레이트제의 濃度의 對數置, $\log C_L$ 에 대하여 도시하면 직선관계를 얻을 수 있다. Cu(II) 착이온에 대한 實驗結果와 최소자승법에 의한 직선을 구한 것을 대표적으로 Fig. 4~6에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 대부분의 實驗壓力 範圍內에서는 비교적 좋은 線形關係(相關係數, $r=0.9832 \sim 0.9984$)를 나타내었다. 또한 카드뮴과 아연착이온의 경우에도 이와 비슷한 비교적 좋은 線形關係를 얻을 수 있었다.

한편 이 직선의 斜率으로부터 착이온의 解離常數, K_d 를 구하여 Table 4에 나타내었다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 壓力이 증가할수록 금속착이온의 解離常數는 증가하였다.

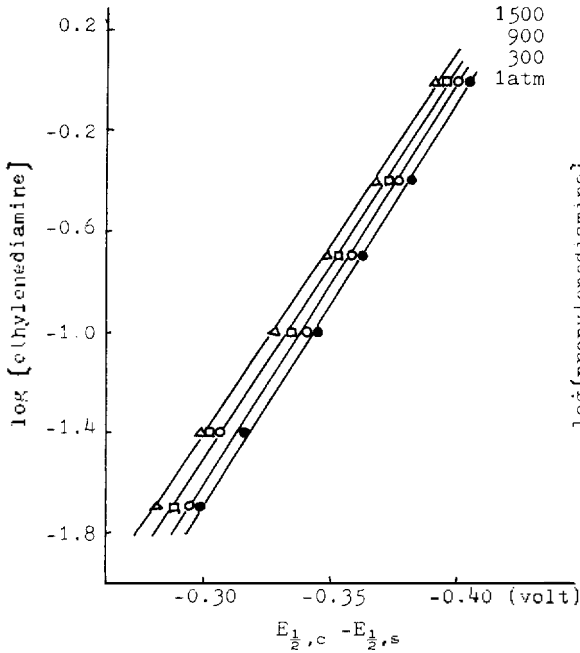


Fig. 4. Plots of $E_{\frac{1}{2},c} - E_{\frac{1}{2},s}$ versus logarithms of the molar concentration of ethylenediamine for the reduction of $4.0 \times 10^{-4}M$ $Cu(en)_2^{2+}$ under various pressures.

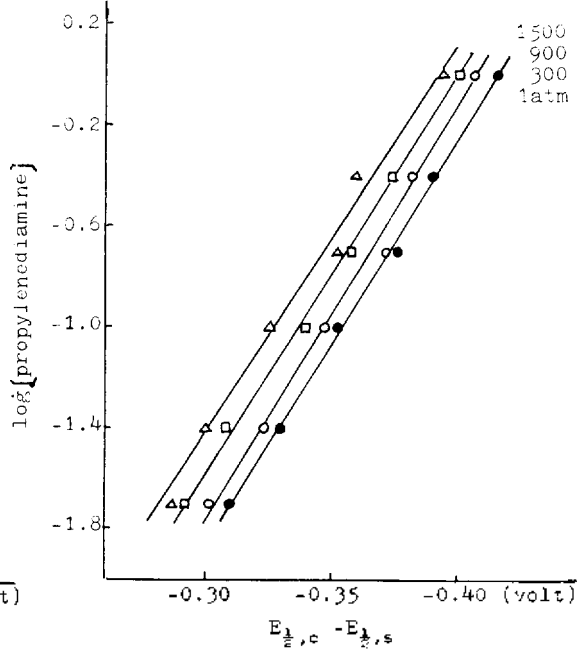


Fig. 5. Plots of $E_{\frac{1}{2},c} - E_{\frac{1}{2},s}$ versus logarithms of the molar concentration of propylenediamine for the reduction of $4.0 \times 10^{-4}M$ $Cu(pn)_2^{2+}$ under various pressures.

一般的으로 해리상수의 壓力依存性은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다^{18,19}.

$$\left(\frac{\partial \ln K_d}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\Delta \bar{V}}{RT}\right) \quad (3)$$

여기에서 P 는 압력을 나타내고, $\Delta \bar{V}$ 는 解離反應 전후의 化學種의 부분몰부피의 차이를 나타낸다. 식 (3)으로부터 알 수 있는 바와 같이 금속착이온의 해리상수의 압력에 따른 변화율은 $-\Delta \bar{V}$ 에 비례한다. 解離反應으로 생성된 금속이온은 금속착이온의 電荷密度보다도 더 크므로 금속이온의 溶媒化가 더욱 세게 일어난다. 따라서 化學種 (금속이온+킬레이트제+용매화된 용매)의 부분몰부피가 감소하게 되고, 압력이 증가하게 되면 금속착이온의 解離常數는 증가하게 된다.

Table 4에 나타낸 結果는 이온화 반응에 있어서 壓力이 증가할수록 이온화상수가 증가한다고 하는 일반적인 結果²⁰⁻²²와도 일치하는 경향이다. 또한 각 金屬錯이온의 해리상수가 압력에 따라

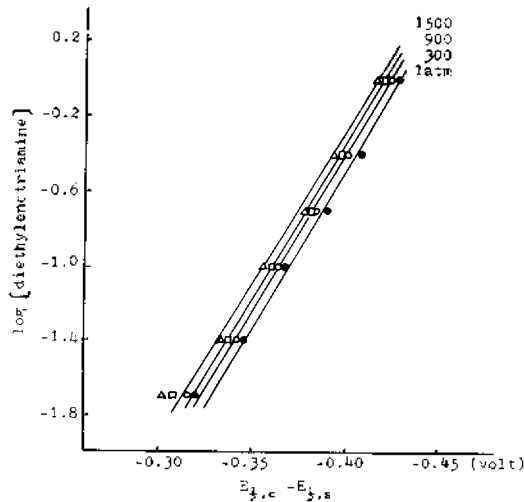


Fig. 6. Plots of $E_{\frac{1}{2},c} - E_{\frac{1}{2},s}$ versus logarithms of the molar concentration of $4.0 \times 10^{-4}M$ $Cu(dien)_2^{2+}$ under various pressures.

변화하는 정도가 금속 및 킬레이트제의 종류에 따라서도 상당히 다를 수 있다. 곧 Zn

Table 4. Logarithmic values of dissociation constants of metal complex ions under various pressures at 25°C

P(atm)	Cu(en) ₂ ²⁺	Cu(pn) ₂ ²⁺	Cu(dien) ₂ ²⁺
1	-13.72	-14.19	-14.43
300	-13.58	-14.03	-14.32
600	-13.51	-13.84	-14.25
900	-13.45	-13.34	-14.23
1200	-13.41	-13.09	-14.21
1500	-13.38	-13.00	-14.20
	Cd(en) ₂ ²⁺	Cd(pn) ₂ ²⁺	Cd(dien) ₂ ²⁺
1	-11.72	-12.08	-12.09
300	-11.68	-11.38	-11.63
600	-11.31	-11.17	-11.19
900	-11.22	-11.09	-11.08
1200	-11.08	-11.02	-10.79
1500	-11.02	-10.75	-10.60
	Zn(en) ₂ ²⁺	Zn(pn) ₂ ²⁺	Zn(dien) ₂ ²⁺
1	-11.42	-11.46	-11.62
300	-10.55	-11.26	-11.22
600	-10.14	-11.04	-10.94
900	-10.05	-10.70	-10.79
1200	-9.98	-10.50	-10.70
1500	-9.93	-10.32	-10.56

(en)₂²⁺은 압력에 따른 解離常數의 변화값이 상당히 크며, Cu(dien)₂²⁺의 경우에는 압력에 따른 해리상수의 변화값이 가장 작았다. 이것은 금속 이온의 溶媒化數가 금속의 종류에 따라 다를 것이고, 착이온의 溶媒化數도 금속 및 킬레이트제의 종류에 따라 다를 것이므로 化學種의 부분물 부피의 차이도 매우 다르기 때문인 것으로 생각된다.

이 연구는 1986년도 문교부 학술연구비의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

- G. A. Carlson, J. P. McReynolds and F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1334 (1945).
- B. E. Douglas, H. A. Laitinen and J. C. Bailar, *ibid.*, **72**, 2484 (1950).
- I. M. Kolthoff, D. L. Leussing and T. S. Lee, *ibid.*, **73**, 390 (1951).
- C. B. Monk, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 292 (1951).
- C. W. Davies and G. M. Waind, *J. Chem. Soc.*, 301 (1950).
- J. W. Bixler and A. M. Bond, *Inorg. Chem.*, **17**, 3684 (1978).
- N. Radic, *Anal. Lett.*, **12**, 115 (1979).
- H. A. Laitinen, and E. I. Onstott, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4724 (1950).
- B. E. Douglas, H. A. Laitinen and J. C. Bailar, *ibid.*, **72**, 2484 (1950).
- W. B. Schaap: Paper No. 22. "Symposium on Equilibrium and Rate Behavior of Complex Ions", University of Chicago, Feb. 21~23, 1951.
- N. C. Li and E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1891 (1950).
- R. M. Keefer, *ibid.*, **68**, 2329 (1946).
- L. Meites, *ibid.*, **73**, 3727 (1951).
- H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **28**, 315 (1984).
- H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *Research Rev. of Kyungpook Nat. Univ.*, **37**, 87 (1985).
- H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 197 (1985).
- H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *ibid.*, **31**, 444 (1987).
- K. Tamura, Y. Oga and T. Imato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1973).
- C. A. Echert, *Annual Rev. Phy. Chem.*, **23**, 239 (1972).
- R. S. Bradley, "High Pressure Physics and Chemistry", Academic Press, London and New York, 1963.
- K. E. Weale, "Chemistry Reaction at High Pressure." Chap. 1, E. and F. N. Spon, London, 1967.
- S. D. Hamann and M. Linton, *Trans. Faraday Soc.*, **71**, 485 (1975).