

Hg²⁺ 이온 水溶液 內에서의 Chloropentaamminecobalt(III)의 置換反應速度와 메카니즘 (제 1 보)

朴柄廷¹ · 李再源 · 林周相
영남대학교 이과대학 화학과
(1985. 9. 11 접수)

Rate and Mechanism for Substitution of Chloropentaamminecobalt(III) in Aqueous Hg²⁺ Solution

Byung-Kak Park¹, Jae-Weon Lee, and Joo-Sang Lim
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea
(Received September 11, 1985)

要約. Chloropentaamminecobalt(III)의 Cl⁻리간드와 물 분자의 置換反應에서 Hg²⁺ 이온 觸媒의 역할을 알기 위하여 UV 分光法으로 速度論的 研究를 하였다. 觸媒가 一次 反應形式으로 反應에 參與함을 알았으며, 觸媒를 考慮 했을때의 速度常數 k_{obs} 는 $3.366l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ 의 값을 얻었다. 아울러 總括反應은 二次 反應임을 알았으며, S_N2 反應機構로 進行되는 反應 메카니즘을 提案하였다.

ABSTRACT Kinetic studies were carried out for the substitution of H₂O for Cl⁻ ligand of chloropentaamminecobalt(III) in the presence of Hg²⁺ catalyst by UV spectrophotometer. It has been found that Hg²⁺ ion appears first order dependence and the overall reaction is second order. The reaction system can be believed to occur via S_N2 reaction, because the calculated rate equation for our presumed S_N2 mechanism is in agreement with the observed one.

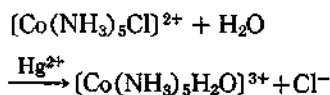
1. 序 論

最近 巨大分子 無機錯物의 合成과 生體無機錯物의 開發등으로 無機錯物에 관한 研究가 더욱 더 활발히 행하여지고 있다^{1,2}. 그러나 無機錯物의 d-電子의 特性 및 빠른 反應의 速度測定의 곤란, 그리고 構造의인 복잡성 때문에 有機反應에 比하여 反應 메카니즘의 說明이 落後된 것은 事實이다.

많은 無機 反應 메카니즘들 중에서 比較的 速度論的 취급이 용이한 Co(III)八面體 錯物의 置換反應에 관한 速度論的 研究가 많이 행하여져 있지만³, 아직도 이들 置換反應에 對한 反應 메

카니즘이 體系化 되어있지 않고 있는 실정임은 周知의 事實이다.

특히 酸(acid), 鹽基(base) 觸媒를 제외한 일 반금속이온의 역할에 관한 研究는 거의 이루어져 있지않는 狀態이다. 따라서 우리들은 水溶液 內에서 아래 反應系의 速度論的 研究를 하고자 한다.



여기서 Hg²⁺ 이온은 觸媒 역할을 하며 이 Hg²⁺ 이온이 參與한 適當한 反應 메카니즘을 提示 할 것이다.

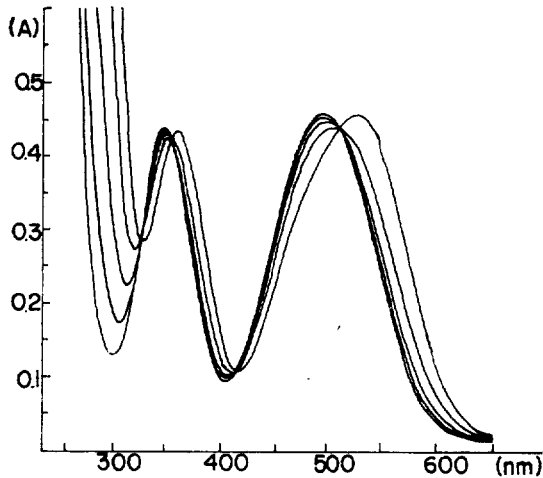


Fig. 1. UV spectra as a function of time for substitution reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ($7.30 \times 10^{-3} M$) in $10^{-1} M \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ at 25°C ($\mu = 0.51 M$).

2. 實驗

(1) 試藥

反應基質은 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ 로서 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 出發物質로 하는 通常의인 方法으로 合成 하였다⁴. 이 때 使用한 모든 試藥은 特級 및 一級試藥을 使用 하였다.

H_2O 는 재증류 하여 使用하였으며 觸媒인 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 는 Hayasla 製 特級試藥을 그대로 使用 하였다.

(2) 速度測定

反應基質溶液의 이온強度는 NaClO_4 를 使用해 $0.51 M$ 로 유지시켜서 時間에 따른 吸光度變化를 Hitachi Model 320 UV/vis spectrophotometer 로 測定하였다.

豫備實驗에서 얻은 Fig. 1에서 볼수 있는 바와같이 置換反應의 時間에 따른 UV spectra 는 550nm 부근에서 吸光度의 差가 가장 크게 나타남으로 이 波長 영역을 選擇하여 基質 濃度變化和 觸媒 濃度變화에 따른 吸光度變化를 測定하였다.

3. 理論的 處理

(1) 速度式的 處理

① 觸媒를 考慮하지 않을 때,

反應系는 水溶液內에서 反應이 일어나므로 觸媒가 存在하지 않을 때의 置換反應 速度式은 周知한 바와같이

$$v = \frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]}{dt} = k' [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] \quad (1)$$

로 表示되어 類似一次로 될 것이다. (1)式을 速度資料를 處理하기 편리한 식으로 變換하면, 다음의 (2)式과 같이 表現된다.

$$-\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = k' t \quad (2)$$

여기서 A_0 , A_∞ , 및 A_t 는 각각 初期, 平衡 및 임의의 時間 t 에서의 吸光度를 나타낸다.

② 觸媒를 考慮 했을 때 速度式

觸媒를 考慮했을 때의 全體反應을 나타내는 總括速度式은

$$v = k_0 \{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\}^n + k_{H_2O} \{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\}^n \{[\text{Hg}^{2+}]^m\} \quad (3)$$

와 같이 表現 할수 있다⁵. 여기서 k_0 와 k_{H_2O} 는 각각 觸媒가 存在하지 않을 때와 觸媒를 考慮했을 때의 速度常數이다. 그리고 n 과 m 은 뒤에서 決定할 反應次數 이다.

觸媒가 存在하지 않을 때 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 의 Cl^- 와 H_2O 와의 置換反應의 半減期가 113 時間임이 확인 되었다⁶. 따라서 半減期로 부터 k_0 는 $1.704 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 임이 계산 된다.

그러므로 式 (3)은

$$v = \{1.704 \times 10^{-6} + k_{H_2O} [\text{Hg}^{2+}]^m\} \{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\}^n \quad (4)$$

로 된다.

이 反應系에서 觀測 할수있는 速度常數 k_{obs} 는

$$k_{obs} = 1.704 \times 10^{-6} + k_{H_2O} [\text{Hg}^{2+}]^m \quad (5)$$

이다. 式 (5)를 式 (4)에 代入하면

$$v = k_{obs} \{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\}^n \quad (6)$$

이 되며, 式 (5)와 式 (6)을 대수를 취하면 각각 (7)式과 (8)式이 된다.

$$\ln k_{obs} = m \ln(Hg^{2+}) + \ln k_{H_2}^{2+} + \ln(1.706 \times 10^{-6}) \quad (7)$$

$$\ln v = \ln k_{obs} + n \ln \{ [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} \} \quad (8)$$

(2) 活性化 파라메타 처리

임의의 두 온도 T_i , T_j 에서의 Eyring 速度式 (9)式과 (10)式

$$k_i = \frac{KT_i}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT_i} \quad (9)$$

$$k_j = \frac{KT_j}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT_j} \quad (10)$$

에서 온도 범위가 크지 않으면 ΔH^* 와 ΔS^* 는 거의 일정한 값으로 볼 수 있으므로 위의 두 식을 連立으로 풀면

$$\Delta H^* = -\frac{RT_i T_j}{T_i - T_j} \ln \left(\frac{k_i T_j}{k_j T_i} \right) \quad (11)$$

$$\Delta S^* = -\frac{R}{T_i - T_j} \ln \left(\frac{(k_i/T_i) T_i}{(k_j/T_j) T_j} \right) - R \ln \left(\frac{K}{h} \right) \quad (12)$$

이 되어 이들 ΔH^* 와 ΔS^* 값들은 두 온도 T_i 와 T_j 사이의 평균값으로 나타난다.

이 식에서 活性化 파라메타 ΔH^* 와 ΔS^* 를 구하였으며, 이때 K 는 Boltzman 常數이고 h 는 Plank 常數 이다.

4. 結果 및 考察

Table 1의 速度資料는 觸媒를 考慮하지 않았을 때의 일정 온도 25°C에서 時間에 따른 吸光度 變化를 나타낸다.

이 資料에서 式 (2)를 적용하여 k' 를 구하기 위하여 $-\ln \{ (A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty) \}$ 對 t 를 圖示 하면 Fig. 2와 같다.

本 論文에서의 그래프는 모두 最小自乘法를 利用 하여서 圖示 하였다⁷.

Fig. 2의 기울기로부터 구한 k' 의 값을 Table 2에 總括 하였다.

Table 2의 k' 를 평균하면 k' 는 $6.26 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 觸媒를 考慮 하지 않을 때의 反應이 類似一次反應 이라는 것이 이미 報告 되어 있으며 그들의 結果와 일치한다⁸.

Table 1. Values of absorbance for $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ with the $Hg(ClO_4)_2$ ($1.35 \times 10^{-2} M$)

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ($\times 10^2 M$)	t ($\times 10^{-2} \text{ sec}$)	A_t	$-\ln(A_t - A_\infty) / A_0 - A_\infty$
1.460	3	0.429	0.496
	6	0.352	1.005
	9	0.304	1.539
	12	0.275	2.095
	15	0.258	2.668
	∞	0.236	
0.730	3	0.214	0.502
	6	0.174	1.049
	9	0.148	1.689
	12	0.134	2.348
	15	0.127	2.977
	∞	0.119	
0.487	3	0.147	0.474
	6	0.122	1.001
	9	0.105	1.641
	12	0.096	2.282
	15	0.091	2.976
	∞	0.086	
0.365	3	0.097	0.541
	6	0.076	1.151
	9	0.063	1.885
	12	0.057	2.578
	15	0.053	3.676
	∞	0.051	

Table 2. Rate constant (k') for various amount of $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ in Hg^{2+} ($1.35 \times 10^{-2} M$) solution

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ($\times 10^2 M$)	k' ($\times 10^2 \text{ sec}^{-1}$)
1.460	6.00
0.730	6.37
0.487	6.34
0.365	6.35

다음은 Hg^{2+} 이온이 反應에 직접 관여하고 있는지의 여부를 알기 위하여 온도를 25°C로 일정하게 유지하고 Hg^{2+} 이온의 여러 濃度에 따른 吸光度의 變化와 觀測速度常數를 Table 3에 總括 하였다.

Table 3에서 보던 時間에 따라서 吸光度가 점차로 減小하고 觀測速度가 Hg^{2+} 이온 濃度가

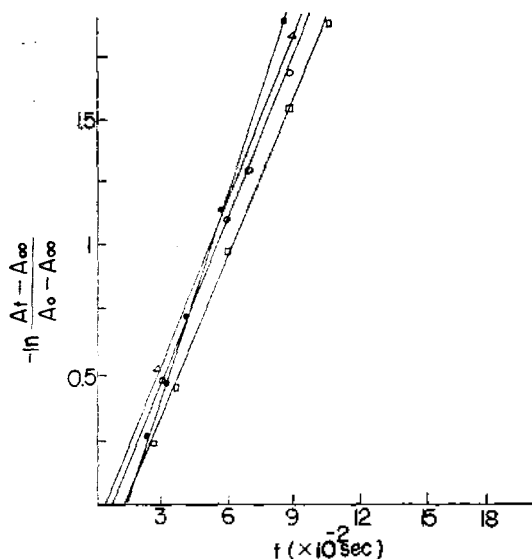


Fig. 2. Plot of $-\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$ vs. time for substitution reaction of various amount of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ in Hg^{2+} ($1.35 \times 10^{-2} \text{M}$) catalysis at 25°C .

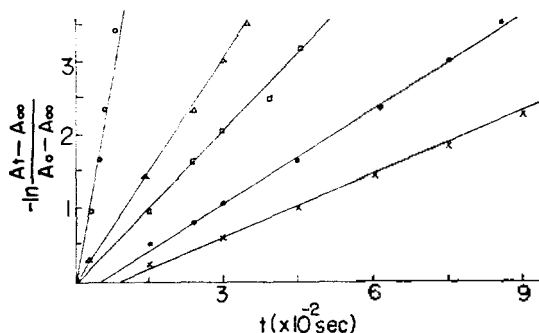


Fig. 3. Plot of $-\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$ vs. time for substitution reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ($1.46 \times 10^{-2} \text{M}$) in various amount of Hg^{2+} catalysis at 25°C . (\circ ; $3.722 \times 10^{-1} \text{M}$, \triangle ; $1.241 \times 10^{-1} \text{M}$, \square ; $0.931 \times 10^{-1} \text{M}$, \bullet ; $0.532 \times 10^{-1} \text{M}$, \times ; $0.372 \times 10^{-1} \text{M}$).

증가함에 따라서 증가함을 볼수있다. 換言하면 定性的으로 Hg^{2+} 이온이 反應에 參與하고 있다고 말할수 있다. 이것을 定量的으로 나타내기 위하여 Hg^{2+} 이온의 여러 濃度에서 式 (2)를 적용해 보았다. 즉, Hg^{2+} 이온의 여러 濃度에서 $-\ln\{A_t - A_\infty / (A_0 - A_\infty)\}$ 對 t 를 圖示한 그림이 Fig. 3이다.

Fig. 3에서 보던 일정한 Hg^{2+} 이온 濃度 에

Table 3. Values of absorbance and observed rate constant for the substitution reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ in the various amount of Hg^{2+} .

$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\times 10 \text{M}$)	$t (\times 10^{-2} \text{sec})$	A_t	$-\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	k_{obs}
0.372	3.0	0.187	0.622	0.086
	6.0	0.149	1.357	
	9.0	0.129	2.205	
	12.0	0.120	3.121	
	15.0	0.116	4.220	
0.532	1.5	0.193	0.508	0.125
	3.0	0.158	1.031	
	6.0	0.121	2.324	
	9.0	0.110	3.864	
	10.5	0.108	4.963	
0.931	0.3	0.219	0.248	0.215
	1.5	0.162	0.923	
	3.0	0.128	2.004	
	4.5	0.115	3.157	
	6.0	0.111	4.256	
1.241	0.3	0.216	0.276	0.319
	1.2	0.156	1.009	
	2.1	0.128	2.004	
	3.0	0.116	3.003	
	3.9	0.112	3.850	
3.722	0.3	0.183	0.912	1.140
	0.6	0.149	2.321	
	0.9	0.140	4.025	
	1.2	0.139	4.718	
	1.5	0.138	5.411	

서는 一次速度的 거동을 하고 있다는 것을 볼수 있다.

Letort의 方法⁹으로 式 (7)에서 m 을 決定하기 위하여 Table 3의 첫째란인 Hg^{2+} 이온의 濃度和 다섯째란의 觀測速度常數를 Fig. 4에 圖示하였다. Fig. 4의 기울기로부터 m 의 값이 1.1을 얻을수 있었다. 즉, Hg^{2+} 이온이 反應에 參與하며, 약 一次임을 알 수 있다.

m 의 값이 決定되었으므로 곧 (7)式에서 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 값이 $3.366 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 됨을 決定할 수 있었다.

다음은 (8)式에서 n 의 값을 구하기 위하여

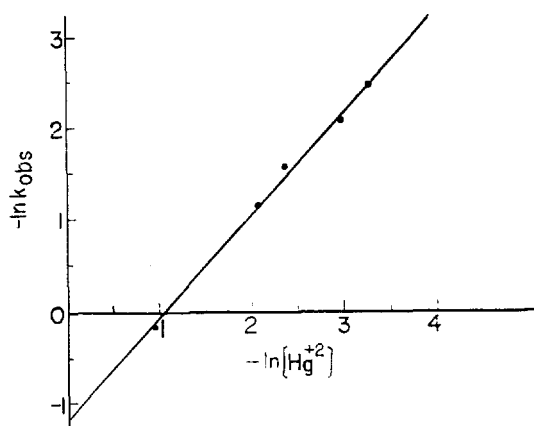


Fig. 4. Plot of $\ln k_{obs}$ vs. $\ln[Hg^{2+}]$ at $25^{\circ}C$. ($[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; $1.46 \times 10^{-2}M$)

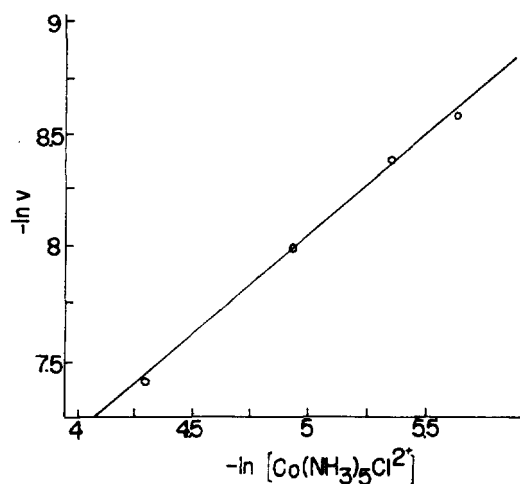


Fig. 5. Plot of $-\ln v$ vs. $-\ln[Co(NH_3)_5Cl^{2+}]$ in $Hg(ClO_4)_2$ ($1.35 \times 10^{-2}M$).

Table 4. Values of overall reaction rate for various amount of $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ in Hg^{2+} ($1.35 \times 10^{-2}M$)

$-\ln[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	4.23	4.90	5.33	5.61
$-\ln v$	7.06	7.68	8.08	8.29

Hg^{2+} 이온의 농도를 $1.35 \times 10^{-2}mol/l$ 로 고정시키고 $-\ln v$ 와 $-\ln\{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}\}$ 의 값을 Table 4 에 나타내었다. 이 자료로부터 $-\ln v$ 對 $-\ln\{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}\}$ 를 圖示하면 Fig. 5 와 같

Table 5. Activation energy and activation parameters

$T(^{\circ}K)$	$E_a(Kcal/mol)$	$\Delta H^{\ddagger}(Kcal/mol)$	$\Delta S^{\ddagger}(e.u)$
308.15	14.39	13.76	-16.12
313.15		13.64	-16.15
318.15		13.70	-16.18
323.15			
			$13.70 \pm 6\%$ $-16.15 \pm 3\%$

다.

Fig. 5의 직선 기울기에서 (8)식의 n 값을 구하였으며 그값은 0.9였다.

이상의 결과로부터 Hg^{2+} 이온의 촉媒의 영향을 考慮한 總括反應速度式 (4)식은

$$v = \{1.704 \times 10^{-6} + k_{Hg^{2+}}[Hg^{2+}]^{1.1}\} \{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}\}^{0.9} \quad (13)$$

로 表示되며, $[Hg^{2+}]$ 는 $10^{-2}M$ 이상을 취했으므로 $k_0 \ll k_{Hg^{2+}}[Hg^{2+}]^{1.1}$ 가 되어 식 (13)은

$$v = k_{Hg^{2+}}[Hg^{2+}]^{1.1} \{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}\}^{0.9} \quad (14)$$

로 表示할 수 있어 總括反應은 二次反應으로 進行한다고 結論 지을수 있다.

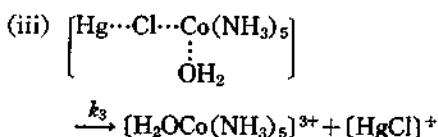
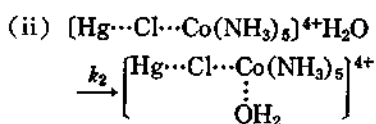
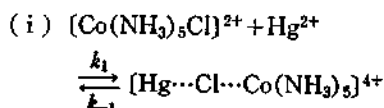
그리고 이 反應系의 活性化 에너지 E_a 는 通常의 Arrhenius-Plot의 기울기에서 구하면 $14.39Kcal/mol$ 이였으며, 熱力學的 活性化 파라메타 ΔH^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} 는 $35^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $45^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ 에서 실험하여 (11)式과 (12)式으로 부터 구하여 그 結果를 Table 5에 수록 하였다.

Table 5에서 ΔH^{\ddagger} 의 값이 비교적 큰 값이며 ΔS^{\ddagger} 의 음의 큰 값을 가지는 것은 5에서 論議할 것이다.

5. 反應 메카니즘 提案

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 錯物의 Cl^- 가 H_2O 와 置換할때 이 反應基質과 촉媒인 Hg^{2+} 이온에 관해서 각각 一次임을 알았다. 따라서 反應基質과 촉媒가 어떠한 相互作用을 할 것이다. Hg^{2+} 이온은 陽性子性 촉媒(electrophilic catalyst)로써 H_2O 의 親核性 공격을 용이하게 하는 역할을 한다고 豫想 된다. 즉, Hg^{2+} 가 $[Hg \cdots Cl \cdots Co(NH_3)_5]^{4+}$ 의 일시적인 中間錯物을 통하여 中心金屬인 코

발트 (III)의 陽이온성을 증대 시켜서 親核體인 H₂O의 공격을 용이하게 하는 역할을 한다고 推定 할 수 있다. 이러한 모형에 해당하는 反應 메카니즘을 假定한다.



이 假想的 反應 메카니즘에 대한 理論的 速度式을 誘導 하자.

假想 메카니즘에 의한 速度 v_{pres} 는

$$v_{pres} = - \frac{d\{[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg}]^{4+}\}}{dt} = k_2\{[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg}]^{4+}\} \quad (15)$$

가 된다.

$[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg}]^{4+}$ 의 中間體의 濃度는 알 수 없으므로 段階 (i)의 基本反應의 平衡式에서 이것을 알 수 있다. 즉,

$$\{[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg}]^{4+}\} = K \{[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{Cl}]^{2+}\} \{[\text{Hg}^{2+}]\} \quad (16)$$

式 (16)을 式 (15)에 代入하면

$$v_{pres} = k_2 K \{[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{Cl}]^{2+}\} \{[\text{Hg}^{2+}]\} \quad (17)$$

가 된다.

實驗速度式의 (10)式과 理論速度式을 比較 하면 k_2K 를 $k_{Hg^{2+}}$ 와 같다고 놓으면 實驗的 速度式과 理論 速度式이 완전히 일치 한다.

結論的으로 우리들이 假定한 메카니즘이 妥當 하다고 생각 되며 S_N2로 反應이 進行 한다고 볼 수 있다.

基本反應式(ii)의 활성화착물 配置는 아래와 같이되어, 당기고 미는 메카니즘(pull and push mechanism)으로 進行되어 反應이 促進 된다고

생각 할 수 있을 것이다.

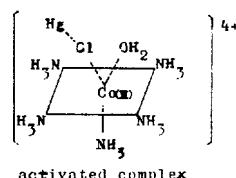


Table 5에서 ΔS^\ddagger 의 값이 比較的 큰 음의 값인 -16.15e.u 를 갖고 있는 것은 전기수축설(electrostriction theory)⁸에 의하면 荷電이 中間體에서 분리하지않고 오히려 응집 하는 種을 형성할 것이라고 豫想 할 수 있을 것이다. 假定한 위의 中間體의 配置가 基質보다 더 응집한 種 임으로 ΔS^\ddagger 의 음의 큰값을 가진다는 것과 상응 한다고 생각 할 수 있다.

6. 結 論

反應系 $[\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} [\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{Cl}^-$ 를 UV-spectrophotometer를 利用 해서, 觸媒인 Hg²⁺ 이온을 考慮 하지 않았을때와 考慮 했을때의 速度를 測定 하였다.

Hg²⁺ 이온을 考慮 하지 않았을때는 既存 文獻과 일치하여 類似一次反應임을 알았으며 觸媒인 Hg²⁺ 이온을 考慮 했을때는 反應基質에 對하여 0.9次, 觸媒에 對하여 1.1次, 즉, 總括反應은 2次임을 알았다. 아울러 이때의 速度常數 $k_{Hg^{2+}}$ 는 $3.366\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 임이 계산 되었다. 또한, 熱力學的 活性化 파라메타를 구하였다.

以上の 速度論的 資料에 의해서 S_N2反應으로 進行 하는 反應 메카니즘을 提案 하였다.

알림, 本 論文은 文教部 基礎科學 研究 支援 金으로 이루어 졌다. 이에 당국에 감사를 드리며, 아울러 대구대학교 김창수 교수님의 實驗方法에 관한 많은 助言에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

- (a) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reaction", 2nd Ed., p. 58, Wiley, New York, 1967; (b) D. R. Llewellyn, C. J. O

- Connor, and A.L. Odell, *J. Chem. Soc.*, 196 (1963); (c) A.C. Rutenberg and J.S. Drury, *Inorg. Chem.*, **2**, 219(1964).
2. (a) E. Ahmed, M.L. Tucker, and M.L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **14**, 1(1975); (b) R.G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Transition Metal Complex", p.223, Allyn and Bacon, Boston, 1974.
3. (a) D.A. House and C.S. Garner, *Inorg. Chem.*, **5**, 2097(1966); (b) R.K. Murmann and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1845 (1949); (c) Y.T. Chen and R.K. Murmann, *ibid.*, **76**, 956 (1954); (d) R.C. Elder, M.J. Heeg, M.D. Payne, M. Trukla, and E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **17**, 431 (1978); (e) J.N. Cooper, J.D. McCoy, M.G. Katz, and E. Deutsch, *ibid.*, **19**, 2265 (1980).
4. McGraw-Hill, "Inorganic Synthesis", Vol. IX, p.160, McGraw-Hill, New York, 1969.
5. (a) G.R. Buell, W.E. McEwen, and J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 40 (1962); (b) F.H. Jardine, J.A. Osborn, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1574 (1967).
6. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", p.144, W.A. Benjamin Inc., 1964.
7. R.G. Mortimer, "Mathematics for Physical Chemistry", p.380, Macmillan Publishing Co. Inc., 1981.
8. F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", p.73, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1980.
9. (a) M. Letort, A. Boyer, and M. Niclause, *J. Chem. Phys.*, **20**, 345 (1952); (b) S.U. Choi, Y.I. Pae, and S.H. Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 124 (1965).