

네자리 리간드를 갖는 코발트(II) 착물에 관한 연구

금속·연료 종합 연구소

오 준 석 · 이 원*

(1967. 12. 5 受理)

Studies on the Synthesis of Cobalt(II) Complexes with Quadridentate

by

JOON SUK OH and WON LEE*

Research Institute of Mining & Metallurgy

(Received December 5, 1967)

ABSTRACT

A series of octahedral cobalt (II) complexes involving quadridentate bis-salicylaldehyde ethylenediimine (SAED) chelating ligand have been prepared as a new compound: $[\text{Co}(\text{SAED})\text{X}_2]^+$, where X=ammonia, pyridine, and bidentate ethylenediamine.

Properties and configuration of the complexes were studied by the chemical and physical method.

서 론

Salicylaldehyde와 amine 간의 반응에서 얻어지는 Schiff base는 금속(II)⁽¹⁾⁽²⁾(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) 이온과 안정한 킬레이트 화합물을 만들며 용액에서 안정도, 조성 및 용해도 등이 보고⁽³⁾ 된 바 있으나 금속(III) 이온과의 착물에 대하여는 현재까지 전혀 알려지지 않았다.

네자리 리간드를 갖는 octahedral 착물에는 두 가지 cis형과 한 개의 trans형, 즉 세 가지 입체 이성질체가 있을 수 있다. Basolo⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 등은 triethylenetetramine으로서 세 가지 입체 이성질체를 보고하였고, Ivan⁽⁶⁾은 $[\text{CoEDDA}(\text{X})_2]^+$ 착물 (EDDA: ethylenediamine diacetic acid, X= NH_3 , Py 등)을 합성하여 이온 교환수지를 이용한 입체 이성질체 분리를 시도한 바 있다. Morgan⁽⁷⁾은 일찌기 acetylacetone과 ethylenediamine으로 된 Schiff base와 Co(III)의 착물을 세 가지 합성 보고하였으나 그 후 아무도 합성에 성공하지 못하였고 Endicotte⁽⁸⁾에 의해 합성된 Macrocyclic Schiff base 리간드를 갖는 Co(III) 착물 역시 분리하지 못하였다.

본 실험에서는 안정한 킬레이트 화합물을 만드는 네

자리 리간드로서 얻기 쉬운 Schiff base를 사용하여 착물의 입체 이성질체를 얻기 위해 여러가지 방법^{(9)~(13)}을 종합 검토하여 입체 이성질체를 합성 분리하고자 시도하였다.

실 험

(I) 시약 및 기구

시약은 일급 시약을 그대로 사용하였다. 기구로서는 Beckman Model DU와 DB Spectrophotometer, Dupont 900 type Differential Thermal Analyzer와 Norelco X-Ray Diffraction Unit 및 Perkin Elmer No. 137 IR Spectrophotometer를 사용하였다.

(2) 리간드 및 착물의 합성

(1) Bissalicylaldehyde ethylenediimine(SAED): Singh⁽¹⁴⁾의 방법에 따라 합성하여 에틸 알코올로 정제하였다.

(2) Bissalicylaldehyde ethylenediimine cobalt(II), $[\text{Co}(\text{SAED})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Bailes⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 합성하여 소량의 물, 에틸 알코올 및 에테르로 씻어 공기 중에서 건조하였다.

(3) Bissalicylaldehyde ethylenediimine diammine cobalt(III) nitrate, $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$:

방법 1. 정제한 $[\text{Co}(\text{SAED})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20.0g, 0.055 mole)을 물 50 ml에 서스펜션 시켜 conc. NH_4OH 20 ml, NH_4NO_3 (10.4g)의 혼합물을 가하고 약 12

*한국 과학기술 연구소

시간 공기 산화하여 얻은 갈색 앙금을 걸러 소량의 물에 녹여 물증탕에서 증발시켜 재결정하였다. 수득율: 9.8 g(약 44%).

방법 2. Schlessinger⁽¹⁶⁾의 방법에 따라 합성한 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ (5.0g, 0.02 mole)을 물 50 ml에 녹여 SAED(5.4g, 0.02mole)를 가하고 약 2시간 동안 환류시켜 황갈색의 $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SAED})\text{CO}_3]$ 을 합성하였다.

위 착염(8.1g, 0.02mole)을 물 50 ml에 서스펜션시켜 2N HNO_3 10 ml을 가하여 물증탕에서 CO_3^{2-} 를 완전히 분해시킨 후 전과 같이 conc. NH_4OH 와 NH_4NO_3 혼합물을 가하고 물증탕에서 증발시켜 갈색 결정을 얻었다. 다음 물에서 재결정하였다. 수득율: 3.96 g(약 47%).

(4) Bissalicylaldehyde ethylenediimine cobalt (II) chloride, $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{Cl}$ (7g)을 가하는 것을 제외하고 $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 의 방법과 동일하게 시행하여 얻어진 황갈색 앙금을 에틸알코올 및 에테르로 씻어 공기 중에서 건조시켰다. 수득율: 7.5 g(약 32%).

(5) Bissalicylaldehyde ethylenediimine dipyridine cobalt(II) nitrate, $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{Py})_2]\text{NO}_3$:

방법 1. 정제된 $[\text{Co}(\text{SAED})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.81g, 0.01 mole)을 물 30 ml에 서스펜션시키고 에틸알코올 15 ml 및 pyridine(1.58g, 0.02 mole)의 혼합물을 가하고 격렬히 교반시킨 후 2N HNO_3 5 ml을 가하여 약 12시간 공기 산화시켰다. 얻은 갈색 앙금을 걸러 소량의 냉수로 씻고 다시 물에 녹인 후 물증탕에서 증발시켜 재결정하였다.

수득율: 3 g(약 55%).

방법 2. 정제된 $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SAED})\text{CO}_3]$ (4.05g 0.01 mole)을 물 50 ml에 서스펜션하고 2N HNO_3 5 ml을 넣은 후 물증탕에서 CO_3^{2-} 를 완전히 분해시킨 다음 에틸알코올 15 ml 및 pyridine(1.58g, 0.02 mole)을 격렬히 교반하면서 가한다.

다시 물증탕에서 증발시켜 얻은 갈색 결정을 물에서 재결정하였다.

수득율: 3.23 g(약 60%).

(6) Bissalicylaldehyde ethylenediimine ethylenediamine cobalt(II) nitrate, $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3 : \text{CoCO}_3$ (1.19g, 0.01 mole)을 물 30 ml에 용해시키고 6N KOH 10 ml과 SAED(2.67g, 0.01 mole)의 혼합물을 가한 후 60°C에서 약 30분 동안 CO_3^{2-} 이 완전히 분해될 때까지 교반하면서 가열한다. 얻어진 적갈색 앙금을 걸러 더운 물 20 ml에 녹인 다음 2N HNO_3 10 ml와 활성탄 1g 및 ethylenediamine(0.61g, 0.01

mole)을 가하고 이 혼합물을 약 12시간 공기 산화시킨 후 활성탄을 걸른다. 걸른 액을 물증탕에서 건조될 때까지 증발시켜 얻은 적갈색 결정을 에틸알코올 및 에테르로 씻은 다음 공기중에서 말렸다.

수득율: 1.93 g(약 43%).

이상과 같이 얻은 각 착물의 원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The chemical analysis of the complexes

Compound	Element	Exp. %		Calcd. %
		Method 1	Method 2	
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Co	12.87	13.03	13.69
	N	12.87	12.69	13.01
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	Co	13.41	13.60	13.92
	N	16.92	16.80	16.39
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{Py})_2]\text{NO}_3$	Co	10.96	10.90	10.81
	N	12.53	12.40	12.85
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3$	Co	13.40	—	13.18
	N	15.09	—	15.67

결과 및 고찰

1. 착물의 합성과 성질

얻어진 새로운 착물은 수용액 상에서 Co(II)와 리간드의 상호 작용에 의해 비교적 용이하게 생성되며 cis형을 얻으려는 목적으로 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ 와 trans형을 얻기 위해 이미 평면 구조를 가진다고 알려진 $[\text{Co}(\text{SAED})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등 몇 가지 화합물을 출발 물질로 하였다.

대부분의 착물은 갈색 결정이나 세분하면 황갈색을 나타내며 또한 실온 및 대기 중에서 안정하고 각 용매에 대한 용해도를 보면 사염화탄소, 클로로포름, 이황화탄소 및 벤젠 등과 같은 비극성 용매에는 녹지 않으며 에틸알코올, 메틸알코올, 아세톤, 물 및 디메틸포름아미드 같이 비교적 극성이 강한 용매에는 용해한다. 한편 염산 등 산에는 불안정하여 분해하는 때 합성 과정 중 필요한 Cl^- 이온이나 NO_3^- 이온은 가능한 묽은 산이나 염을 사용하였다. 특히 pyridine 착물을 합성할 때는 충분한 용해도를 얻기 위해 메틸알코올과 물의 혼합 용매를 사용하였다.

2. 흡수 스펙트럼

착물의 UV 및 visible 스펙트럼은 Fig. 1, 2와 Table 2에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 위의 두 가지 방법으로 얻어진 각 착물이 동일한 스펙트럼을 나타내므로 같은 화학적 조성을 가진다는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 2 및 Table 2에서 얻어진 Band Ib는 높은

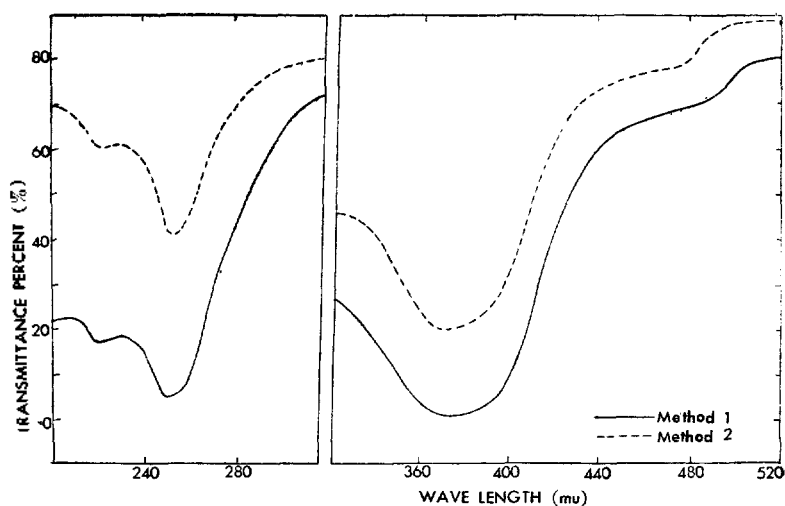


Figure 1. The electronic absorption spectra of $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]^+$

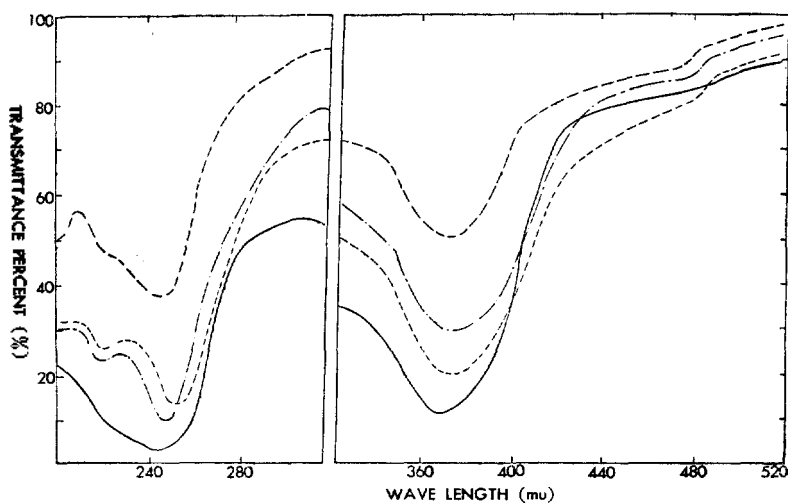


Figure 2. The electronic absorption spectra of $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3$ (—), $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{Py})_2]\text{NO}_3$ (.....), $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ (-·-·-·-), and $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (---)

Table 2. The electronic absorption spectra of the complexes

Compound	Band I a		Band I b		Band II		Band III	
	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	475	Sh	375	5.48	258	51.9	220	37.4
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{Py})_2]\text{NO}_3$	475	Sh	375	7.53	262	49.8	220	34.3
$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3$	475	Sh	365	4.95	258	42.7	220	28.5

* $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ 467 m μ 339 m μ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ 475 m μ 340 m μ , all $\epsilon \times 10^3$

^{a)} F. Bringando., *Bull. Soc. Chim. France*, 211 (1957)

에너지의 옮김이며 낮은 강도의 band Ia는 $[\text{Co}(\text{en})_2]^{+2}$ 과 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ 의 band I과 비교될 수 있는 에너지로서 band Ib의 높은 에너지 측에 나타났다. 또한 각 착물이 cis형인 $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]^+$ 착이온과 거의 비슷한 파장에서 흡수를 하였으며 cis- $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]^+$ 착이온의 band가 다소 높은 에너지 상태로 이동한 것은 킬레이트 효과에 의해 ethylenediamine의 리간드 장이 ammonia, pyridine 리간드보다 세기 때문이다.

한편 UV 영역에서 각 착물이 동일하게 나타낸 band II와 III은 Shibata⁽¹⁷⁾ 등이 설명한 trans형의 제삼 band가 아니라 리간드 자체의 흡수 band이다.

3. 시차열법 분석

대기 중에서 유리 구슬을 표준으로 하고 20°C/min으로 가열하여 얻어진 DTA 곡선은 Fig. 3에 나타내었다.

시료관에 4 mm 높이 정도의 시료를 취하여 500°C까지 온도를 상승시키며 변화를 조사하였다. Fig. 3에 표시된 바와 같이 각 착물은 비슷한 분해 곡선을 나타냈는데 95°C 정도에서 $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 만이 얻어진 완만한 흡열 피이크는 결정수의 증발에 기인한 것이며 처음의 큰 흡열 피이크에서 각 착물은 점개 변하며 응용하는데 이는 무수 착물의 해리에 의한 것이고 다시 끓음을 계속하다가 그 다음에 나타난 발열 피이크에서 끓음을 경지하고 그 후 500°C까지는 아무 변화가 없었다.

이 발열 피이크는 대기 중에서 무수 착물의 해리에 의해 형성된 분해 중간 물질, 즉 네자리 리간드단을 배

위하고 있는 $[\text{Co}(\text{SAED})]^+$ 에 의한 피이크라고 생각한다.

$[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3$ 착물에서는 두 개의 발열 피이크가 얻어졌는데 이는 처음 피이크에서 ethylenediamine의 질소가 배워진 자리에서 떨어지고 두번째 피이크에서 마지막 하나가 떨어진다고 생각된다. 이것은 처음 발열 피이크가 비교적 낮은 온도에서 나타나고 두번째 발열 피이크가 다른 착물의 발열 피이크와 비슷한 온도에서 나타난 것으로 설명할 수 있다. 또한 위의 두 가지 방법에 의해 합성된 각 착물의 DTA 곡선은 동일한 곡선을 나타내었다.

4. X-선 분말회절 분석

X-선 방사는 $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하여 35 KV/15 mA로 약 10시간 노출시켜 d 값과 각 무늬의 강도를 측정하였다. Table 3에 표시한 바와 같이 방법 1과 방법 2에 의해 얻어진 각 착물의 d 값과 각 무늬의 강도가 거의 일치하거나 같음을 볼 수 있다.

5. IR 스펙트라

리간드 및 각 착물의 진동 스펙트라는 3,500—700 cm^{-1} 영역에서 측정하여 Fig. 4에 나타내었으며 각 band에 대한 해석은 가능한 한 비슷한 구조를 가지는 착물과 비교하여 확인한 것을 Table 4에 수록하였다. 배워진 SAED 리간드의 확인은 유리 리간드 및 금속 착물⁽¹⁸⁾ (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2})의 진동 band 해석을 기준으로 하였으며, pyridine의 진동 방식은 다른 금속과 pyridine 착물⁽¹⁹⁾에 의해, 그리고 ethylenediamine과 ammonia 리간드의 해석은 Nakamoto⁽²⁰⁾, Powell 및 Sheppard⁽²¹⁾에 의하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 band 1, 2, 3은 conjugate phenyl ring의 C=C 결합 신축 진동으로 리간드는 세 개의 강도가 큰 band를 나타내나 착물은 두 band가 너무 밀접하여 분리되지 않고 이 영역에서 두 개의 band만 나타났다. 또한 band 3에서는 phenyl ring이 C=N과 conjugate됨으로 인하여 리간드보다 착물의 진동수가 약간 높은 곳으로 이동하였다. Band 4는 C=N 결합의 신축 진동 band인데 실제로 non-conjugate C=N 결합 신축 진동 band는 1690—1940 cm^{-1} 에서 나타나나 약 100 cm^{-1} 정도 크게 낮은 진동수 쪽으로 이동한 것은 phenyl ring과 수소교 결합으로 형성된 ring 및 착물의 ring 간의 전하 분포와 결합 강도의 차이에 의한 일종의 conjugate 효과⁽¹⁸⁾에 의한 것이다. 리간드만

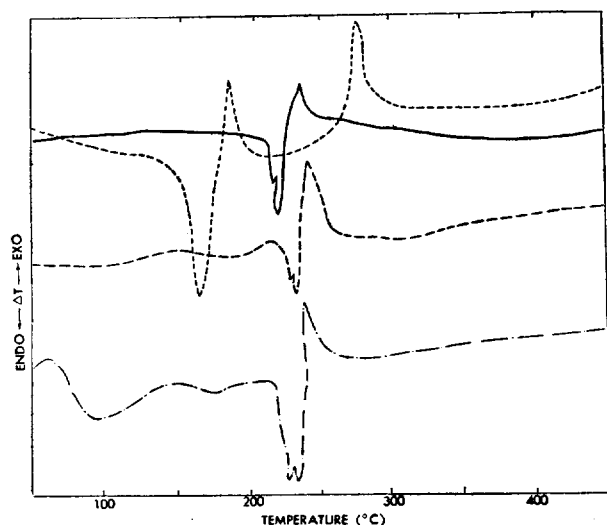


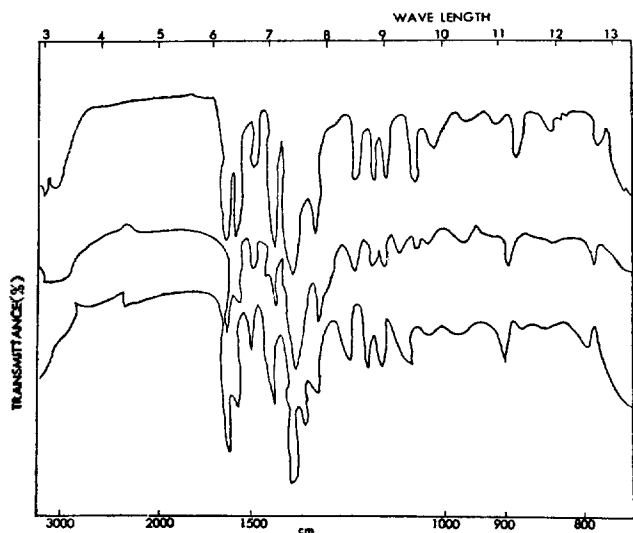
Figure 3. Differential thermal analysis of $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{en})]\text{NO}_3$ (.....), $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ (—), $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{Py})_2]\text{NO}_3$ (---), and $[\text{Co}(\text{SAED})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (— · — · —)

Table 3. X-Ray powder pattern data of the complexes

No.	[Co(SAED)(NH ₃) ₂]NO ₃				[Co(SAED)(Py) ₂]NO ₃				[Co(SAED)(en)]NO ₃	
	Method 1		Method 2		Method 1		Method 2			
1	11.632	S	11.632	S	11.787	M	11.790	M	8.758	S
2	10.526	W	10.526	W	9.612	M	9.642	M	7.500	S
3	8.040	VW	8.192	VW	8.934	S	8.716	S	6.417	S
4	6.463	VW	6.417	VW	6.559	M	6.559	M	5.985	S
5	6.108	VW	6.067	VW	5.609	W	5.678	W	5.126	W
6	5.754	W	5.754	W	5.458	W	5.482	W	4.901	M
7	5.215	VW	5.215	VW	4.955	W	4.964	W	4.191	S
8	3.590	S	3.576	S	4.506	M	4.506	M	3.883	S
9	3.314	VW	3.332	VW	4.133	W	4.133	W	3.132	W
10	2.885	VW	2.885	V	3.917	W	3.901	W	2.730	W
11	1.834	VW	1.824	VW	2.281	VW	2.290	VW	1.672	VW

Table 4. Characteristic infrared spectral peaks of the complexes

No.	SAED	[Co(SAED)(NH ₃) ₂]NO ₃	[Co(SAED)(Py) ₂]NO ₃	[Co(SAED)(en)]NO ₃	Assignment
1	1633 VS	—	—	—	Conjugated
2	1612 S	1610 S	1600 S	1625 S	Phenyl ring
3	1579 VS	1585 M	1585 S	1585 S	Vib.
4	1526 M	1520 M	1510 M	1520 M	C=N stretching
5	1499 VS	—	—	—	Another phenyl ring vib.
6	1373 M	1375 VS	1365 VS	1370 VS	
7	1105 M	1055 W	1055 M	1060 M	C—O stretching
8	1020 S	1035 W	1020 W	1020 W	Phenyl ring vib.
9	855 S	860—835 W	860—845 VW	850—840 W	OH out of plane stretching
10	—	790 W	805 W	790 W	
11	755—749 VS	755—735 M	750 M	760—735 M	OH(ring) out of plane deformation

Figure 4. Infrared spectra of [Co(SAED)(en)]NO₃(top), [Co(SAED)(NH₃)₂]NO₃(middle), and [Co(SAED)(Py)₂]NO₃(bottom) in potassium bromide

이 나타난 band 5는 다른 하나의 phenyl ring 신축 진동으로 Bellamy⁽²²⁾에 의하면 착물에서 band가 넓게 퍼짐으로 대단히 작거나 나타나지 않았으며 band 6에서 착물이 리간드보다 대단히 강한 강도를 가지는 것은 착물의 NO₃⁻기 신축진동에 의해 흡수강도가 증가된 까닭이다. Band 7은 리간드의 특성 흡수 band로 수소교 결합 ring의 C—O 결합 신축 진동인데 착물에서는 낮은 에너지 상태로 이동하였다. 이것은 질량이 큰 금속과 산소의 결합으로 인해 C—O 결합 에너지가 감소⁽²³⁾하기 때문이다. 또한 착물만이 얻어진 band 10은 착물의 기하학적 구조에서 오는 특성 band⁽²⁴⁾이며 band 11은 phenyl ring의 OH out of plane 변각 진동으로 금속이 OH에 결합됨으로 O—H 결합 진동이 약화되어 두 세 개의 band를 나타낸다.

이상과 같이 리간드 및 착물의 주요 흡수 band가 1650—700 cm 영역에서 나타났으며 리간드와 착물의 band가 일치하거나 비슷함을 보여주므로 킬레이트화에 의해 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

이미 기술한 바와 같이 네자리 리간드를 갖는 octahedral 착물은 이론적으로 세 가지 기하학적 이성체를 갖는데 본 실험에서 얻어진 착물은 Fig. 1과 2 및 Table 2에 나타낸 바와 같이 cis[Co(SAED)(en)]⁺와 [Co(SAED)(NH₃)₂]⁺ 및 [Co(SAED)(Py)₂]⁺ 착물의 UV 및 visible 스펙트라가 거의 비슷한 파장에서 최대 흡수 band를 나타낸다. 또한 IR 스펙트라에서 보면 약 300 cm⁻¹ 근처에서 착물만이 나타낸 단일 band 10은 ammonia, pyridine 및 ethylenediamine의 진동 방식으로 각 착물의 배치가 cis형인 까닭에 cis형의 낮은 대칭⁽²⁴⁾에 의한 것이라는 사실로서 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. 즉 안전한 킬레이트 화합물만을 만드는 SAED 리간드로서 얻은 Co(III) 착물이 trans나 cis형에서 출발하여 합성하여도 단 한 가지의 cis형만이 얻어진다는 것이다.

끝으로 본 실험을 행하는데 협조를 하여 주신 이 광우 씨 및 실험소 씨에게 감사사를 드린다.

인 용 문 헌

- G. N. Tyson and S. C. Adams; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1228 (1940)
- J. V. Dubsy and A. Sokol; *Collection, Czech. Chem. Commun.*, **3**, (1931), *Chem. Abst.* **26**, 1538C (1932)
- B. R. Singh and S. Kumar; *Z. Analyt. Chem.*, **185**, 259(1962), *Chem. Abst.* **57**, 9i (1962)
- F. Basolo, R. G. Rearson, and C. R. Boston; *J. Phys. Chem.*, **59**, 304 (1955)
- A. M. Sargeson and G. H. Searle; *Inorg. Chem.*, **6**, 787(1967)
- J. Ivan and W. Cooke; *Ibid.*, **4**, 1576 (1965)
- G. T. Morgan and J. D. Main Smith; *J. Chem. Soc.*, **127**, 2030 (1925)
- N. Sadasivan, J. A. Kernohan, and J. F. Endicotte; *Inorg. Chem.*, **6**, 770 (1967)
- F. Basalo; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2634 (1948)
- B. B. Sarma and J. C. Nailar; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5480 (1955)
- J. Selbin and J. C. Bailar; *ibid.*, **82**, 1524 (1960)
- W. C. Fernelius; *Inorganic Synthesis.*, **1**, 222 (1946)
- J. C. Bailar; *ibid.*, **W**, 176 (1953)
- B. R. Singh and S. Kumar; *Z. Analyt. Chem.*, **185**, 211 (1962)
- R. H. Bailes and M. Calvin; *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947)
- G. Schlessinger; *Inorganic Syntheses.*, **W**, 173 (1960)
- Shibata; *J. Coll. Sci.*, **37**, 1 (1915)
- Ueno and A. E. Martell; *J. Phys. Chem.*, **60**, 1270 (1956)
- N. S. Gill, R. N. Nuttall, D. E. Scaife, and D. W. A. Scharp; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79 (1961)
- K. Nakamoto; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc, New York, N. Y. (1963) p 143
- D. B. Powell and N. Sheppard; *Spectro Chem. Acta.*, **17**, 68 (1961), *Chem. Abst.*, **55**, 15119C (1961)
- L. J. Bellamy; *Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc, New York, N. Y. (1954) p. 86
- D. P. Mellor and L. Maley; *Nature.*, **159**, 370 (1947), and **161**, 437 (1948)
- R. D. Archer and B. D. Cotsoradis; *Inorg. Chem.*, **4**, 1548 (1965)