

Gadolinium-benzoate 착물의 열역학적, 적외선 및 자기적 성질에 관한 연구

金永仁* · 朴興才[†] · 崔星洛[†] · 尹錫丞[‡]

부산대학교 사범대학 화학교육과

[†]부산대학교 자연대학 화학과

[‡]충남대학교 이과대학 화학과

(1991. 3. 18 접수)

Thermodynamic, Infrared, and Magnetic Studies on the Complexation of Gd(III) by Benzoate Anion

Young-Inn Kim*, Heung-Jae Park[†], Sung-Nak Choi[†], and Sock-Seung Yun[‡]

Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[‡]Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received March 18, 1991)

요 약. 수용액내에서 gadolinium-벤조산 착물형성 반응의 열역학적 함수값들을 이온상수 0.1 M NaClO₄, 25°C 조건하에서 구하였다. gadolinium-벤조산 착물의 안정도는 여분의 엔트로피 효과에 기인하는 것으로 판단되며, 벤조산 리간드의 경우 한 자리 리간드에 비해 높은 안정도 상수값을 나타내었다. 이러한 높은 안정도는 리간드내의 벤젠고리의 공액효과로 예측되었다. 합성된 Gd(ben)₃의 고체 IR 스펙트럼 결과, 벤조산 리간드가 두 자리 리간드로 작용하여 킬레이트를 형성하였으며, 80~300 K 온도 범위에서의 자화율 데이터는 Curie-Weiss 법칙에 잘 적용됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The thermodynamic parameters for the formation of gadolinium benzoate have been determined in the ionic medium of 0.1 M NaClO₄ at 25°C in aqueous solution. The thermodynamic results indicate that the complex is stabilized by the excess entropy effect caused by the dehydration of reacting ions. The especially high stability of Gd(III)-benzoate compared to the monodentate ligand complexes might be ascribed to the conjugation effect of the benzene ring in the benzoate ligand. IR spectra show that benzoate anion acts as a bidentate ligand toward Gd³⁺ to form a chelate ring in solid state. Magnetic susceptibility data of the compound were also obtained and well described by Curie-Weiss law in the temperature range 80~300 K.

서 론

수용액에서 란탄족 양이온과 지방족 카르복실(aliphatic carboxylates)의 착물형성에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나 상대적으로 방향족 카르복실(aromatic carboxylates) 착물에 대한 보고는 극히 적은 편이다. 이는 지방족 카르복실이 란탄족 원소의 분리과정에 응용되며¹, 방향족 카르복실이 지방족 카르복실에 비해 수용액내에서 용해도가 매우 작기

때문에 기인된다. 그러나 방향족 카르복실 착물에 관한 관심은 란탄족 금속의 생화학적 흥미²와 함께 벤조산(benzoic acid)³ 혹은 치환된 벤조산(substituted benzoic acid)들⁴⁻⁶과의 열역학적 연구를 중심으로 증가되고 있다.

란탄족 양이온과 벤조산 착물의 경우, 수용액내에서 벤조산 리간드가 한 자리 리간드로 작용하여 1:1 착물을 형성한다고 보고되어 있으나³ Eu(III)-

benzoate 착물은 다른 한 자리 리간드에 비해 높은 안정도 상수값을 나타내어 이는 벤조산에 벤젠 고리의 π 시스템의 공액 효과가 작용한 결과로 추정된다⁷. 이러한 벤젠고리의 공액 효과는 몇 가지 치환된 벤조산^{5,6} 및 란탄족 양이온과의 안정도 상수에 영향을 미쳐 지방족 카르복실산과는 달리 흥미 있는 결합 특성을 보여주기도 한다.

본 연구에서는 란탄족 양이온 중 Gd(III) 양이온을 택하여 수용액내에서 벤조산과의 착물형성시 열역학적 함수값을 측정하여 결합 특성을 조사하였으며, 합성된 Gd(III)-benzoate 착물의 IR 스펙트럼 및 자화율을 측정하여 Gd(III) 금속이온의 배위 환경을 추정해 보았다.

수용액내에서 Gd(III)-benzoate의 안정도 상수는 pH 적정 방법으로 구하였으며, 반응열은 용액 열량계(solution calorimeter)를 이용한 엔탈피적정 방법(enthalpy titration)에 의해 직접 측정하였다.

실 험

시 약. 열역학적 함수값 측정을 위한 gadolinium perchlorate 용액은 gadolinium oxide(Aldrich G. R.)을 진한 HClO₄ 용액에 녹여 만들었다. gadolinium perchlorate 용액의 표정은 xylenol orange를 사용하여 표정된 EDTA 용액으로 적정하였다. benzoate 용액은 무수에탄올에서 재결정한 sodium benzoate를 사용하여 제조하였으며, HCl 용액으로 표정하였다. gadolinium-benzoate 착물은 문헌에 나타나 있는 방법에 따라 합성하였다⁸. 합성된 착물은 한국화학연구소에 의뢰하여 얻어진 원소분석 결과 1:3 착물에 대한 계산값과 잘 일치하였다. Gd(ben)₃: Calcd. C, 48.4 H, 2.90. Found. C, 47.2 H, 2.90 ben=C₆H₅CO₂.

실 험. pH 측정에는 Fisher model 520 digital PH/Ion 계기 및 Fisher standard combination electrode(Fisher 13-639-90)을 사용하였다. 단일적정 열량계는 Tronac Model 450 solution calorimeter를 사용하였으며, 열량계의 온도조절은 Tronac PTC 40 온도 조절기를 사용하여 25±0.001°C로 유지하였다. 적정 열량계는 THAM(tris(hydroxymethyl)amino-methane)의 수소첨가 열량을 측정하여 확인하였다.

이 때 열량측정 오차는 ±0.6%이었다. 적정에 사용되는 반응물은 적정 실험 전에 열량계의 물중탕에 약 2시간 넣어 두어 반응물과 열량계의 온도가 일치하도록 하였으며, 반응물의 온도는 기록기로 확인하였다. 벤조산의 수소첨가 열량(heat of protonation)은 벤조산(0.9538×10⁻²M) 50.00 ml을 NaOH(1.9897×10⁻²M) 2.00 ml로 적정하여 구하였다. 적정시 pH 변화를 극소화하기 위하여 pH=pK_a로 조절하였으며 실험 조건에서 1:1 착물생성만을 위하여 리간드 전체 농도는 금속 전체 농도의 1/2 이하로 유지하였다. 모든 실험은 이온 강도 0.1M NaClO₄로 조절하여 25.0°C에서 실시하였다.

IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Model FT-IR Spectrophotometer을 사용하여 측정하였다. 합성된 Gd(III)-benzoate 착물의 IR 스펙트럼은 KBr 원판법을 사용하여 관찰하였다. 스펙트럼을 측정하기 전 착물은 물을 제거하기 위하여 고진공 건조한 후 즉시 사용하였다. 스펙트럼의 보정은 polystyrene film을 사용하였다.

UV 스펙트럼(Shimazu Model UV-210A)은 DMSO 용액상에서 관찰하였다. 자화율 측정은 Faraday 방법의 Cahn electrobalance(Cahn Ventron, Cahn 2000)을 이용한 magnetometer를 사용하였다. 이 때 자기장은 Yokogawa type 3251 gauss meter를 사용하여 3.05±0.02 kG로 조절하였다. 표준 시료는 Pd 금속(99.95% Electronic space products Inc. LA, $\chi=567.4 \times 10^{-6}$ cgs/mol at 15°C)을 사용하였다. 측정시료 약 3 mg을 취하여 액체질소 온도에서 상온 범위까지 2°C 간격으로 자화율을 측정하였으며, 온도 측정은 copper constantan thermocouple을 사용하여 digital voltmeter(USA Fluka 2100A)로 측정하였다. Gd(ben)₃의 반자성은 Pascal 상수를 사용하여 보정하였으며⁹, Gd(III)의 temperature independent paramagnetism은 -20×10^{-6} emu·ion⁻¹으로 계산하였다.

결과 및 토의

열역학적 함수. Gd(III)-benzoate 착물형성시 pH 적정 및 엔탈피 적정 결과를 각각 Table 1과 2에 나타내었다. 1:1 착물이 형성될 때, Gd³⁺ 이

Table 1. The pH titration data for Gd-benzoate $\mu = 0.1 M$ (NaClO_4), temperature = 25.0°C

Volume of titrant (ml)	pH	$L \times 10^3$	n
0.50	4.094	0.071	0.009
1.00	4.043	0.132	0.019
2.00	3.995	0.246	0.036
3.00	3.969	0.351	0.053
4.00	3.955	0.452	0.069
5.00	3.945	0.549	0.085
6.00	3.938	0.642	0.101
7.00	3.932	0.731	0.117
8.00	3.928	0.818	0.133
9.00	3.925	0.902	0.148
10.00	3.922	0.982	0.164

Initial Vol. = 50.00 ml, Initial pH = 4.202, $[\text{Gd}] = 0.2156 \times 10^{-2} M$, $[\text{HL}] = 0.8314 \times 10^{-2} M$, $[\text{L}] = 1.5568 \times 10^{-2} M$.

Table 2. Enthalpy titration data for Gd(III)-benzoate ($\mu = 0.1 M$, Temperature = 25.0°C)

Volume of titrant (ml)	Q_{total} (mJ)	$Q_{\text{corrected}}$ (mJ)	$[\text{L}]_T \times 10^2 M$
0.80	1258	1260	0.3634
1.00	1573	1575	0.4525
1.20	1887	1890	0.5408
1.40	2202	2204	0.6285
1.60	2517	2519	0.7155
1.80	2831	2834	0.8018
2.00	3146	3148	0.8875

Initial volume = 50.00 ml, $[\text{L}]_T = 2.3075 \times 10^{-2} M$.

온당 결합된 리간드의 평균수 \bar{n} 는 안정도 상수, β_1 과 다음과 같은 관계를 보여준다¹⁰.

$$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} = \beta_1[\text{L}], \quad [\text{L}] = \text{자유 리간드 농도}$$

따라서 $\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ 를 $[\text{L}]$ 에 따라 도시하여 직선적 관계의 기울기로부터 안정도 상수값(β_1)을 구하였다.

Table 2에 나타난 보정된 열량값은 용액의 희석 열량(heat of dilution) 적정실험 전후의 pH 변화에 따른 물 생성열량(heat of water formation) 및 수소첨가 열량(heat of protonation)을 보정한 값이다. Table 3에 실험에서 구한 수소첨가 반응의 열역학적 함수값을 나타내었다. 희석열량은 바탕용액(blank

Table 3. Thermodynamic parameters of protonation of benzoic acid at 25°C , $\mu = 0.1 M$ NaClO_4

$\text{p}K_a$	$-\Delta G_p$ ($\text{kJ} \cdot M^{-1}$)	ΔH_p ($\text{kJ} \cdot M^{-1}$)	ΔS_p ($\text{JK}^{-1} M^{-1}$)
4.05	23.10	2.68	86.61

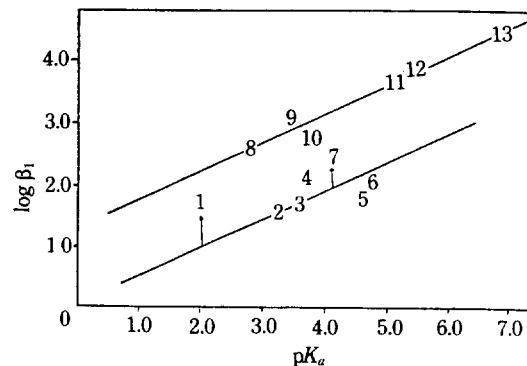


Fig. 1. Correlation of $\log \beta_1$ of the Gd(III) complexes and $\text{p}K_a$ of the ligands. (1) Pyruvate¹², (2) Furoate¹³, (3) 3-nitrobenzoate⁴, (4) Thioglycolate¹⁴, (5) Acetate¹⁴, (6) Propionate¹⁴, (7) Benzoate, (8) Pyrazine carboxylate¹⁵, (9) Picolinic-N-oxide¹⁴, (10) Glycolate¹⁴, (11) α -picolinate¹⁴, (12) Succinate¹⁴, (13) Anthranilate¹⁶.

solution)을 리간드 용액으로 적정하여 구하였으며, 실험결과 무시할 수 있었다. 물생성 열량은 문헌값 ($\Delta H_{\text{water}} = -55.81 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$)을 취하였다¹¹.

Fig. 1에 Gd(III)과 한 자리 또는 두 자리 리간드들의 안정도 상수($\log \beta_1$)를 각 리간드들의 산도($\text{p}K_a$)에 따라 도시하였다.

두 자리 리간드의 경우 한 자리 리간드에 비해 큰 안정도 상수값을 나타내고 있으며, 각각의 경우 $\log \beta_1$ 은 $\text{p}K_a$ 에 따라 직선적으로 증가함을 보여준다. 이러한 직선 관계는 Gd(III)-리간드의 결합력이 대부분 정전기적 상호작용에 의한 결과이며, 흥미 있는 현상은 pyruvate 및 본 실험에서 구한 benzoate의 경우 이들 직선 관계에서 벗어나 두 자리 리간드의 안정도 상수값보다는 작으나, 한 자리 리간드의 안정도 상수값보다 크게 나타났다는 사실이다. 그러나 G. R. Choppin 등은 란타늄-벤조산 착물의 열역학적 실험결과 벤조산도 역시 아세트산과 마찬가지로 한 자리 리간드로 작용한 반면³, isophthalate의 경우에는 벤젠고리의 공명효과로부터 결합에 참여되는 카르복실기의 전하량 편극화 현상으로 인하여 안정도

Table 4. Thermodynamic parameters of gadolinium complexes

Ligands	$\log\beta_1$	$-\Delta G_1$ (kJM ⁻¹)	ΔH_1 (kJM ⁻¹)	ΔS_1 (JK ⁻¹ M ⁻¹)	Reference
benzoate	2.08	11.87	9.00	70.00	(3)
	2.30	13.13	13.22	88.28	this work
pyruvate	1.67	9.54	-4.94	15.48	(12)
isophthalate	2.37	15.56	12.20	93.00	(3)
acetate	1.86	10.63	2.78	61.90	(14)
α -picolinate	3.62	20.67	-5.15	52.30	(14)
anthranilate	4.35	24.81	5.40	101.38	(16)
3-nitrobenzoate	1.68	9.77	7.30	57.00	(4)
pyrazine	2.50	14.26	-0.12	47.50	(17)
carboxylate					

상수값이 증가한다고 보고하였다³.

또한 한 자리 리간드에 비해 높은 안정도 상수 값을 보여준(Fig. 1) pyruvate 착물의 경우, 수용액 내에서 keto, diol 및 dimer 형태로 존재하며, 열역학적 함수 및 NMR 실험결과를 근거로 keto 형태는 한 자리 리간드로 작용한 반면, diol 형태는 두 자리 리간드로 작용하여 킬레이트 화합물을 형성하는 것으로 보고하였다¹². 결국 pyruvate의 높은 안정도 상수값은 수용액내에서, 한 자리 리간드로 작용하는 keto 형태외에 킬레이트 화합물을 형성할 수 있는 diol 형태의 기여도에 의한 결과로 알려져 왔다.

본 실험 결과는 앞서 Choppin 등³이 보고한 안정도 상수값보다 큰 값을 얻었다(Table 4 참조). 실험에서 구한 벤조산의 경우 두 자리 리간드들 보다 작으나, 벤조산이 아세트산과는 달리 벤젠고리의 공액효과에 의해 카르복실기의 음전하량을 증가시켜 Gd(III)과의 킬레이트 착물형성의 기여도를 증가시키기 때문으로 추정된다.

한편, 3-nitrobenzoate⁴의 경우에는 nitro기의 강한 전자끌기 효과에 의해 벤젠고리의 공액 효과를 기대하기 어려우며 3-nitrobenzoate와의 란탄족 착물 형성시는 아세트산과 마찬가지로 한 자리 리간드로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 안정도 상수값은 벤조산보다 작은 값을 나타내어 리간드의 산도와 직선적 관계에 잘 일치함을 보여준다(Fig. 1 참조).

Table 4에 몇 가지 Gd(III)-benzoate 1:1 착물 형성시 열역학적 함수값을 표시하였다. 착물 형성시

Table 5. Infrared frequencies of benzoic acid and its gadolinium complexes (cm⁻¹)

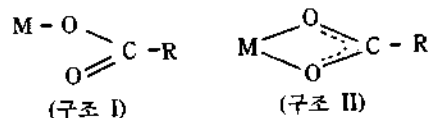
Benzoic acid	Gadolinium benzoate	Tentative assignment
1785(w)		CO
1690(vs, br)		C-O-H
1598(m)	1596(s)	C=C
1580(m)		
	1540(vs)	CO ₂ anti
1492(w)	1500(sh.)	C=C
1450(s)	1450(sh.)	C=C
1414(s)	1420(vs)	CO ₂ sym
1322(s)	1308(w)	C=C-C
1288(s)		C-C-H
1175(m)	1180(w)	
	1150(w)	C-O-M
1122(m)	1100(vw)	C-H
1095(w)	1080(m)	C-H
1070(m)	1050(m)	C-H
1022(m)		C-H
999(vw)		
	960(w)	
928(s)		
840(sh.)	862(m)	C-O
	818(w)	
800(s)		
702(vs.)	718(vs.)	
675(s)	685(s)	CO ₂ bend
660(s)	674(sh)	
548(m, br)	560(m)	CO ₂ rock o.p
425(vw)	432(m)	CO ₂ rock i.p

vw : very weak, vs : very strong, w : weak, br : broad, m : medium, sh : shoulder, s : strong.

엔탈피 변화량(ΔH) 및 엔트로피 변화량(ΔS)은 이온 상호간의 반응 뿐 아니라, 용매 구조 파괴에 따른 효과에 기인하게 되며, ΔH 의 경우 이온간의 반응은 발열인데 반하여, 수화구조 파괴는 흡열적 기여를 하게 된다. Gd(III)-benzoate 착물의 엔트로피 변화량은 공액효과가 크게 나타난 isophthalate 착물과 유사한 값을 보여주며 엔트로피 효과에 의해 킬레이트 화합물을 형성한 anthranilate 착물에 비해 $10 \text{ JK}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 의 작은 값을 보여주었다(Table 4 참조). 이로 미루어보아 결국 Gd(III)-benzoate 착물은 수용액내에서 벤젠고리의 공액효과에 의한 킬레이트 화합물의 기여도 증가와, 이에 따른 여분의 수화구조 파괴로 인한 엔트로피 효과가 착물 안정도에 크게 작용하는 것으로 판단한다.

IR 스펙트럼. Table 5는 합성된 Gd(ben)₃ 화합물의 IR 스펙트럼 결과이다. 벤조산의 대부분 흡수띠는 benzoate 착물에서 크게 이동되지 않았으며, 특히, C=C, C-C=C, C-C 혹은 C-C 흡수띠는 거의 변하지 않았거나, 약간만 이동하였다. 벤조산의 자유-CO 흡수띠는 고체상의 경우 1985 cm^{-1} 에서 매우 약하게 나타나며, 1690 cm^{-1} 의 강한 흡수띠는 이 화합물의 이합체(dimer) 구조의 -C-OH에 기인하는 것으로 믿어진다. 이들 흡수띠는 Gd-benzoate 착물에서는 관찰되지 않았다.

RCOO⁻ 이온은 금속과 결합시 한 자리(구조 I) 혹은 두 자리(구조 II) 리간드로 작용하여 착물을 형성한다.



-COO⁻의 비대칭 및 대칭 진동 흡수띠는 일반적으로 각각 $1610 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1400 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 알려져 있으며, 벤조산의 비대칭 및 대칭-CO₂ 진동 흡수는 각각 1580 cm^{-1} 및 1414 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 한 자리 화합물(구조 I)의 경우 C=O의 신축진동수($\nu_{\text{C=O}}$)는 자유 이온(free ion)의 비대칭 신축진동수 $\nu_2(\text{CO}_2^-)$ 보다 높은 에너지 쪽으로 이동되며, 금속과 결합된 C-O의 진동수($\nu_{\text{C-O}}$)의 대칭 신축진동수 $\nu_3(\text{CO}_2^-)$ 에 비해 낮은 에너지 쪽으로 이동되어 이들 신축진동수의 차이 ($\Delta\nu = \nu_2 - \nu_3$)는 자유이온의 $\Delta\nu$ 값에 비해 중

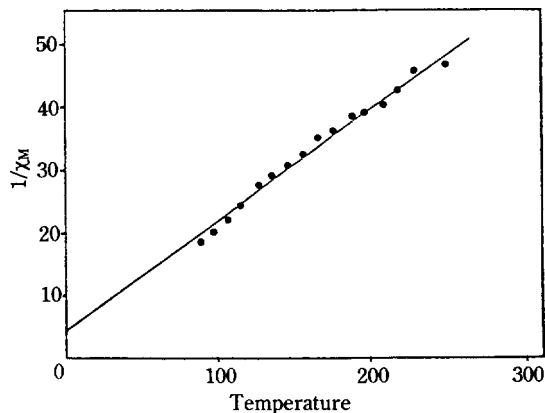


Fig. 2. Inverse magnetic susceptibility vs. temperature for Gd(ben)₃. The solid line represents the best fit to the Curie-Weiss equation.

가하게 된다. 한편 두 자리 화합물(구조 II)의 경우에는 반대 현상이 관찰되어 -CO₂의 비대칭 및 대칭 신축진동수의 차이는 자유이온에 비해 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다¹⁸.

Ru-acetate 착물의 경우 $\Delta\nu$ 는 한 자리 화합물의 경우 $250 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ 인 반면, 두 자리 화합물인 경우 50 cm^{-1} 로 보고되었다¹⁹.

Gd(ben)₃ 착물의 $\Delta\nu$ 는 120 cm^{-1} 로 벤조산의 $\Delta\nu$ (166 cm^{-1})에 비해 46 cm^{-1} 감소한 결과를 보여주었다. 즉, Gd-benzoate의 경우 고체 상태에서 benzoate 이온이 두 자리 리간드로 작용하여 Gd(III) 양이온 주위에 킬레이트를 형성함에 기인하는 것으로 추정된다. 자유 벤조산의 C-O-H 굽힘 진동수는 1288 cm^{-1} 에서 관찰되며 이 흡수띠는 Gd 착물의 경우 1150 cm^{-1} 로 이동되었다.

자기적 성질. 합성된 Gd(ben)₃ 착물의 물 자화율 χ_M 을 Faraday 방법에 의해 액체질소 온도로부터 실온범위내에서 측정하였다. 유효자기모멘트(μ_{eff})는 $\mu_{\text{eff}} = 2.828[\chi_M \cdot T]^{1/2}$ 식으로부터 계산하였다. 283 K에서 측정된 Gd(ben)₃의 물 자화율 및 유효자기모멘트 값은 각각 $\chi_M = 2.48 \times 10^{-2}$ 및 $\mu_{\text{eff}} = 7.49 \text{ B.M.}$ 으로 측정되었다. Fig. 2는 χ_M^{-1} 을 T 에 대해 도식한 것으로 실험온도 범위내에서 Curie-Weiss법칙²⁰에 잘 적용됨을 보여준다.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k(T - \theta)}$$

실선은 Curie-weiss법칙에 따른 최소자승법을 사용한 결과이며, θ 및 C 값은 각각 27.79 K 및 5.75로 얻어졌다.

Gd^{3+} 이온은 $4f^7$ 전자 배열을 가지며, 이온의 기저상태는(ground state)는 $^8S_{7/2}$ 로써 매우 안정되어 여기상태(excited state)와 큰 에너지 차이를 보여주는 것으로 알려져 있다. 따라서 Gd^{3+} 이온은 궤도함수의 기여도가 매우 적으며, 유효자기모멘트 값은 스핀만의 값($\mu_{s,0}$)인 7.9 B.M과 매우 유사하게 측정되어 있다²⁰. 본 실험에서 구한 $Gd(ben)_3$ 화합물의 자기모멘트값은 $\mu_{s,0}$ 에 크게 벗어나지 않으며, 많은 다른 Gd^{3+} 화합물의 자기모멘트값과 유사한 결과를 보여주었다²¹. $Gd(ben)_3$ 의 UV-Vis 스펙트럼은 실험 결과 DMSO 용액상에서 285 nm($\epsilon=735$)에서 한 개의 강한 피크만이 관찰되었으며 이 상태의 전이 현상으로 여겨진다²². 이러한 결과는 자기모멘트 측정결과와 함께 Gd^{3+} 이온의 기저상태가 매우 안정되어 있어 Gd-benzoate 결합의 궤도함수 참여도가 매우 적음을 알 수 있다.

결 론

본 실험에서 측정된 Gd^{3+} 와 benzoate 간의 착물 형성 반응의 안정도 상수값은 앞서 Choppin 등³이 보고한 값들에 비해 큰 값을 나타내었으며, 이는 benzoate의 공액 효과에 의한 킬레이트의 기여도에 의한 것으로 추정된다. 비록 고체상태에서 얻은 데이터 이기는 하지만 $Gd(ben)_3$ 에 대한 IR 데이터는 benzoate가 두 가지 리간드로 Gd^{3+} 에 결합하는 것으로 판단된다.

본 연구는 1990년 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI 90-021) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. J. E. Powell, "Separation Chemistry" in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths. Vol. 3, ed. by Karl A. Gschneider, Jr and Le Roy Eyring, North-Holland Pub. Comp. (1979).
2. D. W. Darnall and E. R. Birnbaum, *J. Biol. Chem.*, **245**, 6484 (1970).
3. G. R. Choppin, P. A. Bertrand Y. Hasegawa, and E. N. Rizkalla, *Inorg. Chem.*, **21**, 3722 (1982).
4. G. R. Choppin and Lauri H. J. Lajunen, *Inorg. Chem.*, **25**, 3512 (1986).
5. G. R. Choppin, Q. Liu & E. N. Rizkalla, *A. Inorg. Chimica Acta*, **145**, 309 (1988).
6. Lauri H. J. Lajunen, G. R. Choppin, and K. Yao, *ibid.*, **147**, 127 (1988).
7. Y. I. Kim, S. N. Choi, and Y. B. Shim, *J. Science Pusan National University*, **39**, 87 (1985).
8. M. D. Taylor, C. P. Cartar, and C. I. Wynter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1503 (1968).
9. E. Konig, "Magnetic Properties of Transition Metal Compounds", Springer-Verlag, Berlin (1966).
10. M. T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Reinhold Comp., London (1970).
11. C. E. Vanderzee and J. A. Swanson, *J. Phys. Chem.*, **67**, 285 (1963).
12. G. R. Choppin and R. E. Cannon, *Inorg. Chem.*, **19**, 1889 (1980).
13. S. S. Yun, G. R. Choppin, and D. Blackway, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 587 (1976).
14. D. D. Perrin "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part 2. Organic Ligands" and references therein, Pergamon Press (1979).
15. G. S. Kim, Y. I. Kim, and S. S. Yun, *Polyhedron*, **2**, 663 (1983).
16. Y. I. Kim and S. S. Yun, *Thermochimica Acta*, **59**, 299 (1982).
17. S. S. Yun, I. H. Kim, and Y. I. Kim, *ibid.*, **162**, 341 (1990).
18. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed. John Wiley and Son (1986).
19. S. D. Robinson and M. F. Uttley, *J. Chem. Soc.*, 1912 (1973).
20. R. L. Calin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, New York (1986).
21. A. K. Srivastava, V. B. Rana, M. Mohan, M. P. Swami, and P. C. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 723 (1975).
22. K. B. Yatsimirskii and N. K. Davidenko, *Coord. Chem. Rev.*, **27**, 223 (1979).