フッ化物を含むアルミナ系触媒による *n*-ヘキサンの接触分解

(昭和 39 年 11 月 11 日 受 理)

三宅 坦*・生越久靖*・勝田匡俊**・高橋英二*

n-ヘキサンの接触分解反応における各種固体酸の反応初期活性を微量接触反応装置によって比較検討した結果、フッ化物を含むアルミナ系触媒が市販のシリカ・アルミナ触媒および未処理のアルミナ触媒よりも高い活性を有していることを見出した。また流通法によって未処理のアルミナと比較すると脱水素能は低下し、触媒表面上の炭素状堆積物の生成が抑制されている。

ホウフッ化水素酸、5~7% (重量)、フッ化水素酸、5~7%、フッ化水素アンモニウム、2~4% (いずれも計算値) をそれぞれ含むアルミナ触媒が最も高い活性を示した。

未処理のアルミナ触媒のフッ化物による活性化はアルミナの比較的弱いルイス酸が強いブレンステッド酸型活性中心に転化したためと推察され、さらに表面積当りの酸性度の増加もその一因と考えられる。

1 緒 言

本来工業的にシリカ・アルミナ触媒およびシリカ・マグネシア触媒によって炭化水素を接触分解し、ガソリンを製造しているが、その他シリカ・チタニア系、リン酸・アルミナ系触媒が知られている。石油工業における接触分解では高オクタン価ガソリン製造が主目的であって、その時にプロピレン、ブチレンなどが副生成物として得られる。アルミナ触媒をハライドによって活性化したもののはアルキル化、異性化、重合反応などに用いられるが¹⁾、分解反応に応用された例はほとんど見られない。

軽質炭化水素を原料として接触分解によって選択的にプロピレン、ブチレンを製造するための触媒を微量接触反応装置でスクリーン試験を行なった結果から、フッ化物を含むアルミナ触媒が優れていることを確かめた。

フッ化物を含むアルミナ触媒がカルボニウムイオンを含む反応を非常に促進することは、Rijnders²⁾ および Holm³⁾ によって報告されているが、その活性化される過程に関して未だ不明な点も多いので、酸性度を中心に検討した。

2 実 験 方 法

2.1 実験装置

2.1.1 微量接触反応装置(パルス法)^{4,5,6)} 図1に示すように、ガスクロマトグラフ(島津 GC-1B 型)の分離カラムの前に反応管を接続したものである。反応管はバイコール製の内径 3 mm の

U 字管で 6 mmφ×20 mm の触媒だめがあり、一定量の触媒をここに充填して、空部を 14~32 メッシュの磁製のラシッヒで満し、熱電対を触媒層の外壁に密着させ、加熱を均一なものとするために、アルミナ粉末の流動パス中に浸した。原料は微量注射器でセラムキャップから一定量 (5 μl) をパルスとして注入し、キャリアガス(ヘリウム)と同伴して触媒層で反応させ、反応混合物はそのまま分離カラムに送って分析する。反応温度は 450~500°C で、反応圧力は 0.2 kg/cm² (指示圧) である。

図1 微量接触反応装置

①：反応管、②：流動パス、③：電気炉、④：セラムキャップおよびヒーター、⑤：熱電対

図2 流通式反応装置

①：原料油容器、②：ポンプ、③：反応管、④：流動パス、⑤：液状生成物受器、⑥：ガス状生成物受器、⑦：飽和食塩水、⑧：熱電対

* Hiroshi MIYAKE, Hisanobu OGOSHI, Eiji TAKAHASHI 丸善石油株式会社中央研究所：和歌山県海草郡下津町。

** Masatoshi KATSUTA 同上、現在東京工業大学高分子工学科：東京都目黒区大岡山。

1) A. S. Russel, "Alumina Properties", Tech. Paper 10, p. 24; Aluminum Co., of America, Pittsburgh (1953).

2) G. W. A. Rijnders, G. C. A. Schuit, "Cationic Polymerization and Related Complex" p. 133; Edited by P. H. Plesch, Cambridge; W. Heffer & Sons Ltd. (1953).

3) V. C. F. Holm, A. Clark, American Chemical Society Atlantic City, N. J., Sept., 1962, Preprints, Division of Petroleum Chemistry 7 No. 4 p. A-45.

4) S. A. Green, J. Am. Chem. Soc. 62, 55 (1958).

5) P. H. Hammett, *ibid.* 77, 5860 (1955), 79, 2091 (1957).

6) D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem. 64, 769 (1960).

2・1・2 流通式反応装置 パルス法の結果をおぎない、展開するために用いた固定床流通反応装置を図 2 に示す。反応管は 2・1・1 と同様にバイコール製の U 字管で 20 mmφ×60 mm の触媒だめがあり、熱電対の検出端は触媒層中央部に挿入している。原料はミルトンロイポンプで一定流速で送入し、生成ガスおよび液状生成物を各々計量する。

2・2 触 媒

実験に供した触媒は次の通りである。おのおの略号で示し、調製法の概略および製造会社名を記す。

S：住友化学株式会社製活性アルミナ

SF：ベースを S として、これをフッ化水素酸の水溶液中で含浸させ、湯浴上 80°C で水分を追い出し、電気炉中で 500°C に保ち焼成した。

SBF：ベース S をホウフッ化水素酸の水溶液中に含浸させ、SF と同様に処理した。

ABF：特級硝酸アルミニウムの 1 N 水溶液を強くかきまぜながら 2 N のアンモニア水を滴加し、規定の pH 値で中止する。得られたアルミナゲルを 1 昼夜放置した後、ろ別し、十分洗浄する。ゲルの含水量をあらかじめ求めておいて、ポリエチレン製の容器中に移し、ホウフッ化水素酸を含む水溶液を加え、湯浴上にて水分を蒸発させる。さらに固化したゲルを減圧下で 6 時間、160°C で乾燥し、電気炉中 5 時間、500°C で焼成した。

DABF：上記 ABF と同様な方法で調製したアルミナゲルを蒸発乾固し、砕いて粒度を統一したものを、ホウフッ化水素酸を含む水溶液中に浸し、湯浴上で水分を蒸発させ、電気炉中 500°C で焼成した。

OBF：アルミニウムイソプロポキシドをイソプロピルアルコール水混合液中で加水分解して、アルミナゲルを調製した。ABF と同様均質混合法にてホウフッ化水素酸を加えた。

DOBF：ゲル調製法は OBF と同様で、ホウフッ化水素酸は DABF と同様に含浸法によって加えた。

SAD：市販シリカ・アルミナ触媒 (W. R. Grace & Co.) アルミナの含有率は 25% (重量) である。

2・3 原 料

n-ヘキサンはフィリップス社製の research grade のものでガスクロマトグラフでは不純物は認められなかった。

2・4 分析法

2・4・1 生成物分析 パルス法においては迅速な分析をするためにオレフィン、パラフィンの分離をせず、同一炭素数毎に一つのピークとした。カラムはスクワラン 25%/クロモソープを使用し、ヘリウムをキャリアガスとして、流速 40 ml/min で流した。流通法で得たガス生成物は質量分析計 (日立製作所) により、液状生成物は F・I・A 法で組成分析を行なった。

2・4・2 フッ素およびホウ素の分析 ホウ素⁷⁾；試料 0.5 g を鉄製のルツボにとりカセイソーダで溶融し、溶融物を水にとかした後、鉄その他の沈殿物をろ別し、ろ液はさらに H 型陽イオン交換樹脂を通して、ナトリウム、アルミニウムなどの陽イオンを除く。流出液を約 10 ml まで濃縮し、これを 50 ml のメスフラスコに入れ、pH=7 の緩衝溶液 2.5 ml、EDTA 2.0 ml およびカーミン試薬溶液 5.0 ml を加え、希釈後その吸光度を 554 mμ で測定

する。あらかじめ作製してある検量線からホウ素含有量を求める。

フッ素⁸⁾；試料 0.5 g を蒸留フラスコに入れ、水 50 ml、1 N-硫酸水銀溶液 50 ml を加え、ガラス球を入れフッ素をケイフッ化水素酸として水蒸気蒸留をする。留出液の一部をメスフラスコにとり、ジルコニウムアリザリン試薬を加えて希釈し、1 昼夜放置し、その吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からフッ素の定量を行なった。

2・5 酸性度の測定

2・5・1 Benesi 法^{9,10)} ハメット¹¹⁾の指示薬を用い、ベンゼン溶液中に触媒を懸濁させ、n-ブチルアミンで滴定して、酸性度の測定を行なった。ベンゼンは完全に脱水し、各指示薬は再結晶法により精製した。用いた指示薬の酸性色と塩基性色および pK_a 値を表 1 に示す。

表 1 酸強度測定に用いたハメットの指示薬

指 示 薬	塩基性色	酸 性 色	pK _a
フェニルアゾナフチルアミン	黄	赤	+4.0
p-ジメチルアミノアゾベンゼン	黄	赤	+3.3
ベンゼンアゾジフェニルアミン	黄	紫	+1.5
ジシナマルアセトン	黄	赤	-3.0
ベンザルアセトフェノン	無	黄	-5.6
アントラキノ	無	黄	-8.2

2・5・2 プロトン交換法¹²⁾ 酢酸アンモニウムを用い、触媒表面上のプロトンを交換させ、遊離した酢酸を測定した。

2・6 X線回折

島津製作所製のⅢ型を用い、操作条件は 35 kV, 15 mA で、Cu-K_α 線を使用した。

3 結 果

3・1 X線回折

X線回折の結果を図 3 に示す。市販アルミナ触媒 S の調製法は不明であるが、X線回折から乾燥前のもの (A) は α-basic aluminum oxide¹³⁾ と γ-アルミナの 2 種の結晶構造が共存しているように思われる。さらに 500°C で 4 時間空気を流しながら焼成したもの (B) はほとんど γ-アルミナであった。このベース S をホウフッ化水素酸水溶液中に浸漬して調製した SBF-6※1 は (C) のように 2θ=38.5° の所に回折線が認められず、全体としてピークの鋭度減少している。合成触媒 ABF-6 (D) も SBF-6 と同様な回折線を示した。SBF-6 および ABF-6 共に γ-アルミナの構造を保持しているものと考えられる。

3・2 フッ化物の影響

市販アルミナ S をベースとして、各種のフッ化物を含浸法によって添加した場合、それぞれの n-ヘキサンの分解活性におよぼす影響は表 2 に示す通りである。

この結果はすべてパルス法によるもので、反応温度は 500°C で

8) 不破, 分析化学 3, 98 (1954).

9) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5490 (1956).

10) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.* 61, 971 (1957).

11) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2721 (1932).

12) V. C. F. Holm, G. C. Bailey, A. Clark, *J. Phys. Chem.* 63, 129 (1959).

13) A. S. T. M. Data による。

※1 SBF-6 は 2・2 で述べたように SBF で表わされる触媒の略号で 6 はフッ素 (計算値) を 6% (重量) 含む。

7) 日和, 分析化学 12, 703 (1963).

図3 触媒の X 線回折

(A)：市販アルミナS乾燥前、(B)：市販アルミナS乾燥後
(C)：SBF-6、(D)：ABF-6

表2 各種フッ化物の効果

添加フッ化物	表面積 m ² /g	pK _a ≤ 4.0	pK _a ≤ 3.0	反応率
なし	526	0.46	0.19	10.0
HF フッ化水素酸	275	0.60	0.42	65.0
HBF ₄ ホウフッ化水素酸	362	0.52	0.47	55.0
NH ₄ HF ₂ フッ化水素アンモニウム	207	0.35	0.29	49.5
NH ₄ F フッ化アンモニウム	175	0.40	0.12	4.3
NH ₄ BF ₄ ホウフッ化アンモニウム	227	0.55	0.47	31.2

ある。触媒の初期活性はフッ化アンモニウムを除いていずれもベースアルミナSよりも高く、さらに反応温度 570°C における市販シリカ・アルミナ SAD の反応率は 12%、シリカ・マグネシアで 3% であるから、フッ化物を含むアルミナ触媒の分解に対する初期活性はかなり高いものといえるだろう。酸性度の分布からもわかるように、酸強度の強い酸量の多いことは分解活性に対する必要条件だと考えられる。

3.3 フッ化物による活性化

図4はベースSにフッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素アンモニウムを含浸法によって加えた触媒のフッ素含有量(計

図4 フッ化物含有量と活性

●：フッ化水素酸，○：ホウフッ化水素酸，●：フッ化水素アンモニウム，実線 500°C，点線 475°C

算値)と *n*-ヘキサンの分解活性を示す。フッ化水素酸、およびホウフッ化水素酸の場合、ともに 5~7 wt % で最大活性を示す。

Holm らはフッ化水素酸処理を施したアルミナ触媒による *n*-オクタンの接触分解、オルトキシレンの異性化、プロピレンの重合において、フッ素の量が増加すると活性が増加するが、数 % 以上になると活性は増加しなくなると述べている。フッ化水素アンモニウムの場合は含有量が 3% 近くで最大を示している。

流通法による結果を表3に示す。SBF および ABF 触媒は市販のシリカ・アルミナ触媒よりも高い分解活性を有しているが、ガス中のオレフィン/パラフィンの値は低く、液状生成物の F・I・A 法による分析では芳香族、オレフィンの含有量が多い。アルミナのみでは、ガス中の水素含有量が多く脱水素能も非常に強いが、ABF、SBF、OBF 系のようにフッ化物を含むアルミナ触媒では脱水素能が低下していることが注目される。

表3 流通法による分解反応

触媒	反応温度 (°C)	ガス中の オレフィン/ パラフィン	反応率 (%)	液状生成物組成			H ₂ /ガス ×100
				パラフィン	オレフィン	芳香族	
SAD	570	13.2	1.4	95.3	0.9	3.8	3.8
	600	23.9	1.4	92.4	1.5	6.1	4.3
S	570	17.3	1.2	91.0	3.2	5.8	7.5
	600	33.5	0.9	70.8	4.2	25.0	11.0
SBF	570	43.7	0.7	90.1	1.4	8.5	3.7
	600	45.7	0.8	88.3	2.2	9.5	4.6
ABF	570	32.6	1.2	86.4	3.8	9.8	3.4
	600	49.1	1.1	82.6	2.0	15.4	4.1
OBF	570	40.3	0.9	89.0	2.7	8.3	2.7
	600	45.0	1.0	86.3	3.7	10.0	3.1

図5 分解ガス組成分布 (原料 *n*-ヘキサン)

○：SA-D (反応温度 600°C)，●：ABF-6 (反応温度 570°C)
○：S (" 600°C)，●：SBF-6 (" 540°C)
図中の数字は(オレフィン/パラフィン)の値を示す

図5は *n*-ヘキサンの 20~30% 反応率水準で分解ガスの組成を炭素数別にまとめたものであるが、S、SBF-6、SAD、ABF-6 はすべて C₃ にピークを有する分布で、その尖鋭度は SBF、SAD、ABF、S の順になり、S は C₃ が少なく H₂、C₁、C₂、C₄ が多い。SAD はプロピレン、水素、コークス共に ABF-6 よりも多い。これは接近した反応率水準を持つためには ABF、SBF よりも苛酷な条件が要求されるためである。

2・4・2 で述べたような分析法で触媒中のホウ素およびフッ素の含有量を求めたところ、ホウ素については分析値と計算値とよく一致しているが、フッ素の分析値は計算値よりも常に 20~25% 低い値を示した。特にフッ素の量が多くなる程計算値と分析値の差が大きい。

3・4 触媒調製上の差異

2・2 で述べたようにホウフッ化水素酸を均質混合法および含浸法によって調製した場合、得られた触媒の酸性度とパルス法による *n*-ヘキサンの分解反応の結果を表 4 に示す。

表 4 触媒調製上の差異

触 媒 名	DABF-6	ABF-6	DOBF-6	OBF-6
ベースの原料	硝酸アルミニウム		アルミニウムイソプロポキシド	
ホウフッ化水素添加条件	含浸法	均質混合法	含浸法	均質混合法
表 面 積 (m ² /g)	241	242	252	223
酸性度(<i>n</i> -ブチルアミン滴定量)				
pK _a ≤ +4.0	0.38	0.56	0.38	0.44
+3.3	0.38	0.52	0.38	0.43
+1.5	0.36	0.50	0.37	0.42
-3.0	0.32	0.50	0.33	0.42
-5.6	0.26	0.37	0.17	0.17
-8.0	0.18	0.32	—	0.12
反応率 wt % 対原料	9.5	21.1	20.3	36.8

同一原料を用いた場合、均質混合法で調製した触媒は、含浸法に比して酸性度は大きい、しかし表面積では著しい差がないので、表面積当りの酸性度が大きくなり、したがって均質混合法で調製した触媒の活性が高い原因であると考えられる。

3・5 軽質炭化水素の分解

工業の見地から原料として表 5 に示されるような軽ナフサおよび改質ガソリンから芳香族分を除いたラフィネートオイルを用い、触媒には市販シリカ・アルミナ SAD および ABF-6 を用いて行なった結果を表 6 に示す。

ABF-6 触媒はシリカ・アルミナ触媒に比して表面積は約 2 分の 1 であるが、非常に活性が高く、液状生成物中の芳香族分も多い。図 6 に示されるようにラフィネートオイルを原料とした場合に分解ガス中の成分の分布も大きな差異は認められなかった。全体のオレフィン量は ABF-6 の方が多く、同一反応条件では市販の SAD に比較すると約 2 倍の収率でプロピレンとブチレンが得られた。反応開始後次第に炭素状堆積物が蓄積されるので、活性が低下してゆくが、その尺度としてガスの生成速度に注目すると、反応が約 1 時間経過した後約 10~20% の低下が見られる。しか

表 5 原 料 油 性 状

	軽ナフサ	ラフィネート
比 重 15/4℃	0.6499	0.6948
蒸 留 性 状 (℃)		
初 留 (vol %)	27.0	47.5
10%	32.0	64.5
30	36.0	75.0
50	41.0	87.0
70	46.5	101.0
90	61.5	129.0
E・P	109.0	164.5
組 成 (vol %)		
n-パラフィン	55.7	25.7
i-パラフィン	39.0	52.9
ナフテン	4.6	16.0
芳香族	0.6	2.6
イ オ ウ 分 (wt %)	0.014	0.006
平 均 分 子 量	78	98.5

表 6 石油系炭化水素の接触分解

反応条件 L. H. S. V. ≒ 1.7 (油 l/触媒・l/hr) 反応温度 570℃

触 媒	シリカ・アルミナ SAD	ABF-6
表 面 積 (m ² /g)	579	242
酸性度(<i>n</i> -ブチルアミン滴定量)		
pK _a ≤ 4.0	0.64	0.56
3.3	0.63	0.52
1.5	0.53	0.50
-5.6	0.44	0.37
-8.2	0.18	0.32
原 料 油 種	軽ナフサ	ラフィネート
分 解 結 果		
H ₂ (wt %)	0.3	0.5
CH ₄	1.3	2.0
C ₂ H ₄	1.3	3.4
C ₂ H ₆	0.8	0.7
C ₃ H ₆	5.9	9.4
C ₃ H ₈	2.1	3.3
C ₄ H ₈	1.1	3.8
C ₄ H ₁₀	1.4	5.7
ガ ス 収 率	14.2	28.8
液状生成物収率	84.3	65.3
〃 組成		
パラフィン (vol %)	96.2	84.2
オレフィン	2.1	3.2
芳香族	1.7	12.6
カーボン状物質	1.1	4.0

図 6 分解ガス組成分布 (原料ラフィネートオイル)

○: SAD-6 (反応温度 600℃)

●: ABF-6 (" 570℃)

図中の数字は (オレフィン/パラフィン) の値を示す

し、両者ともほとんど平衡活性に到達している。その場合でも ABF-6 触媒は SAD より約 2 倍のガス生成速度を有している。

平均分子量からみると軽ナフサは炭素数約 5 で、ラフィネートオイルは約 7 である。触媒によらず分子量の大きい方が分解され易い。ABF-6 でも SAD でもラフィネートオイルからプロピレン、ブチレンが、軽ナフサの場合より約 2 倍得られた。平均分子量の小さい原料油を用いるときは反応条件を苛酷にするか、触媒の活性の高いものを適用しなければ高い収率のプロピレン、ブチレンは得られない。

3・6 酸性度と活性

プロトン交換法¹²⁾で求めた酸性度とフッ化物の含有量に対する関係は、図 7 に示すように、フッ化物の含有量が増加するにしたがって、プロトン酸が増加している。さらに Benesi^{9,10)} の方法によって求めた酸性度の分布を図 8 に示す。全酸量は余り変化はしないが、酸強度が pK_a = -3.0 より弱い酸の占める割合が減少している。さらにフッ化物の含有量が多くなると、表面積が次第

図7 フッ化物含有量とプロトン交換量

○：フッ化水素酸，×：ホウフッ化水素酸

図8 酸性度および表面積

斜線は $-3.0 \leq pK_a \leq +4.0$ 無地の部分は $-5.6 \leq pK_a \leq -3.0$ その下は $pK_a \leq -5.6$ を示す

に減少するので、触媒表面積当りの酸性度は増加している。この事実は、アルミナに $Al(BF_4)_3$ を加えた場合¹⁴⁾にも認められている。軽質炭化水素の接触分解からプロピレンおよびブチレンを得るためにある程度強いプロトン酸の存在と表面積当りの酸性度の高いことが必要と考えられる。

4 考 察

シリカ・アルミナ触媒について酸性度と炭化水素の接触反応に

- 14) V. Bosacek, R. Polak, E. Kucera, V. Danes, *Collection Czech. Chem. Commun.* 27, 2575~85 (1962).
- 15) O. Johnson, *J. Phys. Chem.* 59, 827 (1955).
- 16) M. W. Tamele, L. B. Rayland, L. D. Rampino, W. G. Schlaffer, *Proc. Third World Pet. Congr. Meeting at Los Angeles Sect. IV* 98 Leiden (1951).

における関係を明らかにしようとする試みが現在まで数多くあった。一部、定量的結果を得ているものに、Johnson¹⁵⁾、Tamele¹⁶⁾の研究があり、Benesiの方法で測定された酸性度と炭化水素の分解活性の関係について Hirschler¹⁷⁾の研究がある。Hirschlerはガソリン製造には多量の弱い酸を含む触媒が有利であり、強い酸を含む触媒はコークスの生成量が多いと述べている。炭化水素の接触分解に対してルイス酸およびブレンステッド酸のいずれが有効であるかという問題について統一された見解はない。

Webb¹⁸⁾はアンモニアの吸着の測定から、フッ化水素酸処理により、酸性点の数は余り変化していないが、酸の強度が強くなっていると報告している。一方、Holmはアンモニアの吸着熱の測定からフッ化物の含有量が増加すると吸着熱が低下するために、反応物の触媒表面上の易動性が大きくなると述べている。Hirschlerはトリフェニルメタノール誘導体を指示薬として *n*-ブチルアミンの滴定によって強いブレンステッド酸の存在を確認し、強いブレンステッド酸は弱いルイス酸よりもアンモニアの吸着に対して弱いこともあり得る、という仮定もできるのではないかと述べている。この点について、ス波¹⁹⁾のシリカ・アルミナに関する報告の中で、アンモニアの吸着とブレンステッド酸の関係を合わせて考えると興味深いものがある。

フッ化物がアルミナ触媒に添加されると、触媒表面上にブレンステッド酸が生成すると考えられるが、その機構について Rijnders²⁾はアルミナの $-OH$ 基が電気陰性度のさらに高い F^- によって置換されてシリカ・アルミナのような性質を示し、アルミナの持つ脱水素能を減少させると述べている。

この他に、水溶液中で処理をするもので、アルミナを塩化ナトリウム水溶液中で処理した場合に、Haagら²⁰⁾によって示されるような機構(I)と同様な機構(II)によって、ブレンステッド酸が形成されるものと考えられる。

ホウフッ化水素酸によるアルミナの活性化は、その加水分解²¹⁾によって得られるフッ化水素酸による寄与が大きいものと考えられる。

終りに、本研究を行なうについて、終始御助言を賜りました、丸善石油株式会社、上妻常英氏および沢沢芳雄氏、丸善石油化学株式会社、金崎健児氏に深甚の謝意を表します。

- 17) A. E. Hirschler, A. Schneider, *J. Chem. Eng. Data.* 6, 313 (1961).
- 18) A. N. Webb, *Ind. Eng. Chem.* 49, 261 (1957).
- 19) 斯波, 青沼, 佐藤, 触媒 5, No. 3, 274 (1963).
- 20) H. Pine, W. O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2471 (1960).
- 21) C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1219 (1948).
- 22) C. A. Wamser, *ibid.* 73, 409 (1951).