総 説

超臨界流体中の反応特性とその応用

佐 藤 政 樹,* 荒 井 康 彦*

Reaction Characteristics in Supercritical Fluids and Their Application

by

Masaki SATO[†] and Yasuhiko ARAI[†]

Supercritical fluid technology has been received much attention in many fields. Supercritical fluid is a compressible fluid above its critical temperature and pressure, which has dissolving power comparable to that of liquid and has transport properties intermediate between gas and liquid. The unique physical properties of supercritical fluid can be advantageously utilized in environmentally benign separation, reaction, and material processing. Applying supercritical fluids to various systems and processes is attractive both from an academic and an engineering point of views. In this paper, reaction characteristics in supercritical fluids and their application are reviewed.

Key Words : Supercritical Fluid, Reaction, Critical Point, Solvent

1. はじめに

超臨界流体とはその臨界温度、臨界圧力以上の状態にある高密度流体であり、液体と気体の中間的な性質を有する。この超臨界流体が物質を溶かすという性質は古くから知られていたが¹⁾、これを工業的に利用する試みが注目されるようになったのは最近20年間のことである。研究開発の発端はエネルギーや環境問題への対応であったが、超臨界流体特有の優れた性質が次々と見出されたため、現在では技術的かつ学術的に様々な分野で関心が持たれている。特に、超臨界流体として二酸化炭素 ($P_c = 7.38\text{MPa}$, $T_c = 304.2\text{K}$) や水

($P_c = 22.12\text{MPa}$, $T_c = 647.3\text{K}$) を用いることにより、分離、反応、材料製造における環境に優しい新たな溶媒として注目されている。

前報²⁾では主に分離に関して報告したので、ここでは超臨界流体の溶媒特性と反応特性について概説し、反応および材料製造への応用例をいくつか紹介する。

2. 超臨界流体の溶媒特性

超臨界流体の最も重要な特性は、温度および圧力の操作により、溶解度、相状態、イオン積、誘電率などの物性を制御できる点にある。それら物性の多くは密度の関数として特徴づけられるため、一つの超臨界流体溶媒で数種類の液体溶媒に匹敵する能力を与える。**Fig. 1**³⁾は二酸化炭素の $P\rho T$ 線図を示しているが、臨界温度を超えた状態では気液相転移がないために、その密度は低密度状態から高密度状態まで連続的に変化し、特に臨界点近傍ではわずかな圧力変化で急激に密

平成10年4月1日受付

*九州大学大学院工学研究科化学システム工学専攻
〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

†Department of Chemical Systems and Engineering,
Graduate School of Engineering, Kyushu University,
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581

Fig. 1 P - ρ - T diagram of carbon dioxide³⁾

度が変化していることが分かる。すなわち、超臨界流体は温度および圧力を操作変数として密度を容易に調整でき、それに伴い目的に応じて溶媒特性を制御することが可能である。

また、Table 1³⁾に示すように超臨界流体は液体と気体の中間的な輸送物性を有するため物質移動や熱移動特性にも優れ、天然物や触媒などの多孔性媒体を含む系や反応熱の除去などに対して有効である。

超臨界流体中に溶質が溶け込んだ場合については、その溶液構造に大きな特徴が現れる。無限希釈溶液中では、特に溶媒の臨界点近傍において溶質の部分モル体積が大きな負の値を示すことが知られている⁴⁾。これは臨界点近傍において、溶媒の密度が系全体に及ぶ大きな密度のゆらぎを受けるためである⁵⁾。

すなわち、部分モル体積は次の式(1)で定義される熱力学量であるので、

$$\bar{v}_2 = (\partial V / \partial n_2)_{T, p, n_1} \quad (1)$$

これは混合物の状態方程式が与えられる場合には式(2)から理論的に計算される。

$$\bar{v}_2 = - \frac{(\partial p / \partial n_2)_{T, p, n_1}}{(\partial p / \partial V)_{T, n_1, n_2}} \quad (2)$$

ここで式(2)の分母は流体の等温圧縮率 K_T に関連する値である。なお、等温圧縮率は式(3)で定義される。

$$K_T = (1/\rho) (\partial \rho / \partial p)_T \quad (3)$$

従って、等温圧縮率は臨界点において無限大となり、超臨界流体条件下では大きな値となるため、溶質の部分モル体積は臨界点近傍では大きな負の値を持つことになる。この現象は長距離相関的な要素が臨界点近傍において発達した形で現れたためであり、根本的には Fig. 1 に示されるような PVT 関係に起因する性質である^{6,7)}。

さらに、超臨界流体中に溶質が溶け込んだ系の溶液構造については、溶質回りの局所的な環境とバルクの溶媒の環境において密度や組成が大きく異なるという溶媒和現象(クラスタリング)が観察される場合がある⁸⁻¹⁰⁾。これは溶質と溶媒の大きさ、形、相互作用力、極性などが大きく異なることに起因し、通常の液体混合物系では見られない現象である。従って、溶質-溶質間や溶質-溶媒間の相互作用エネルギーが溶媒-溶媒間の相互作用よりもずっと大きくなり、溶媒和が生じる。この局所-バルクの不均等性は臨界点近傍の性質とは関連が無く、短距離相関的な要素として解釈される^{6,7)}。また、適当な共溶媒を超臨界流体中に添加することにより、局所的な性質を調整することも可能である¹¹⁾。

このように超臨界流体を溶媒として用いることにより、反応系における相状態や反応の支配因子となる反応場の物性を温度や圧力の操作条件によって大幅に制御することが可能となり、従来の反応プロセスを高効率化したり、新規反応プロセスを創出したりすること

Table 1 Characteristic Magnitudes of Thermophysical Properties³⁾

	GAS	SCF	LIQUID
Density [kg/m ³]	0.6—1	200—900	1000
Viscosity [Pa·s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	10 ⁻³
Diffusivity [m ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Thermal Conductivity [W/mK]	10 ⁻³	10 ⁻³ —10 ⁻¹	10 ⁻¹

が期待できる。すなわち、超臨界状態で化学反応を行うことにより、操作条件による反応場（溶媒特性）の制御性、反応物と生成物の溶解度の向上、反応速度の向上、反応選択性の向上、反応と分離の複合化などの可能性が生まれてくる。

3. 超臨界流体中での反応特性

超臨界状態では分子間力による系の秩序の形成と分子の運動エネルギーによる散逸が拮抗しているため、わずかな温度、圧力変化で流体密度や反応分子回りの構造が大きく変わる。超臨界流体中での反応に及ぼすマクロ的な特性として溶解性、誘電率、イオン強度、拡散などが挙げられるが、同時にミクロ的な溶液構造においても特異な性質を有しているため、反応プロセスの設計にはそれらの影響を詳細に見極める必要がある。

反応速度定数の圧力依存性は、活性化体積 Δv^* を用いて次式のように表される。

$$(\partial \ln k / \partial p)_T = -\Delta v^* / RT \quad (4)$$

$$\Delta v^* = \bar{v}_M - \bar{v}_A - \bar{v}_B \quad (5)$$

液相反応における活性化体積は通常 $-50 \sim -30$ [cm³/mol] 程度であるが、超臨界流体中では Fig. 2¹²⁾ に示されるように非常に大きな負の値をとることが知られ、臨界点近傍における反応の特異性が報告されてい

Fig. 2 Rate constant (k [s⁻¹]) and activation volume for unimolecular decomposition of α -chlorobenzyl methyl ether in supercritical 1,1-difluoroethane at 403 K¹²⁾

る^{12,13)}。活性化体積 Δv^* は式 (5) のように活性化状態種 (M) の部分モル体積と反応種 (A, B) の部分モル体積の差で示されるので、反応速度の圧力依存性は溶媒の臨界点近傍における大きな密度ゆらぎに起因しているものと考えられる。

溶媒和が反応速度^{14,15)}や選択性¹⁶⁾に影響を及ぼす場合もある。Fig. 3¹⁴⁾は超臨界 CO₂ 中での無水フタル酸とメタノールのエステル化反応における反応速度を示しているが、臨界点近傍圧力での反応速度が高圧領域での反応速度よりも25倍ほど大きいことが分かる。これは反応物であるメタノールが共溶媒として働き、溶質（無水フタル酸）回りの局所構造を大きく変えたことに起因している。臨界点近傍における密度ゆらぎの影響も僅かにあると考えられるが、分子間相互作用を考慮した遷移状態理論から推察される速度定数よりも圧力依存性の影響が大きいいため、溶媒和の影響が大きく寄与しているものと考えられる¹⁴⁾。

その他にも臨界点近傍において反応速度定数が異常大となることはいくつか報告されている。鳥海ら¹⁷⁾はアンモニアの酸化反応を検討し、Fig. 4に示されるように、アンモニアの臨界点近傍において酸化率の極大が現れることを報告している。Simmons ら¹⁸⁾はクロロトリフルオロエチレンの二量化反応を検討し、クロロトリフルオロエチレンの臨界点近傍で異常大の反応速度と活性化体積を観察している。また、生島ら¹⁹⁾は超臨界 CO₂ 中においてリパーゼによる *n*-吉草酸とシトロネロールのエステル化反応を検討し、CO₂ の臨界

Fig. 3 Rate constant for the esterification of phthalic anhydride with 2.1 mol% methanol at 323 K¹⁴⁾

Fig. 4 Ammonia oxidation near the critical region¹⁷⁾

点近傍において反応速度の異常大を観察している。Eckert ら²⁰⁾ はヘキサンーニトロベンゼンの混合溶液において無水マレイン酸とイソプレンの Diels-Alder 反応について検討し、混合溶液の液液臨界点近傍において反応速度の増大を観察している。これらの反応速度の異常大についてはまだ明らかにされていないが、前述した密度ゆらぎや溶媒和に起因しているものと推察される。

また、臨界点から離れた高密度領域においては、反応速度が通常の液体と同様に拡散律速となることも報告されている²¹⁾。

このように臨界点近傍においては 1) 溶媒の密度ゆらぎ (遷移状態理論による静的効果)、2) 溶媒和 (媒体間の衝突や粘性による動的効果)、さらに高密度領域においては 3) 溶質の拡散速度などが素反応速度に影響を及ぼしているものと考えられている。

4. 応用例

超臨界流体中での反応または超臨界流体との反応は、現在様々な分野で応用されようとしている。また、分子間相互作用やそれが化学プロセスにおける影響などを調べる基礎科学的研究にとっても大きな意義がある。これらの研究例、応用例を以下にまとめた。

4. 1 均一相反応

4. 1. 1 Diels-Alder 反応⁶⁾

環化反応の一つであるため有機合成反応において重要である。また、液相反応において研究の蓄積があるため、溶媒効果について基礎化学的に研究するのに適している。異性体の選択的生成^{16, 22)}や反応速度の圧力依存性¹³⁾に特徴が生じる。

Fig. 5¹⁶⁾は超臨界 CO₂ 中でのイソプレンとアクリル酸メチルの反応における生成物の異性体比とクラスターサイズを示している。通常、大気圧下では生成物 (A) が選択的に生成されるが、特に、臨界点付近では生成物 (B) が選択的に生成されている。これはクラスターサイズの変化とほぼ一致していることから、臨界点付近において溶媒和の影響が生じたためと考察されている¹⁶⁾。

4. 1. 2 有機金属錯体反応^{6, 23-25)}

新規化合物の合成法あるいは既存合成法の改良法として、超臨界相に溶解する有機金属触媒を用いるプロセスが興味を集めている。光学的置換反応による窒素錯体の合成、C-H 結合の光学活性化、オレフィンのヒドロホルミル化反応、CO₂ の還元によるギ酸の合成、などの研究例がある。ここでは超臨界流体中に原料ガスおよび金属錯体触媒が完全に溶解するため従来の気液界面における拡散律速を改善することができ、圧力

Fig. 5 Selectivity and the cluster size for the Diels-Alder reaction between isoprene and methyl acrylate in CO₂ at 323 K¹⁶⁾

操作により生成物及び触媒の回収が容易となる点に特徴がある。

Fig. 6 は水—ガスまたは水—炭化水素系の 2 成分系相平衡を示している²⁶⁻²⁸⁾。これらの臨界軌跡より高温領域では完全に相互溶解することを示している。このように常温では水に溶けにくいガスや炭化水素も、超臨界状態になると完全に均一相になるため反応速度の

Fig. 6 Critical curves of binary aqueous systems²⁶⁻²⁸⁾

Fig. 7 Ion product of water³⁰⁾

向上が期待される。

4. 1. 3 アルキル化反応²⁹⁾

通常の Friedel-Crafts 反応によるアルキル化反応ではルイス酸触媒を必要とする。しかし、臨界点近傍における水はイオン化する傾向が強く、触媒機能を有するため、超臨界水を溶媒とした触媒不要な環境調和型の反応の一つとして注目される。

Fig. 7 は水のイオン積を示している³⁰⁾。イオン積は常温では 10^{-14} であるが、ある領域では $10^{-13} \sim 10^{-11}$ 程度まで増大し、かなり解離が進んでいることが分かる。これらの解離したイオンが酸や塩基としての機能を発現し、その機能の大きさを操作条件によって制御可能なが分かる。

4. 2 不均一相反応

4. 2. 1 固体触媒反応³⁾

1-ヘキセンの異性化反応、キシレン混合物の異性化反応、Fischer-Tropsch 合成、重油の改質、トルエンの脱水素反応、トルエンの不均化反応、オレイン酸のエステル化反応、 AlCl_3 の合成、石炭ピッチの脱窒素、クメンハイドロパーオキシドの分解、不飽和ケトンの還元反応、アルキル芳香族、オレフィン、メタンなどの部分酸化反応等、様々な報告例がある。

これらの固体触媒反応の特徴としては、超臨界流体の優れた物質移動特性による触媒活性点への拡散過程の改善や、高い溶解度を利用したコークス前駆体の除去による触媒活性の維持に集約されている。すなわち、気相反応では生成物あるいはコークスが形成され、触媒表面に付着し、触媒活性の低下を導いたり、発熱を伴う場合は反応熱の除去が問題となる。液相反応でこれらの問題は解決できるが、反応の拡散律速が問題となる。超臨界相では生成物やコークスが連続的に抽出除去され、長時間の触媒活性維持が可能となる。超臨界流体の優れた物質移動特性、溶解特性、熱移動特性により、反応系全体の効率が向上することが示唆されている。

4. 2. 2 相間移動触媒反応³¹⁾

極性が大きく異なる分子の反応においては、両分子共に溶解する溶媒が高価、溶媒除去が困難、環境不適合などの問題があるため、イオン性反応物を非極性相へ運ぶ相間移動触媒が重要となる。KBr と塩化ベンジルの臭化反応についての報告例がある。溶解特性と物質移動特性を利用して、共溶媒や金属錯体等を含む

超臨界流体と水溶液間での相間移動反応の改善が期待されている。

4. 2. 3 酵素反応⁶⁾

超臨界流体中においても酵素活性や安定性を示す酵素が見出され、エステル交換反応、エステル合成反応、加水分解反応、酸化反応などへの応用例が報告されている。これらの多くは超臨界流体中に水が存在する必要がある、酵素回りの水膜で反応が行われていると考えられている。反応の特徴としては、操作条件による反応制御、臨界点近傍における反応速度および選択性の向上、優れた物質移動特性、効率的な反応・分離システムの構築、CO₂使用による人体への安全性などに利点が集約される。また、高圧CO₂処理により食品などに抗菌作用が発現することからも注目されている。

4. 2. 4 電気化学反応⁶⁾

電気化学反応は電子移動により反応中間体を生成するため、反応試薬を不要とするので、超臨界流体技術と組み合わせた閉鎖系システムの構築としても注目されている。まだ未開の部分が多いが、水、アンモニア、二酸化炭素中における電気化学的手法の適用が試みられている。電子移動に伴うイオン化の活性化体積の変化やイオン周りの局所的溶媒和構造などにより、溶液の伝導度や各種イオンの拡散係数などに特徴が現れる。

4. 3 酸化反応

4. 3. 1 超臨界水酸化反応⁶⁾

超臨界水酸化は炭化水素類を最終的に水とCO₂に分解しようとする反応であり、パルプ、古紙、プロセス排水、有害有機物、汚泥、生物廃棄物などあらゆる有機廃棄物・汚染物の処理を対象とし、焼却、湿式酸化に変わる無害化技術として注目されている。反応の特徴は、高温反応であることや超臨界水中に分解対象有機物質と酸化剤が完全に溶解するために均一相反応となり、極めて速い反応速度が得られる点にある。一方、塩の生成や反応器の腐食などに問題がある。また、反応速度をさらに向上させたり、操作温度を下げたりするために触媒を添加する試みもある。

4. 3. 2 燃焼反応⁶⁾

超臨界状態におけるメタンと水の混合物中において、比較的低温で自然発火する現象が観察されている。これを航空機エンジン等へ応用しようとする試みがあり、超臨界水中における燃料の燃焼反応、自動酸化反応、爆薬の処理に関する研究も増えてきている。燃焼反応

においては通常燃料の気化が律速となるが、超臨界中での反応では拡散律速となることが確認されている。

4. 4 材料変換反応

4. 4. 1 オイルシェール・石炭の液化⁶⁾

オイルシェールや石炭の液化は、重要なエネルギー課題の一つである。従来法では触媒を用いた熱分解や熱水分解などが主流であるが、コークスの生成、触媒の不活性化、クラッキング反応によるガス生成などの問題がある。超臨界流体を用いることにより、生成物の溶解、クラッキング反応の抑制、チャー生成の抑制、細孔内への浸透、生成物の分離プロセスの簡略化などに特徴が生かされてくる。特にトルエン、水、THFなどが溶媒として用いられ、効率的な液化反応に寄与している。また、ヘテロ環化合物の除去についても分散や溶解の観点から注目されている。

4. 4. 2 バイオマス・ポリマーの分解⁶⁾

バイオマスは膨大な資源量を持ち、再生可能なエネルギー源、化学原料源であるため、利用促進のための技術開発が望まれている。また、廃プラスチックは化学資源として、回収リサイクルしようとする観点から注目されている。木材の脱リグニン、セルロース系バイオマスの液化、ガス化、各種プラスチックの分解などへの応用例が報告されている。超臨界流体中での反応の特徴は極めて速い分解速度が得られること、超臨界水自体が酸塩基触媒として働くため触媒が不要なこと (Fig. 7)、熱分解よりも加水分解反応が支配的となるため糖類など化学原料源となりうる構造単位体が分解生成物として得られることなどである。

4. 4. 3 ポリマー・無機材料の合成^{3,6)}

超臨界流体は、優れた機能性を有する高分子や無機材料を合成する環境としても適している。形状や状態などの微細構造の制御、鋭い分子量分布や粒径分布をもったポリマーへの分画、乾燥や脱溶媒による多孔質体の製造などに応用される。低密度ポリエチレンの製造、フルオロポリマーの合成、低分子オレフィン、スチレンのポリマー化、アクリルアミドの逆相乳重合、キトサン誘導体への転化、ペプチド合成、発泡性ポリマーの製造、セラミックスの製造、複合酸化物の薄膜製造、粒子のコーティングなど応用例は多岐にわたる。反応の特徴としては、高分子の成長を保持し、高分子鎖を溶液中に維持できること、超臨界流体中のポリマーは成長に伴い溶解度が減少し、次第に沈殿することを

利用して分子量分布が制御できること、高拡散・低粘度という性質がフリーラジカルの開始反応に効果的に働くこと、未反応モノマーを簡単に回収できることなどである。また、RESS法 (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) や SAS法 (Supercritical Anti-Solvent) などの微粒子の製造法³⁾と組み合わせた方法も、超臨界流体の特性を効果的に生かしている。

5. おわりに

超臨界流体の利用については、広く様々な分野で研究開発が進められている。反応特性を中心に応用例を紹介したが、超臨界流体中での反応特性を一概にまとめることはもはや非常に困難であり、気体や液体の特性のように広範囲に把握しておくことが肝要であると感じる。超臨界流体の利用は、現在は実験室レベルの研究であっても、高圧取扱技術の発展や環境適応性への関心に伴い、広く汎用される技術になると思われる。

〔謝辞〕本調査研究にあたり、日本学術振興会 (JSPS-RFTF96P00401) より援助を受けたことに対して謝意を表す (佐藤は平成9年度日本学術振興会研究員 (JSPS, R.A.) として九州大学に勤務)。

References

- 1) 荒井康彦, 岩井芳夫; 素材物性学雑誌, **1**, 137-144 (1988)
- 2) Angus, S., B. Armstrong and K. M. de Reuck, Eds.; International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide, Pergamon, Oxford (1976)
- 3) 斎藤正三郎監修; 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス (1996)
- 4) Eckert, C. A., D. H. Ziger, K. P. Johnston and S. Kim; *J. Phys. Chem.*, **90**, 2738-2746 (1986)
- 5) Petsche, I. B. and P. G. Debenedetti; *J. Phys. Chem.*, **95**, 386-399 (1991)
- 6) Savage, P. E., S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino and E. E. Brock; *AIChE J.*, **41**, 1723-1778 (1995)
- 7) Eckert, C. A., B. L. Knutson, and P. G. Debenedetti; *Nature*, **383**, 313-318 (1996)
- 8) Kim, S. and K. P. Johnston; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1206-1213 (1987)
- 9) Kajimoto, O., M. Futakami, T. Kobayashi and K. Yamasaki; *J. Phys. Chem.*, **92**, 1347-1365 (1988)
- 10) Carlier, C. and T. W. Randolph; *AIChE J.*, **39**, 876-884 (1993)
- 11) Ekart, M. P., K. L. Bennett, S. M. Ekart, G. S. Gurdial, C. L. Liotta, and C. A. Eckert; *AIChE J.*, **39**, 235 (1993)
- 12) Johnston, K. P. and C. Haynes; *AIChE J.*, **33**, 2017-2026 (1987)
- 13) Paulaitis, M. E. and G. C. Alexander; *Pure Appl. Chem.*, **59**, 61-68 (1987)
- 14) Ellington, J. B., K. M. Park and J. F. Brennecke; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 965-974 (1994)
- 15) Roberts, C. B., J. E. Chateaufneuf and J. F. Brennecke; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8455-8463 (1992)
- 16) Ikushima, Y., N. Saito and M. Arai; *J. Phys. Chem.*, **96**, 2293-2297 (1992)
- 17) 鳥海達郎, 河上忠男, 坂井純治, 小川大次郎, 東典衛; 工業化学雑誌, **49**, 58-63 (1946)
- 18) Simmons, G. M. and D. M. Mason; *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 89-108 (1972)
- 19) Ikushima, Y., N. Saito, K. Hatakeda and O. Sato; *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2817-2822 (1996)
- 20) Snyder, R. B. and C. A. Eckert; *AIChE J.*, **19**, 1126-1133 (1973)
- 21) Randolph, T. W., J. A. O'Brien and S. Ganapathy; *J. Phys. Chem.*, **98**, 4173-4179 (1994)
- 22) Kim, S. and K. P. Johnston; *Chem. Eng. Commun.*, **63**, 49 (1988)
- 23) Jessop, P. G., T. Ikariya and R. Noyori; *Nature*, **368**, 231-233 (1994)
- 24) Jessop, P. G., T. Ikariya and R. Noyori; *Science*, **269**, 1065-1069 (1995)
- 25) Parsons, E. J.; *CHEMTECH*, July, 30-34 (1996)
- 26) Todheide, K. and E. U. Franck; *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **37**, 387-401 (1963)
- 27) Alwani, Z. and G. M. Schneider; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **73**, 294-301 (1969)
- 28) Sadus, R. J.; High Pressure Phase Behavior

- of Multicomponent Fluid Mixture, Elsevier, Amsterdam (1992)
- 29) Chandler, K., F. Deng, A. K. Dillow, C. L. Liotta and C. A. Eckert; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5175-5179 (1997)
- 30) 日本機械学会; 1980 SI 日本機械学会蒸気表 (1981)
- 31) Dillow, A. K., S. L. J. Yun, D. Suleiman, D. L. Boatright, C. L. Liotta and C. A. Eckert; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1801-1806 (1996)