

트리에틸렌테트라아민을 지지시킨 폴리스틸렌 수지에 대한 전이금속이온의 흡착속도와 메카니즘

金善惠[†] · 申潤烈 · 金昌洙*

大邱大學校 自然科學大學 化學科

*大邱大學校 師範大學 化學教育科

(1990. 5. 11 접수)

Rates and Mechanism of Adsorption of Transition Metal Ions on Polystyrene Resins Supported Triethylenetetramine

Sun-Deuk Kim[†], Yun-Yeol Shin, and Chang-Su Kim*

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

*Department of Chemistry Education, Taegu University,

Kyungsan 713-714, Korea

(Received May, 11, 1990)

요 약. 폴리스틸렌 수지에 트리에틸렌테트라아민을 반응시켜 선형과 집게형의 킬레이트 수지를 합성하였으며, 이들 수지에 지지된 아민은 주로 적외선 스펙트럼으로 확인하였고, 전이금속이 수지에 흡착되는 속도를 측정하였다. 이 결과에서 얻어진 확산계수 및 활성화엔트로피 등이 보고된다. 흡착과정의 속도결정 단계는 입자를 통한 확산과정이다.

ABSTRACT. Resins of polystyrene supported triethylenetetramine of linear and claw types have been prepared by the reaction of triethylenetetramine with chloromethylated polystyrene. The resin supported triethylenetetramines were principally characterized by infrared spectra. Kinetics of adsorption of transition metals on the resin have been investigated. This paper reports the results of the diffusion coefficients and entropies of activation. The rate determining step is a process of diffusion through the particle.

서 론

수지와 금속이온간의 불균일계 반응으로 정확한 정량적 결과와 이 결과의 해석이 어려움에도 불구하고 이러한 반응에 대한 속도론적 연구¹⁻⁷가 많이 행해지고 있다. 왜냐하면, 수용액에 녹아 있는 이온이 이온교환 수지에 어떤 흡착과정을 거치는지를 이해하는데는 이 속도론적 연구가 필요하기 때문이다. 보통 수용액에 녹아 있는 금속이온의 이온교환은 흡착제내에서 혹은 흡착제로의 확산, 입자를 둘러싸고 있는 얇은 액체막과 흡착제간의 확산에 의한 이온의 이동 등에 따라 이루어진다⁸.

이들 흡착에 대한 속도측정은 수지에 결합된 금

속이온이 교환되고, 남아 있는 동위원소의 농도를 결정함에 따라 가능하다⁹. 이러한 흡착과정에 대한 속도는 Boyd 등이 개발한 식 (1)을 이용함으로써 얻을 수 있다.

$$\log(1-F) = -(R/2.303)t \quad (1)$$

여기에서 F 는 무한대 시간에서의 흡착된 전체량, Q_{∞} 에 대한 어떤 주어진 시간에서의 흡착량, Q_t 의 비를 나타낸다.

액체상의 질산알칼리금속염과 질산온의 존재하에서 제올라이트 A의 이온교환 능력에 따라 착물, $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 10\text{MNO}_3$ (M , 알칼리 금속이온)이 얻어진다¹⁰. 이

들 흡착은 빠르게 일어나 그 흡착의 속도론적 연구에 대한 보고는 되어 있지 않았다. 따라서 속도가 비교적 느린 카드뮴 착물인 $4\text{CdNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{A} \cdot 6\text{NaNO}_3$ 와 $\text{LiNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ 액체 사이의 이온교환 속도를 측정할 결과에서 속도결정단계는 제올라이트상으로 Cd^{2+} 이온이 확산되는 과정임이 보고^{10,11}되었다. 이 과정은 높은 활성화엔트로피 값을 가지는데 이것은 $\text{Cd-L}_2 + \text{ONO}$ 착이온의 금속-산소결합의 끊어짐이 일어나 제올라이트 케이지의 구조에 있어서 질서가 감소되기 때문인 것으로 보고¹²되었다.

킬레이트가 결합된 양이온 교환수지 Dowex A-1과 금속이온과의 이온교환의 속도는 Kressman과 Kitchner 등³이 이용한 limited bath법을 변형하여 측정되었는데 이 결과에서 속도측정단계는 화학적 교환반응이 일어나는 단계임이 보고된 바 있다⁷. 황산기가 지지된 폴리스티렌 수지에 나트륨-수소 이온교환 반응의 경우 나트륨의 이온농도에 비례하는데 그 교환은 펄름 확산에 의하여 이루어지나 높은 나트륨이온 농도에서는 입자교환에 의해서 이루어진다⁸.

본 연구에서는 클로로메틸폴리스티렌(2% 디비닐벤젠)에 트리에틸렌테트라아민을 지지시켜 아민이 선형으로 결합된 것(L-trien)과 집계형로 결합된 킬레이트 수지(C-trien)를 얻고¹³⁻¹⁵ 이 킬레이트에 코발트, 구리, 아연, 니켈 및 카드뮴 등의 +2의 산화상태를 가진 전이금속이온이 흡착되는 속도를 limited bath법으로 측정하였다. 이 결과에서부터 전이금속이온이 킬레이트 수지에 흡착^{8,16-19}되는 가능한 메카니즘을 추정하고자 한다.

실 험

시약 및 기기

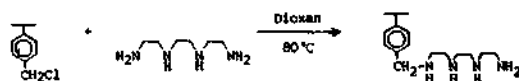
살리실알데히드와 트리에틸렌테트라아민(trien)은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 클로로메틸폴리스티렌(2% 디비닐벤젠) 수지는 Wako제 특급시약을 사용하였다. 이 수지의 염소함량은 5.11×10^{-3} mol/g이고 입자크기는 200~300 메쉬이고, 동공 크기는 80~100 Å이다. 무수에 탄올은 Merck제 특급시약을 1,4-디옥산은 Tokyo Kasei 특급시약을 사용하였다. 금속염과 완충액을 만드는데 사용된 시약은 Junsei제 특급시약을 정제

하지 않고 그대로 사용하였다.

본 실험에 사용된 주요 기기로는 Shimadzu Model IR 440 적외선 분광광도계를 이용하여 적외선 스펙트럼을 얻었으며, 킬레이트 수지-전이금속 화합물에 함유된 질소의 함량은 C.H.N. Corder MT-3 분석기와 마이크로킬달법²⁰을 병행하여 사용하였다. 금속이온은 EDTA 적정²¹과 Inductively Coupled Plasma 분광기를 이용하여 분석하였다. 용액의 pH는 Metrohm 605 pH 미터를 사용하여 측정하였다.

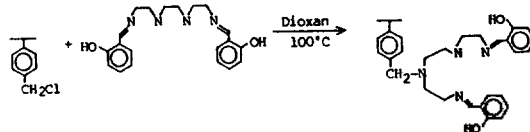
킬레이트 수지의 합성

선형 L-trien 수지의 합성. 선형 L-trien은 이미 보고된 방법²²에 의해 합성하여 얻어진 수지를 증류수로 여러번 씻고 1,4-디옥산으로 꼭실렛 장치에서 48시간 동안 자유 트리에틸렌테트라아민을 추출해 내었다. 이 수지를 다시 에테르와 증류수로 중성이 될 때까지 씻어내어 실리카 겔이 들어있는 진공데시케이터에서 건조시켰다. 이 때 수지의 크기는 K.S 규격인 천공상계사 제품의 체를 이용하여 입자의 크기가 200~300 메쉬인 것만을 사용하였다. 이 과정의 반응은 다음과 같다.



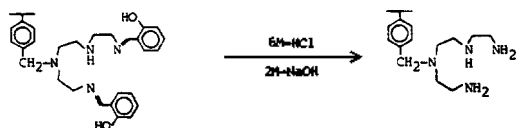
비스[살리실리덴이미나이트] 트리에틸렌테트라아민(시프염기)의 합성. 이 시프염기는 보고된 문헌²³에 따라 합성하였다.

시프염기 수지의 합성. 1,4-디옥산 200 ml에 2% 디비닐벤젠을 함유한 폴리스티렌 수지 20g과 시프염기 150g을 넣고 100°C에서 72시간 환류시킨다. 이 수지를 증류수로 잘 씻고 1,4-디옥산 용매로 꼭실렛 장치에서 48시간 동안 남은 시프염기를 추출해 낸다. 이 수지를 에테르로 씻어 진공 건조시킨다. 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



집계형 C-trien 수지의 합성. 시프염기 수지 20 g을 6M 염산으로 24시간 동안 저어주어 수지를 아래 반응과 같이 가수분해시킨 다음, 2M 수산화

나트륨 용액으로 중화시키고 증류수로 중성이 될 때까지 씻어 진공 건조시킨다.



흡착속도 측정. 금속이온이 수지에 흡착되는 속도는 limited bath법⁸으로 측정하였으며, 모든 경우에 있어서 0.1 M의 금속용액을 암모늄 완충용액으로 pH를 10으로 한 후 질산칼륨 수용액으로 이온세기를 조절하였다¹⁷. 수지 0.5g을 반응용기에 넣고 일정온도로 유지시킨 다음 0.1 M 농도의 금속 수용액 20 ml를 재빨리 가한다. 이 혼합용액을 저어주면서 시간에 따라 미리 감압시킨 깔때기를 통해 용액을 걸러 자유금속이온이 포함된 용액과 아민수지를 분리시켜 더 이상 흡착되지 않게 한다. 이 때, 거른 용액의 일부를 취하여 흡착되고 남아 있는 금속이온을 EDTA법으로 정량하였다²¹. 용액을 저어주는 동안 수지의 크기가 부서지지 않도록 1 cm의 자석 막대기로 800 rpm의 속도로 저어주었다.

결과 및 고찰

트리에틸렌테트라아민 수지의 합성. 클로로메틸 폴리스티렌 수지의 염소는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 1260 cm^{-1} 부근에서, 디비닐벤젠의 탄소-탄소 이중결합은 1600 cm^{-1} 부근에서, 그리고 C-H 신축 진동은 2900 cm^{-1} 부근에서 각각 나타났다. 염소대신 아민이 치환된 수지에는 1260 cm^{-1} 부근에서 약하게 띠가 나타났으나, 본래의 수지에 나타나지 않았던 띠가 1600 cm^{-1} 와 3300 cm^{-1} 부근에서 각각 나타났다. 이러한 사실에서 이 수지는 Cl 대신에 아민이 치환되어 있음을 알 수 있다. @_C-trien 수지를 합성할 때의 중간 단계에서 얻어지는 시프염기인 비스[살리실라메이미네이트] 트리에틸렌테트라아민의 C=N 신축진동이 1630 cm^{-1} 에서 특징적으로 나타났다.

그러나 Fig. 2의 @_C-trien에서는 1630 cm^{-1} 의 C=N 신축진동이 나타나지 않은 사실로 보아 살리실알데히드가 떨어져 나갔음을 알 수가 있고, 살리실알데히드의 OH 신축진동은 3400 cm^{-1} 보다 낮은

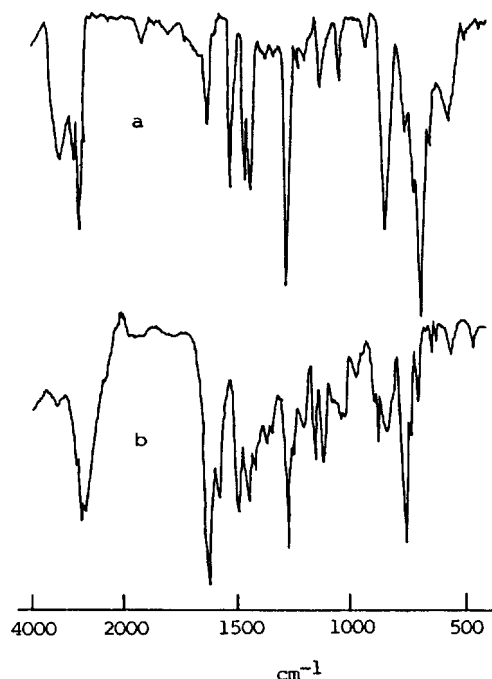


Fig. 1. Infrared spectra of chloromethylated polystyrene and schiff base resin : (a) chloromethylated polystyrene resin, (b) schiff base resin.

위치의 3200 cm^{-1} 부근에서 일어났는데 이것은 아세트산에서와 같이 한 살리실알데히드의 OH기가 수소결합²⁴을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 이들 적외선 스펙트럼으로부터 아민기를 가진 킬레이트 수지가 얻어졌음을 확인할 수 있으며, 아민이 결합된 수지를 원소분석한 결과 Table 1과 같이 얻어졌다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 C.H.N. 분석기에 의한 질소분석값과 마이크로칼달법¹⁹에 의한 질소분석 결과의 값 사이에 좋은 일치율을 보여주었다. 트리에틸렌테트라아민이 모든 염소에 다 치환된다면 $2.53 \times 10^{-3} M$ 이 결합할 수 있다. 그러나 본 실험방법에 의해서 얻어진 수지는 아민이 선형으로 지지된 수지와 집게형으로 지지된 트리에틸렌테트라아민 수지는 각각 60.96%와 37.00%만이 염소가 치환되었다. 이와같이 선형의 트리에틸렌테트라아민이 집게형으로 지지된 수지보다 높은 수득률로 얻어지는 것은 일차아민이 이차아민보다 반응성이 크다^{25,26}는 사실과도 잘 일치한다. 따라서 집게형 아민 수지를 합성할 때는 일차아민의 위치가 반응성이

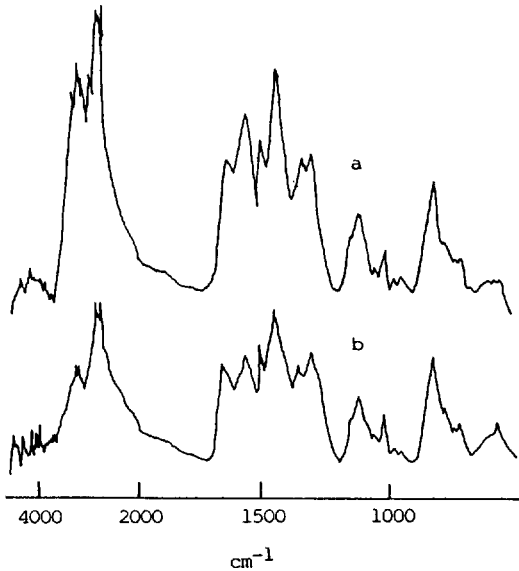


Fig. 2. FT infrared spectra of polymer supported triethylenetetramine : (a) claw type resin(ⓐc-trien), (b) linear type resin(ⓐL-trien).

Table 1. Analytical data of polymer supported triethylenetetramine

	Mole of trien supported		Conversion (%)
	N(%) on resin	(mmol/g-resin)	
	C.H.N.	semimicro-Kjeldahl	
ⓐL-trien	15.40	2.75	60.96
ⓐc-trien	9.35	1.67	37.00

크기 때문에 먼저 살리실알데히드와 트리에틸렌테트라아민의 일차아민을 반응시켜 수지에 이차아민 위치의 질소와 결합하도록 하였다. 이 때 일차아민에 결합된 살리실알데히드는 가수분해시켜서 제거하였다.

아민수지에 전이금속이온의 흡착속도. 수지의 흡착속도는 수지의 상대적 크기, 다공성 및 모세관 현상 등⁸에 따라 변화된다. 전이금속이 흡착 및 착물형성에 관여할 수 있는 트리에틸렌테트라아민이 수지의 내부 및 외부에 자유롭게 퍼져 있다. 이러한 킬레이트 수지와 금속이온간의 반응에서는 먼저 전이금속이 수지 부근까지, 혹은 수지내로 확산 및 화학적 교환반응의 과정을 거친다⁸. 교환반응은 확산이나 질량작용메카니즘¹에 의해 이루어진다. 이러한 과정 중 어떠한 과정에 의해 킬레이트 수지에

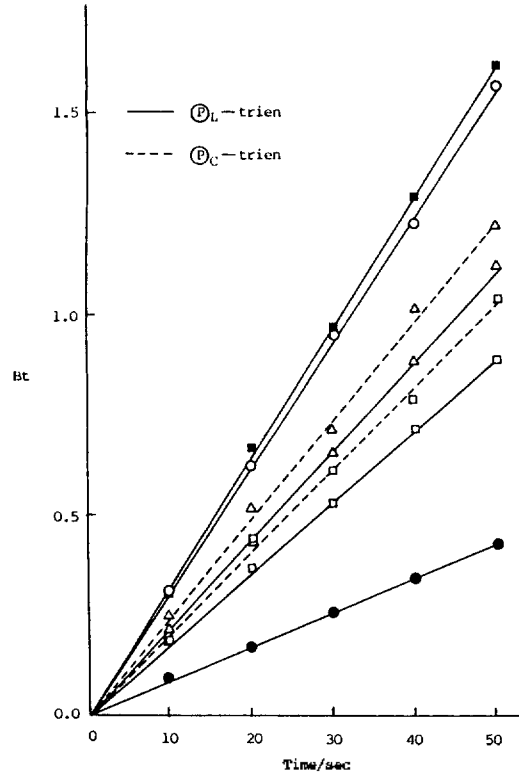


Fig. 3. Plots of Bt vs. time for the adsorption of Cd^{2+} (■), Zn^{2+} (○), Cu^{2+} (△), Ni^{2+} (□) and Co^{2+} (▲) at 30 °C.

흡착 및 착물이 형성되는지에 대해서는, 시간 t 에 대한 Bt 를 도기한 결과와 입자의 크기에 따른 Bt 의 변화를 관찰함으로써 알 수 있다.

따라서 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} 및 Zn^{2+} 등의 전이금속이 트리에틸렌테트라아민기를 가진 폴리스티렌 수지에 어떠한 메카니즘에 의해 흡착되는지를 알기 위해서 시간 t 에 따라 Bt 의 값을 도시하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 여기에서 보여주는 바와 같이 시간 t 에 대한 Bt 의 변화가 직선성을 보여준 것으로 보아 이러한 결과는 트리에틸렌테트라아민 킬레이트 수지가 고체이고, 이 수지에 금속이온이 킬레이트 결합을 하는 착물을 이루지만 네 금속 모두가 이온의 확산과정을 거친 다음 금속이온과 킬레이트 수지간에 착물을 이루고 있음을 알 수 있다. 또, 원점을 통하는 직선이 얻어진 것으로 보아 아민수지와 금속이온 사이의 반응이 다른 반응이 존재하지 않음을 보여주었다. Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 의 경우

①_C-trien이 ①_L-trien보다 같은 시간에 따라 Bt 의 값이 크게 나타났는데 긴 사슬형이 구부러지는 것 보다는 양끝에 일차아민이 존재하고 구부러짐이 적은 직계형이 금속이온과 더 빠른 결합이 이루어짐을 보여준다.

Fig. 4은 Ni^{2+} 가 ①_L-trien 수지에 흡착시간이 20 초일 때 Bt 값을 이온세기에 대하여 도시한 결과이다. 이 결과에서 이온세기가 1일 때 Bt 값의 변화가 거의 없었다. 따라서 본 실험에는 이온세기를 1로 하였다.

Table 2는 Ni^{2+} 가 ①_L-trien에 흡착될 때 B 의 값을 식 (2)에서부터 얻었다⁸.

$$F = Q_t/Q_\infty = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 Bt}}{n^2} \quad (2)$$

이 결과를 입자의 크기의 변화에 따른 Ni^{2+} 의 흡착속도 B 를 알기 위해서 식 (3)에 따라 입자반경 크기의 역수에 대해 도시한 결과 Fig. 5와 같이 9.74

$\times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 의 절편을 가진 직선이 얻어졌다.

$$B = \pi^2 \cdot D_p / r^2 \quad (3)$$

이 결과에서 흡착속도는 입자크기가 작을수록 빨라짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 입자의 크기가 작을수록 수지의 표면적이 넓어지기 때문이다⁸. 따라서 트리에틸렌테트라아민 수지와 금속이온간의 흡착 및 킬레이트 착물이 형성될 수 있는 기회가 증가되므로 흡착은 표면적이 큰 입자가 작은 것보다 빨리 이루어질 것이 분명하다. 금속이온이 아민수지의 입자에 배워할 수 있는 자리로의 확산과 교체에서 H^+ 이온이 표면으로의 확산에 의한 반응일 경우를 속도결정단계로 가정한다면, 흡착속도는 입자의 크기에 따라 변하게 된다. 만약 화학반응과정이 속도결정단계라면 흡착속도는 입자의 크기에 의존하지 않

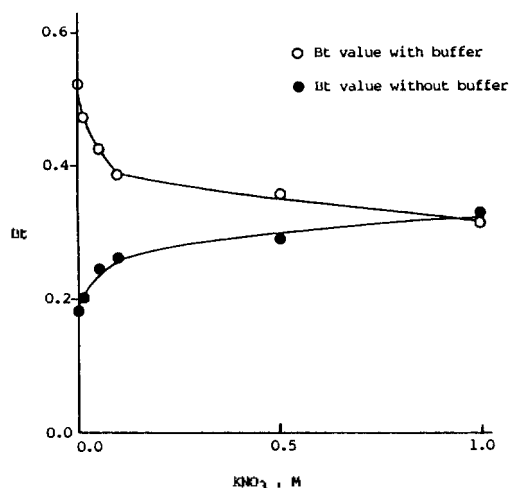


Fig. 4. Influence of Bt on ion strength for adsorption of Ni^{2+} on polystyrene supported triethylenetetramine(①_L-trien) at 23°C.

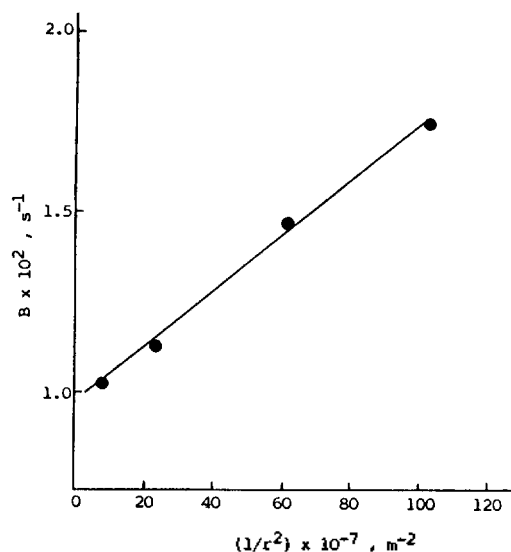


Fig. 5. Plots of B against $1/r^2$ for the adsorption of Ni^{2+} on polystyrene supported triethylenetetramine (①_L-trien) at 30°C.

Table 2. The relation between B values and particle size and radius of polystyrene supported triethylenetetramine in adsorption of Ni^{2+} on chelate resin

Particle size, mesh	Pore size, Å	Radius of particle(r), m	$(1/r^2) \times 10^{-7}$, m ⁻²	$B \times 10^2$, s ⁻¹
200~300	80~100	3.1×10^{-5}	104.06	1.75
170~200	80~100	4.0×10^{-5}	62.50	1.48
100~150	80~100	6.5×10^{-5}	23.67	1.13
50~100	80~100	1.1×10^{-4}	7.97	1.04

을 것이다. 따라서 본 연구결과에서는 Fig. 5와 같이 입자의 크기 $1/r^2$ 에 따라 B 값의 의존성이 있는 것으로 보아 금속이온과 킬레이트 수지의 흡착은 금속이온이 킬레이트 수지로의 확산과정이 속도결정 단계임을 알 수 있다²⁶. 그러나 절편의 값이 얻어진 것은 수지입자의 크기에 영향을 받지 않는 속도로서 킬레이트 수지와 금속이온간의 화학반응이 일어남을 알 수 있다.

확산이 흡착의 주요단계라고 추정할 수 있는 주요실험의 하나는 용액의 저어주는 속도에 대한 흡착의 속도를 측정하는 것인데, 본 연구에서는 저어주는 속도가 느릴 때는 수지가 용액 윗부분에 떠서 고루 섞이지 않았고 보다 빠른 속도에서는 수지가 부서져서 만족한 결과가 얻어지지 않았다.

입자 동공의 크기에 따라 흡착반응속도에 큰 영향이 미칠 것이나 본 연구에서는 동공크기가 80~100Å인 것만을 사용하였다. 흡착속도에 동공의 영향을 조사하기 위해서 2% DVB를 함유한 폴리스티렌의 존재하에서 Ni^{2+} 의 1분 동안 흡착시켜 본 결과 실험 오차범위내에서 흡착이 관찰되지 않았다. 따라서 이 반응은 동공 크기에 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5의 기울기에서부터 확산계수 D_s 를 구하고 이 결과의 온도의존성을 알기 위해서 $1/T$ 에 대한 D_s 의 대수값을 식 (4)에 따라²⁷ 도식한 결과 Fig. 6과 같다.

$$D_s = D_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

여기에서 D_0 는 확산계수의 절편값이며, E_a 는 활성화

에너지이다. 이 그림의 기울기에서부터 활성화엔탈피를 구하고, 이 결과에서부터 활성화엔트로피를 얻은 결과 Table 3과 같다. 여기에서 활성화엔트로피 값은 큰 음의 값이 얻어졌다. 이것은 다음과 같이

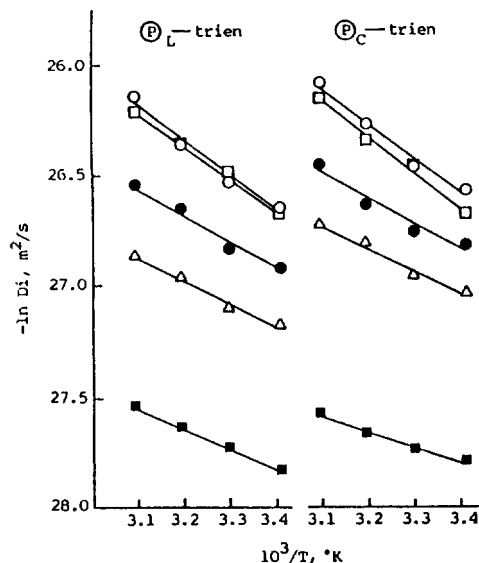
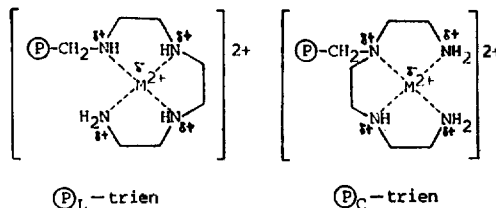


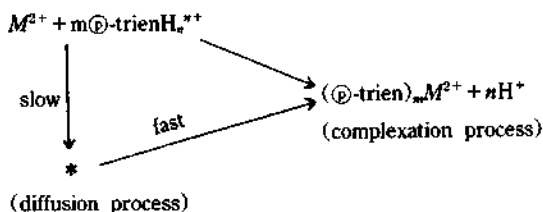
Fig. 6. Plots of $\log D_s$ against $1/T$ for adsorption of Zn^{2+} (○), Cd^{2+} (□), Cu^{2+} (●), Ni^{2+} (△) and Co^{2+} (■) on polystyrene supported triethylenetetramine.

Table 3. Self diffusion coefficients, entropies, free energies and enthalpies for the adsorption of transition metal ions @-trien($r=31 \mu m$)

Resin	Migrating ion	D_s (m ² /s)	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (cal/mol ^o K)	ΔG^* (kcal/mol)
@L-trien	Cd^{2+}	4.25×10^{-10}	2.64	56.77	19.84
	Co^{2+}	1.88×10^{-11}	1.37	63.34	20.57
	Cu^{2+}	1.33×10^{-10}	2.10	59.10	20.01
	Ni^{2+}	4.85×10^{-11}	1.62	61.24	20.18
	Zn^{2+}	5.23×10^{-10}	2.83	56.12	19.83
@C-trien	Cd^{2+}	6.14×10^{-10}	2.89	55.91	19.83
	Co^{2+}	8.67×10^{-12}	0.89	64.93	20.57
	Cu^{2+}	9.91×10^{-11}	1.88	59.66	19.96
	Ni^{2+}	6.62×10^{-11}	1.72	60.61	20.09
	Zn^{2+}	5.85×10^{-10}	2.87	55.85	19.79

활성화 상태에서 트리에틸렌테트라아민 수지의 질소원자에 편재해 있는, 고립전자쌍이 금속이온으로 이동함으로 부분전하가 형성되거나 수지와 금속이온의 회합 때문으로 생각된다. 이렇게 생긴 부분전하나 회합에 의한 전하의 분산으로 주위의 극성용매인 물분자를 끌어 당기게 된다. 따라서 활성화엔트로피는 큰 음의 값을 가지게 된다. 이러한 현상은 일차 아민이 포함된 집게형 수지와 선형 수지에서 비슷하게 나타났는데, 이것은 활성화 상태에서 아민-금속착물이 이루어진 활성화물이 아님을 알 수 있다. 만약 금속-트리엔틸렌테트라아민 수지의 착물의 생성과정이 활성화 상태에 존재한다면 열역학적 파라미터는 서로 다른 값으로 얻어진 것이다. 또, 이 결과에서 각 금속이온과 트리에틸렌테트라아민 수지 사이의 착물생성시 열역학적인 값²⁸의 차이를 보여 주었는데 이것은 d -궤도함수에 채워진 전자수에 따라 $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$ 순서로 확산이 빨라지는 경향을 보여주었다.

이상에서 논의할 결과에 따라 가능한 메커니즘을 제시하면 다음과 같다.



여기서 일단계과정은 금속이온이 ①-trien으로의 확산과정이며, *는 확산과정에서 생성되는 중간체이다. 이 확산과정에 의해 얻어진 중간체는 빠른 속도로 ①-trien의 전이금속 착물을 형성한다.

결론적으로 트리에틸렌테트라아민을 폴리스틸렌에 지지시켜 얻은 킬레이트 수지에 전이금속이온이 흡착 및 착물이 형성되는 과정의 속도결정단계는 금속이온이 수지로의 확산과정이다.

인용문헌

1. J. P. Rawat and P. S. Thind, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1384(1976).
2. F. C. Nachod and W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1380(1944).
3. F. C. Nachod and W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 629(1945).
4. D. Reichenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 589(1953).
5. R. Turse and Wm. Rieman III, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1821(1961).
6. G. H. Nancollas and R. Paterson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 259(1961).
7. C. Heitner-Wirguin and G. Markovits, *J. Phys. Chem.*, 2263(1963).
8. G. E. Boyd, A. W. Adamson and L. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836(1947).
9. G. E. Boyd, J. Schubert, and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2818(1947).
10. N. Petranović and M. Šušić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1381(1974).
11. M. V. Šušić, N. A. Petranović, and D. A. Mioć, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2667(1971).
12. N. Petranović, M. Šušić, and B. Mioćinović, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1387(1974).
13. T. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 463(1983).
14. D. Z. Pasto, K. Graves, and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 774(1966).
15. T. M. Suzuki and T. Yokoyama, *Polyhedron*, **9**, 937(1984).
16. C. F. Walton, *Anal. Chem.*, **44**, 256(1972).
17. J. P. Rawat and D. K. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 897(1978).
18. A. Dei, P. Paoletti, and A. Vacca, *Inorg. Chem.*, **7**, 865(1968).
19. A. E. Martell and M. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3743(1950).
20. F. S. Snell and L. S. Ette, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 11, p. 428, Interscience Pub., New York, U.S.A.(1979).
21. F. S. Snell and L. S. Ette, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 10, p. 653, Interscience Pub., New York, U.S.A.(1956).
22. J. Digman, Jr., S. Siggia, C. Barton, and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351(1972).
23. W. M. Coleman and L. T. Taylor, *Inorg. Chem.*, **10**, 2195(1971).
24. R. M. Siverstein and G. C. Bussler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., p. 112, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1981.
25. M. Ciampolini and P. Paoletti, *J. Chem. Soc.*, **65**,

- 1224(1961).
26. P. Paoletti, M. Ciampolini, and A. Vacca, *J. Chem. Soc.*, 67, 1065(1963).
27. H. S. Harned and C. L. Hildreth, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 650(1951).
28. H. B. Jonassen, G. G. Hurst, and A. W. Meibohm, *J. Phys. Chem.*, 56, 16(1952).