Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 36, No. 4, 1992
Printed in the Republic of Korea

분광광도법에 의한 Ni(II)-8-Hydroxyquinolinate의 용매추출 반응속도론

李興洛* · 吳仁暻
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 7. 24 접수)

A Study on the Solvent Extraction Kinetics of Complex Nickel(II) 8-Hydroxyquinolinate by Spectrophotometry

Heung Lark Lee* and In-Gyung Oh
Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received July 24, 1991)

요 약. Nickel(II)-8-hydroxyquinolinate의 용매추출에 대한 반응속도와 메카니즘을 분광광도법으로 연구하였다. 유기상 chloroform에 있는 8-hydroxyquinoline(HOx) 농도와 물층의 pH값을 변화시켜 가면서 흡광도를 측정하였으며, 흡광도 데이터를 해석하여 반응속도가 oxine농도에 대하여는 1차, $[H^+]$에 대하여는 −1차임을 알 수 있었다. 따라서 추출반응의 속도결정단계는 1 : 1 금속킬레이트인 $NiOx^+$의 생성단계이며, 속도식은 다음과 같다. $-d[Ni^{2+}]/dt=k[Ni^{2+}][Ox^-]=k'[Ni^{2+}][HOx]_0/[H^+]$. 이 식의 k'값은 $\log [Ni^{2+}]_0/[Ni^{2+}]_t$와 시간을 도시한 기울기로부터 구하였으며, 속도상수 k값은 $k'=k\times K_{HOx}/K_{D,HOx}$를 써서 계산하였다. 온도에 따른 속도상수의 변화로부터 계산한 활성화에너지 E_a=6.26 kcal/mol이었고, 활성화파라미터인 ΔG^*_{298}=6.59 kcal/mol, ΔH^*_{298}=5.67 kcal/mol, ΔS^*_{298}=−3.09 eu/mol이었다.

ABSTRACT. Kinetics and mechanism on the solvent extraction of nickel(II) with 8-hydroxyquinoline (HOx) was studied spectrophotometrically. Absorbance variation was measured by changing the 8-hydroxyquinoline concentration in the chloroform organic phase and the pH values in the aquous phase. By analyzing absorbance data the reaction rate was found to be the first order for 8-hydroxyquinoline concentration and the inverse first one for $[H^+]$. Therefore the rate determining step of the extraction reaction is the formation of the one-to-one metal chelate $NiOx^+$ and the rate equation is as follows; $-d[Ni^{2+}]/dt=k[Ni^{2+}][Ox^-]=k'[Ni^{2+}][HOx]_0/[H^+]$. The value of k' was evaluated from the slope of plot of $\log[Ni^{2+}]_0/[Ni^{2+}]_t$ *versus* time and the rate constant k was calculated according to the equation $k'=k\times K_{HOx}/K_{D,HOx}$. From the temperature dependence of the extraction rate, the activation energy E_a=6.26 kcal/mol is calculated, and activation parameters, ΔG^*_{298}=6.59 kcal/mol, ΔH^*_{298}=5.68 kcal/mol, ΔS^*_{298}=−3.09 eu/mol are estimated.

서 론

용매추출법은 서로 섞이지 않는 두 용매 사이에 어떤 무기 및 유기화합물이 그의 용해도에 비례하는 양만큼 녹는 성질, 곧 분배현상을 이용하여 혼합물로부터 각 성분을 분리정량하는 분석법이다[1]. 이 방법은 분액깔때기와 같은 간단한 기구를 써서도 수분만에 실험을 마칠 수 있으므로 널리 쓰이고 있다. 또 이 방법은 수용액 중에 존재하는 흔적량 내지 대량의 거의 모든 원소에 적용할 수 있으며, 선택적으로 분리하기 위하여는 pH, 가리움제, 용매, 추출제 등의 조건을 조절·선정하여야 한다.

Kolthoff 등[2] 및 Irving 등[3]은 용매추출법의 평형을

물층의 pH, 시약의 농도, 가리움제의 종류와 농도 등과 관련시켜서 간단한 식으로 나타내었다. 용매추출법에 대한 화학반응속도론적 연구로서는 Freiser 등의 업적이 매우 높이 평가되고 있으며, 그들은 지난 20여년간 여러가지 금속킬레이트의 생성반응에 대한 추출메카니즘과 추출시약의 치환기 효과 등에 대하여 연구하고 있다[4~8]. 그러나 추출에 미치는 인자 및 성질, 특히 추출메카니즘 등의 이론적인 면이 아직도 잘 밝혀지지 않은 채, 주로 응용에만 치우치고 있으므로 속도론에 대한 연구는 더욱 수행되어야 할 것으로 생각된다.

니켈이온을 oxine의 유기용매층으로 추출하여 정량하는 방법에 대하여는 1950년부터 보고되고 있으며[16], Starý[10]는 니켈의 8-hydroxyquionline착물의 추출은 평형에 도달하는 것이 늦다고 처음으로 기술하였다. Freiser 등[5,6]은 니켈의 디티존과 디티존의 알킬유도체착물의 추출반응속도, Haraguchi 등[19]은 니켈의 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol과 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol착물의 추출반응속도를 측정하고 그 메카니즘을 밝혔다. Flett 등[20]은 니켈의 α-hydroxyoxime(HO)과 lauric acid(HL)의 착물의 율속단계가 NiL^+과 HO의 반응단계라고 하였으며, Freiser 등은 니켈의 1,10-phenanthroline과 5-nitrophenanthroline착물의 추출반응 메카니즘을 stopped-flow법으로 밝혔다[21]. 또 Freiser 등은 니켈-디티존의 역추출메카니즘도 조사하였으며[22], 니켈의 알킬치환디티존의 추출반응속도에 미치는 계면의 역할도 검토하였다[23]. 한편 Coetzee 등[24]은 니켈-4-phenylpyridine의 해리속도상수에 미치는 용매의 영향도 연구하고 있다. 니켈은 여러가지 이유로 중요하고, 우리의 생활과도 밀접한 관계가 있기 때문에 니켈이온의 용매추출에 대한 기초자료를 제공하고자 본 논문에서는 nickel(II)-8-hydroxyquinolinate를 모델화합물로 택하여 니켈(II)이온이 수용액층으로부터 oxine이 녹아 있는 chloroform 유기용액층으로 추출되는 속도를 분광광도법으로 측정하여 용매추출의 메카니즘을 밝히고, 금속킬레이트 생성의 속도상수를 구하였다.

실 험

시약 및 기구. 본 실험에 쓴 시약 중에서 chloroform은 특급시약(Nakarai제)을 사용하였으며, chloroform 중의 불순물을 제거하기 위하여 진한 황산과 5.0% Na_2CO_3용액으로 세척한 다음, 3차증류수로 여러번 세척하여 사용하였다[9,10]. 8-Hydroxyquinoline (또는 8-quinolinol 또는 oxine이라고 부르며, HOx로 줄임)은 특급시약을 수증기 증류법으로 정제하여 사용하였다. 또 KH-phthalate와 NaOH는 특급시약(Hayashi제)을, dimethylglyoxime(dmg로 줄임)은 특급시약(Takeda제)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

$Ni(dmg)_2$의 가시광선영역 흡수스펙트럼은 Perkin-Elmer Junior III Spectrophotometer를 써서 측정하였고, 수용액 중의 oxine의 농도는 Varian CARY 219 Spectrophotometer로써 250 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다. 반응용액을 저어주기 위하여 Fisher Thermix를 항온조의 아래에 두고, 교반속도와 교반시간 등을 여러가지로 바꾸었다. pH의 측정에는 Fisher Accumet 525 digital pH/Ion Meter를 썼다.

용매추출 실험. 약 120 m*l* 들이의 대형 시험관에 4.0×10^{-4} *M* $NiCl_2$ 수용액 4.0 m*l*를 넣고, 0.40 *M*의 KH-phthalate용액 및 0.10 *M* NaOH을 넣어 pH를 조절하였다. 증류수를 넣어 수용액층의 부피가 10.0 m*l*로 되도록 하고, 이온세기는 0.10이 되도록 조절하였다. 유기층의 부피는 10.0 m*l*이었으며, 여기에 oxine을 적당량 넣는다. 이 시험관을 항온조에 넣어 25±0.1℃로 유지시키면서 magnetic stirrer를 써서 일정한 속도로 저어주었다. 10분, 20분, 30분,… 동안 저은 다음, 두 층이 분리되도록 5분간 정치한다. 수용액층의 pH를 측정하고, 25 m*l*들이의 메스플라스크에 수용액층 7.0 m*l*를 넣은 다음, 포화 브롬수 0.50 m*l*, 진한 암모니아수 0.60 m*l* 및 1.0% dimethylglyoxime 용액 1.0 m*l*를 넣는다. 10분 후에 나타나는 적갈색 용액의 흡수스펙트럼은 *Fig.* 1과 같다. 따라서 수용액층의 흡광도를 최대 흡수파장인 450 nm에서 분광광도법으로 측정함으로서 추출되지 않고 수용액층에 남아있는 Ni^{2+}의 농도를 구한다[11].

Oxine의 분배계수 측정. 약 60 m*l*들이의 마개달린 시험관에 0.10 *M* KH_2PO_4용액 및 0.10 *M* NaOH용액을 넣어 pH를 조절하고, 증류수를 넣어 그 부피가 10.0 m*l*로 되도록 하였으며(KH-phtha-

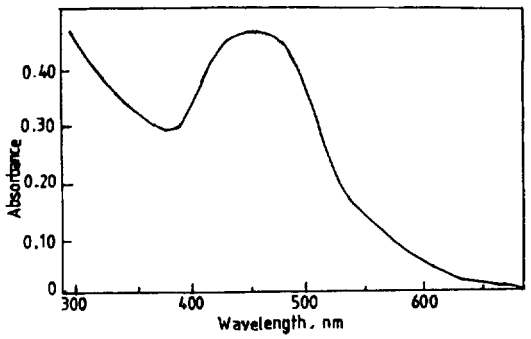


Fig. 1. Visible absorption spectrum of $1.6\times10^{-4}M$ nickel(II) dimethylglyoximate aqueous solution at pH 5.8.

late는 파장 250 nm에서 빛을 흡수하므로 oxine의 분배계수를 측정할 때에는 인산염완충용액을 썼다.), 여기에 $5.0\times10^{-3}M$ oxine의 chloroform용액 10.0 ml를 넣었다. 이 시험관을 항온조 속에서 24시간 저어준 후, 15분간 정치한다. 수용액층의 pH를 재고, 분광광도법으로 최대 흡수파장 250 nm에서 oxine의 농도를 구하여 분배계수를 계산하였다[12].

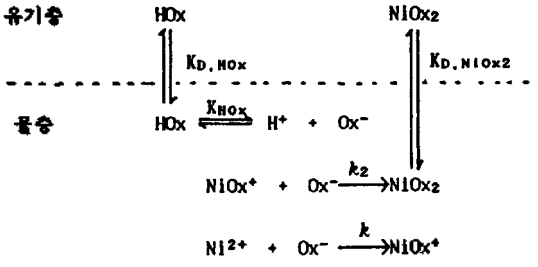
결과 및 고찰

용매추출 과정 및 속도식. 금속킬레이트의 용매추출 과정은 유기상에 용해되어 있는 킬레이트 시약 HOx와 수용액 중의 금속이온 Ni^{2+}이 반응하여 킬레이트 $NiOx_2$가 물층에서 생성된 다음, 두 상 사이에 분배되는 것이므로 *Scheme* 1과 같이 나타낼 수 있다[13].

Scheme 1에서 $K_{D,HOx}=[HOx]_o/[HOx]$는 유기층과 수용액층에 분포되는 oxine의 분포계수이며, $K_{HOx}=[H^+][Ox^-]/[HOx]$는 oxine분자의 이온화상수이고, $K_{D,NiOx_2}=[NiOx_2]_o/[NiOx_2]$는 착물의 분포계수이며, k 및 k_2는 각 반응단계에 대한 착물의 생성속도상수이다. 단, 여기에서 첨자 o가 유기층을 나타낸다.

1개의 Ni^{2+}에 1개의 리간드 Ox^-가 결합하는 단계가 속도결정단계라면 추출속도식은 다음과 같다[3-6].

$$-\frac{d[Ni^{2+}]}{dt}=k[Ni^{2+}][Ox^-]=k'\frac{[Ni^{2+}][HOx]_o}{[H^+]} \quad (1)$$



Scheme 1

윗 식에서 k'은 $k\,K_{HOx}/K_{D,HOx}$를 나타낸다. (1)식을 변형하여 정적분하면 다음과 같이 된다.

$$-\ln\frac{[Ni^{2+}]_t}{[Ni^{2+}]_i}=k'\frac{[HOx]_o}{[H^+]}t \quad (2)$$

여기에서 $[Ni^{2+}]_0$ 및 $[Ni^{2+}]_t$는 반응시간 0 및 t초 후의 니켈(II)이온의 농도이다.

추출반응속도에 미치는 교반속도의 영향. 추출반응속도에 미치는 교반속도의 영향을 조사하기 위하여 유기층의 oxine의 농도는 $6.0\times10^{-3}M$, $[H^+]=1.58\times10^{-6}M$로 일정하게 되도록 하였다. 이 때 stirrer의 교반속도를 3가지로 바꾸어 추출하였으며, 각 속도에서 교반시간과 $-\log\{[Ni]_t/[Ni]_0\}$ 사이의 관계를 plot하여 *Fig.* 2에 나타내었다.

Fig. 2로부터 알 수 있는 바와 같이 교반속도를 증가시키면 추출속도는 증가된다. 이하의 실험에서는 교반속도를 일정한 속도(a)로 고정하여 추출하였다.

추출반응속도의 측정. 수용액층으로부터 유기층으로 nickel(II) oxinate가 추출되는 속도를 구하기 위하여 반응시간에 따른 $-\log\{[Ni]_t/[Ni]_0\}$를 구하여 *Fig.* 3의 (a)와 (b)에 나타내었다.

이들 그림에 나타낸 것처럼 4가지의 pH에서 직선관계가 성립되므로 니켈(II)이온농도에 대하여는 반응차수가 1차임을 알 수 있다. 또 유기층의 oxine농도만을 $1.10\times10^{-3}M$로 증가시키면 그 기울기가 더 커지는데, 이것은 oxine농도가 더 커져서 반응속도가 커지기 때문이다.

Fig. 3(a) 및 (b)에 도시한 방법으로 4가지의 $[HOx]$와 4가지의 $[H^+]$에서 구한 직선의 기울기와 k'값을 *Table* 1에 나타내었다. 여기에서 기울기란 (2)식에 나타낸 $-\log\{[Ni]_t/[Ni]_0\}$를 교반시간 T로

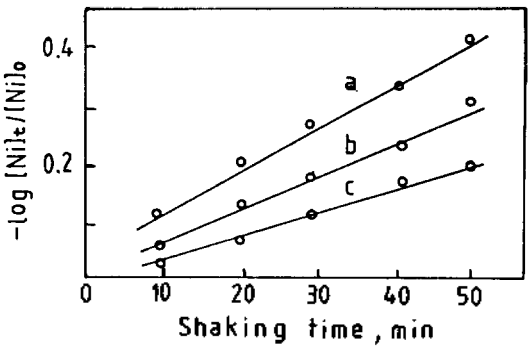


Fig. 2. Effect of stirring speed on extraction rate of nickel(II) oxinate at $[Ni^{2+}]=1.6\times10^{-4}M$, $[HOx]_0=6\times10^{-3}M$. Relative stirring speed; a; 1, b; 0.93, and c; 0.85.

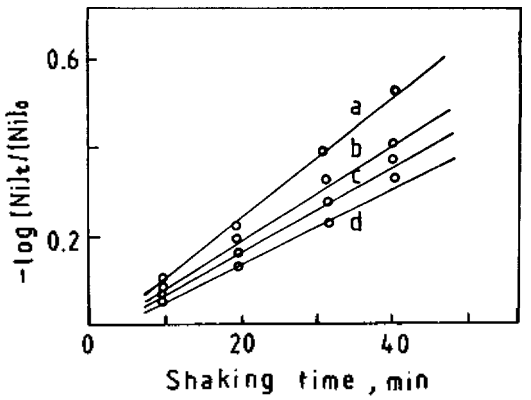


Fig. 3a. Relationship between $\log|[Ni^{2+}]_t/[Ni^{2+}]_0|$ and shaking time at $[HOx]_0=8\times10^{-3}M$. $[H^+]\times10^6$ *M*: a; 0.631, b; 1.58, c; 3.16, d; 6.31.

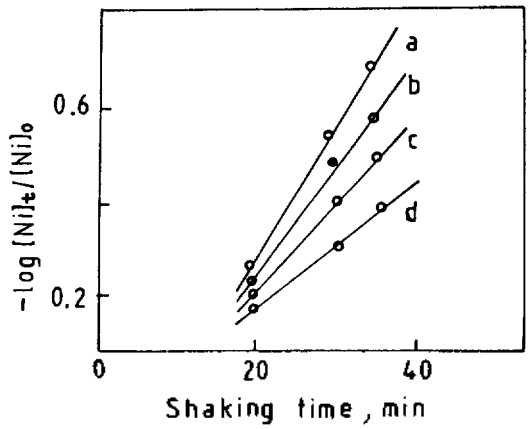


Fig. 3b. Relationship between $\log|[Ni^{2+}]_t/[Ni^{2+}]_0|$ and shaking time at $[HOx]_0=1.1\times10^{-3}M$. $[H^+]\times10^6M$: a; 0.631, b; 1.58, c; 3.16, d; 6.31.

Table 1. Kinetic data for the extraction of nickel(II) ion with 8-hydroxyquinoline at 25℃

$[Ni^{2+}]=1.6\times10^{-4}M$

$[HOx]_0\times10^3$	$[H^+]\times10^6$	slope min	$k'\times10^5$
11	0.63	0.029	0.409
11	1.58	0.024	0.794
11	3.16	0.017	1.145
11	6.31	0.014	1.849
8	0.63	0.015	0.273
8	1.58	0.012	0.546
8	3.16	0.010	0.909
8	6.31	0.008	1.453
6	0.63	0.0098	0.237
6	1.58	0.0080	0.485
6	3.16	0.0065	0.788
6	6.31	0.0051	1.235
4	0.63	0.0045	0.163
4	1.58	0.0038	0.346
4	3.16	0.0032	0.582
4	6.31	0.0024	0.872

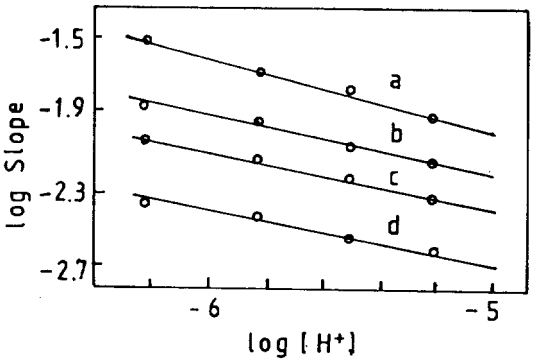


Fig. 4. Relationship between log slope and log $[H^+]$. $[HOx]_0$: a; 0.011 *M*, b; 0.008 *M*, c; 0.006 *M*, d; 0.004 *M*.

나눈 값 곧 $k'[HOx]_0/2.303[H^+]$이다. 또 이 기울기 값에 oxine농도와 수소이온농도를 대입하여 k'값을 구하였다.

반응속도에 미치는 pH의 영향. 추출속도에 미치는 pH의 영향을 조사하기 위하여 4가지의 oxine 농도에서 log slope와 $\log[H^+]$ 사이의 관계를 plot 하여 *Fig.* 4에 나타내었다.

이 그림에 나타낸 것처럼 $\log[H^+]$값이 커질수록 log slope값이 작아지며, 기울기가 (−)인 직선관계가

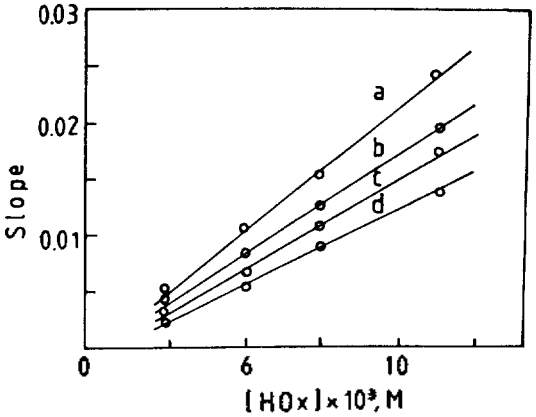


Fig. 5. Relationship between slope and $[HOx]_0$. $[H^+]$ $\times 10^6 M$ a; 0.63, b; 1.58, c; 3.16, d; 6.31.

성립하므로 반응은 $[H^+]$에 대하여 −1차임을 알 수 있다.

반응속도에 미치는 oxine농도의 영향. 반응속도에 미치는 oxine농도의 영향을 검토하기 위하여 oxine농도의 변화에 따른 기울기값의 변화를 plot하여 *Fig.* 5에 나타내었다.

이 그림에 나타낸 것처럼 slope와 oxine농도 사이에 선형관계가 성립하므로 추출반응의 속도는 oxine의 농도에 대하여 1차임을 알 수 있다.

열역학적 활성화파라미터. 앞에서는 온도를 25℃로 고정시켰으나, 여기에서는 15, 20, 25, 30℃로 바꾸어 가면서 *Fig.* 2와 같은 방법으로 실험결과를 plot하여 그 기울기를 구하였다. $[HOx]_0$는 $8.0\times 10^{-3} M$, pH는 5.8로 고정하여 두고 구한 기울기값으로부터 k'값을 구하였다. 이온세기 0.1 및 25℃에서 K_{HOx}는 $10^{-9.66}$으로 알려져 있으며[12,14,15], $K_{D,HOx}$도 알려져 있는 방법[4~6]으로 구하였더니 368이었다. 속도상수 k는 K_{HOx}값과 $K_{D,HOx}$값을 써서 $k'=k\ K_{HOx}/K_{D,HOx}$의 관계식으로부터 구하였으며, 그 결과는 *Table* 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 온도에 따른 속도상수 k의 변화값으로부터 Arrhenius의 활성화자유에너지 E_a를 구하였더니 6.26 kcal/mol이었고, 각 온도에서 열역학적 파라미터인 활성화에너지 $\Delta G^{\neq}$, 활성화엔탈피 $\Delta H^{\neq}$, 활성화엔트로피 $\Delta S^{\neq}$는 다음과 같이 잘 알려져 있는 열역학적 관계식을 이용하여 구하여 *Table* 3에 나타내었다.

Table 2. Exraction rate constant of nickel(II) 8-hydroxyquinolinate.

$[HOx]_0=8.0\times 10^{-3} M$, $[H^+]=1.60\times 10^{-6} M$

Temp. K	slope min	k' $\times 10^6$	$K_{HOx}/K_{D,HOx}$ $\times 10^{12}$	k $\times 10^{-8}$
308	0.018	0.801	0.72	1.10
303	0.015	0.664	0.68	0.97
298	0.012	0.546	0.60	0.91
293	0.009	0.409	0.58	0.67
288	0.006	0.264	0.48	0.55

Table 3. Exraction kinetic parameters of nickel(II) 8-hydroxyquinolinate

$[HOx]_0=8.0\times 10^{-3} M$, $[H^+]=1.60\times 10^{-6} M$

Temp. K	$\Delta G^{\neq}$ kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$ eu/mol
288	6.63	5.87	−2.64
293	6.65	5.68	−3.31
298	6.66	5.67	−3.33
303	6.72	5.65	−3.35
308	6.80	5.64	−3.47

$$\Delta G^{\neq}=-RT\ \ln\frac{hk}{kT} \tag{3}$$

$$\Delta H^{\neq}=E_a-RT \tag{4}$$

$$\Delta S^{\neq}=\frac{\Delta H^{\neq}-\Delta G^{\neq}}{T} \tag{5}$$

여기에서 k는 Boltzmann상수이며, h는 Plank상수이고, T는 절대온도이다. 윗식을 이용하여 여러가지의 속도론적 파라미터를 구하여 보았더니 $\Delta G^{\neq}_{298}$ =6.59 kcal/mol, $\Delta H^{\neq}_{298}=5.67$ kcal/mol, $\Delta S^{\neq}_{298}=-3.09$ eu/mol인 것으로 계산되었다.

Table 3의 결과를 니켈-diarylthiocarbazone 착물생성반응[25]의 활성화파라미터와 비교하여 보면, 니켈-8-hydroxyquinolinate착물의 $\Delta G^{\neq}$가 보다 작으며 $\Delta H^{\neq}$는 크고 $\Delta S^{\neq}$는 훨씬 작다. 곧 $\Delta G^{\neq}$를 이루고 있는 $\Delta H^{\neq}$항이 $T\Delta S^{\neq}$항보다도 크므로 니켈-oxinate의 반응속도에 영향을 미치는 우세한 인자는 활성화엔탈피 $\Delta H^{\neq}$이다. 그러나 니켈-dithizonate의 속도를 결정하는 중요한 인자는 $\Delta S^{\neq}$였다. 또 활성화엔트로피 $\Delta S^{\neq}$값이 음의 값을 나타내는 것은 반

응물로부터 천이상태 곧 활성화착물로 진행되는 반응의 무질서 정도가 감소함을 뜻한다. 그러나 아래의 식에 나타낸 바와 같이 생성물의 화학종은 반응물의 화학종의 개수보다도 많다.

$$Ni(OH_2)_4^{2+} + Ox^- \rightarrow [Ni(OH_2)_4^{2+} \cdots Ox^-] \rightarrow NiOx(OH_2)_2^+ + 2H_2O \quad (6)$$

이상의 실험결과로부터 nickel(II) oxinate가 수용액층으로부터 chloroform층으로 용매추출될 때의 속도결정단계를 결정하기 위하여 각 추출과정을 평가하여 보자. 곧 용매추출의 여러 단계 중에서 수용액층으로부터 유기층으로의 oxine의 분배와 킬레이트 화합물인 $NiOx_2$의 분배단계는 pH의존성이 나타나지 않으므로 속도결정단계가 될 수 없다. 또 수용액 중에서 oxine이 이온화되는 단계는 니켈(II) 이온에 대하여 1차라는 실험결과와 관계가 없으므로 제외되며, $NiOx_2$의 생성단계도 oxine농도에 대하여 2차라는 것이 실험결과와 배치되므로 제외된다. 따라서 속도결정단계는 니켈(II)이온과 oxine이 1 : 1의 킬레이트를 생성하는 단계인 (6)식의 반응과정이며, 추출속도식은 (1)식으로 나타낼 수 있다고 결론지을 수 있다.

본 연구는 1990년도 문교부 학술조성비에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. A. K. De, S. M. Khopkar, and R. A. Chalmers, "*Solvent Extraction of Metals*", Chap. 1, Van Nostrand, London, England, 1970.
2. I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *J. Am. Chem.*, **63**, 1906 (1941).
3. H. M. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1841 (1949).
4. C. B. Honaker and H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **66**, 127 (1962).
5. B. E. MaClellan and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**, 2262 (1964).
6. J. S. Oh and H. Freiser, *ibid.*, **39**, 295 and 1671 (1967).
7. (a) H. Freiser, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 126 (1984); (b) P. R. Danesi and R. Chiarizia, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **10**, 1 (1980).
8. W. Yu and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **61**, 1621 (1989).
9. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "*Techniques of Chemistry*" Volume II, "*Organic Solvents, physical properties and methods of purification*", 3rd ed., pp. 772, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. 1970.
10. J. Starý, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
11. R. W. Geiger, *ibid.*, **8**, 197 (1953).
12. K. G. Stone and L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 209 (1947).
13. 李興洛, "分析化學", p. 658, 螢雪出版社, 大邱, 1979.
14. T. Moeller and F. L. Pundsack, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2258 (1953).
15. J. Starý, "*The Solvent Extraction of Metal Chelates*", p. 80 and p. 198, Pergamon Press, New York, U.S.A., 1964.
16. 인용문헌 1.의 chap.3
17. J. Starý and E. Hladký, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 227 (1962).
18. 中川元吉, 和田弘子, 日本化學會誌, **84**, 639 (1963).
19. S. Ito, K. Haraguchi, K. Nakayama, and K. Yamada, *Nippon Kagaku Zasshi*, 948 (1973).
20. D. S. Flett, M. Cox, and J. D. Heels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2533 (1975).
21. G. Colovos, A. Yokoyama, and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **47**, 2441 (1975).
22. K. Ohashi and H. Freiser, *ibid.*, **52**, 2214 (1980).
23. H. Watari and H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 189 (1983).
24. J. F. Coetzee and C. G. Karakatsanis, *Anal. Chem.*, **52**, 59 (1980).
25. J. F. Coetzee and C. G. Karakatsanis, *Anal. Chem.*, **52**, 59 (1980).
26. K. Ohashi and H. Freiser, *ibid.*, **52**, 767 (1980).