

에스테르 交換反應에서 陰이온 觸媒의 影響

朴 根 浩

昌原大學校 工業化學科

The Effect of Anion Catalysts in Transesterification Reaction

Park, Keun - Ho

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University

(Received Sep., 25, 1992)

ABSTRACT

Transesterification reactions(methyl methacrylate with diethanolamine, ethylene glycol with dimethylphthalate) were kinetically investigated in the presence of zinc compound catalysts at 120~170°C

The amount of reactants was measured by gas chromatography, and the reaction rates also measured from the amount of reaction products and reactants upon each catalyst. The transesterification reactions were carried out under the first order conditions respect to the concentration of reactants, respectively. The overall reaction order was 2nd.

The apparent rate constant(k') was found to obey first kinetics with respect to the concentration of catalyst. It shows that according to an increase in basicity of anionic species the rate constant increase, and that a linear relationship exists between $\ln k$ and pK_a in transesterification reaction of methyl methactylate with diethanolamine.

1. 緒 論

에스테르 交換反應은 油脂工業¹⁾, 香料, 纖維 및 플라스틱 등에 널리 利用되어 왔으며, 最近들어서는 界面活性劑로 使用되는 슈크로오스-高級脂肪酸 에스테르合成²⁾과 合成樹脂工業에서 전도성 高分子의 monomer合成 등의 에스테르 化合物을 合成하는데도 利用되고 있다.

에스테르 交換反應에서 觸媒作用 기구에 대한 것으로 Smoto³⁾는 에스테르 交換反應에서 有效한 것은 反應係속으로 溶출된 alcoholate라고 하였고, Yoda

等⁴⁾은 解離이온 기구보다는 배위결합 기구가 더 適合하다고 하였다. 또한 Tomida 等⁵⁾은 強鹽基性 금속염에서는 反應初期 段階의 反應速度는 염기도에 依存하지만 反應이 進行됨에 따라 迅速하게 그 影響이 減少하며, 弱鹽基性 金屬鹽에서는 鹽基度の 影響을 받지 않는다고 하였다.

Sohn 等⁶⁾은 methyl methacrylate와 diethanolamine과의 에스테르 交換反應에서 觸媒 活性이 큰 金屬化合物의 不安定度 常數는 1.4~1.8의 값을 갖는다고 報告하였다.

本 研究는 ethylene glycol과 dimethyl phthalate 및 methyl methacrylate와 diethanolamine과의 에

스테르 교환反應에서 양이온 종의 촉媒 활성이 가장 좋은 金屬化合物, 즉 電氣陰性도가 1.5의 값을 갖고⁷⁻⁸⁾, 不安定度 常數 값이 1.4~1.8인 金屬鹽⁹⁻¹⁰⁾을 택하여 음이온 종의 變化에 따르는 촉媒 활성을 檢討하였다.

따라서 本 研究에서는 前報^{8, 11, 12)}에 이어 촉媒로 亞鉛化合物을 選定하여 에스테르 교환反應을 進行시켰으며, 음이온 종과 그의 촉媒 濃度を 變化시켜 가면서 反應速度를 測定하여 이온화상수가 에스테르 교환反應에 어떤 影響을 미치는가를 調査하였다.

2. 實驗材料 및 方法

2-1. 試 藥

本 研究에 使用한 試藥은 反應物인 dimethyl phthalate는 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 제조한 特級試藥, ethylene glycol, methyl methacrylate 및 diethanolamine은 1級으로 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.에서 製造한 1級 試藥을 減壓蒸溜로 精製하여 使用하였으며, 溶媒로 使用한 1-Propanol은 Tedia Company Inc.의 1級, 그 밖의 zinc acetate는 Junsei Chemicals Co., Ltd.의 特級, zinc nitrate, zinc sulfate는 Chameleon Analytical Reagent의 1級, 그리고 zinc chloride는 Wako Pure Chemical Ind., Ltd.의 1級 試藥을 그대로 使用하였다.

2-2. 實驗裝置

本 研究에서 使用한 實驗裝置는 反應溫度를 一定하게 維持시키기 위해 溫度調節感도가 $t \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 인 自動溫度調節器를 부착하였으며, 中湯液으로는 glycerol을 使用하였다.

또 反應物 中の methyl methacrylate의 重合防止와 교반효과를 얻기 위하여 질소가스를 供給하였다. 그리고 methanol과 methyl methacrylate의 定性 및 定量分析을 위하여 Yanaco Co.에서 제작한 Gas Chromatograph G-1800을 使用하였으며, 分析에 使用한 運搬氣體는 질소가스를, 檢出器는 FID, Column 충전물로는 Chromosorb W AW(4% Carbowax 20M+0.8% KOH)+Porapak Q Column 길이 4m를 使用하였다.

2-3. 實驗方法

2-3-1. Ethylene glycol과 dimethyl phthalate의 에스테르 교환反應

음이온 종과 그의 촉媒 濃度 變化에 따르는 反應速度의 影響을 알아보기 위해 全體 反應物의 부피를 50 ml로 一定하게 維持하기 위해 ethylene glycol 0.447 mole과 dimethyl phthalate 0.153mole을 使用하였으며, 에스테르 교환反應에 使用한 촉媒는 亞鉛化合物을 $9 \times 10^{-2} \text{mole/l}$ 에서 $1.5 \times 10^{-2} \text{mole/l}$ 까지 $1.5 \times 10^{-2} \text{mole/l}$ 間隔으로 濃度を 變化시켰다.

에스테르 교환反應에서 음이온 종과 그의 촉媒 濃度 變化에 따르는 反應速度를 測定하기 위하여 亞鉛化合物 촉媒 一定量을 精確하게 稱量하여 100ml 플라스크에 넣고 ethylene glycol 0.447mole을 加하여 촉媒를 完全히 녹인 다음 dimethyl phthalate 0.153 mole을 加하고 170°C 로 加熱한 油槽에서 反應을 시켰다. 그 후 10分 間隔으로 反應流出物인 methanol을 測定하여 反應時間에 따르는 dimethyl phthalate 濃度 變化를 求하였다.

2-3-2. Diethanolamine과 methyl methacrylate의 에스테르 교환反應

Diethanolamine과 methyl methacrylate의 에스테르 교환反應에서 음이온 종과 그 촉媒 濃度 變化에 따르는 反應速度의 影響을 알아보기 위하여 diethanolamine 0.485mole(51.0g)과 methyl methacrylate 0.470mole(47.0g)을 使用하여 全體 反應物의 부피를 100ml로 一定하게 維持하였으며, 에스테르 교환反應에 使用한 촉媒로는 亞鉛化合物을 $1.0 \times 10^{-2} \text{mole/l}$ 에서 $2.0 \times 10^{-2} \text{mole/l}$ 까지 $2.5 \times 10^{-3} \text{mole/l}$ 間隔으로 濃度を 變化시켰다.

Zinc sulfate와 zinc chloride를 촉媒로 使用할 境遇 重合이 일어나므로 重合防止劑인 hydroquinone (0.06g)¹³⁾을 添加하여 같은 反應條件下에서 에스테르 교환反應을 進行시켰다.

Diethanolamine과 methyl methacrylate의 에스테르 교환反應에서 음이온 촉媒種과 그 촉媒 濃度 變化에 따르는 反應速度를 測定하기 위하여 亞鉛化合物 촉媒 一定量을 精確하게 稱量하여 250ml 플라스크에 넣고 diethanolamine 0.485mole을 加하여 촉媒를 完全히 녹인 다음 methyl methacrylate 0.470

間에 대하여 plot한 것이 Fig. 3이다.

Fig. 3에서 보면 亞鉛 化合物은 acetate, nitrate, sulfate, chloride의 순으로 反應速度가 減少하였다. Fig. 3의 methanol 生成量을 代入하여 $Y(ml)$ 값을 計算하고 이를 反應時間 $t(min.)$ 에 對하여 plot하여 Fig. 4에 나타내었으며, 이 直線의 기울기를 觸媒의 몰 수에 對하여 plot한 것이 Fig. 5이다.

Fig. 5의 直線 기울기로부터 겉보기 反應速度 常數 $k'(ml/mole \cdot min.)$ 을 求하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 觸媒濃度에 對하여 겉보기 反應速度 常數 $k'(ml/mole \cdot min.)$ 는 直線的으로 變하고 있으므로 1차적인 關係가 成立된다.

3-1-2. Methyl methacrylate와 diethanolamine간의 에스테르 交換反應

觸媒濃度 變化에 따르는 反應速度의 影響을 알아

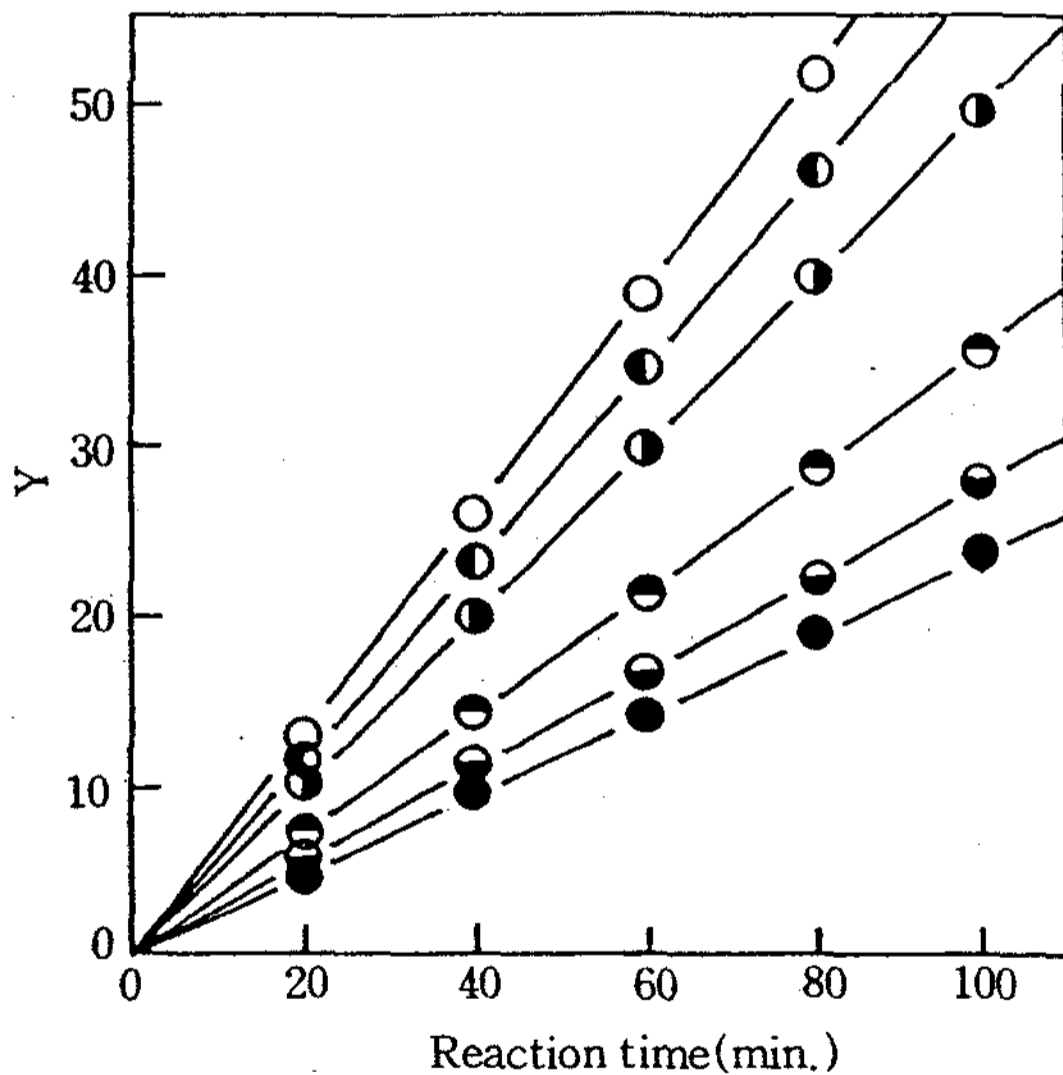


Fig. 2. Relationship between Y and reaction time on the transesterification of dimethyl phthalate and ethylene glycol with zinc acetate as a catalyst(dimethyl phthalate: 0.153mole, ethylene glycol:0.447mole, reaction temperature: 170°C)

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})} \right)$$

Amount of added zinc acetate(moles)

○: 4.5×10^{-3} ●: 3.6×10^{-3} ◐: 2.7×10^{-3}
 ◑: 1.8×10^{-3} ◒: 9.0×10^{-4} ◓: 4.5×10^{-4}

보기 위하여 그 보기로 zinc nitrate觸媒를 택하여 120분간 反應시켰을 때 觸媒濃度를 $1.5 \times 10^{-2} mole/l$ 에서 $1.75 \times 10^{-2} mole/l$ 로 1.17배 增加시키면 轉化率은 19.76%에서 20.6%로 0.3%가 增加하였으며, 觸媒濃度를 $1.5 \times 10^{-2} mole/l$ 에서 $2.0 \times 10^{-2} mole/l$ 로 1.33배 增加시키면 轉化率은 19.76%에서 23.48%로 8.72%가 增加하였다.

따라서 methyl methacrylate의 轉化率 X_A 를 $C_{D0}/C_{D0} \approx 2$ 일때

$$Y = \frac{1}{C_{D0} - 2C_{A0}} \ln \frac{1 - 2(C_{A0}/C_{D0})X_A}{1 - X_A} = k't$$

에 代入하여 左邊項 Y값을 計算하여 反應時間 $t(min.)$ 에 對하여 plot하면 直線을 나타내므로 methyl methacrylate 濃度와 diethanolamine濃度에 對하여 各各 1次 反應이며 總括次數는 2次임을 알 수 있다.

또한 여러가지 亞鉛化合物의 음이온의 觸媒活性을

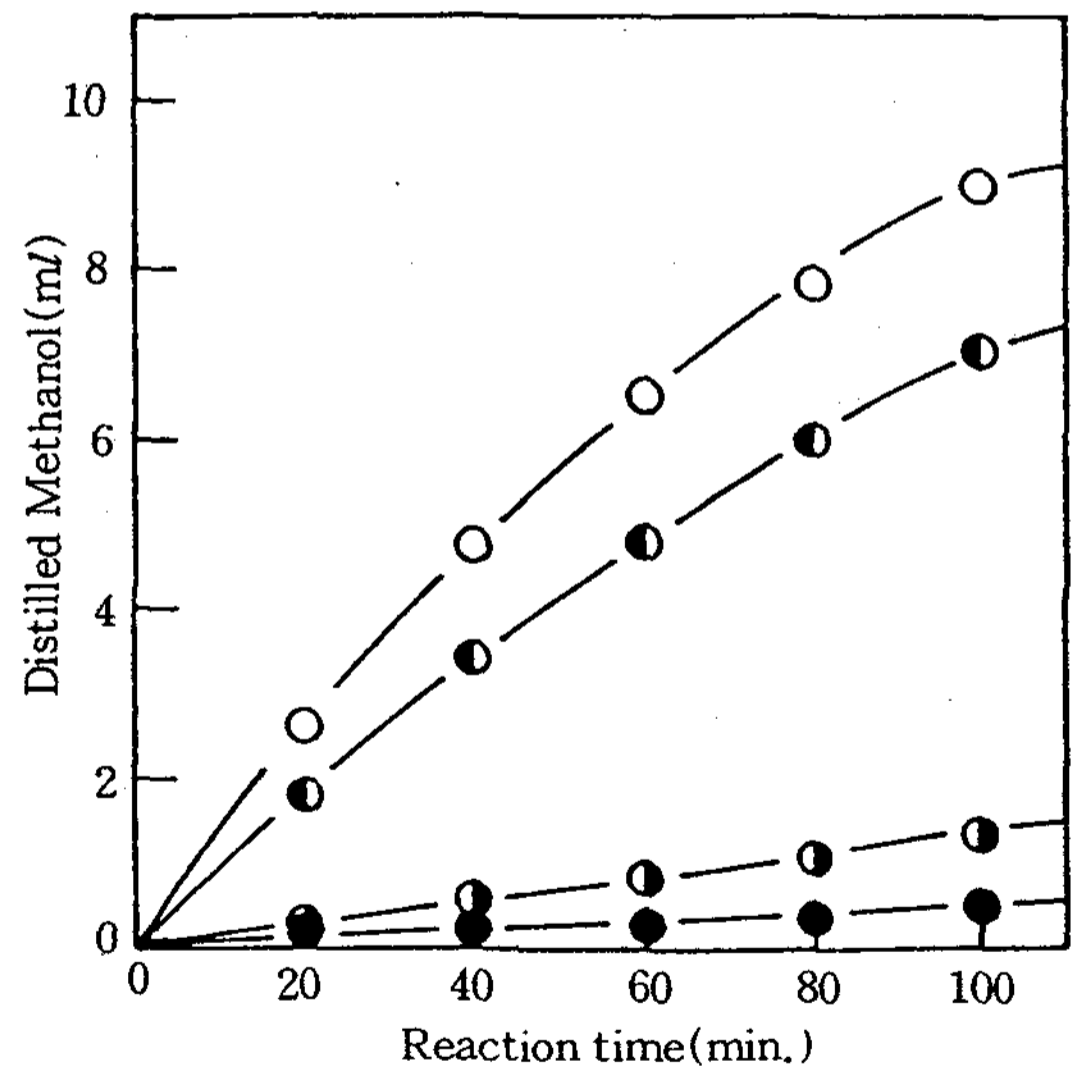


Fig. 3. Relationship between distilled methanol and reaction time on the transesterification of dimethyl phthalate and ethylene glycol with various zinc compound catalysts (dimethyl phthalate:0.153mole ethylene glycol:0.447mole, reaction temperature: 170°C, catalyst: $3.6 \times 10^{-3} mole$)

○: Zinc acetate ◐: Zinc sulfate
 ◑: Zinc nitrate ●: Zinc chloride

mole을 加하고 진탕하면서 120℃로 加熱한 油槽에서 反應을 시켰다.

그 후 20분 間隔으로 反應物을 0.5ml씩 1ml syringe로 採取하여 1-propanol에 2.5ml가 되도록 稀釋하였다. 그리고 이 溶液 1.0μl를 GC用 10μl microsyringe로 採取하여 GC로 分析하여 methyl methacrylate의 1-propanol에 對한 面積比를 求하여 反應時間에 따르는 methyl methacrylate의 濃度 變化를 求하였다.

또한 反應시 攪拌效果와 酸化防止 效果를 얻기 위하여 질소가스를 1.5kg/cm²의 압력으로 향한 glycerol 中湯 속에 있는 길이 5m, 直徑 1mm인 pipe coil에 200ml/min.로 통과시켜 反應器에 공급하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 觸媒濃度 變化에 따르는 反應速度

3-1-1. Ethylene glycol과 dimethyl phthalate의 에스테르 交換反應

觸媒濃度 變化에 따르는 反應速度의 影響을 알아보기 위하여 ethylene glycol과 dimethyl phthalate 간의 에스테르 交換反應에서 亞鉛化合物을 觸媒로 使用하여 그 影響을 조사하였다. 觸媒濃度 變化에 따르는 反應速度의 影響을 알아보기 위하여 그 보기로 zinc acetate 觸媒를 택하여 生成物인 methanol (ml)을 反應時間 t(min.)에 對하여 plot하여 Fig. 1 에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 예를 들면 60분간 反應 시켰을 때 zinc acetate 觸媒 存在下에서는 觸媒濃度 를 2.7×10^{-3} mole에서 3.6×10^{-3} mole로 1.33배 增加 시키면 methanol 生成量은 5.8ml에서 6.5ml로 0.7 ml%가 增加하였으며, 觸媒濃度를 3.6×10^{-3} mole에 서 4.5×10^{-2} mole로 1.25배 增加시키면 methanol 生成量은 6.5ml에서 7.1ml로 0.6ml가 增加하였다. 따라서 觸媒量이 增加하면 反應速度는 빨라진다. Fig. 1에서의 methanol 生成量을 다음 적분 式.

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})} \right) = k't$$

에 代入하여 左邊項 Y값을 計算하여 反應時間 t

(min.)에 對하여 plot한 것이 Fig. 2이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 直線을 나타내고 있음 은 dimethyl phthalate와 ethylene glycol 濃度에 對하여 各各 1次 反應이며 總括次數는 2次임을 알 수 있다.

또한 여러가지 亞鉛 化合物의 陰이온 種의 觸媒 活性를 알아보기 위하여 各各의 觸媒濃度가 (3.6×10^{-3} mole) 一定한 境遇의 methanol生成量을 反應時

Table 1. Apparent rate constant, k' of the transesterification of dimethyl phthalate and ethylene glycol with zinc compound catalysts

Catalyst	k' (ml/mole · min.)
acetate	103.90
sulfate	1.91
nitrate	51.85
chloride	1.66

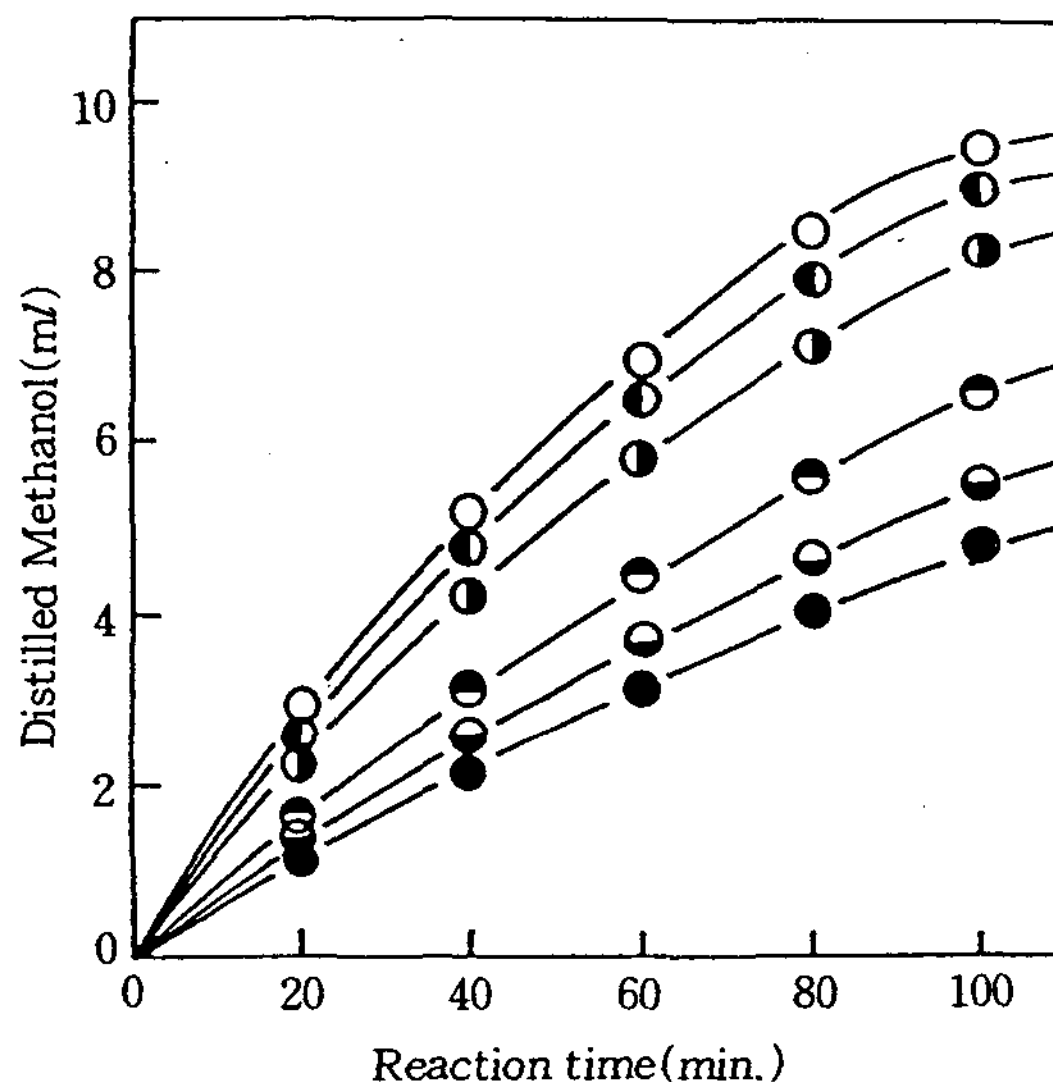


Fig. 1. Relationship between distilled methanol and reaction time on the transesterification of dimethyl phthalate and ethylene glycol with zinc acetate as a catalyst (dimethyl phthalate: 0.153mole, ethylene glycol: 0.447mole, reaction temperature: 170℃) Amount of added zinc acetate (moles)
 ○: 4.5×10^{-3} ●: 3.6×10^{-3} ●: 2.7×10^{-3}
 ●: 1.8×10^{-3} ●: 9.0×10^{-4} ●: 4.5×10^{-4}

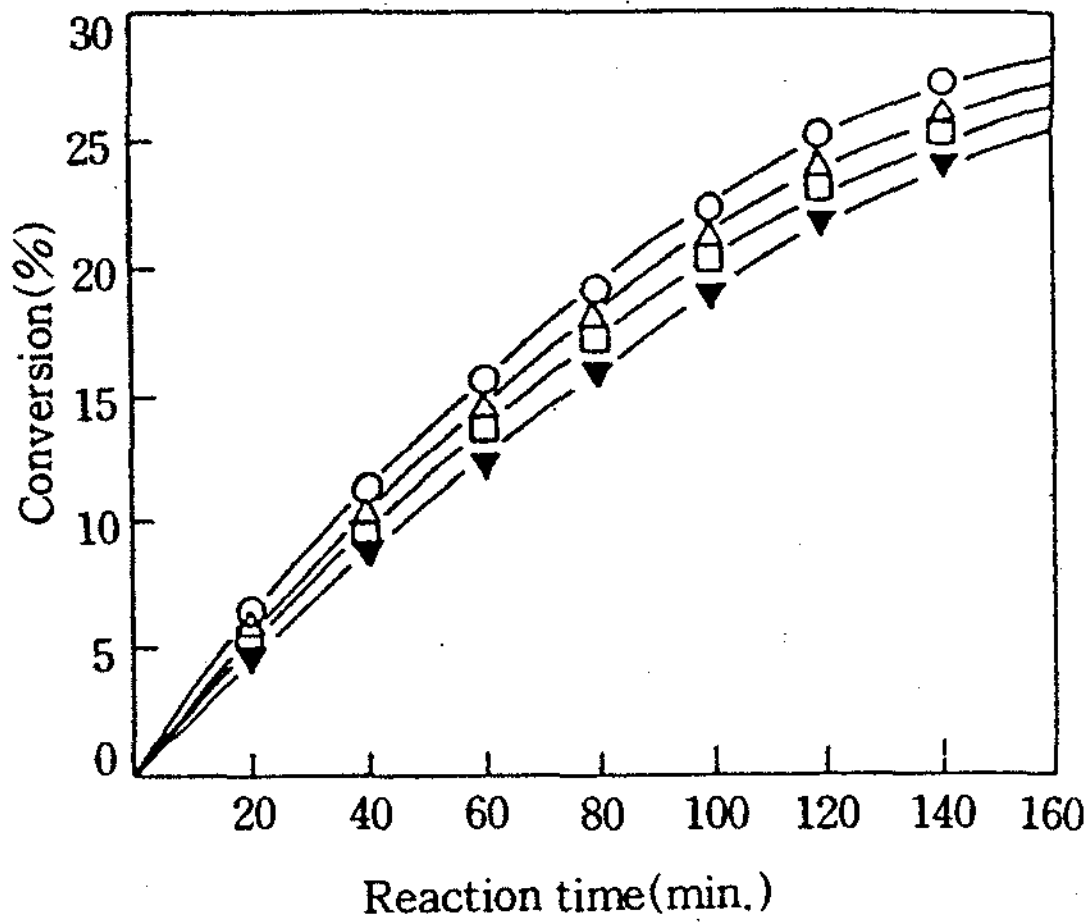


Fig. 6. Reaction time-conversion curves of the transesterification of diethanolamine and methyl methacrylate with zinc compound catalysts (diethanolamine : 4.85mole/l, methyl methacrylate : 4.70mole/l, reaction temperature : 120 °C, catalyst : 2.0×10^{-2} mole/l)

○ : Zinc acetate △ : Zinc sulfate
 □ : Zinc nitrate ▼ : Zinc chloride

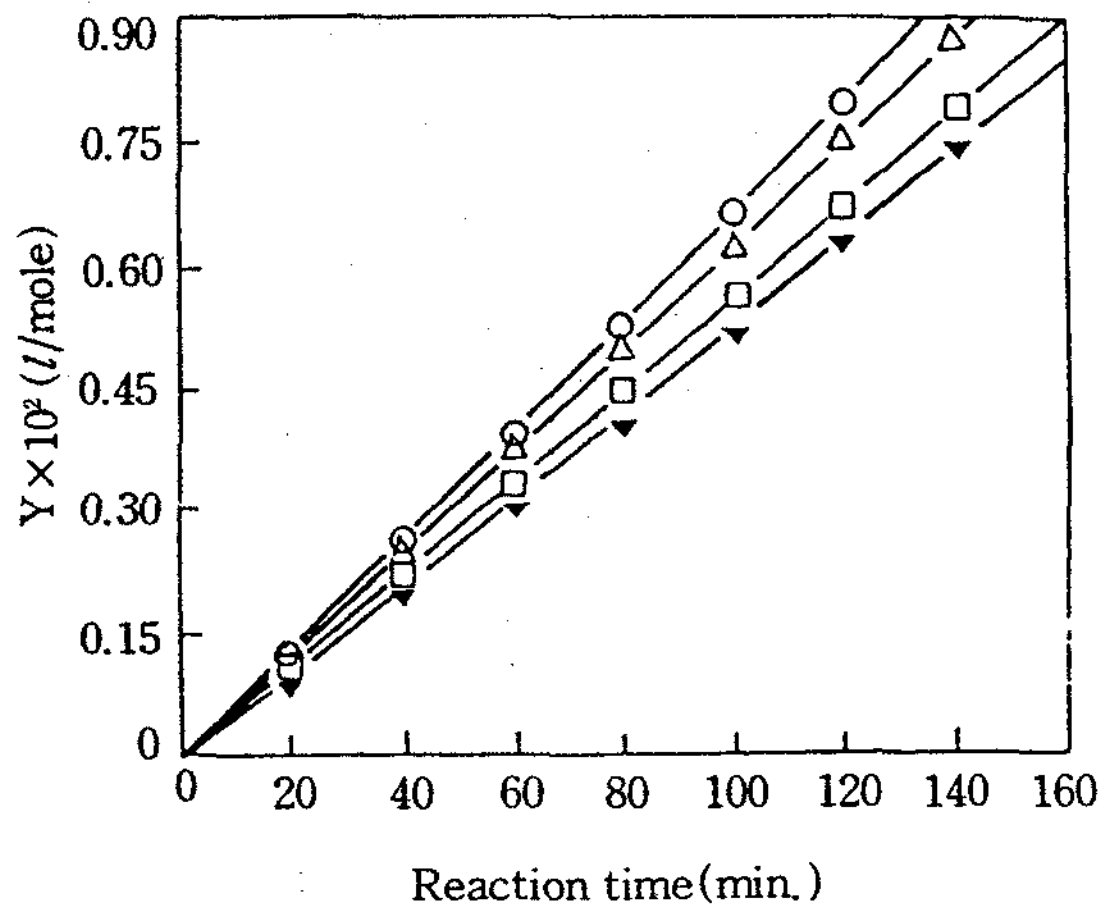


Fig. 7. Relationship between Y and reaction time on the transesterification of diethanolamine and methyl methacrylate with zinc compound catalysts (diethanolamine : 4.85 mole/l, methyl methacrylate : 4.70mole/l, reaction temperature : 120 °C, catalyst : 2.0×10^{-2} mole/l)

○ : Zinc acetate △ : Zinc sulfate
 □ : Zinc nitrate ▼ : Zinc chloride

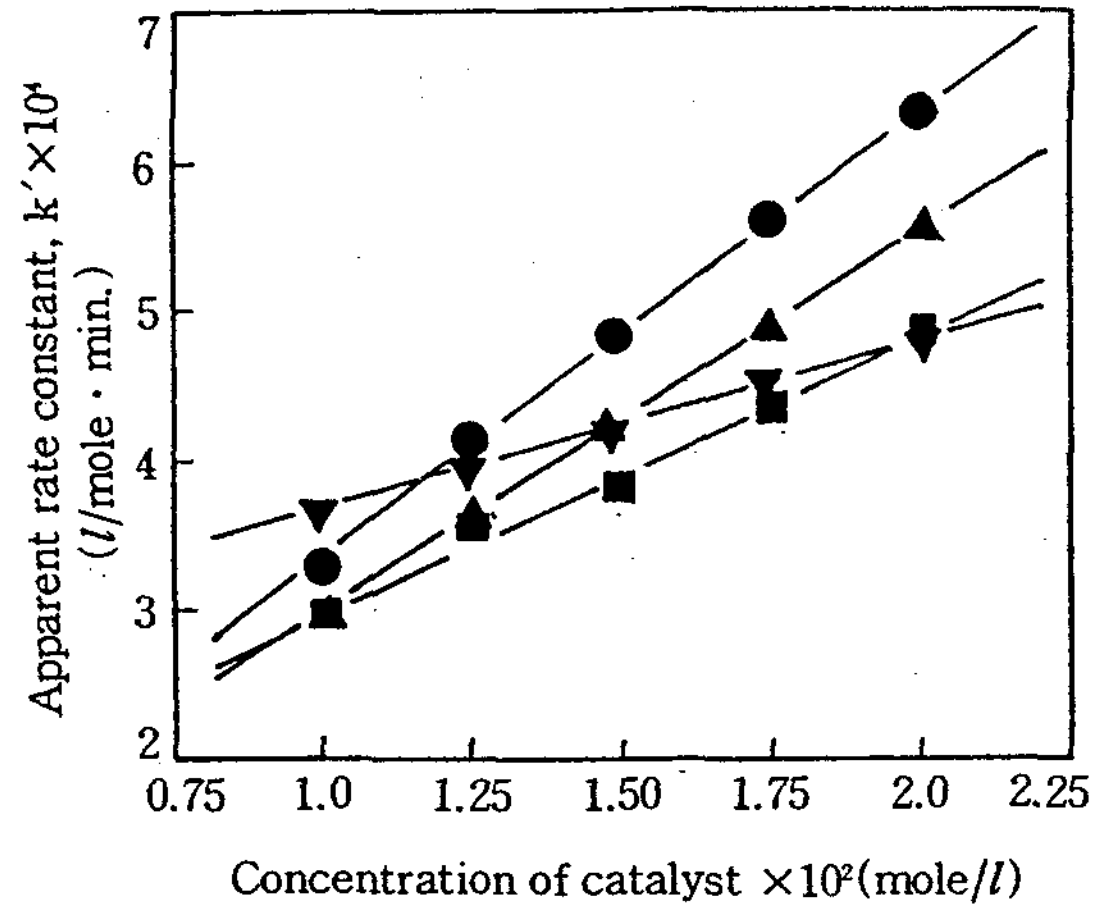


Fig. 8. Relationship between Y and apparent rate constant, K' and concentration of catalysts (diethanolamine : 4.85mole/l, methyl methacrylate : 4.70mole/l, reaction temperature : 120 °C)

$$Y = \frac{1}{C_{AO} - 2C_{AO}} \ln \frac{1 - 2(C_{AO}/C_{AO})X_{CA}}{1 - X_A}$$

● : zinc acetate ▲ : zinc sulfate
 ■ : zinc nitrate ▼ : zinc chloride

3-2. 反應速度와 이온화상수와의 關係

反應速度가 이온화상수와 어떤 關係가 있는가를 알기 위하여 음이온 종의 conjugate acid에 대한 이온화상수 pKa 값을 計算하여 Table 4에 나타내었다.¹⁴⁾

음이온 종의 變化에 따르는 影響을 알아보기 위하여 反應速度常數 k ($l^2/mole^2 \cdot min.$)와 겉보기 反應速度常數 k' ($ml/mole \cdot min.$)를 이온화상수 pKa 값에 대하여 plot하였으며, 그 結果를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에 의하면 methyl methacrylate와 diethanolamine간의 에스테르 交換反應에서는 음이온 종

Table 4. Basicity of some zinc compound.

Zinc compound	pKa values of anionic species
acetate	4.72
sulfate	2.00
nitrate	-1.34
chloride	-4.74

알아보기 위하여 各各의 觸媒濃度(2.0×10^{-2} mole/l)가 一定한 境遇의 轉化率 X_A 를 計算하여 反應時間에 對하여 plot한 것이 Fig. 6이다.

Fig. 6에서 보면 亞鉛化合物은 acetate, sulfate, nitrate, chloride의 순으로 反應速度가 感少하였다. Fig. 6의 轉化率 X_A 를 代入하여 Y (l/mole) 값을 計算하고 이를 反應時間 t (min.)에 對하여 plot하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 直線의 기울기로부터 筭하기 反應速度常數 k' 을 求하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

또한 이 直線의 기울기를 觸媒濃度 C_k (l/mole · min.)에 對하여 plot하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 觸媒濃度에 對하여 筭하기 反應速度常數 k' (l/mole · min.)는 直線的으로 變하고 있으므로 1차적인 關係가 成立되며, 이로부터 反應速度常數 k (l²/mole² · min.)를 求하였으며, 그 結果

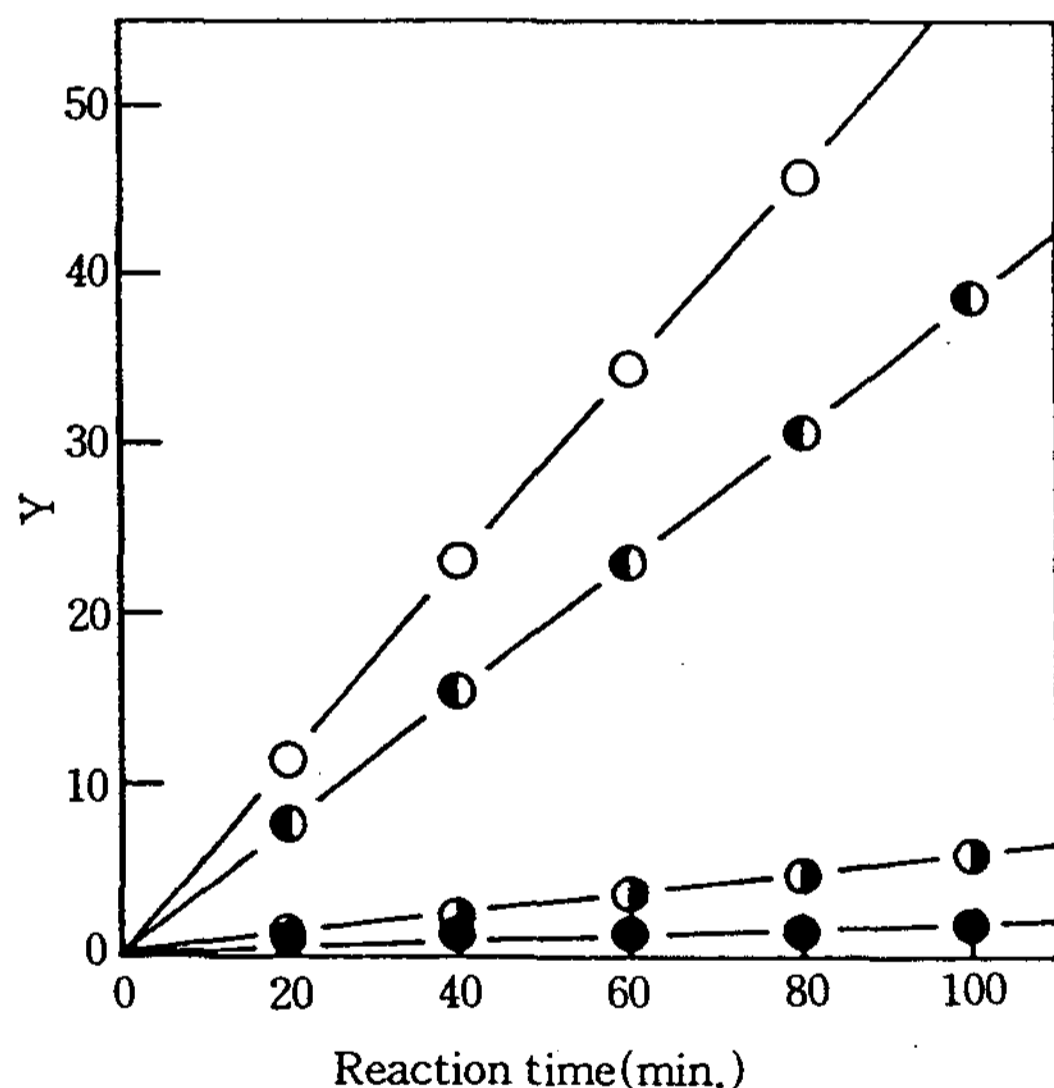


Fig. 4. Relationship between Y and reaction time on the transesterification of dimethyl phthalate and ethylene glycol with various zinc compound catalysts(dimethyl phthalate:0.153mole, ethylene glycol:0.447mole, reaction temperature:170°C, catalyst: 3.6×10^{-2} mole)

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})} \right)$$

- : Zinc acetate ● : Zinc sulfate
- : Zinc nitrate ● : Zinc chloride

를 Table 3에 나타내었다.

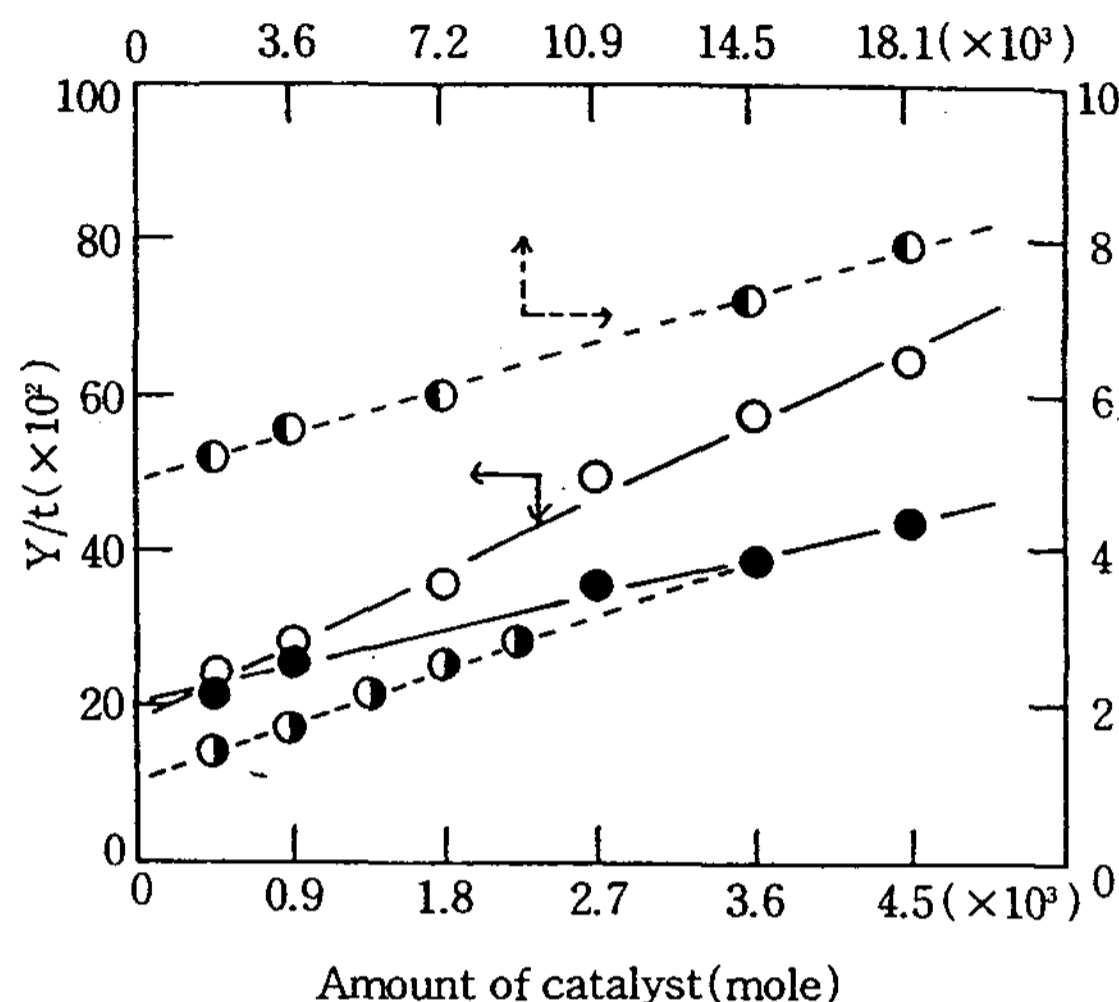


Fig. 5. Relationship between Y/t and catalyst moles(dimethyl phthalate:0.153mole, ethylene glycol:0.447mole, reaction temperature:170°C)

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})} \right)$$

- : Zinc acetate ● : Zinc nitrate
- : Zinc chloride ● : Zinc sulfate

Table 2. Apparent rate constant, K' of the transesterification of methyl methacrylate and diethanolamine with zinc compound catalysts

Catalyst	$k' \times 10^4$ (l/mole · min.)
acetate	6.65
sulfate	6.35
nitrate	5.59
chloride	5.45

Table 3. Rate constant, k of the transesterification of methyl methacrylate and diethanolamine with zinc compound catalysts

Catalyst	$k \times 10^2$ (l ² /mole ² · min.)
acetate	2.96
sulfate	2.78
nitrate	2.11
chloride	1.58

의 이온화상수 pKa가 증가하면 반응속도 상수 k가 比例的으로 증가함을 볼 수 있다. 이와같이 음이온 종의 변화에 따른 반응속도 상수 $k(l^2/mole^2 \cdot min.)$ 와 이온화 상수 pKa의 관계가 직線的으로 변하고 있음은 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol간의 에스테르 교환반응⁵⁾에서 반응속도 상수 k와 이온화상수 pKa의 관계와도 잘 일치되었다. 따라서 methyl methacrylate와 diethanolamine간의 에스테르 교환반응에서는 반응속도와 음이온 종의 이온화상수의 관계는 pKa가 증가하면 반응속도는 빨라진다.

그러나 dimethyl phthalate와 ethylene glycol간의 에스테르 교환반응에서 보면 음이온 종의 이온화상수 pKa가 증가하면 반응속도 상수 k가 比例的으로 증가하지는 않음을 알 수 있다. 이와같이 음이온 종의 변화에 따른 반응속도 상수와 이온화상수 pKa의 관계가 직線的으로 변하고 있지 않음은 一般的인 各個反應의 촉매活性 特性을 나타내는 것이며, 이는 dimethyl phthalate와 ethylene glycol간의 에스테르 교환반응에서는 반응속도와 이온화상수는 無關함을 볼 수 있다.

4. 結 論

에스테르 교환반응에서 亞鉛化合物들을 촉매로 사용하여 그 음이온 종의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Methyl methacrylate와 diethanolamine濃度 및 ethylene glycol과 dimethyl phthalate濃度에 대하여 各各 1次이고 總括次數는 2次였다.

2. Methyl methacrylate와 diethanolamine 및 ethylene glycol과 dimethyl phthalate의 에스테르 교환반응에서 겉보기 반응속도는 촉매濃度에 대하여 直線關係를 나타내므로 1次이다.

3. Methyl methacrylate와 diethanolamine의 反應에서 음이온 종의 촉매 변화에 대한 반응속도 상수와 촉매의 이온화상수의 관계는 pKa값이 증가할 수록 반응속도가 빨라진다.

4. Ethylene glycol과 dimethyl phthalate의 反應에서는 촉매의 이온화상수와 겉보기 반응속도 상수는 無關함을 나타내었다.

Nomenclatures

- C_{AO} : Initial concentration of methyl methacrylate (mole/l)
- C_{DO} : Initial concentration of diethanolamine (mole/l)
- C_A : Concentration of methyl methacrylate for reaction time (mole/l)
- C_D : Volume of reactants (ml)
- C_K : Concentration of catalyst (mole/l)
- N_{AO} : Initial moles of dimethyl phthalate (mole)
- V_0 : Volume of reactants (ml)
- v : Specific volume of methanol (ml/mole)
- k : Rate constant ($l^2/mole^2 \cdot min.$, $ml^2/mole^2 \cdot min.$)
- k' : Apparent constant ($l/mole \cdot min.$, $ml/mole \cdot min.$)
- M : Distilled methanol (ml)
- X_A : Conversion (%)
- t : Reaction time (min.)

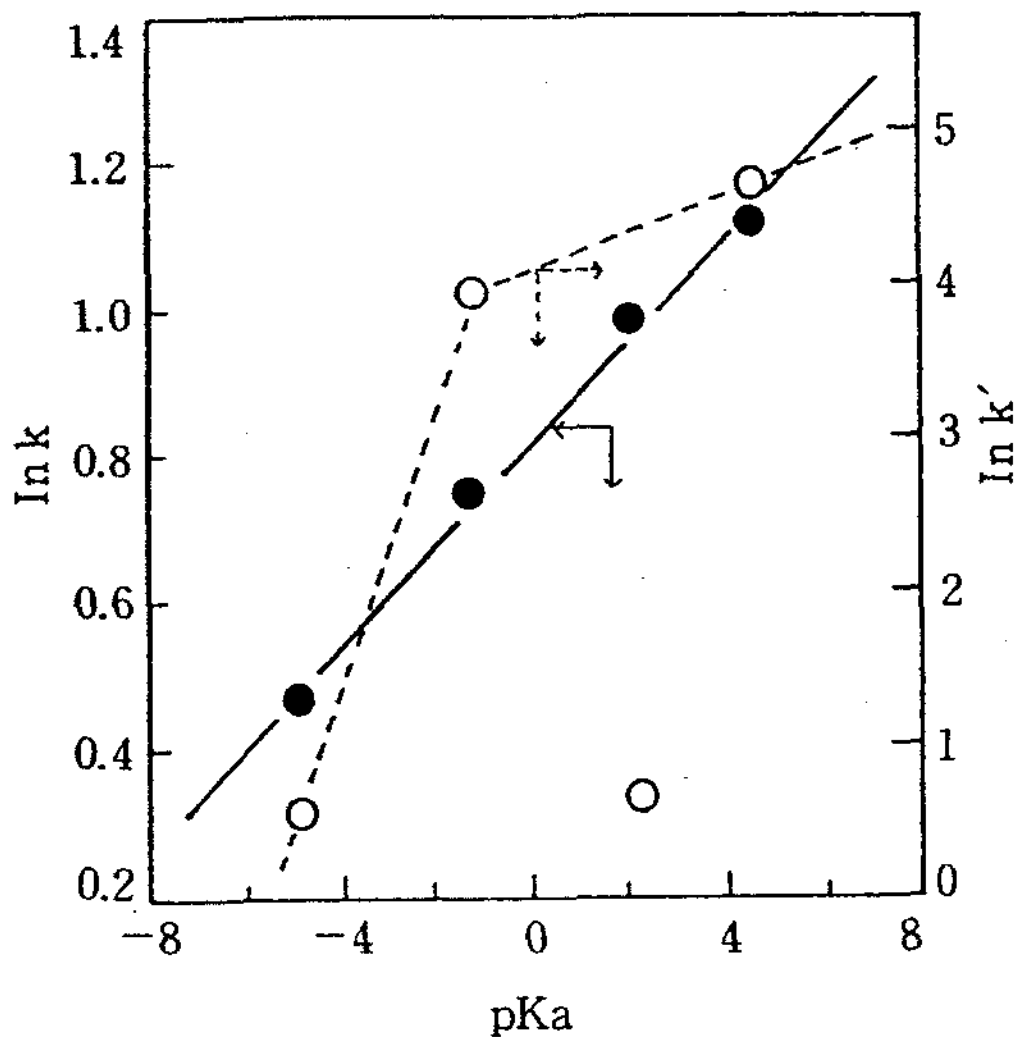


Fig. 9. Relationship between rate constant and pKa
 ○: Reaction of dimethyl phthalate by ethylene glycol
 ●: Reaction of methyl methacrylate by diethanolamine

$$Y : \frac{1}{C_{DO} - 2C_{AD}} \ln \frac{1 - 2(C_{AO}/C_{DO})X_A}{1 - X_A},$$

$$M + (V_O - 2vN_{AO}) \ln \frac{1}{1 - (M/2vN_{AO})}$$

文 獻

1. E. W. Eckey, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1183 (1948)
2. R. U. Lemieux and A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.*, 40, 2376 (1962)
3. M. Sumoto, *Ind. Chem., Japan*, 66(11), 1663 (1963)
4. H. Ikeuchi, Y. Ito, H. Suganuma and T. Yoshida, *Japan Pat.*, 7, 853, 637 (1978)
5. K. Tomida and H. Ida, *Polymer, Japan*, 16, 185 (1975)
6. B. C. Sohn, K. H. Park and S. W. Jeong, *J. Kore Oil Chem., Soc.*, 4(1), 67 (1987)
7. W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24(2), 439 (1959)
8. S. Kubo, K. Suzuki and O. Inshzuka, *Ind. Chem. Japan*, 73, 195 (1970)
9. 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡, 岩倉義男, *近代工業化學*, 8, 朝倉書店, 東京, 104 (1971)
10. M. Misono, E. Ochiai and Y. Yoneda, *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685 (1967)
11. B. C. Sohn, K. H. Park, S. W. Jeong and K. D. Nam, *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 3(2), 41 (1986)
12. K. H. Park, D. S. Kim and S. W. Jeong, *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 7(1), 71 (1990)
13. B. C. Sohn and C. I. Kim, *M. S. Dissertation, Hong-Ik Univ., Seoul, Korea.*, 17 (1986)
14. J. O. Edwards, *Contribution from the Metcalf Chemical Lab. of Brown Univ.*, 76, 1540 (1954), *Ibid.*, 78, 1819 (1956)