

## 수용액중에서의 Nd(III) 및 Ho(III)의 Hypersensitive Transition에 관한 연구

申大鉉 · 金鍾赫 · 尹錫丞<sup>†</sup>

충남대학교 이과대학 화학과

(1981. 12. 31 접수)

## The Hypersensitive Transitions of Nd(III) and Ho(III) Complexes in Aqueous Solution

Dae Hyun Shin, Chong Hyeak Kim and Sock Sung Yun<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daeduk 300-31, Korea

(Received Dec. 31, 1981)

**요 약.** 수용액중에서 Nd(III)와 Ho(III) 이온의 hypersensitive 전이대의 oscillator strength에 미치는 몇가지 리간드의 효과를 연구하였다. 이때에 사용한 리간드는 furoate, anthranilate와 squarate이다. 각 착화합물에 있어서 금속-리간드 결합간에 존재하는 공유결합성을 리간드의 pK<sub>a</sub>와 착화합물의 hypersensitive 전이대의 oscillator strength 사이에 정립된 관계에 근거를 두고 논하였다.

**ABSTRACT.** The effects of the various ligands on the oscillator strengths of the hypersensitive transitions of Nd(III) and Ho(III) have been studied in aqueous solution. The ligands used in the study are furoate, anthranilate, and squarate. The covalent character of the metal-ligand bond in the complex is discussed on the basis of the correlation diagram between pK<sub>a</sub> of the ligands and the oscillator strengths of the complexes previously reported.

### 서 론

란탄족 이온들은 UV-Visible 지역에서  $f \rightarrow f$  전이 전이대에 기인하는 흡수대를 갖는다. 이들 흡수대들은 다른 전이금속 화합물들의 흡수 스펙트럼과는 달리 예리하고 좁은 독특한 모양을 띠고 있다. 또한 이들 흡수대는 금속이온 주위의 환경, 즉 이온 주위에 배위하고 있는 리간드나 용매들의 특성에 의해서 크게 영향을 받지 않는다<sup>1-4</sup>.

그러나 이들  $f \rightarrow f$  흡수 전이대들 중의 소위 "hypersensitive transition band"라고 불리는 몇몇 전이대들은 이온 주위의 환경에 의해서 상당히 영향을 받는것으로 밝혀졌으며<sup>1-4</sup>, 이들 흡수대의 "hypersensitive" 현상에 관한 이론 및 실험적 연구들이 활발히 진행되어 왔다.

Karraker<sup>5,6</sup> 등은 lanthanide(III) 이온의 배위

수의 변화가 hypersensitive transition 흡수대의 모양이나 강도에 변화를 준다고 보고하였다. 또한 Gayhart와 Moeller<sup>7</sup> 등의 연구에 의하면 Nd(III) 이온의  $^4I_{9/2} \rightarrow ^3P_{1/2}$  전이 흡수파장은 수화 이온에서의 경우에 비해서 수용액에서 multidentate ligand들과 착화합물을 형성할 경우 red shift가 일어난다. 이러한 현상은 Nd(III) 이온 주위의 배위수 변화에 기인하는 것으로 설명되었다.

최근에 Choppin<sup>8</sup> 및 Judd<sup>9</sup> 등은 lanthanide(III) 이온의 "hypersensitive" 현상에 관해서 발표된 연구결과들을 종합적으로 검토 고찰하였다. Jørgenson과 Judd<sup>3</sup>에 의하면 "hypersensitive" 현상은 pseudoquadrupole transition에 기인한다. 불균형 전자기장에서 이온상의 electric vector 변화는 균일 전자기장에서 보다 더 크다. 그 결과로서 일반적으로 대단히 약하게 나타나는 elec-

tric quadrupole transition 이 강화된다.

Choppin<sup>8</sup> 등은 charge transfer mechanism을 제안하였다. 이 mechanism은 lanthanide 착화합물에서 관찰된 charge transfer transition이 금속이온의 종류나 리간드의 특성에 매우 예민하다는 데에 기초를 두고 있다. 이 모델에 의하면 여기상태는  $f^{n-1}5d^1$ 과  $f^{n-1}5g^1$  상태에 charge transfer state가 혼합된 상태이다<sup>8</sup>.

이 mechanism은 사실상 hypersensitive 전이대의 oscillator strength가 금속이온 착화합물의 공유결합성과 연관 된다는것을 말해주는데 lanthanide-ligand 간의 결합에는 약간의 공유결합성이 존재 한다는것이 알려졌다<sup>10,11,14</sup>. Choppin<sup>15,16</sup> 등은 lanthanide 착화합물의 공유결합성과 hypersensitive 전이와의 연관성에 근거를 두고 수용액에서 Nd(III)와 Ho(III) 착화합물의 hypersensitive 전이 흡수대의 oscillator strength( $P$ )는 리간드의 basicity( $pK_a$ )와 선형관계를 유지함을 실험적으로 밝혔다.

본 연구에서는 수용액에서 다른 구조적 특성을 가진 Nd(III)와 Ho(III)의 furoate, anthranilate와 squarate 착화합물들의 oscillator strength를 구하여 상호 비교하므로써 이들 각 착화합물의 안정도에 미치는 공유결합성이 논하여졌다.

## 실 험

시약, Neodymium 및 holmium perchlorate 용액은 진한  $HClO_4$  용액에 각각  $Nd_2O_3$  및  $Ho_2O_3$  (Lindsay chemical Co., 99.99%)를 서서히 가열하면서 용해시켜 만들었다. Furoic acid, anthranilic acid와 squaric acid 용액은 각각 탈염수에 용해시켜 만들었다. 리간드 용액들은 각각 표준 NaOH 용액으로 표정하였다. 모든 시험용액은  $NaClO_4$  용액을 사용하여 이온강도를 조절하였다.

기기, pH 측정에는 Beckman Model 4500 Digital pH meter와 Fisher standard combination electrode를 사용하였다. Electrode 내의 포화 KCl 용액은 시험용액중의  $NaClO_4$ 와 작용하여  $KClO_4$  침전이 생기는것을 막기 위하여  $4M$

LiCl 용액으로 대체하였다. Spectra 측정은  $20^\circ C$ 에서 Unicam SP 1800 recording spectrophotometer와 path length가 4.0 cm와 10 cm인 matched silica cell을 이용하여 이루어졌다.

방법, 본 실험에서는 lanthanide anthranilate와 furoate의 안정도 상수가 문헌상<sup>17,18</sup>에 제일 안정도 상수( $\beta_1$ )만이 보고되어 있기 때문에 ML만이 형성되는 수용액의 농도 조건에서 실험하므로써 oscillator strength도  $P_M$ ,  $P_{ML}$ 만을 구하였다. Neodymium anthranilate의 경우는 그 안정도 상수가 보고된 바 없기 때문에 같은 경란탄족 원소인 samarium의 값을 취하였다. 일반적으로 동계 란탄족 원소의 경우에는 실험적 오차 범위내에서 그 안정도 상수가 유사한 것으로 알려져 있다<sup>23</sup>. Squarate의 경우는 제일 안정도 상수( $\beta_2$ )까지 문헌상에 보고되어 있으나  $ML_2$ 가 형성되는 농도 조건에서는 lanthanide squarate가 쉽게 침전되는 현상이 나타나기 때문에 역시 ML만이 형성되는 농도 조건에서 실시하였다.

수용액에서 lanthanide 착화합물의 oscillator strength 계산에는 Choppin 등에 의해서 보고된 방법을 사용하였다<sup>15,16</sup>.

Lanthanide 착화합물 수용액의 oscillator strength( $P_{obs}$ )는 다음 식 (1)로부터 구할 수 있다.

$$P_{obs} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon_i(\delta) d\delta \quad (1)$$

$\epsilon_i(\delta)$ 는 wave number  $\delta$  ( $cm^{-1}$ )에서의 molar extinction coefficient이다.

Metal-Ligand가 1:1 착화합물만을 형성하는 농도조건에서 화학평형식을 적용하면 리간드가 일가산인 경우와 이가산인 경우에 대해서 각각 식(2)와 식(3)의 관계식을 얻을 수 있다.

$$b_1\beta_1[L^-]^2 + \{b_1 + k_{a1}\beta_1(M_T - L_T)\}[L^-] - k_{a1}L_T = 0 \quad (2)$$

$$b_2\beta_1[L^{2-}]^2 + \{b_2 + k_{a1} \cdot k_{a2} \cdot \beta_1(M_T - L_T)\}[L^{2-}] - k_{a1} \cdot k_{a2} \cdot L_T = 0 \quad (3)$$

여기에서  $b_1 = k_{a1} + [H^+]$ ,  $b_2 = k_{a1} \cdot k_{a2} + k_{a1} \cdot [H^+] + [H^+]^2$ 이다.  $k_{a1}$ 과  $k_{a2}$ 는 각각 제일과 제이 산해리 상수이고  $\beta_1$ 은 착화합물의 안정도 상

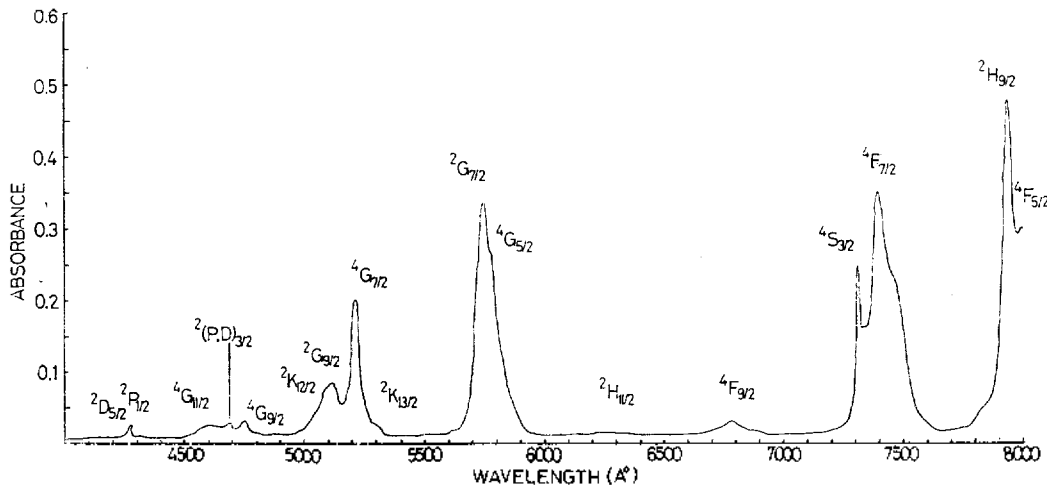


Fig. 1. The absorption spectrum of Nd(III) in aqueous HClO<sub>4</sub>.

수이다.

또한  $M_T = [M^{3+}] (1 + \beta_1 [L^{n-}])$  이므로 상기 (2) 와 (3) 식으로부터 용액내에 존재하는  $[M]$ ,  $[ML]$ ,  $[L]$  을 계산할 수 있다.

용액내에 존재하는 각 금속 착화합물종의 oscillator strength 는 각 착화합물종의 흡수대가 Beer's Law 에 따른다는 가정을하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_{obs} = f_M \cdot P_M + f_{ML} \cdot P_{ML} \quad (4)$$

여기서  $f_M = [M^{3+}] / M_T$ ,  $f_{ML} = [ML^{(3-n)+}] / M_T$  ( $n$ : 리간드의 음전하수) 이고  $P_M$  과  $P_{ML}$  은 각각 금속이온과 금속착이온(1:1)의 oscillator strength 이다.

식(4)를 변형하면 식(5)가 된다.

$$\frac{P_{obs}}{f_M} = P_M + P_{ML} \frac{f_{ML}}{f_M} \quad (5)$$

식(5)에서  $P_{obs}/f_M$  을  $f_{ML}/f_M$  에 대하여 도식하여 선형최소자승법으로  $P_M$  과  $P_{ML}$  을 구하였다.

### 결과 및 고찰

Lanthanide 이온중의 하나인 Nd<sup>3+</sup> 이온의 HClO<sub>4</sub> 용액에서의 흡수 스펙트럼은 Fig. 1 과 같다. Nd(III) 흡수대 중에서  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$

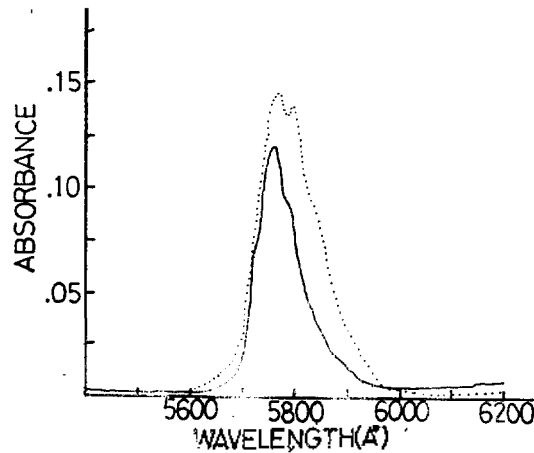


Fig. 2. The absorption bands for the hypersensitive in transition Nd(III)  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$ ; Nd<sup>3+</sup>(aq) —, NdSq<sup>+</sup>.....

전이흡수대는 5450~6100Å 사이에 위치하고 Ho(III) 흡수대 중에서  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ ,  $^5F_1$  전이흡수대는 4350~4637 Å 사이에 위치한다<sup>15,16</sup>. 이들 흡수대는 "hypersensitive transition band"로 알려져 있고, 본 실험에서는 이들 두 흡수대를 선택해서 연구하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 각각 Nd(III)의  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  전이대와 Ho(III)의  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ ,  $^5F_1$  전이대의 리간드에 따른 스펙트라의 변화를 보여준다.

Table 1은 holmium squarate 용액에서의 전

Table 1. Typical experimental results of Ho(III)-Squarate solutions.  $I=0.1 M$ ,  $T=25^{\circ}C$ ,  $M_T=0.0100 M$ ,  $L_T=0.0100 M$

pH	Concentration (M)			$P_{obs.} (\times 10^6)$	$f_M$	$f_{ML}$
	M	ML	L			
1.590	0.0100	0.0000	0.0000	6.013	1.0000	0.0000
2.320	0.0061	0.0039	0.0009	11.664	0.6077	0.3923
2.695	0.0049	0.0051	0.0015	12.199	0.4888	0.5112
3.061	0.0041	0.0059	0.0021	13,677	0.4070	0.5930
3.302	0.0037	0.0063	0.0024	14.705	0.3717	0.6283
3.775	0.0033	0.0067	0.0028	14.939	0.3338	0.6602
4.206	0.0032	0.0068	0.0030	14.731	0.3199	0.6801

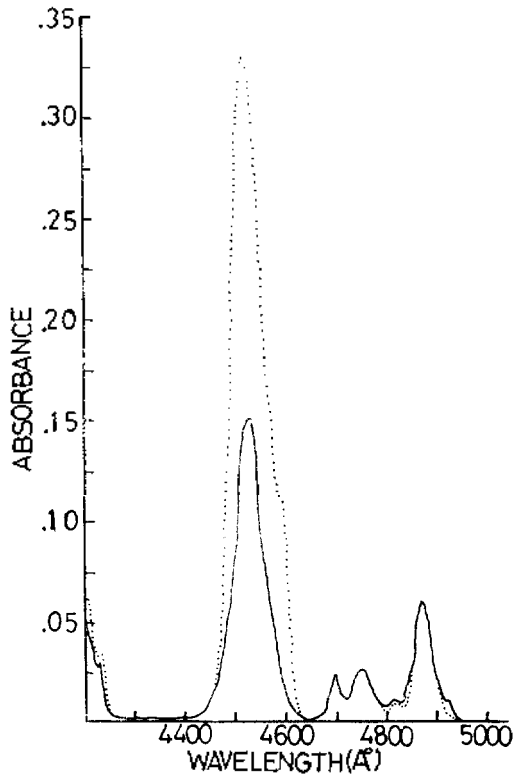


Fig. 3. The absorption bands for the hypersensitive transition in Ho(III).  ${}^5I_8-{}^6G_6$ ,  ${}^5F_1$ ; Ho $^{3+}$ (aq) —, HoSq $^+$  .....

형적인 실험결과를 보여준다. 용액내에  $ML_2$  가 존재한다고 생각하고  $f_{ML_2}$  를 구해 보았을때  $ML_2$  의 농도는 M과 ML의 농도에 비해서 최고  $10^{-2}$  배 정도 작은 것으로 나타났다. 따라서  $ML_2$  가

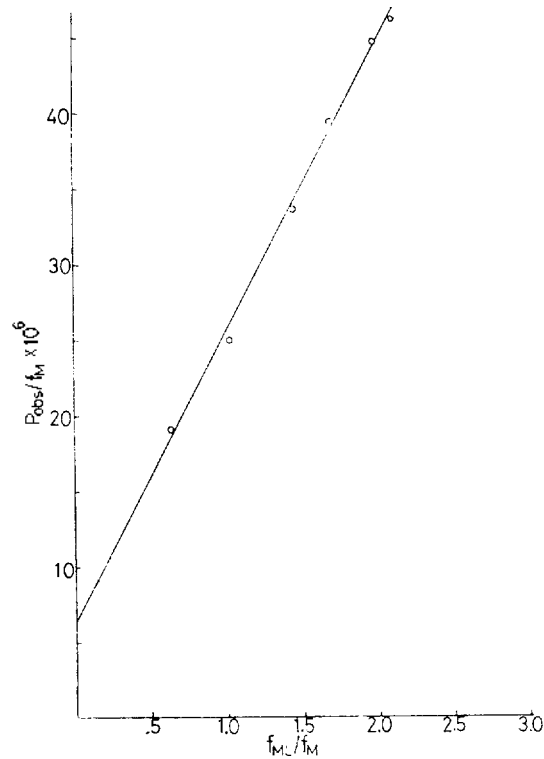


Fig. 4. The plot of  $f_{ML}/f_M$  vs.  $P_{obs.}/f_M$  for Ho(III)-squarate system.

oscillator strength에 미치는 영향을 무시하였다. Table 1의 값을 식(5)에 적용해서  $P_{obs.}/f_M$  을  $f_{ML}/f_M$  에 대해서 도시한 그림이 Fig. 4이다. Fig. 4는 좋은 직선관계를 보여주고 있으며 결론으로부터  $P_M=6.210 \times 10^{-6}$  을 얻었다. 이 값

Table 2. Oscillator strengths ( $\times 10^6$ ) of the complexes in aqueous solution for the hypersensitive transitions. ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  for Nd(III) and  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ ,  $^5F_1$  for Ho(III)).

	Furoate ( $I=2.0M$ )		Anthranilate ( $I=0.1M$ )		Squarate ( $I=0.1M$ )	
	Nd(III)	Ho(III)	Nd(III)	Ho(III)	Nd(III)	Ho(III)
$P_M$	3.83	6.09	8.14	6.06	8.60	6.09
$P_{ML}$	10.04	7.64	12.43	6.59	20.46	19.14
$pK_{a1}$	3.11		2.00		1.10	
$pK_{a2}$	—		4.84		3.05	

Estimated error,  $\pm 0.38$  for Nd(III) and  $\pm 0.25$  for Ho(III).

은 순수한 Ho(III) 수용액에서의 oscillator strength 값  $P=6.013 \times 10^{-6}$  과 잘 일치한다. 또한 순수한 Nd(III) 수용액에서는  $P=8.209 \times 10^{-6}$  을 얻었다. 이 값들은 이미 문헌에 보고된 Ho(III) 에 대한<sup>15,19</sup>  $P=6.00 \times 10^{-6} \sim 6.12 \times 10^{-6}$  과 Nd(III) 에 대한<sup>11,12,15</sup>  $P=8.00 \times 10^{-6} \sim 9.68 \times 10^{-6}$  값들과 잘 일치한다. 또한 선형최소자승법에 의한 계산에 있어서 얻어지는 correlation coefficient( $R$ )는 모든 경우에 대해서 0.9470보다 큰 값을 나타냈다.

각 착화합물에 대해서 계산한 oscillator strength 값들은 리간드의  $pK_a$  값과 함께 Table 2에 수록하였다. Oscillator strength 값은 각 화합물에 따라서 변함을 알 수 있다.

문헌에 보고된 안정도 상수값에 대한 이온강도 조건과 맞추기 위하여 anthranilate와 squarate의 oscillator strength는  $I=0.1M$  용액에서 furoate는  $I=2.0M$ 에서 구하였다. 그러나 이미 보고된 연구결과에 의하면 수용액에서의 금속이온이나 그 착화합물의 oscillator strength는 용액의 이온강도에 의해서 영향을 받지 않는 것으로 나타났다<sup>15,16</sup>. 따라서 본 연구에서의 결과들은 서로 다른 이온강도의 실험조건을 고려하지 않고 직접적으로 상호 비교하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 일가산과 이가산의 리간드에 대해서 Choppin<sup>15,16</sup> 등이 얻은 리간드의 염기도( $pK_a$ )와 착화합물의 oscillator strength( $P_{ML}$ )간의 선형관계에 대해서 본 실험에서 구

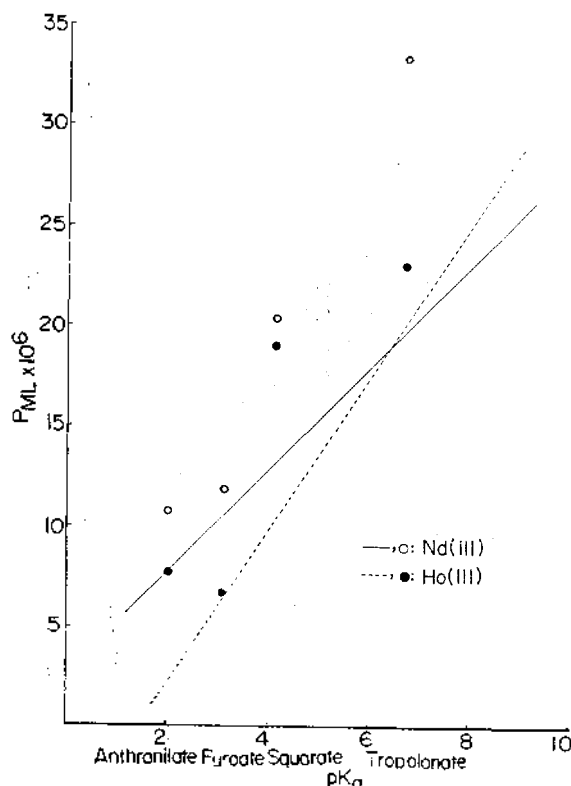


Fig. 5. The correlation diagram of  $pK_a$  vs.  $P_{ML}$  for the monobasic ligands.

한 furoate, anthranilate와 squarate의 결과들이 어떻게 관계하는가를 보여준다.

Fig. 5에 의하면 Ho(III)와 Nd(III)의 모든 경우에 대해서 furoate 착화합물의  $P_{ML}$  값은  $pK_a - P_{ML}$  직선상에 잘 맞는 것으로 보인다. 이는 금속-리간드간의 공유결합에 리간드의 carboxyl기에 있는 산소원자만이 기여하는 것으로 생각할 수 있다. Lanthanide furoate 착화합물 형성에 관한 열역학적 연구결과는 ether 고리의 산소원자는 금속이온과 결합하기에 충분한 염기성을 갖지 못한 것으로 나타났다<sup>18</sup>.

Anthranilate는 일가산으로서 carboxyl기의  $pK_a$ 만을 적용할 경우 Fig. 5에서 볼 수 있듯이  $P_{ML}$  값은  $pK_a - P_{ML}$  직선으로부터 예상되는 것보다 큰 oscillator strength를 나타내고 있다. 여기에 amine기의 질소원자를 포함하는 결합으로 생각하여 총 염기도( $pK_{a1} + pK_{a2}$ )를 적용하면

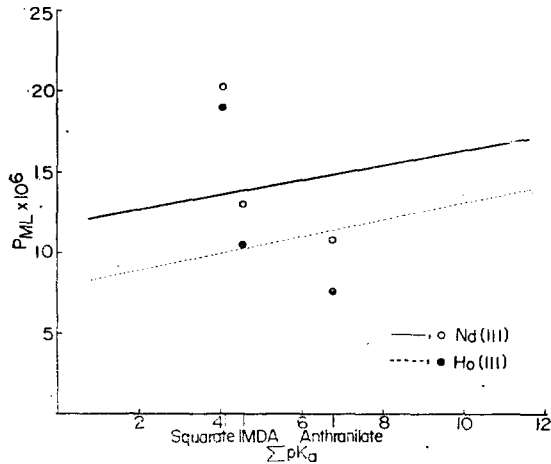


Fig. 6. The correlation diagram of  $\Sigma pK_a$  vs.  $P_{ML}$  for the dibasic ligands.

$pK_a - P_{ML}$  직선으로부터 하단으로 상당히 벗어나게 된다. Eu-anthranilate 착화합물은 수용액에서 amine 기의 질소원자를 포함하는 chelate를 형성하는 것으로 보고된 바 있으나<sup>20</sup> 일반적으로 lanthanide 금속이온은 수용액에서 산소원자에 더욱 강하게 결합하는 것으로 알려져 있다<sup>21, 23</sup>. Iminodiacetate (IMDA) ligand의 경우 질소원자의 염기도를 제외하고 두개의 carboxyl 기의 산소들이 염기도 합 ( $pK_{a1} + pK_{a2}$ )만을 적용하면 (Fig. 6) 이가산 리간드의  $\Sigma pK_a - P_{ML}$  직선에 잘 맞는 결과를 얻었다<sup>16</sup>. 이 결과로부터 lanthanide 금속이온과 질소원자 사이의 상호작용은 산소원자와의 결합에 비해서 분광강도에 미치는 영향이 약한 것으로 추정하였다. 따라서 anthranilate의 질소원자는 oscillator strength에 크게 영향을 미치지 않는 반면에 금속이온이 공명구조로 안정화된 킬레이트를 하브로서 proton보다 상대적으로 큰 양전하 밀도를 가진 lanthanide 금속이온은 리간드의 benzene 고리로부터 carboxyl 기의 산소원자를 통해서 더욱 강하게 전자들을 끌어당긴다고 생각할 수 있다. 따라서 금속이온과 산소원자 사이의 공유결합성 상호작용은  $pK_{a1}$  으로부터 예상할 수 있는 것보다 더 크게 작용한다고 생각된다.

용은 산소원자와의 결합에 비해서 분광강도에 미치는 영향이 약한 것으로 추정하였다. 따라서 anthranilate의 질소원자는 oscillator strength에 크게 영향을 미치지 않는 반면에 금속이온이 공명구조로 안정화된 킬레이트를 하브로서 proton보다 상대적으로 큰 양전하 밀도를 가진 lanthanide 금속이온은 리간드의 benzene 고리로부터 carboxyl 기의 산소원자를 통해서 더욱 강하게 전자들을 끌어당긴다고 생각할 수 있다. 따라서 금속이온과 산소원자 사이의 공유결합성 상호작용은  $pK_{a1}$  으로부터 예상할 수 있는 것보다 더 크게 작용한다고 생각된다.

Fig. 7은 lanthanide squarate와 tropolonate이 구조를 보여준다. Squarate는 이가산이고 tropolonate는 일가산이지만 수용액에서 구조적으로 유사함을 알 수 있다. 이가산으로서 squarate는 그 염기도( $\Sigma pK_a$ )로부터 예상되는 것보다 큰 oscillator strength 값을 갖는 것을 알 수 있다 (Fig. 6).

Squarate와 tropolonate는 고리의 방향족성 때문에 안정한 공명구조를 갖는다. squarate는 2개의  $\pi$  전자들, tropolonate는 6개의  $\pi$  전자들 갖는 공명구조를 고려하므로서 추정된 squarate와 tropolonate의 유효음전하는 각각 -1과 -1.72가 되는 것으로 얻어졌다<sup>23</sup>. 이에 근거를 두고 squarate를 일가산으로 분류하였을 때 역시 그 oscillator strength는 tropolonate와 함께  $pK_a$  값으로 예상되는 값보다 상당히 크게 나타난다 (Fig. 5).

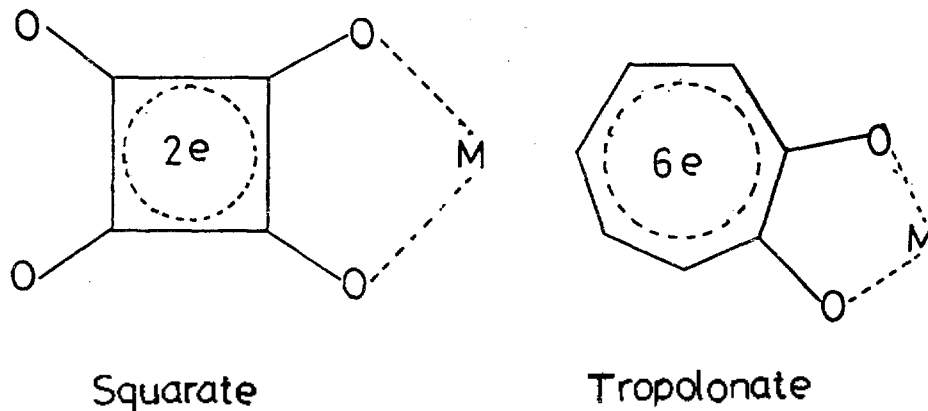


Fig. 7. The structures of Lanthanide-Squarate(1 : 1) and Lanthanide-Tropolonate (1 : 1).

Squarate 에 관한 이러한 결과는 tropolonate 에 대한 Choppin 등<sup>15</sup>의 설명과 유사한 방법으로 논의할 수 있겠다. Squarate 의 각 proton 이 이웃하고 있는 carbonyl 기의 산소원자들 사이에서 강한 수소결합을 하기에는 먼 거리에 두 산소원자들이 위치하고 있기때문에 쉽게 proton 을 잃게되고 결과적으로 이 리간드의 실제 염기도는  $pK_a$  값보다 더 클것이다. 또한 큰 전하밀도를 가진 lanthanide 이온에 의해서 Fig.7에서와 같은 공명구조를 안정화 시킬것이다. 이는 ligand 의 전자주게 능력을 증가시키고 이 경우 다른 리간드에 비교해서 착화합물의 안정도에 미치는 공유결합성을 크게 하는것으로 생각된다.

Lanthanide 이온들은 alkaline earth 이온들과 유사해서 hard acid 에 속하기 때문에 다른 배위 전자에 비해서 산소 배위원자와 강하게 결합한다. 또한 결합성질은 주로 정전기적 상호작용이고 그 공유결합성은 매우 약한것으로 알려져 있다<sup>21,23</sup>. 그러나 지금까지의 연구결과에 의하면 lanthanide 이온의 "hypersensitive transition band" 는 금속이온과 리간드간의 공유결합성에 의해서 상당히 영향받고 따라서 이상의 고찰에서와 같이 hypersensitive transition 흡수대의 연구를 통해서 여러가지 lanthanide 착화합물에 대한 금속-리간드간의 공유결합성의 크기를 논할 수 있을것으로 본다.

본 연구는 1981년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사한다.

## REFERENCE

1. B. R. Judd *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
2. G. S. Oefelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 544 (1962).
3. C. K. Jørgenson and B. R. Judd., *Mol. Phys.*, **80**, 281(1964)
4. L. I. Katzin and M. L. Barnett, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3779 (1964).
5. D. Karraker, *Inorg. Chem.*, **6**, 1863 (1967).
6. D. Karraker, *ibid.*, **7**, 473 (1968).
7. R. B. Gayhart and T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 49 (1977).
8. D. E. Henrie, R. L. Fellows and G. R. Choppin, *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 199 (1976).
9. B. R. Judd, ACS Symposium Series 131, (Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy) 267 (1980).
10. R.D. Peacock and T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc.*, **45**, 455 (1966).
11. G. R. Choppin, D. E. Henrie, and K. Buijs, *Inorg. Chem.*, **5**, 1743 (1966).
12. D. E. Henrie and G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, **49**, 477 (1968).
13. L. T. Katzin and M. L. Barnett, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3779 (1964).
14. E. A. Boudreux and A. K. Mukerji, *Inorg. Chem.*, **5**, 1280 (1966).
15. G. R. Choppin and R. L. Fellows, *J. Coord. Chem.*, **3**, 209 (1973).
16. R. L. Fellows and G. R. Choppin, *ibid.*, **4**, 79 (1974).
17. S. S. Yun and Y. I. Kim, Rept. Res. Inst. Sci., *Chungnam Nat. Univ.*, **7**, 66 (1980).
18. S. S. Yun, G. R. Choppin, and D. Blakeway, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 587 (1976).
19. W. T. Carnal, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4412 (1968).
20. S. S. Yun and Y. I. Kim, *Thermochim. Acta*, **46**, 319 (1981).
21. G. R. Choppin, *Pure and Applied Chem.*, **27**, 23 (1971).
22. C. R. Choppin and E. Orebaugh, *Inorg. Chem.*, **17**, 2300 (1978).
23. S. J. Ashcroft and C. T. Mortimer, "Thermochimistry of Transition Metal Complexes," Chapter 12, Academic Press, N. Y., 1970.