

세자리 Schiff Base 리간드의 몰리브덴 착물에 관한 연구(제 2 보)

趙 奇 衡
전남대학교 물리과학 화학과
(1973. 3. 22 접수)

Studies on the Molybdenum Complexes with Tridentate Schiff Base Ligands(II)

Ki Hyung Chjo

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
National Chonnam University, Kwanjoo, Korea

(Received March 22, 1973)

Schiff base 리간드들과 전이금속들과의 착물에 관한 연구는 많이 보고¹⁻⁷ 되었으나 세자리 schiff base 리간드들과 몰리브덴 착물에 관하여는 아직 잘 연구되어 있지 않고 있으므로 본 연구자는 세자리 schiff base 리간드로서 salicylidene imino-*o*-hydroxybenzene과 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV), 및 Mo(III)들의 착물을 합성하여 이들의 구조를 검토하여 보았으며⁸ 더욱 세자리 schiff base 리간드의 산소 배위자 대신에 황과 질소가 들어있는 세자리 schiff base 리간드로서 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene과 salicylidene *o*-iminopyridine을 합성하여 이들과 몰리브덴 이온의 각 산화상태인 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)들의 새로운 착물들을 합성하여 이들의 물리 및 화학적인 성질과 외형구조를 가시부 흡수 스펙트럼과 적외선 스펙트럼 및 원소분석 측정치로 부터 조사 검토하여 보았다.

실 험

1. 시약 및 기구

시 약. 시약은 분석용 특급 및 일급 시약을 사용 하였으며 수은은 진공증류하여 사용하였다.

기 구. 가시부 흡수 스펙트럼 Hitachi Model 124의 Double beam spectrophotometer와 Hitachi Model 101 분광광도계를 사용하여 측정 하였고

적외선 흡수 스펙트럼은 벡크만 IR-8 분광광도로 측정 하였다. 모든 착물의 몰리브덴 분석은 이미 알려진 분광광도법¹⁰으로 정량하였으며 질소 정량은 Kjeldahl 법¹¹으로 하였고 티오시안산 이온은 Volhard 법⁹으로 하였으며 수분 정량은 적외선 건조 수분측정기 1M-02형으로 원소분석은 호비 실험실의 원소분석 기기를 사용하여 측정 하였다.

2. 세자리 Schiff Base Ligand와 Mo(V), Mo(IV), 및 Mo(III) 착물의 합성.

Salicylidene Imino-*o*-Thiolbenzene 리간드의 합성. *o*-아미노티올벤젠(0.1 mole)을 95% 에탄올 100 ml에 용해하고 살리실알데히드(0.1 mole)를 95% 에탄올 100 ml에 용해시켜 서로 혼합한후 약 한시간 동안 환류 시킨후 냉각시켜 담황색의 schiff base 침전물을 얻었다. 이를 에탄올로 재 결정시켜 항온조에서 건조하여 사용 하였다. (m. p. 148°C, 수득률 91%).

분석치(%): C, 68.15; H, 4.91; S, 13.55; N, 6.00

C₁₃H₁₁OSN로서의 이론치(%): C, 68.03; H, 4.79; S, 13.99, N, 6.10.

Salicylidene-*o*-Iminopyridine 리간드의 합성. 2-아미노피리딘(0.1mole)을 위에서와 같이 95% 에탄올 100 ml에 용해하고 살리실알데히드(0.1

mole)를 95% 에탄올 100 ml 에 용해하여 서로 혼합한 후 약 한시간 동안 환류시킨 후 냉각시켜 황색의 schiff base 침전물을 얻었다. 이를 다시 에탄올로 재 결정하여 vacuum desiccator 에서 건조시켜 사용 하였다 (m. p. 55 °C, 수득률 92%).

분석치(%) : C, 73.00; H, 5.12; N, 14.10.
C₁₂H₁₀ON₂로서의 이론치 (%). C, 72.64; H, 5.04; N, 14.12.

(NH₄)₂(MoOCl₅), (PyH)₂(Mo(SCN)₆) 및 (NH₄)₂(Mo(H₂O)Cl₅)의 합성. 전보에서와 같은 방법⁸으로 이미 잘 알려진 수은 및 음극 환원법⁹을 이용하여 순수한 각 산화상태의 착물을 합성하여 몰리브덴의 산화상태와 음이온 즉 염소 이온과 티오시안산 이온을 분석하여 이를 착물합성의 Mo(V), Mo(IV), 및 Mo(III) 출발 물질로 사용 하였다.

3. 몰리브덴 착물의 합성.

[MoO₂(H₂O)(C₁₃H₉OSN)], [MoO₂(C₁₂H₉ON₂)]₂O, 착물의 합성. 몰리브덴산나트륨-2몰 (Na₂MoO₄·2H₂O, 0.01 mole)을 약 10 ml, 증류수에 용해하여 1N-HCl로 pH를 4로 한후 여기에 schiff base 리간드 C₁₃H₁₁OSN(0.03 mole)를 에탄올 25 ml 에 용해시킨 것을 분별깔때기에 옮겨 서서히 잘 저어주면서 적하시켜 반응시켰다. 생성된 담황색의 침전물을 여과하여 다시 에탄올로 재 결정시켜 담황색의 침상결정을 얻고 물로 잘 씻어 항온조에서 건조시켰다(m. p. 158 °C, 수득률 95.7%) 같은 방법으로 리간드 C₁₂H₁₁ON₂에 대해서는 황색결정을 얻었다(m. p. 150 °C, 수득률 95.0%)

[MoO(H₂O)(C₁₃H₉OSN)]₂O, 및 [MoO₂(H₃O)(C₁₂H₉ON)] 착물의 합성. 몰리브덴 5개의 착물인 (NH₄)₂(MoOCl₅)(0.01 mole)을 질소기체를 통과시키면서 증류수 20 ml 에 용해하여 여기에 schiff base 리간드 C₁₃H₁₁OSN(0.03 mole)를 에탄올 25 ml 에 용해한 것을 분별깔때기에 옮겨 서서히 적하시켜 가열하면서 환류시켰다. 생성된 옅갈색의 침전을 걸러 다시 에탄올로 재 결정하여 옅갈색의 결정을 얻어 항온조에서 건조시켰다(m. p. 138 °C, 수득률 90.7%). 같은 방

법으로 리간드 C₁₂H₁₁ON₂에 대해서는 황녹색 결정을 얻었다(m. p. 130 °C, 수득률 85.0%).

[Mo(SCN)(H₂O)(C₁₃H₉OSN)]₂O 및 [MoO(H₂O)(SCN)(C₁₂H₉ON₂)] 착물의 합성. 몰리브덴 4개의 착물인 (PyH)₂(Mo(SCN)₆)(0.005 mole)을 ethyl acetate 30 ml 에 질소 기체를 통과 시키면서 용해하여 가온 한다. 여기에 schiff base 리간드 C₁₃H₁₁OSN(0.015 mole)을 에탄올 30 ml 에 용해한 것을 분별 깔때기에 옮겨 서서히 적하시키면서 환류하던 자주색 판상의 침전이 생성된다. 이를 걸러 에탄올로 재 결정하여 항온조에서 건조시켰다(m. p. 137 °C, 수득률 85.0%). 같은 방법으로 리간드 C₁₂H₁₁ON₂에 대해서도 황갈색의 결정을 얻었다(m. p. 162 °C, 수득률 65.0%).

[Mo(H₂O)₂(C₁₃H₉OSN)]₂O 및 [MoO(H₂O)₂(C₁₂H₉ON₂)] 착물의 합성. 몰리브덴 3개의 착물인 (NH₄)₂(Mo(H₂O)Cl₅)(0.01 mole)을 증류수 30 ml 에 질소 기체를 통과 시키면서 용해한 후 가온하면서 schiff base C₁₃H₁₁OSN(0.03 mole)을 에탄올 50ml 에 용해시킨 것을 서서히 분별 깔때기를 통하여 가해주면 진한 옅자색의 침전물이 생긴다. 이를 에탄올로 재 결정시켜 붉은 자색의 결정을 얻어 항온조에서 건조시켰다(m. p. 118 °C, 수득률 90.0%). 같은 방법으로 리간드 C₁₂H₁₁ON₂에 대해서는 황녹색의 결정이 얻어졌다(m. p. 120 °C, 수득률 70.0%).

결과 및 고찰

합성된 착물의 조성과 구조를 고찰하기에 앞서 세자리 schiff base 리간드에 대하여 2-아미노티올벤젠과 살리실알데히드와의 반응기구는 여러 연구자들에 의하여 보고 된바 있다. 이들은 반응조건에 따라서 생성물이 다르게 얻어졌다. 즉 Charles 나 Freiser¹³들은 2-(*o*-hydroxyphenyl)benzothiazoline 을 얻었으며 Muto, *et al.* 들은¹⁴ 2-(*o*-hydroxyphenyl)benzothiazole 과 bis-(salicylidene imino *o*-thiolbenzene)들이 생성되었다고 한다.

그러나 벤조티아졸린은 오늘날 여러 연구자들의 보고에 의하면 금속이온과 착물을 만들지 못

Table 1a. IR-Spectra of complexes (III) (IV) (V) (VI) and ligand main bands and assignments.

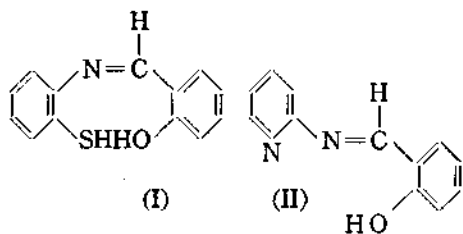
	Ligand					Tentative assignments	
	(I)	(III)	(IV)	(V)	(VI)		
3225 <i>s</i>		3300~3110 <i>s, b</i>	3300~3110 <i>m, b</i>	3300~3110 <i>s, b</i>	3300~3110 <i>m, b</i>	ν_{OH} (H_2O)	
3040~2600 <i>s, b</i>		3000~2750 <i>s, b</i>	2980~2850 <i>m, b</i>	3000~2790 <i>s, b</i>		ν_{OH} (Phenol)	
		2600~2400 <i>w, b</i>	2600~2400 <i>w, b</i>	2600~2400 <i>w, b</i>	2600~2400 <i>w, b</i>	ν_{SH} (Thiophenol)	
				2020 <i>s</i>		ν_{C-H}	
1630 <i>s</i>	1613 <i>s</i>		1588 <i>s</i>	1597 <i>v, s</i>	1596 <i>s</i>	ν_{SCN}	
1590 <i>s</i>	1569 <i>s</i>					Amide I	
1490~1470 <i>m, b</i>		1480 <i>s</i>		1485 <i>s</i>	1465 <i>s</i>	$\nu_{C-N}(Ar-CH=N-Ar)$	
	1470 <i>s</i>	1469~1446 <i>m, b</i>		1445 <i>w</i>	1450 <i>s</i>	} organic ligands	
1450 <i>s</i>							
	1370 <i>m</i>				1320 <i>s</i>		
1345 <i>m</i>							δ_{OH} (phenal)
	1280 <i>v, s</i>	1210~1125 <i>m, b</i>	1160 <i>s</i>	1267 <i>s</i>			
			1125 <i>w</i>	1255			
1200 <i>s</i>	1175 <i>s</i>			1147 <i>s</i>			
1180 <i>s</i>	1145 <i>s</i>			1125 <i>w</i>			
1125 <i>w</i>	1117 <i>m</i>						
1080 <i>w</i>	1055 <i>m</i>	1057 <i>s</i>	1075 <i>w</i>	1035 <i>m</i>			
1040 <i>w</i>	1030 <i>m</i>	1035 <i>m</i>	1035 <i>w</i>				
1025 <i>s</i>						} Mo=O	
970 <i>w</i>							
870 <i>w</i>							
855~850 <i>m, b</i>							
820 <i>w</i>							
788 <i>w</i>							
	975 <i>s</i>	974 <i>s</i>	9 5 <i>s</i>	975 <i>s</i>			
	907 <i>s</i>		873 <i>s</i>				
	844 <i>w</i>						
	782~715 <i>m, b</i>	817 <i>s</i>	817 <i>s</i>	817 <i>s</i>	Mo-O-Mo		
			698 <i>w</i>	730			
750 <i>s</i>					} Amide II		
735 <i>w</i>							
718 <i>w</i>							
	690 <i>w</i>		998 <i>w</i>			Mo-O-or Mo-N-	
	638 <i>m</i>						

Relative in intensities; *v, s*; very *s, s*; strong, *m*; middle, *w*; weak, *b*; broad

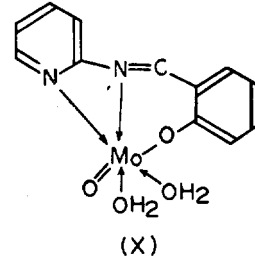
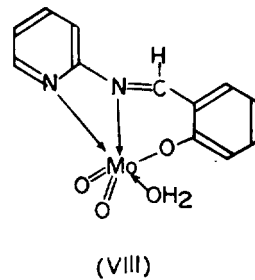
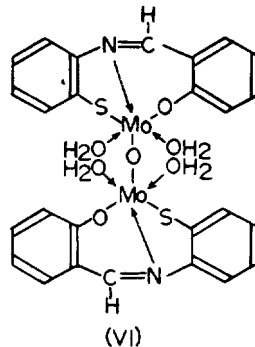
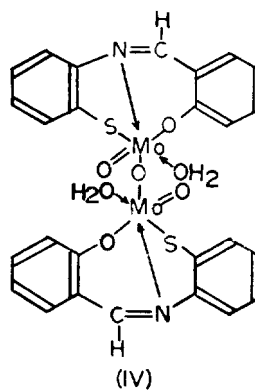
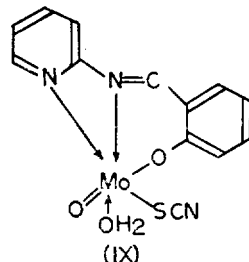
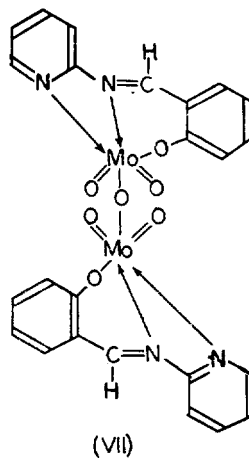
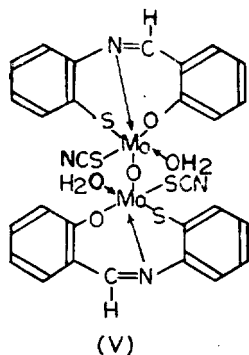
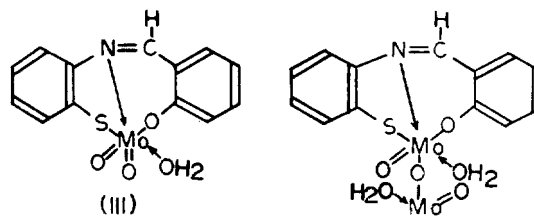
한 안전환 화합물이란 점에서 논의가 되지 않는다. 벤조티아졸은 HCl 존재하에서 에탄올과 재결정 함으로서 얻어진다고 하였다. 그리고 bis-(salicylidene imino-*o*-thiolbenzene)은 과산화수소존재하에서 얻어진 것이었다. 그러나 본 연구는 근래 연구자들의 반응 조건과 같은 방법으로 Duff 반응¹⁵에 의하여 합성 하였다. 에탄올

용액에서 환류 시킴으로서 얻어진 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene 과 이들의 착물의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet 또는 클로로포름 용매를 사용하여 측정하였는데 이들의 결과치를 Table 1a 에 나타냈다. 여기서 리간드는 ν_{SH} (티올벤젠)¹⁶는 3040~2,600 cm^{-1} 에서 ν_{OH} (페놀)¹⁶가 3225 cm^{-1} , 1345 cm^{-1} 에서 주어지고 $\nu_{C-N}(Ar-CH=N$

-Ar)는¹⁶ 1590 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 (I)의 가상적인 구조를 생각할 수 있으며 이 리간드는 이미 K. Isagai가 Cu(II) 착물을 합성²²하여 세자리 배위자임을 보고한바 있으며 이들 리간드의 합성 방법은 좀 다르나 같은 것임을 알았다. 같은 방법으로 salicylidene-*o*-iminopyridine과 이들 착물은 용매를 클로로포름 및 Nujol을 사용하여 측정된 측정치를 Table 1b에 나타냈으며 여기서 리간드는 $\nu_{\text{C=N}}$ 가 1570 cm^{-1} 와 ν_{OH} 가 2980 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{C-N}}$ (피리딘)이 1620 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} 에서 나타나고 *o*-치환 피리딘환이 1290 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 (II)의 구조를 가상할 수 있으며 이 리간드도 방법은 다르지만 이미 Geary²¹가 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 착물을 합성하여 보고한바 있다. 그리고 착물들의 몰리브덴 산화상태는 Brown방법¹²으로 산화수를 결정하였다(Table 2).



이들은 모두 Mo(V), Mo(IV), 및 Mo(III) 착물들에서 5.15, 4.02 및 2.95로서 이론치와 비슷하게 주어짐을 알았으며 이와 원소분석치(Table 2) 및 결정수로서 다음에 나타낸 구조(III~X)를 가상할 수 있었다. 여기서 (IV~VII) 구조는 $\text{M}_0\text{-O-M}_0$ 의 산소브리지로 결합한 poly nuclear 착물이라 본다. 현재까지 알려진 Mo(VI) 및 M_0 (V) 착물들은 각 리간드에 따라서 Mo-O-Mo 브리지 결합을 한 poly nuclear 착물과 Mo=O terminal 결합 착물로 알려지고 있다. 대개의 경우 적외선 스펙트럼에서 Mo=O stretching mode는 900~1,000 cm^{-1} 로^{17~19} 주어지고 Mo-O-Mo bridge stretching mode는 좀 적은 frequency¹⁸ 450~750 cm^{-1} 에서 나타난다고 하였는데 본 연구자는 600 cm^{-1} 이하의 측정할 수 없었기 때문에 4,000~625 cm^{-1} 범위의 측정치 만 본 결과 (III), (IV), (VII~X)의 착물에서 Mo=O의 파이크는 975, 974, 950, 965, 965 및 985 cm^{-1} 에



서 나타나며 Mo-O-Mo(Mo-O bridge bond)

Table 1b. IR-Spectra of complexes (VII) (VIII) (IX) (X) and ligand main bands and assignment

(II)	(VII)	ligand (VIII)	(IX)	(X)	Tentative assignments
		3400~3350 <i>s, b</i>	3400~3300 <i>s, b</i>	3400~3300 <i>s, b</i>	ν_{OH} (H_2O)
	3300 <i>s</i>	3200~3100 <i>s, b</i>	3150 <i>s, b</i>	3200~3150 <i>s, b</i>	ν_{C-H}
2890 <i>s</i>	2850~2600 <i>s, b</i>	2800~2700 <i>s, b</i>	2800~2600 <i>s, b</i>	2800~2600 <i>m, b</i>	ν_{OH} (phenol)
			2055 <i>s</i>		ν_{SCN}
	1649 <i>w</i>	1665 <i>w</i>	1675 <i>s</i>	1675 <i>w</i>	Amide I
1625 <i>s</i>	1600 <i>s</i>	1615 <i>m</i>	1615 <i>m</i>	1615 <i>s, b</i>	
1620~1610 <i>m, b</i>					ν_{C-N} (pyridins)
1570 <i>s</i>					$\nu_{C=N}$ (Ar-CH=N-Ar)
1490 <i>w</i>	1490 <i>v, s</i>	1475 <i>v, s</i>	1470 <i>v, s</i>	1475 <i>v, s</i>	organic ligands.
1470 <i>s</i>	1420 <i>w</i>				
1435 <i>s</i>	1390 <i>v, s</i>	1380 <i>v, s</i>	1380 <i>v, s</i>	1380	
	1315 <i>w</i>	1325 <i>w</i>			
1290 <i>s</i>	1265 <i>w</i>				
1200 <i>s</i>	1245 <i>s</i>				
1140 <i>m</i>	1230 <i>m</i>				
915 <i>w</i>	1185 <i>s</i>				
798 <i>v, s</i>	1030 <i>s</i>		1170 <i>m</i>		
	950 <i>m, b</i>	965 <i>s</i>	965 <i>s</i>	975 <i>s, b</i>	
	925 <i>s</i>				
	880 <i>s</i>				
765 <i>v, s</i>					Amide II
	757 <i>s</i>	750~720 <i>s, b</i>	760~705 <i>s, b</i>	825	
	740 <i>s</i>			780~720 <i>s, b</i>	Mo-O-Mo
	720 <i>m</i>				
	630 <i>m, b</i>	640~625 <i>s, b</i>	625 <i>s, b</i>		Mo-O-or Mo-N

Table 2. Analytical data of complexes

Complexes	M_0 (%)		N(%)		SCN(%)		H_2O (%)		Oxidation No(m)	
	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.
$[MoO_2(H_2O)(C_{13}H_9OSN)]$	25.70	24.80	3.75	3.47			4.81	4.85		
$[MoO(H_2O)(C_{13}H_9OSN)]_2O$	26.27	26.00	3.80	3.59			4.91	5.00	2.65	2.70 (5.15)*
$Mo(SCN)(H_2O)(C_{13}H_9OSN)]_2O$	23.56	23.10	6.87	6.75	14.24	13.80	4.42	4.50	4.52	4.55 (4.02)*
$[Mo(H_2O)_2(C_{13}H_9OSN)]_2O$	26.12	25.80	3.81	3.59			9.80	9.90	8.54	8.40 (2.95)*
$[MoO_2(C_{12}H_9ON_2)]$	28.79	28.50	8.40	8.35						
$[MoO_2(H_2O)(C_{12}H_9ON_2)]$	28.79	27.00	8.17	8.10			5.24	5.30	2.65	2.78 (5.20)*
$[MoO(H_2O)(SCN)(C_{12}H_9ON_2)]$	24.77	24.70	10.84	10.04	14.98	14.75	4.67	4.88	4.52	4.60 (4.05)*
$[MoO(H_2O)_2(C_{12}H_9ON_2)]$	27.71	27.50	8.08	7.90			4.92	4.91	8.54	8.30 (2.97)*

* Oxidation number

Table 3. Visible spectra of complexes

Complexes	$\lambda_{max}(m\mu)$	ϵ_{max} (1×10^4)
[MoO ₂ (H ₂ O)(C ₁₂ H ₉ OSN)]	285 332	1.0 0.55
[MoO(H ₂ O)(C ₁₂ H ₉ OSN)] ₂ O	285 332	3.1 3.5
[Mo(SCN)(H ₂ O)(C ₁₂ H ₉ OSN)] ₂ O	285 332	2.9 3.3
[Mo(H ₂ O) ₂ (C ₁₂ H ₉ OSN)] ₂ O	285 335	3.0 3.1
[MoO ₂ (C ₁₂ H ₉ ON ₂) ₂ O	268	20.0
[MoO ₂ (H ₂ O)(C ₁₂ H ₉ ON ₂)]	268	20.0
[MoO(H ₂ O)(SCN)(C ₁₂ H ₉ ON ₂)]	268	20.0
[MoO(H ₂ O) ₂ (C ₁₂ H ₉ ON ₂)]	268	9.60

의 흡수 파수는 (IV~VII)에서 817, 873(817), 817 및 880 cm⁻¹에서 주어지며 (III~X)에서 840 (715~782), 817, 817, 817(730), 740(720), 720~760 및 720~780 cm⁻¹로 주어지는 파수는 리간드와 몰리브덴 결합에서 주어지는 Mo-O의 피이크와 겹쳐진 것에 기인한다고 본다. 그리고 리간드에서의 ν_{SH} , ν_{OH} , $\nu_{C=N}$, ν_{C-N} (피리딘)들의 피이크는 착물을 이루므로서 모두 적게 나타나거나 확실한 피이크가 나타나지 않은 것으로 보아 몰리브덴과의 결합에 의하여 나타나는 결과라 생각된다. 또한 결정수의 피이크는 (III~VI)에서는 3110~3300 cm⁻¹으로, (VII~X) 구조에서는 3400~3300 cm⁻¹에서 broad 하게 주어지며 (V) 및 (IX)에서 ν_{SCN} 는 2010 cm⁻¹ 및 2055 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 Mo-SCN bond가 주어진다고 본다. 이상과 같은 결과로 (I), (II)의 리간드는 Cu(II) 착물에서와 같이 3 배위자를 가지며 몰리브덴 착물은 리간드와 1:1 몰비로 결합되고 6 배위 착물임을 가상할 수 있다.

가시부 스펙트럼 측정용 메탄올 용매로 측정하였으며 이들의 최대흡수 파장 λ_{max} 과 몰계수 (ϵ_{max})를 계산하여 Table 3에 나타냈다. D. T. A.의 측정에서 흡열피이크는 일반적으로 착물의 녹는 점과 같거나 1~2 °C 낮은 온도에서 주어짐을 보았고 결정수가 떨어지는 온도도 흡열피이크가 나타나는 1~2 °C의 높은 온도에서 주어지고 있다. 또한 이들 착물들은 모두 물에는 녹지 않지만 유기용매인 에탄올, 메탄올, 아세톤,

피리딘 및 클로로포름에는 좀 녹는다.

Reference

1. P. Pfeiffer, *et al.*, *J. Prakt. Chem.*, **146**, 217 (1937).
2. Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. J.*, **33**, 1242(1960).
3. P. Bamfield, *et al.*, *J. Chem. Soc. (A.) Inorg. Phys. Theor.*, 81(1968).
4. M. Yamaguchi; *J. Chem. Soc. Japan.*, **74**, 261 (1954).
5. C. Dikman and T. Gurdud, *Ber.*, **89**, 2637(1956).
6. F. W. Moore, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
7. L. R. Melby; *Inorg Chem.* **8**, 349(1969)
8. K. H. Chjo, *J. Korean Chem.*, **17**, 169(1973).
9. W. G. Palmer, "Experimental Inorg. Chem." Cambridge University Press, London (1954)
10. Sandell, "Colorimetric Metal Analysis" 3rd Ed., P. 649, 1959.
11. I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorg. Analys", Macmillan Co., 1952.
12. T. M. Brower, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1965 (1966).
13. R. G. Charles & H. Freiser, *J. Org. Chem.*, **18**, 422 (1953).
14. Yoneichiro Muto, *Bull. Chem. Soc. J.*, **33**, 1244 (1960).
15. J. C. Duff *J. Chem. Soc.*, 547 (141).
16. IRSCOTT (in Fared Structural Correlation Tables.) Published, by Heyden & Son Limited
17. F. A. Cotton and R. H. Wing, *Inorg. Chem.*, **4**, 867(1965).
18. D. A. Edward, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, **27**, 303(1965).
19. M. Cousins, *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1567 (1964).
20. Heijiro Ojima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**, 329 (1967).
21. W. J. Geary, G. Nickless & F. H. Pollard, *Anal. Chem. Acta* **27**, 71 (1962)
22. Kiyoharu Isagai, *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan*, **86**, 213 (1965).
23. Russell, Melby., *J. Inorg Chem.*, **8**, 349 (1969).