

## 유기산 무수물을 리간드로한 텅스텐(VI) 착물에 관한 연구

吳相午·金燦浩\*

경북대학교 문리과대학 화학과

(1974. 10. 19 접수)

### A Study on the Tungsten(VI) Complexes with the Organic Acid Anhydrides

Sang-Oh Oh and Chan-Ho Kim

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received Oct. 19, 1974)

**요약.** Oxygen doner 인 무수유기산을 가진 dichloro-dioxo tungsten(VI) 착물의 합성방법을 연구하였다.

RCOCl 과 NaWO<sub>4</sub> 를 반응시켜서 일반식 WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(RCO)<sub>2</sub>O 로 표시할 수 있는 황색분말인 단핵착물을 합성하고 그 성질을 고찰하였다. 이 새로운 착물의 구조를 스펙트럼과 화학적인 방법에 의하여 측정하였다.

**ABSTRACT.** Dichloro-dioxo-tungsten (VI) complexes containing oxygen donor in anhydrous organic acid have been synthesized.

Sodium tungstate reacts with acetylchlorides to produce the mononuclear complexes, yellow powder having WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(RCO)<sub>2</sub>O as general formula. Their chemical properties and the possible structure are proposed by the results of spectral data and chemical observation.

#### 1. 서론

텅스텐금속을 가열하면서 염소를 불어넣거나 산화텅스텐(VI)에 염화인을 반응시켜서 염화텅스텐(II, V, VI)을 합성한 것을 이미 잘 알려져 있다. 이 반응과정에서는 옥시염화인이나 미반응 금속이 남게되는데 이러한 물질을 제거하는 방법을 연구<sup>1</sup>하거나 사염화에틸렌을 써서 염화텅스텐(V) 합성방법을 개량<sup>2</sup>한 것이 있으며, 텅스텐의 2가, 4가의 할로겐화물을 합성하는 방법<sup>3</sup>들이 연구되어 왔다.

이와는 달리 Mikhalevich 등<sup>4</sup>이 습식방법으

로 옥살산사시아노텅스텐 착물계열을 합성하고 Lippard<sup>5</sup>이 옥소시아노텅스텐(VI) 착물을 합성하여 연구한적이 있다. Klejnot<sup>6</sup>와 Rillema 등<sup>7</sup>이 리간드로 알콕시드를 가지는 텅스텐(VI, V) 착물을 합성하고, Brown 등<sup>8</sup>이 리간드로서 2,4,6-트리메틸피리딘과 벤조니트릴을 사용하여 착물을 합성 연구하고, Yoo 등<sup>9</sup>이 시아노텅스텐(VI, V) 화합물을 합성한 것은 건식방법에 의하여 염화텅스텐을 출발물질로 하는 방법들을 택하고 있다.

텅스텐과 같은 족에 속하고 그 성질이 가장 비슷한 몰리브덴의 경우에 이옥소이클로로 착물에 대하여 많은 학자<sup>10-13</sup>가 연구하여 왔다. 이 중에서 Krauss와 Huber<sup>10</sup>는 이옥소이클로로몰리브덴(VI)에 여러가지 산소 주계리간드를 바꾸어가

\*Busan Custom House Laboratory, Busan, Korea

면서 습식방법에 따라 착물을 합성하고 그 구조를 밝힌 바 있다.

이 실험에서는 이옥소이클로로몰리브덴 계열 착물의 합성방법을 텡스텐(VI)의 경우에 적용하여서 염화아세틸, 염화프로피오닐, 염화부티릴과 염화벤조일등 유기산을 리간드로 하는 이옥소이클로로텡스텐(VI) 착물을 합성하고 그 결과를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

착물합성에 사용한 시약중 무수염화아세틸, 무수염화부티릴, 무수염화프로피오닐과 무수염화벤조일은 Wako 계 특급을 사용하였고, 텡스텐산납은 텡스텐나트륨 수용액에 초산납의 수용액을 반응시켜 얻은 백색침전을 진공 건조기(round vacuum drying oven, Karl Kolb VT 100)에서 8시간 이상 건조한 것을 사용하였다. 석유에테르와 벤젠은 시판 1급품을 재증류하여 사용하였다.

적외선흡수 스펙트럼의 측정은 JASCO DS-403 G 를 썼으며, 흡광도 측정은 Shimadzu MPS-50 L 을 사용하였다.

시차열분석장치는 Shimadzu DT-2 B 를 사용하고 원소분석에는 Micro combustion furnace, Karl Kolb 와 Gas analysis apparatus Karl Kolb ORSAT type 을 썼다.

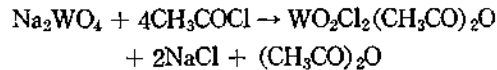
분자량 측정은 Hitachi Perking Elmer 115 를 이용하였다.

### 2.2. 착물의 합성

Krauss 와 Hubler 는 이옥소이클로로 몰리브덴(VI) 착물을 합성함에 있어, (1)몰리브덴산나트륨과 리간드를 직접 반응시키는 방법과 (2)이옥소이염화몰리브덴(VI)에 유기리간드를 직접 추가하는 방법과, (3)이옥소이클로로무수초산몰리브덴(VI)을 다른 유기리간드로 치환하여 합성하는 방법등을 써서, 이옥소이클로로 몰리브덴(VI) 착물들을 합성하였다.

이 중에서 몰리브덴산나트륨과 리간드를 직접 반응시키는 방법에 따라서 텡스텐산나트륨과 염화아세틸에 대해서 착물에 합성방법을 생각하면

다음과 같다.



이 반응은 실제상온에서 상당히 격렬하게 진행이 되어 황적색용액이 되었다. 반응이 끝나고 2~3시간 방치한 후에 황적색 용액중에 가라앉은 미세한 결정을 걸러 회수하고 X-선 회절법과 화학분석에 의하여 조사한 결과 반응생성물인 염화나트륨이라는 것을 확인하였다. 다시 황적색의 이 액체를 취하여 기체크로마토그래프의 방법으로 조사한 결과 반응 생성물로 예상되는  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  를 확인할 수가 있었다.

텡스텐산나트륨 대신에 텡스텐산납을 써서 반응을 시키면 텡스텐산나트륨을 써서 반응을 시킬때의 격렬한 반응을 피할 수 있었다.

이때 텡스텐산납의 분말에 벤젠소량을 적셔주고 유기무수산을 가하였다.

**2.2.1. 이옥소이클로로 무수아세틸 텡스텐(VI)  $(\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$ 의 합성.** 텡스텐산납건조분말 3g(약 6.8 mol)를 환류장치를 갖춘 플라스크에 취하고 벤젠 2.5 ml 를 가한 다음 무수염화아세틸 10 ml 를 가하여 액 30분간 물중탕위에서 환류시키면서 반응시킨다. 이때 반응생성물인 염화납의 백색침전을 분리, 제거하고 거른 액에 석유에테르 5 ml 를 가하면 황갈색의 미세한 침전이 생긴다.

반응생성물로 예상되는  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  와 미반응의 염화아세틸을 제거하고 착물을 침전으로 회수하기 위하여 석유에테르를 반복 사용해서 기울여 따르기로 썼었다. 기울여 따르는 도중에 생성된 황색분말이 대기중의 습기와 반응하여서 청색으로 변하기 때문에 건조된 건조통 안에서 실험하였다.

기울여 따르어서 거의 씻은 침전은 석유에테르를 소량 넣고 밀폐된 상태로 보관한다.

**2.2.2. 이옥소이클로로 무수프로피오닐 텡스텐(VI)  $(\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O})$ 과 이옥소이클로로 무수부티릴 텡스텐(VI)  $(\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O})$  및 이옥소이클로로 무수벤조일 텡스텐(VI)  $(\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O})$ 의 합성.** 2.2.1의 계법중에서

무수염화아세틸 대신에 무수염화프로피오닐, 무수염화부티릴, 무수염화벤조일을 리간드로 하여 2.2.1과 같은 방법으로 합성하였다.

이와 같이 합성한 착물들을 벤젠과, 리간드로 사용한 무수유기산 소량에 다시 용해시킨 다음 걸러서 분해된 잔재물을 제거하고 다시 석유에테르를 가하여서 재 결정시켰다.

건조할 동안은 황갈색 분말을 회수할 수 있으나 확인 실험조건이 대체로 대기중이기 때문에 소량의 석유에테르중에 합성한 침전물을 보관하였다.

### 2.3. 적외선 흡수스펙트럼 측정

약간 가열한 초자계 막자사발에 합성하여 보관하고 있는 침전생성물과 석유에테르를 피펫으로 함께 취하여 석유에테르를 휘발시키고 Nujol 법으로 시편을 제작한 다음에 650에서 4,000 $\text{cm}^{-1}$ 까지의 진동 스펙트럼을 측정하였다.

### 2.4. 시차열 분석곡선

적외선 흡수 스펙트럼을 그릴때와 같이 시료를 취하여 백금제 시료용기에 넣고 승온속도를 초기에는 분당 2°C로 승온을 시켜서 흡열곡선이 점차 바탕선에 접근할때 승온속도를 분당 10°C로 시차열 분석곡선을 그렸다.

### 2.5. 흡광도 측정

합성조작중 석유에테르를 가하기 전의 용액을 일부 취하여 가시부에서 흡광도 곡선을 그렸다.

### 2.6. 텅스텐의 정량<sup>3</sup>

무게를 알고있는 소형의 원추형 바이커에 시료를 취하고 약간 가운하여 착물 침전물과 함께 취한 석유 에테르를 날린뒤에 평량하여 시료의 무게를 계산하고 그 다음에 따뜻한 진한 질산으로 시료를 침적시켜서 착물을 분해(2~3회 되풀이함)시킨다. 텅스텐 화합물을 완전히  $\text{WO}_3$  상태로 전환시킨 다음에 다시 가열하여  $\text{WO}_3$ 로 중량 분석을 하였다.

### 2.7. 염소의 정량<sup>14</sup>

시료의 채취방법은 텅스텐의 경우와 같다. 이 시료에 진한 황산을 가하여 약 2시간 정도 가열한다. 시료가 분해되면서 염화수소가 발생하며, 이 산을 유리관으로 연결된 10% 수산화나트륨 용액에 흡수시킨다.

이때 건조한 질소가스를 계속 분해 플라스크를 통하여 10% 수산화나트륨 흡수용액 방향으로 보낸다.

마지막으로 포화된 중크롬산칼륨 수용액을 황산용액에 서서히 가하고 가열을 계속해서 염소를 완전히 수산화나트륨용액에 흡수시킨다.

염소를 흡수한 수산화나트륨용액을 분리하여 일반적으로 이용되는 Volhard 법에 따라 적정하여 염소의 양을 정량한다.

### 2.8. 탄소 및 수소의 정량

시료의 채취방법은 텅스텐 정량의 경우와 같으며 채취된 시료는 Micro combustion furnace와 Gas analysis apparatus로써 원소 분석방법에 따라 정량하였다.

### 2.9. 분자량 측정

분자량 측정은 vapor pressure osmometer Hitachi Perking Elmer 115형을 사용하였으며 벤질을 표준물질로 하고 벤젠을 용매로 하여 측정하였다.

합성시료는 정량때와 같은 방법으로 평량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이들 네개의 새로 합성한 화합물은 모두 갈색을 약간 띤 황색의 분말이다. 벤젠에는 해리하지 않고 용해하였으며 석유에테르에는 녹지 않았다.

물과 알코올에는 황갈색 분말이 처음에는 용해하여 청색을 띄며 곧 분해하여 백색침전이 된다.

대기중에서도 습기를 흡수하여 청색으로 변하여 페이스트상태로 된다. 이 화합물들은 모두 170~200°C의 온도에서 용융하지 않고 본래의 황색이 탄화되는 상태로 변한다.

이들 네 화합의 분자량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 방향족 화합물에 녹는점과 분자량 측정의 결과를 보면 단분자 상태로 합성이 된 것을 알 수 있다. 분자량 측정의 결과가 +의 오차를 가져왔으나 기대되는 분자식과 대체로 일치한다. 그리고 이 화합물들을 원소 분석한 결과는 Table 2와 같다. 원소분석의 결과도 기대되는 화합물의 이론값과 잘 일치하였다.

전반적으로  $\text{WO}_3$ 의 양이 이론값 보다 많은 경

향이고 염소의 양은 적은 값을 나타내었다. 네 화합물을 각기 리간드로 사용한 무수유기산을 용매로하여 흡광도를 측정된 결과는 모두가 360m $\mu$  과 약 450m $\mu$ 에서  $\pm 5m\mu$  이내에서 흡수극대를 보였다. 이중에  $WO_2Cl_2(CH_3CO)_2O$ 에 대해서 무

수염화아세틸을 용매로 흡광도를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다.

여기서 보면 제 1 흡수대는 450 m $\mu$ 에서 몰흡광계수가  $10^{3.6}$ 이고 제 2 흡수대는 360 m $\mu$ 에서 몰흡광계수  $10^{4.3}$ 이었다.

제 2 흡수대는 근자외부(355~360 m $\mu$ )에서 관찰되며 염소를 가진 착체에서 흔히 볼 수 있는 특수흡광띠일 것으로 생각된다. 시차열 분석곡선을 그린 결과는 Fig. 2와 같다.

약 170°C에서 서서히 발열곡선이 나타났는데 이는 용접 측정결과 170~200°C에서 시료가 서서히 탄화되어 일어나는 현상과 일치한다. 약 340°C에서 부터 발열곡선이 예민하게 관찰되었는데 이는 산소결합을 하고 있는 유기물질이나 조연성 물질을 가열할 때 폭발적인 발열반응의 결과와 같으며 이 물질에서는 리간드중에 산소가 결합되어 있어 일어나는 현상으로 생각된다.

Table 1. Observed molecular weights of the tungsten complexes.

Compounds	Cald. M. W.	Obs. M. W.	Rel. error(%)
$WO_2Cl_2(CH_3CO)_2O$	388.85	395	+1.6
$WO_2Cl_2(C_2H_5CO)_2O$	416.90	422	+1.2
$WO_2Cl_2(C_4H_9CO)_2O$	444.66	455	+2.2
$WO_2Cl_2(C_6H_5CO)_2O$	513.00	520	+1.4

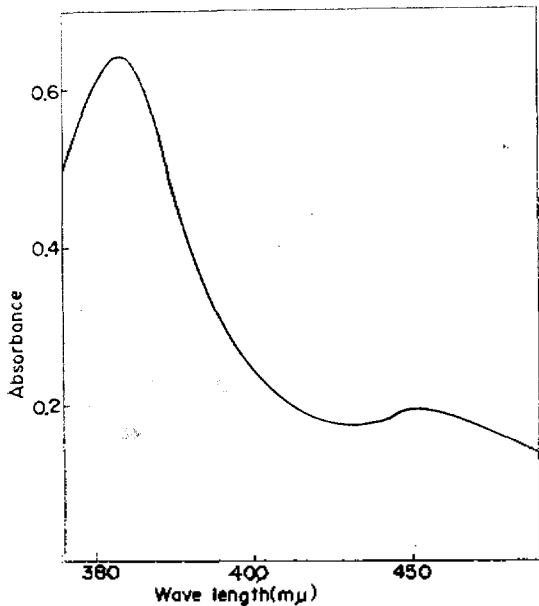


Fig. 1 Absorption spectrum of  $WO_2Cl_2(CH_3CO)_2O$  in benzene and acetyl chloride.

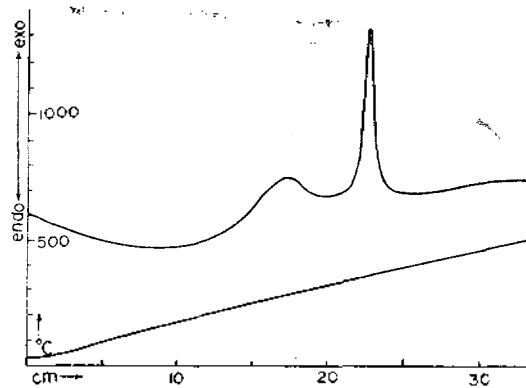


Fig. 2. D.T.A curve of  $WO_2Cl_2(C_6H_5CO)_2O$ . Sample weight: 94 mg, prog. speed: 10°C/min, range:  $\pm 50 \mu V$ , chart speed: 5 mm/min, atmosphere: in air.

Table 2. Analytical data of the tungsten complexes.

Complexes	WO <sub>3</sub> (%)		Cl(%)		C(%)		H(%)	
	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.
$WO_2Cl_2(CH_3CO)_2O$	59.62	59.97	18.23	18.1	12.35	12.7	1.56	1.9
$WO_2Cl_2(C_2H_5CO)_2O$	55.61	55.75	17.00	16.8	17.28	17.3	2.42	2.7
$WO_2Cl_2(C_4H_9CO)_2O$	52.11	52.70	15.93	15.7	21.59	21.8	3.13	3.3
$WO_2Cl_2(C_6H_5CO)_2O$	45.19	45.32	13.82	13.5	32.59	33.1	1.96	2.3

Table 3. IR Spectra( $\text{cm}^{-1}$ ) of the tungsten complexes.

$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	Assignments	
	1775 ( <i>ss</i> )		
	1735 ( <i>m</i> )		
1690 ( <i>ss</i> )	1690 ( <i>s</i> )	C=O <sup>10</sup>	
1630 ( <i>ss</i> )	1635 ( <i>w</i> )		
	1595 ( <i>m</i> )		Phenyl ring <sup>15</sup>
	1580 ( <i>w</i> )		
	1375 ( <i>s</i> )	C-H <sup>19</sup>	
	1285 ( <i>m</i> )	Phenyl ring or Organic ligand <sup>19</sup>	
	1205 ( <i>ss</i> )		
	1170 ( <i>s</i> )		
1150 ( <i>m, sh</i> )			
1070 ( <i>m, b</i> )	1070 ( <i>w</i> )		
	1020 ( <i>w</i> )		
	995 ( <i>w</i> )	W-O	
980 ( <i>ss</i> )	930 ( <i>w</i> )		
	870 ( <i>w</i> )		
855 ( <i>m, b</i> )			

Table 4. IR Spectre of C=O frequency of ligand and the complexes.

Compounds	C=O Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1825 ( <i>ss</i> ), 1754 ( <i>s</i> )	(10)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1704 ( <i>ss</i> ), 1672 ( <i>s</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1690 ( <i>ss</i> ), 1630 ( <i>s</i> )	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1820 ( <i>ss</i> ), 1770 ( <i>s</i> )	(10)
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1690 ( <i>ss</i> ), 1630 ( <i>s</i> )	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1850 ( <i>ss</i> ), 1770 ( <i>ss</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1700 ( <i>ss</i> ), 1640 ( <i>s</i> )	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1810 ( <i>ss</i> ), 1745 ( <i>ss</i> )	(10)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	1621 ( <i>ss</i> ), 1636 ( <i>ss</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	1690 ( <i>s</i> ), 1635 ( <i>w</i> )	

이들 화합물중의  $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  와  $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  의 적외선 흡수법에 의하여 측정된 결과는 Table 3 과 같다.

이 화합물과 가장 비슷한 결합을 하고 있는 몰리브덴 착물과 새로 합성한 네가지 화합물 그리고 사용한 리간드의 C=O 진동을 보면 Table 4 와 같다. 배위하지 않는 리간드만의 C=O 진동은 1810~1859, 1745~1770  $\text{cm}^{-1}$  임에 비하여

Table 5. IR Spectre of W=O terminal bond of the tungsten complexes.

Compounds	W=O Terminal bond ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	860 ( <i>s, sh</i> ), 830 ( <i>ss</i> )	(15)
$\text{WOCl}_4$	882 ( <i>s</i> )	
$\text{WO}_4^{2-}$	931 ( <i>s</i> ), 833 ( <i>s</i> )	(16)
$\text{WOCl}_5^{-2}$	970 ( <i>s</i> )	(15)
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	980 ( <i>ss</i> ), 855 ( <i>m, b</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	975 ( <i>s</i> ), 860 ( <i>m, b</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	985 ( <i>s</i> ), 870 ( <i>m, b</i> )	
$\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	995 ( <i>w</i> ), 870 ( <i>ss</i> )	

이 화합물은 1690~1700 과 1630~1635  $\text{cm}^{-1}$  에서 관찰되고, 강파장쪽으로 현저히 이동하였다.

이 화합물들의 흡수 스펙트럼의 이동은 리간드가 금속에 배위되어 있음을 나타내고 있다.<sup>6,10,12</sup> 그리고 이 화합물들의 W=O 적외선 흡수 스펙트럼은 855~995  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 나타났다. 다른 텅스텐 착물에서 관찰된 W=O 터미널 결합과 이들 화합물에서 관찰된 스펙트럼을 비교하면 Table 5 와 같다.

Blyholder 와 Tanaka<sup>16</sup> 는 W=O 터미널 결합에 의한 진동을 970  $\text{cm}^{-1}$  에서 보았고 다른 연구자들도 몰리브덴 착물의 Mo=O 터미널 결합에 의한 진동을 800 내지 1,000  $\text{cm}^{-1}$  의 범위에서 관찰하였다.<sup>5,10,11,12,17~21</sup>

따라서 이 실험에서 830~955  $\text{cm}^{-1}$  에서 관찰한 적외선 흡수 스펙트럼은 W=O 터미널 결합 때문에 일어난 것으로 보인다.

이상의 결과를 보면 이들 새로 합성한 네가지 화합물은 (1) 벤젠에 용해되고 분자량 측정 결과 기대되는 단분자 화합물로 생각되며 (2) 흡광도 측정결과, 염소를 가진 착체에서 관찰되는 특수 흡수띠가 있으며, 시차열 분석실험 결과를 보면 산소를 가진 유기 리간드의 존재를 생각할 수가 있다. (3) 리간드의 C=O 진동은 리간드가 금속에 배위되어서 강파장쪽으로 현저히 이동하였고 (4) 텅스텐은 산소와 W=O 터미널 결합을 하고 있으며 (5) 화학분석의 결과 기대되는  $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{RCO})_2\text{O}$  의 이론값과 잘 일치한다.

이러한 실험결과는 Krauss 와 Huber 의 실험결

과<sup>10</sup>에서 밝혀진  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{RCO})_2\text{O}$  과 비슷하게 텅스텐에 있어서도  $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{RCO})_2\text{O}$  와 같은 화합물을 합성할 수 있다는 것을 알수 있다. 그리고 이들 화합물의 구조는 위의 여러 실험의 결과  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{RCO})_2\text{O}$  의 구조<sup>10</sup>와 같은 Fig. 3 과 같을 것으로 추정어 된다.

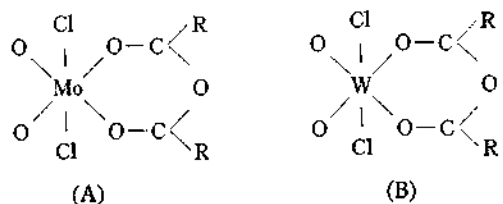


Fig. 3. The structures of Mo(VI) and W(VI) complexes with organic acid anhydride,  
 a) Investigated Mo(VI) complex by Krauss and Huber.  
 b) W(VI) complex.

### REFERENCES

1. M. H. Lietzke and M. L. Holt, *Inorg. Synthesis*, 163(1930).
2. T. M. Brown and E. L. McCann, *Inorg. Chem.*, 7, 1227(1968).
3. R. E. McCarley and T. M. Brown, *Inorg. Chem.* 3, 1232(1964).
4. K. N. Mikhalevich and V. N. Litvinchuk, *Russ. Journ., of Inorg.*
5. S. J. Lippard and B. J. Russ, *Inorg. Chem.*, 5, 1943(1966).
6. O. J. Klejnot, *Inorg. Chem.*, 1668 4, (1965).
7. D. P. Rillema, W. J. Reagan and C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.*,
8. T. M. Brown and B. Ruble, *Inorg. Chem.*, 6, 1335(1967).
9. J. S. Yoo, E. Griawold and J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 365 4, (1965).
10. H. L. Krause and W. Huber, *Chem. Ber.*, 94, 2864(1961).
11. S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, 1, 122(1962).
12. M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, 5, 801(1966).
13. P. C. H. Mitchel, *Quart. Rev.*, 20, 103(1966).
14. H. B. Jonassen, S. Cantor and A. R. Tarssy, *J. Amer. Soc.*, 78, 271(1956).
15. K. H. Chjo, *J. Korean Chem. Soc.*, 18, 267 (1974).
16. G. Blyholoer and M. Tanake, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1876(1973).
17. J. Selbin, *Angsw. Chem.*, 78, 736(1966).
18. F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 866(1965).
19. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compound" John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1963.
20. J. R. Ferero, "Low Frequency Vibration of Inorganic and coordination," P. 76, Plenum Press, New York, 1971.
21. M. Sotani, Y. Saito, M. Oita and M. Hasegan, *Nippon Kagaku Kaishi*, 676(1974).