

ETILEN OXIDOAREN POLIMERIZAZIO KATIONIKOA. I. IKERKETA KONDUKTI- METRIKOA, 25°C-TAN, NITROBENTZENOTAN.

FERNANDO MIJANGOS eta LUIS LEON

KIMIKA FISIKA DEPARTAMENTUA

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA, P.K. 644-BILBO

SUMMARY: The conductance behavior for tetrafluoroborate salt of triphenylmethane cation has been studied in nitrobenzene at 25°C. The dissociation constant has been calculated from the slopes of the plot of the Fuoss conductance equation and from that of the Shedlovsky conductance equation for associated electrolytes. The set of data thus obtained was worked out in a TRS-80 microcomputer.

sarrera.

Ikerkuntza-lan hauetan, Dok-tore-maila lortzeko aurkeztuta ko Memoriaren(1) parte batzuk azalduko dira. Etilen oxidoaren

polimerizazio kationikoaren ikerketa aztertuko da karbonio ioiaren gatz egonkorak erabiliz, polimerizazio-erreakziobide bat proposatzeko asmoz; erreakziobidea gaur egun arte, modu zehatz bate-

tan erabakitzeke dago.

Memoria horren helburuak betetzeko, azterketa desberdinak egin dira. Hots, etilen oxidoaren polimerizazio kationikoaren zinetikak jarraitu dira, disolbatzailea nitrobenzenoa eta hasitarazlea trifenilmetil tetrafluoroboratoa izanik, kontzentrazio desberdinetan eta 10, 25 eta 50°C-tan. Espezie ioniko desberdinen identifikazioa lortzeko hasitarazlearen konduktibitate-neurketak egin dira aurreko tenperatura berdinetan, eta halaber, trifenilmetil hexakloroantimoniatoarena nitrobenzenotan, 25°C-tan.

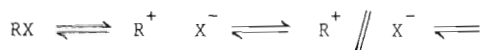
Eraztun-irekidurazko eter zirklikoen polimerizazioa bide desberdinetatik lor daiteke, bai anionikoki bai kationikoki, monomeroaren edo aztertze sistema konkretuaren funtzioan (2, 3, 4, 5, 6). Etilen oxidoa, gehienbat, ikuspegi anioniko batetatik aztertua izanda (7, 8), bere polimerizazio kationikoki buruz dauden ikerketalari oso urriak izanik. Gainera, gehienetan kopolimerizazioak (9, 10) aztertzen dira.

Lehenengo ikerkuntza-lan honetan trifenilmetil tetrafluoroboratoaren disoziazio-konstantea 25°C

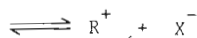
-tan ikusiko da, eta halaber, erabilitako teknika experimentala eta oinarri teoriko minimo bat azalduko dira.

oinarri teorikoa.

Edozein polimerizazio ionikotan, hazten ari den espezie ionikoaren izaeraren determinazioa beharrezkoa da, arazoa oso garrantzitsua bait da. Zenbait autorek (11) azaldu duenez, hazten ari den kationiaren eta kontrakationiaren egoera, hemen idazten ditugun haur bidez adieraz daiteke, eta gainera oreka horien desplazamendua, ondorengo aldagaien funtzioa izango da: sistemarena, disolbatzailearen kationi- eta kontrakationi-motaren tenperaturarena, eta monomero-motarena:



kobalentea bikote ionikoa elkar ukituz bikote ionikoa disolbatzaile aldendua



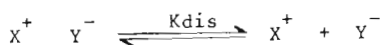
ioi libreak

eta honen ondorioz, propagazio-konstantea edo polimerizazio-abiadura desberdinak izango dira, sistema hauetako erreaktibi-

atea desberdina delako(12).

3jerrum-ek(13) "ioi libre/bikote ioniko" kontzeptua sartu zuen zera esanez: ionoferoak, Arrhenius-en teorian elektrolito sendoak zirenak, disoluzioan guztiz disoziatuta daudela, eta ingurune ko konstante dielektrikoaren arabera, ioi libreen moduan edo asoziatuen moduan ager daitezkeela(14). Bikote ionikoak eta ioi libreak espezie termodinamiko desberdinak (13) dira eta lehenengoan elektro neutralitateak ez-eroale bihurtzen ditu; beraz, bere formazioak disoluzio baten konduktibitate elektrikoa txikitu egiten du.

Memoria horretan(1) bildu eta laburtu denez, ikuspuntu desberdinetatik garatutako teoriak daude Erabilienak, behar bada "esfera jarraien" ereduak, Fuoss-ek proposatutakoa(15-17)-, eta hurbilketa termodinamikoa Denison eta Ramsey-ek proposatutakoa(18-19) izan dira. Azken teoria honetan, hurrengo prozesuarentzat lortutako disoziazio-konstantearen balioa zera da:



$$-\ln K_{dis} = -\ln K^{\circ}_{dis} + \frac{e^2}{(r_1+r_2)DkT}$$

K°_{dis} bikote ioniko "ez-kargatu" baten disoziazio-konstantea, da eta:

- r_1, r_2 : ioiei dagozkien erradio hidrodinamikoak
- k : Boltzmann-en konstantea
- D : Konstante dielektrikoa
- T : Temperatura absolutua

dira.

Bikote ionikoaren elektroneutralitatearen arabera disoluzio baten konduktibitatea txikitu egiten da, eta horregatik, bikote ionikoaren disoziazio-konstantearen determinazioa konduktibitate-neurketen bidez egin daitekeela, argi eta garbi ikusten da. Badaude anitz ikerketa-lan gai hau bai ikuspuntu teoriko batetatik, bai praktikotik tratatzen dutenak(20-22), eta bat edo beste aipatzekotan Swarc-ena eta Stokes-ena aipatuko ditugu. Oinarri experimentala zera da: konduktibitate-zelula batetan kontzentrazio jakin batean dagoen elektrolitoaren disoluzio baten erresistentzia neurtzea, eta gero, beste kontzentrazio txikiago baten erresistentziaren neurketa berriz egitea.

Material baten konduktibitate

tea erresistentziaren alderantzizkoa da, $1/R$, eta konduktibitate espezifikoa, K_{sp} , erresistibitatearen alderantzizkoa. Erresistibitatea elektrolitoaren kontzentrazioarekin zatituz, Λ , konduktibitate baliokidea lortzen da.

Ostwald-en mugako legearen adierazpena ondokoa da:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c}{\Lambda_0^2 K_{dis}}$$

eta $\frac{1}{\Lambda}$ versus $\Lambda \cdot c$ irudikapen grafiko baten bidez, bai Λ_0 , mugako konduktibitate baliokidea bai d_i soziazio-konstantea lor daitezke (23).

Konstante dielektriko baxua duten disolbatzailetan konduktibitatearen neurketak disoluzio oso diluitutan egin behar dira, 10^{-6} edo 10^{-7} molartasuneko kontzentrazioak erabiliz eta hala eta guztiz ere, ioi-elkarrekin-tzak kontutan hartzeko zuzenketaren bat sartu behar da. Zuzenketak egiteko bi metodo proposatu izan dira: Fuoss eta Kraus-ena (24) eta Fuoss eta Shedlovsky-rena (25). Lortutako adierazpenak hauek dira:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c \Lambda f_{\pm}^2}{K_F \cdot F(z) \Lambda_0^2} \quad (F.K.)$$

$$\frac{1}{\Lambda \cdot S(z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c \Lambda S(z) f_{\pm}^2}{K_S \cdot \Lambda_0^2} \quad (F.S.)$$

non:

$$-\log f_{\pm}^2 = 2\beta \sqrt{\frac{c \Lambda}{F(z) \Lambda_0}} \quad -\log f_{\pm}^2 = 2\beta \sqrt{\frac{S(z) c f}{\Lambda_0}}$$

$$z = A \cdot \Lambda_0^{-3/2} (c \cdot \Lambda)^{1/2}$$

$$F(z) = 1 - z \left\{ 1 - z \left[1 - z (\dots) \right]^{-1/2} \right\}^{-1/2} \quad -1/$$

$$S(z) = \left[\frac{z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2}\right)^2} \right]^2$$

$$\beta = \frac{1.8246 \times 10^6}{(D \cdot T)^{3/2}}$$

$$A = \frac{8.18 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{82}{\eta (DT)^{1/2}}$$

D = Disolbatzailearen konstante dielektrikoa.

η = Disolbatzailearen biskositatea.

T = Temperatura absolutua.

bait dira.

F/Λ edo $1/\Lambda S$ versus $c \Lambda f_{\pm}^2/F$ edo $c \Lambda S f_{\pm}^2$ irudia egiterakoan errepresentazioa lineala dela aurkitzen da, eta zuzenak jatorrian duen ordenatutik mugako konduktibitate baliokidearen alderantziz-

Elhuyar, 8, 3, 1982

koa eta maldatik $1/K_F \cdot \Lambda_o^2$ edo $1/K_S \Lambda_o^2$ delakoan balioak atera daitezke.

teknika experimentalak.

Nitrobentzenoaren purifikazioan hutsezko distilazio-zutabe bat erabili zen (26-27). "Fluka" puriss p.a. kalitateko nitrobentzenoa erabili zen, eta CaH_2 gainean, 48 ordutako errefluxaldia eman zitzaion. Ondoren, lehen distilazioan frakzio zentrala bildu zen soilik 10 mmHg-tan $84,9^\circ C$ irakite-puntua zuena, alegia. Frakzio zentrala, CaH_2 erabiliz birdistilatu zen. Horrela purifikatuta dagoen nitrobentzenoari purutasun-test bat egin zitzaion bere konduktibitate espezifiko (K_{sp}) neurtuz eta saio guttietan $4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$ baino txikiagoa ($25^\circ C$) izan zen. Era berdinean, beste test bat egin zitzaion gas-kromatografiaren, eta lorturiko purutasun minimoa % 99,94-koa izan zen.

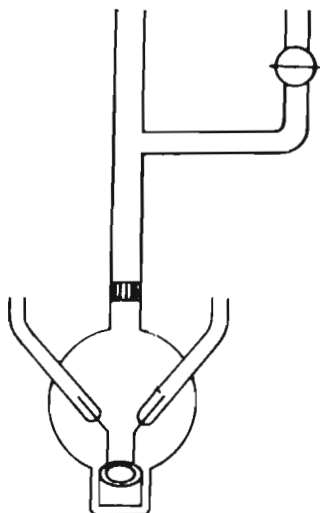
Erabilitako hastarazlea, $(C_6H_5)_3C^+ BF_4^-$, "Aldrich" etxekoa izan zen, eta purifikazio gehiagorik gabe erabili zen. Hastarazlea denbora guztian deshidratatzailez eta N_2 -zko atmosferaz hornitutako lehorgailu batetan mantendu zen. Erabili baino lehen, ordu batzuetan zehar huts-linea batetan eta pisika bat berotuz lehortu ziren.

Goi-hutsetan lan egiteko konduktibitate-zelula, bibliografian agertzen den moduan (28), eraiki zen gure laborategian (ikus 1. irudia) eta irudian adierazten den moduan, matraze-lepoaren oinarrian iragaz-plaka bat ipini zen partikula solidoen jauskera elektrodoen gainera ekiditzeko.

100 l-ko silikona-oliozko bainu termostatikoko bat prestatu zen bere temperatura $\pm 0.01^\circ C$ tartean kontrolatu ahal izanik.

1. Irudia:

Konduktibitate-zelula



Erabilitako Wheatstone-ren zu-
bia B 221A motako "Wayne-kerr Uni-
versal Bridge" bat da, AA221 mota-
ko "Wayne-kerr autobalance" bati
konektatuta, eskuzko orekatze-la-
na ekiditzen duen horietakoa. Bal-
dintza egokiak aukeratuz, neurke-
ta-sistema klasikoetan agertzen
diren kapazitantziaren beste efek-
tu-motak eliminatu, edo minimizatu
egin dira (1,29)

Haztarazlearen disoluzioa, 25
 cm^3 -ko matraxe aforatu batetan,
pisaketaz, N_2 -zko atmosferan, pres-
tatu zen.

N_2 lehorreko korrontean hoztu
ondoren, konduktibitate-zelulara
disolbatzailearen, edo disoluzioa-
ren, 25 cm^3 sartu ziren, kantitate
zehatza pisaketaz ezaguna zela-
rik, eta huts-linea batean desga-
sifikatu egin zen, fusio eta izoz-
te jarraien bidez. Desgasifikazioa
lortu ondoren, -5 edo 6 ziklo nahi-
koak ziren, konduktibitate-zelula,
hutsa galdu gabe noski, bainu ter-
mostatikoan sartu zen. Termostati-
zazioa lortu eta gero, disolbatzaile-
aren, edo disoluzioaren, konduk-
tantzia eta kapazitantzia neurtu
ziren, zubiaren erabilera-eskuli-
buruaren arabera.

Prozesu hau elektrolitoaren
beste kontzentrazio batzurekin
errepikatu zen, eta, modu honetan
konduktibitatea vs. kontzentra-
zioa taula lortu zen.

Elektrolito-disoluzioen kon-
duktibitateen balioak, erabili
ditugun kontzentrazioetan, baxuak
direla aipatu behar da; horregatik,
garbiketa-lan guztia, hutsa-
rena eta purgarena, zelularen or-
metan itsatsita dauden substan-
tziak irazteko arduraz eta arre-
taz egin behar dira.

Konduktibitate-zelula batek
bi elektrodo finko ditu, horregatik
 ℓ/A , luzera zati azalera, kon-
stantea da. Konstante honi "zelu-
la-konstantea" esaten zaio eta
beronen ezaugarri bat da:

$$K_{sp} = K_{te} \cdot l/R$$

zelula-konstantea disoluzio stan-
dard baten konduktibitatearen neur-
ketaren bidez lortu da; patroia be-
zala KCl-zko 0.001N ur-disoluzio-
ak erabili dira, 25°C-tan, tempera-
tura bakoitzean egin gabe (29-30)
Nahiz eta disoluzio ereduaren pres-
taketan konduktibitate txikiko
($K_{sp} = 3,18 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ur bir-
distilatua erabili, solutoaren kon-
duktibitatea zuzendu egin behar
da, disolbatzailearen konduktibita-

tea disoluzioarenari kenduz. Hots:

$$K_{sp}(\text{solutoa}) = \left[\frac{1}{R} (\text{disoluzioa}) - \frac{1}{R} (\text{disolbatzailea}) \right] K_{te}$$

Bestalde, ur desionizatua erabili ordez ur birdistilatua erabili zen zeren, derrigorrez, disoluzioa airera zabaldu behar bait zen (29).

Zelula-konstantea lortu ondoren, edozein substantziaren konduktibitate espezifikoaren beraren konduktibitatea neurtuz lor daiteke; disoluzioaren kontzentrazioa ezagutuz, konduktibitate baliokidea

erraz kalkula daiteke eta horrela adierazten da:

$$\Lambda = \frac{K_{sp} \times 1000}{c} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliok}^{-1}$$

emaitza eta eztabaida.

Aipatuenez, erabilitako konduktibitate-zelula, 25°C-tan, 0.001N kontzentrazioko KCl-zko hiru disoluzio standarden konduktibitatea neurtuz kalibratu zen. Disoluzio hauek, gutxi gora behera ehun aldiz kontzentratuagoa zen beste disoluzio bat diluituz prestatu ziren. Lortutako emaitzak I. taulan azaltzen dira.

I. TAULA. Konduktubitate-zelularen kalibrazioa

| Disolbatzailea | | Disoluzioa | | | Zelula-Ktea |
|-----------------|----------|-------------------------|-----------------|--------|---------------------|
| R ⁻¹ | C | [KCl] · 10 ⁴ | R ⁻¹ | C | (cm ⁻¹) |
| (mMho) | (μF) | (N) | (mMho) | (μF) | |
| 0.07264 | 0.000141 | 10.378 | 3.190 | 0.0171 | 0.0490 |
| 0.05465 | 0.000120 | 10.010 | 3.053 | 0.0188 | 0.0490 |
| 0.05639 | 0.000132 | 10.010 | 2.976 | 0.0192 | 0.0494 |
| 0.05233 | 0.000133 | 10.010 | 3.068 | 0.0209 | 0.0488 |
| 0.05933 | 0.000140 | 9.987 | 3.037 | 0.0209 | 0.0493 |
| 0.09346 | 0.000156 | 9.987 | 3.093 | 0.0220 | 0.0489 |

$\Lambda_{KCl}(0.001N) = 146.89 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baliok}^{-1}$
 balioa hartuz (31), zelula-konstantearen balio hau lortzen da:

$$K_{te}: 0.0491 \pm 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Gatz honen konduktibitatearen neurketak denbora-epe laburretan egin behar dira, gatzaren platinoak egin ahal duen eragin katalitikoak ekiditeko (1,32).

Bikote ionikoen ioi libreen disoziazio-konstantea kalkulatzeko (F.K.) eta (F.S.)-en ekuazio konduktimetrikoak ebatzi behar dira, eta Λ_0 -ren balioa ezagutu edo suposatu egin behar da. Adierazpen grafikoa egitean Λ_c^{-1} lortzen dugu, eta uste genuenaren desberdina izango da. Lortutako Λ_0 -ren balio berriarekin kalkuluak birregin behar dira, birlortutako balioa eta aurretiko balioa berdina izan arte. Normalean hiru edo lau ziklo iteratibo nahiko izaten da; iterazioak egiteko guk asmatutako BASIC programa bat (33) erabili zen Radio SHACK TRS-80 motako mikrokonputagailu batetan.

Konduktibitate-datuak tratatzeko metodo biek behar dituzte bai disolbatzailearen propietate fisikoak, bai β konstantearen balioa (Debye-Hückel-en konstantea) eta bai Onsager-en mugako koefi-

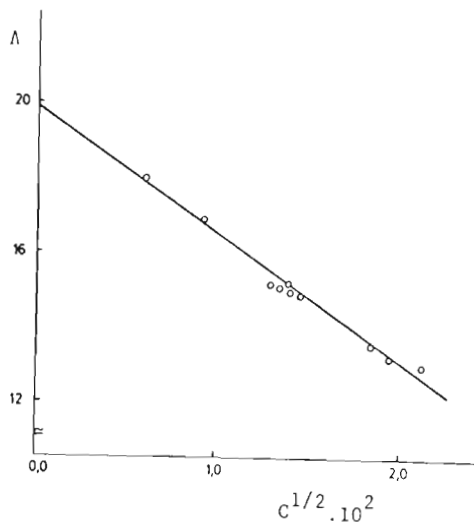
zientearen balioa. Hauexek dira beren balioak Λ_0 -ren funtzioan (26,34,35):

| T(k) | p(g.cm ⁻³) | D. |
|--------|------------------------|--------------------------|
| 298 | 1,19835 | 34,82 |
| n(cp.) | β | α |
| 1.80 | 1.726 | 0.78 $\Lambda_0 + 44,72$ |

Suposatutako Λ_0 -ren hasierako balioa, lan-tenperatura bakoitzean Λ versus $c^{1/2}$ irudikapenean zero kontzentrazioara egindako extrapolazioaren bidez lortu zen. II. irudian, irudikapen hau 25°C-tan ematen da; erabilitako c eta Λ -ren balioak II. taulan agertzen direnak dira. Kasu honetan hasierako Λ_0 -ren balioa $19,85 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baliok}^{-1}$ zen.

Hasierako balio honekin, Fuoss-Shedlovsky-ren metodoa aplikatuz jatorri-ordenatua $\Lambda_0 = 19,72$ izan zen; balio honekin prozesua errepikatu egin zen $\Lambda_0 = 19,76$ lortuz, eta azken balio hau erabiltzerakoan berdintasuna lortu zen. Adibide gisa, III. taulan egindako iterazioen datuak sartzen dira trifenilmetil tetrafluoroboratoaren tzat, 25°C-tan, nitrobenzenotan eta azken zikloan.

Honen ondoren, Fuoss eta Krausen extrapolazio-metodoaren bidez datu konduktimetrikoak aztertu



2. Irudia: Λ -ren balioaren lorpidea Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua egiteko.

II. TAULA: $(C_6H_5)_2C^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ delakoaren neurketa konduktimetrikoa nitrobenzenotan, 25°C-tan

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $ I \cdot 10^4 (N)$ | 4.159 | 3.636 | 3.163 | 2.433 | 2.371 | 2.109 | 1.861 | 1.581 |
| $\Lambda/\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{b}1^{-1}$ | 11.89 | 13.03 | 13.43 | 14.39 | 14.26 | 14.47 | 14.68 | 14.92 |
| $ I \cdot 10^4 (N)$ | 0.908 | 0.523 | | | | | | |
| $\Lambda/\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{b}1^{-1}$ | 16.81 | 17.87 | | | | | | |

ziren. Hasierako Λ_0 -ren balio bezala aurreko tratamenduan azken zikloan lortutako balioa hartu zen. Espero zitekeen bezala, konunztadura lehen zikloan lortu

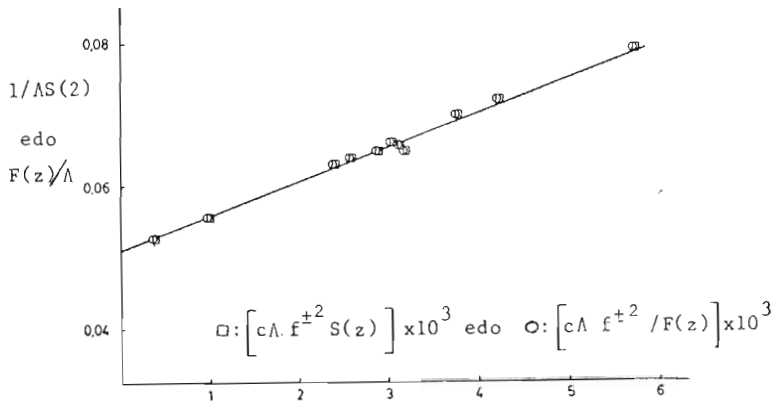
zen. Egindako kalkuluak ez dira taula batean ipintzen, aurrekoekin guztiz berdinak bait dira.

3. irudian bi metodoen azken zi

kloaren adierazpena egin da, eta mental guztiak ia berdinak dira. ondo ikusten denez, puntu experi

III. TAULA: Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua $(C_6H_5)_3C^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ delakoarentzat, 25°C-tan, azken zikloan, $\Lambda_0 = 19.76 \Omega^{-1} cm^2 b_1^{-1}$ suposatuta.

| $C \cdot 10^4$ (N) | Λ $\Omega^{-1} cm^2 b_1^{-1}$ | $z \cdot 10^2$ | $S(z)$ | $(-\log f^{\pm 2}) \cdot 10^2$ | $[c \Lambda f^{\pm 2} S(z)] \cdot 10^3$ | $[1/\Lambda S(z)] \cdot 10^2$ |
|-----------------------|--|----------------|---------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 4.519 | 11.89 | 5.0179 | 1.05145 | 5.8369 | 4.9391 | 7.998 |
| 3.163 | 13.43 | 4.4617 | 1.04562 | 5.1755 | 3.9427 | 7.120 |
| 2.433 | 14.39 | 4.0505 | 1.04133 | 4.6889 | 3.2727 | 6.673 |
| 2.109 | 14.47 | 3.7817 | 1.04854 | 4.3718 | 2.8658 | 6.654 |
| 1.861 | 14.68 | 3.5781 | 1.03643 | 4.1322 | 2.5745 | 6.572 |
| 1.581 | 14.92 | 3.3348 | 1.03391 | 3.8350 | 2.2327 | 6.483 |
| 3.636 | 13.03 | 4.7199 | 1.04833 | 5.4728 | 4.3786 | 7.321 |
| 0.908 | 16.81 | 2.6751 | 1.02711 | 3.0754 | 1.4612 | 5.791 |
| 2.371 | 14.26 | 3.9807 | 1.04067 | 4.6065 | 3.1647 | 6.738 |
| 0.523 | 17.66 | 2.0808 | 1.02103 | 2.3851 | 0.8929 | 5.546 |



3. Irudia: Fuoss-Shedlovsky tratamendua eta Fuoss-Krauss tratamendua

Elhuyar, 8, 3, 1982

Laburpen gisa ondoko taulan bi metodoekin lortu ziren emai-

tzak sartzen dira eta taula hau aztertu ondoren, mugako kondukti-

| | T | J.O. | malda | r | Λ_0 | $k \cdot 10^4$ |
|------|-----|--------|--------|-------|-------------|----------------|
| F.S. | 298 | 0,0506 | 5,4947 | 0,980 | 19,76 | 4,66 |
| F.K. | 298 | 0,0506 | 5,4324 | 0,980 | 19,76 | 4,71 |

bitate baliokidea bi metodoetan berdina dela ikus daiteke, alde zurratik pentsa zitekeen bezala (24, 25). Hala ere, disoziazio-konstanteak zertxobait desberdinak dira, elkarren arteko diferentzia, bestalde, 1.5% baino txikiago izanik. Hots, bi extrapolazio-metodoen komunztadurara oso ona da. Hau beste aldetik disoziazio-konstanteen balioak gutxi gora behera 10^{-4} -koak izanik, itzarrotekoa zen.

Amaitu baino lehen mugako konduktibitate baliokidearen errorea aipatu behar da. 3. irudian lerro zuzenaren jatorriko ordenatuaren desbidazio-standarda $6,288 \times 10^{-3}$ da, 25°C -tan, beraren errore erlatiboa, eta beraz Λ_0 -ren errorea %1,2 delarik; horregatik, K_F -ri dagokion errorea %2,5 izango litzateke 25°C -tan.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F.Mijangos; Tesi doctorala, Euskal Herriko Unibertsitatea, 1982.
- (2) P.Dreyfuss and M.P.Dreyfuss; "Ring Opening Polymerization" Ed.K.C.Frish et, al., Chap.2, M.Dekker(1969)
- (3) J.Furukawa and T.Saegusa; "Polimerization of Aldehydes and Oxides", Wiley(1963)
- (4) T.Saegusa and S.Kobayashi; ACS Symp.Ser., 6,150(1975)
- (5) K.Mayjaszewski and S.Penczek; J.Pol.Sci., 12,1905 (1974)
- (6) T.K. Wu and G.Pruckmayer; Macromolecules, 8,77 (1975)
- (7) D.H.Richards and M.Szwarc; Trans.Faraday Soc., 55,1644 (1959)
- (8) J.E.Figueruelo and D.J.Worsfold; European Polymer J., 4,439(1968)
- (9) G.A.Latremouille, G.T.Merrall and A.M.Eastham; J.Am.Chem.Soc., 82,120(1960)
- (10) C.S.H.Chen; J.Pol.Sci., 13,1183 (1975)
- (11) S.Winstein, P.E.Klinedinst and G.C.Robinson ; J.Am.Chem.Soc., 83,885 (1961)
- (12) M.Szwarc, "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes" Interscience (1968).
- (13) N.Bjerrum; Kgtl.Danske Videnskab.Selskab., 42,26 (1906)
- (14) J.O.M.Bockris and A.K.N. Reddy; "Modrn Electrochemistry", Vol.I, Plenum Press, New York (1975)
- (15) R.M.Fuoss and C.A.Kraws; J.Am.Chem.Soc., 55,21(1933)
- (16) R.M.Fuoss; Trans.Faraday Soc., 30,967 (1934)
- (17) R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 80,5059 (1958)
- (18) J.T.Denison and J.B.Ramsey; J.Am.Chem.Soc., 77,2615 (1955)
- (19) Y.H.Inami, H.K.Bodensh and J.B.Ramsey; J.Am.Chem.Soc., 83,4745 (1961)
- (20) J.P.Hunt and H.Taube; J.Chem.Phys., 18,757 (1950); ibid., 19,602(1951)
- (21) R.M.Fuoss and F.Accascina; "Electrolytes Conductance", Interscience, New York (1959)
- (22) R.A.Robinson and R.M. Stokes; "Electrolytes Solutions", 2nd ed., Academic Press, New York (1959)

ayyar,8,3,1982

- 3) M.Diaz y A.Roig;"Quimica fisica",Ed.Alhambra (1972).
- 4) R.M.Fuoss and C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc.,55,2387(1933)
- 5) R.M.Fuoss and T.Shedlovsky; ebid,71,1496 (1949)
- 5) Vogel "Practical Organic Chemistry"Third Edition,Longman (1972)
- 7) E.G.Taylor,C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc.,69,1731 (1947)
- 3) D.J.Worsfold and S.Bywater ; J.Chem.Soc.,5234 (1960)
- 9) C.W.Davies;"Electrochemistry",Newnes Int(1967)
- 0) P.Cheng; R.V.Slates and M.Szwarc;J.Phys.Chem.,70,3180 (1966)
- 1) G.Jones and B.C.Brodshaw; J.Am.Chem.Soc.,55,1780 (1933)
- 2) P.M.Bowyer,A.Ledwith and D.C.Sherrington; J.Chem.Soc., (B),1511 (1971)
- 3) Victor Cotillas;argitaratu gabeko datuak
- 4) "Handbook of Chemistry and Physics",53-ed.,CRC press
- 5) "Organic Solvents",Vol.II,Wiley (1970).