

醯胺類金屬錯合物水溶液之 電位滴定及光譜研究

化工科 趙敏勳

摘 要

配位劑 N,N' -二丙醯胺基乙二胺 (BCEN) 及 N,N' -二丙醯胺基丙二胺 (BCTN) 與金屬離子 Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 在水溶液中不同酸度下分別作電位滴定及光譜測定, 以了解其錯合反應。配位劑 BCEN 在 $25^{\circ}C$, $0.2 M NaNO_3$ 水溶液中, 測得的第一及第二質子平衡常數分別為 $10^{8.81}$ 與 $10^{5.84}$; 而 BCTN 測得的第一及第二質子平衡常數則為 $10^{9.29}$ 與 $10^{7.06}$ 。在配位劑與金屬離子錯合反應中, 發現 BCEN 與 Ni^{2+} 在不同酸度的水溶液中可進行鍵互換現象, 從 $Ni-O$ 轉變為 $Ni-N$, 但 BCTN 與 Ni^{2+} 則無此現象。至於 Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等離子與 BCEN, BCTN 錯合的穩定性小, 亦無鍵互換現象。由此可探討鍵互換與錯合穩定度之關係。

一、緒 論

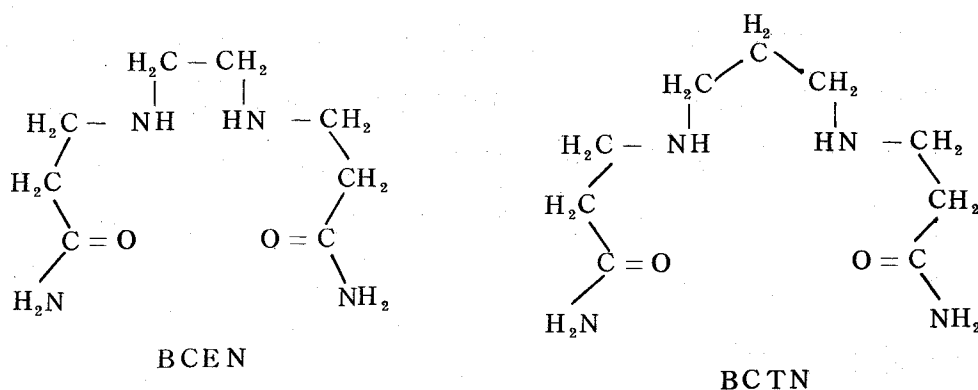
醯胺基配位劑與金屬離子錯合反應的穩定度為保存醯胺類和製藥上常用的方法。早在 1942 年, Pfeiffer⁽¹⁾, Saure 首次發現二價銅與 DGEN (NN' -Diglycine ethylene diamine) 在鹼性溶液中變色, 導致可能的鍵互換現象。其後具有醯胺基的配位子, 如簡單的胺基酸分子⁽²⁻⁴⁾ glycine, Diglycine, triglycine, tetraglycine 及醯胺類, 如 Glycineamide 等, 以二價銅、鎳、鈷等離子為研究對象, 廣泛地探討鍵互換現象的機構。

此種配位劑與金屬離子錯合物溶液在不同的酸度下顏色發生變化, 顏色的變化暗示了配位場的改變。由電位滴定⁽²⁻⁴⁾, IR^(2,3), NMR^(5,6), ESR⁽⁷⁾, 可見光譜⁽⁸⁾, 動力學⁽⁹⁾的研究, 以及 x-ray 結晶⁽¹⁰⁾圖的結果, 已經證實某些失去質子的肽鍵 (peptide) 錯合物的固態中是 N 配位給金屬離子, 而未失去質子的肽鍵錯合物則是 O 配位給金屬離子。

以上所討論者為具有肽鍵形式的化合物與金屬離子的結合情形。至於醯胺類方面, Regardh, Komorite, Yamauchi,⁽¹¹⁾ Margerum⁽¹²⁾ 等人研究 glycineamide 與銅離子在不同酸度下結合的情形, 但每個 glycineamide 只與銅離子形成一個五員環, 至於醯胺類與金屬

離子形成多環的變化情形，則一直未被探討。

利用麥可 (Michael) 加成反應合成末端具有醯胺基的配位劑 N,N' -二丙醯胺基乙二胺 (N,N' -Bis (B-Carbamoy lethyl ethylene diamine, 以 BCEN 簡稱之)) , 以及 N,N' -二丙醯胺基丙二胺 (N,N' -Bis (B-Carbamoy lethyl) trimethylene diamine, 以 BCTN 簡稱之) 。二者之結構式如下圖。BCEN, BCTN 與二價銅離子形成的錯合物在不同 PH 值下, 由電位滴定及光譜測定研究由 Cu-O 轉變為 Cu-N 的鍵互換 (bond rearrangement) 現象已在碩士論文⁽¹³⁾及 J. C. S. Dalton⁽¹⁴⁾ 做了廣泛討論, 本文擬對其他金屬離子 (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) 與 BCEN, BCTN 之結合情形, 利用電位滴定及光譜測定, 研究不同金屬離子與配位劑在不同 PH 下的作用情形。



二、實 驗

(一) 配位劑的製備

(1) N,N' -二丙醯胺基乙二胺 (BCEN) — 13.2ml (0.2 mole) 的乙二胺與 28.4 g (0.4 mole) 的丙烯醯胺溶於 40 ml 的酒精, 迴流 2 小時, 置於冰箱隔夜冷卻, 即得白色固體沉澱, 過濾後以冰冷酒精洗滌, 再以丙酮洗滌, 最後用酒精再結晶, 乾燥後即得純的 N,N' -二丙醯胺基乙二胺, 所測之 m. p 為 $176 \sim 178^{\circ}C$ (元素分析: C, 47.49%; H, 8.61%; N, 26.75% 。計算值 C, 47.52%; H, 8.91%; N, 27.72%) 用標準鹼滴定純度達 99.9%, 質譜, H^1 和 C^{13} NMR 光譜測定, 進一步確定其結構。

(2) N,N' -二丙醯胺基丙二胺 (BCTN) — 16.6ml (0.2 mole) 的丙二胺與 28.4 g (0.4 mole) 的丙烯醯胺溶於 100 ml 的甲基醇, 溫度控制在 $65 \sim 70^{\circ}C$, 不斷攪拌 1 ~ 1.5 小時後, 置於冰箱隔夜冷卻, 則有帶些微粘稠的白色固體沉澱, 溶液傾出後, 加適當氣

仿加熱溶解粘稠的白色固體，靜置48小時，即有白色固體沉澱，過濾後以氯仿清洗，最後再以氯仿做再結晶，即得BCTN的白色固體，所測m.p為101~103°C（元素分析：C, 49.55%；H, 9.20%；N, 25.85%。計算值C, 50.0%；H, 9.30%；N, 25.9%）用標準鹼滴定純度達99.9%。

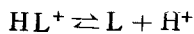
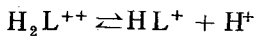
(二) 電位滴定與光譜測定

滴定用之NaOH經去二氧化碳處理，由kHP標定。BCEN, BCTN配成溶液時均加二倍硝酸，使其成為 H_2L^{2+} （L分別為BCEN, BCTN），所配濃度約0.02M，可由NaOH精確標定濃度，金屬離子的濃度都以EDTA標定，在 NH_3-HCl （PH=9.6）的緩衝溶液中進行。 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 及 Hg^{2+} 以EBT為指示劑， Co^{2+} 則以Murexide為指示劑，所有溶液配製均用去離子水，離子強度並都控制在 $\mu = 0.20$ （ $NaNO_3$ ）。電位滴定測量儀器為裝置GK2401B電極的Radiometer PHM64儀器誤差小至0.02PH；溫度控制 $25 \pm 0.02^\circ C$ ，於滴定過程中通入 N_2 ，所得氫離子濃度由 $-\log[H^+] = PH - 0.14$ 計算，平衡常數以最小平方方法將測量數據輸入計算機處理；光譜測定由裝有恆溫設備的Cary 17 Spectrophotometer測量。

三、結果與討論

(一) 質子平衡常數 (protonation constants)

$H_2(BCEN)^{2+}$ 與 $H_2(BCTN)^{2+}$ 由NaOH滴定的曲線如圖一（曲線1）與圖二（曲線1）所示被滴定出來的2個質子係來自氨基上的質子，列式如下：



由滴定的PH值變化，可求得配位劑的第一質子平衡常數（ K_1^H ）及第二質子平衡常數

$$(K_2^H) \cdot K_1^H = \frac{[HL^+]}{[L][H^+]}, K_2^H = \frac{[H_2L^{++}]}{[HL^+][H^+]}. \text{由於} H_2(BCEN)^{2+} \text{在} a=1 \text{及}$$

$a=2$ 時均有反曲點， $\log K_1^H$ 及 $\log K_2^H$ 可以獨立計算⁽¹⁵⁾。

$$\log K_1^H = \log \frac{(2-a)C_{HnL} + [OH^-] - [H^+]}{(a-1)C_{HnL} - [OH^-] + [H^+]} - \log [H^+] \dots\dots\dots(1)$$

$$\log K_2^H = \log \frac{(1-a)C_{H_2L} + [OH^-] - [H^+]}{aC_{H_2L} - [OH^-] + [H^+]} - \log [H^+] \dots\dots\dots(2)$$

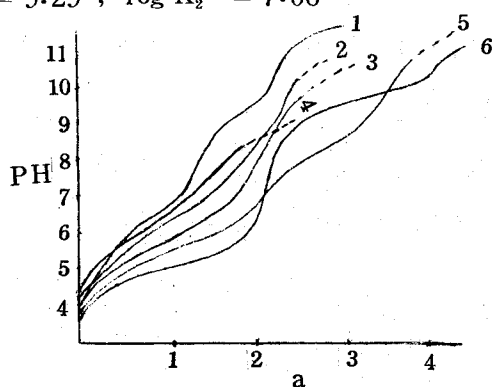
C_{H_2L} 為配位劑的總濃度， a 為對每 mole 的配位劑所加入的 NaOH mole 數，由滴定結果代入上二式輸入計算機計算，求得 $\log K_1^H = 8.81$ ， $\log K_2^H = 5.84$ 。至於 $H_2(BCTN)^{2+}$ ，由於只在 $a = 2$ 時有明顯的反曲點，可知 $\log K_1^H$ 與 $\log K_2^H$ 之值相差小於 2.8，上二式計算不能使用，須使用 Schwarzen back⁽¹⁶⁾ 的畫圖法，其計算公式如下：

$$\frac{1}{K_1^H} = K_2^H \cdot A + B$$

$$A = \frac{[H^+]^2(aC_{H_2L} + [H^+] - [OH^-])}{[OH^-] - [H^+] + (2-a)C_{H_2L}}$$

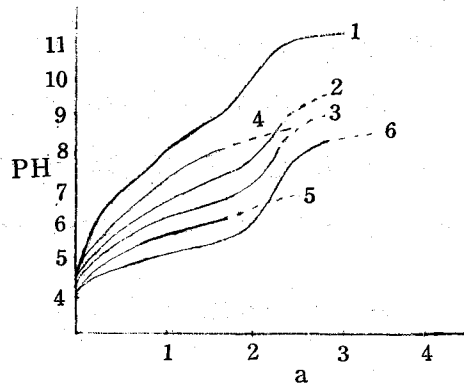
$$B = \frac{[H^+]\{(a-1)C_{H_2L} - [OH^-] + [H^+]\}}{[OH^-] - [H^+] + (2-a)C_{H_2L}}$$

每一滴定點可算出一組 A ， B ，再求各組的交點，利用計算機處理求得精確的 $\log K_1^H = 9.29$ ， $\log K_2^H = 7.06$ 。



圖一

25°C，0.2M NaNO₃ 溶液中 BCEN 的滴定曲線。測試溶液(1) 20 ml，0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ (2) 20 ml，0.00975M Co(NO₃)₂ 和 0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ (3) 20ml，0.00976M Cd(NO₃)₂ 和 0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ (4) 20ml，0.00981M Zn(NO₃)₂ 和 0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ (5) 20ml，0.00978M Hg(NO₃)₂ 和 0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ (6) 20ml，0.00982M Ni(NO₃)₂ 和 0.010145M H₂BCEN(NO₃)₂ 滴定劑為 0.3902 M 的 NaOH 溶液



圖二

25°C，0.2M NaNO₃ 溶液中 BCTN 的滴定曲線。測試溶液(1) 20ml，0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ (2) 20ml，0.00976M Cd(NO₃)₂ 和 0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ (3) 20ml，0.00975M Co(NO₃)₂ 和 0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ (4) 20ml，0.00981M Zn(NO₃)₂ 和 0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ (5) 20ml，0.00978M Hg(NO₃)₂ 和 0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ (6) 20ml，0.00982M Ni(NO₃)₂ 和 0.01016M H₂BCTN(NO₃)₂ 滴定劑為 0.3902 M 的 NaOH 溶液

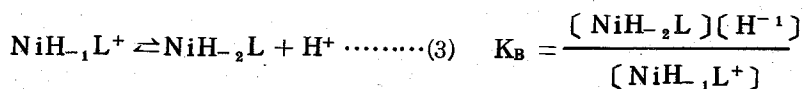
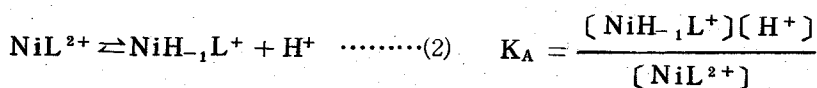
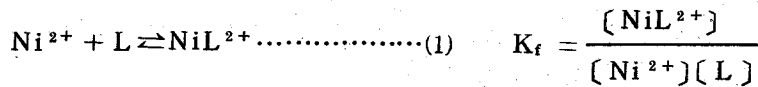
由所得的質子平衡常數與其他二胺作比較，列表如下：

配位劑	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$
乙二胺	9.94	7.14
1,3-丙二胺	10.72	8.96
BCEN	8.81	5.84
BCTN	9.29	7.06

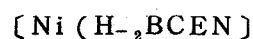
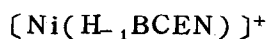
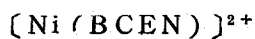
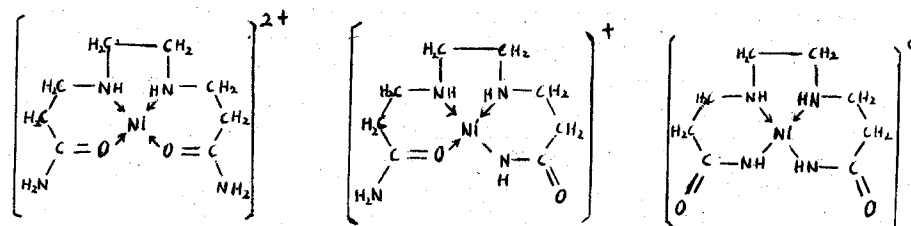
從上表可發現，任一配位劑的第一質子平衡常數均較第二質子平衡常數為大，乃因配位劑接上一個質子後已帶有一正電荷，要再接一個質子時，則有靜電排斥力，而使第二個質子較不容易接上。同時BCTN每一階段的質子平衡常數 K_1^H 與 K_2^H 均大於BCEN，乃因BCTN的二個胺基距離較遠，彼此間的感應效應（inductive effect）較小，故使其接受質子能力較BCEN為大。另外BCEN之 $\log K_1^H$ ， $\log K_2^H$ 均較乙二胺為小，可說明由於醯胺基拉電子的效應，而使BCEN之鹼性減弱⁽¹⁷⁾，至於BCTN與1,3-丙二胺，亦可發現BCTN之 $\log K_1^H$ 與 $\log K_2^H$ 均較1,3-丙二胺為小。

(二)穩定常數 (Stability Constant)

(1)取10ml 0.02029M $H_2BCEN(NO_3)_2$ 與10ml 0.01964M $Ni(NO_3)_2$ 混合，以0.3902M NaOH滴定，並以 $NaNO_3$ 控制離子強度 $\mu = 0.2$ ，在滴定過程中，溶液之顏色由淺藍色變成綠色，繼而變成黃色。其滴定曲線如圖一（曲線6）所示。滴定結果在 $a = 2$ 及 $a = 4$ 時各有1個反曲點。由滴定變化情形，BCEN與 Ni^{2+} 的錯合反應建議如下：



NiL^{2+} ； $NiH_{-1}L^+$ 與 $NiH_{-2}L$ 之結構如下圖：



在滴定過程中， a 值小於 2 時，只有第一個反應發生，此反應的穩定常數 K_f 可利用質量平衡與電荷平衡關係，求得下列計算式：

$$\log K_f = \log \frac{n}{1-n} - \log [L]$$

$$[L] = (2 C_{\text{HnL}} - a C_{\text{HnL}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / \alpha'$$

$$n = (C_{\text{HnL}} - \alpha [L]) / C_M$$

$$\alpha' = 2 K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2 + K_1^{\text{H}} [\text{H}^+]$$

$$\alpha = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2 + K_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + 1$$

此處 C_{HnL} 與 C_M 代表配位劑及金屬離子 (Ni^{2+}) 的總濃度，利用二式求得之穩定常數 $\log K_f$ 為 7.78。

第二反應及第三反應則在 $a = 2 \sim 4$ 發生，其中涉及 Ni-O 與 Ni-N 之鍵互換。引用 Schwarzenback 的畫圖法，求出 K_A 與 K_B 之關係式如下：

$$\frac{1}{K_A} = A \times K_B + B$$

$$A = \frac{(2-a) C_{\text{HnL}} + 2 C_M - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - \alpha' [L]}{[\text{H}^+]^2 (a C_{\text{HnL}} - 2 C_{\text{HnL}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \alpha' [L])}$$

$$B = \frac{(a-2) C_{\text{HnL}} - C_M + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \alpha' [L]}{[\text{H}^+] \{ (2-a) C_{\text{HnL}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - \alpha' [L] \}}$$

利用計算機處理所得的 $\log K_A = -9.3$ ， $\log K_B = -9.9$ 。至於其他金屬離子— Co^{2+} ， Cd^{2+} ， Zn^{2+} ， Hg^{2+} 與 $\text{H}_2\text{BCEN}(\text{NO}_3)_2$ 之錯合反應滴定曲線如圖一之曲線 2，3，4，5。在曲線中的虛線部分表示已生成氫氧化物沉澱。由滴定結果可知，此四個離子與 BCEN 的錯合物在鹼性溶液中並沒有發生鍵互換現象，利用穩定常數計算公式，求得之數

據列表如下：

金 屬	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
log K _f	5.37	7.78	12.62	5.23	6.39	7.59
log K _A		-9.3	-8.12			
log K _B		-9.9	-9.45			

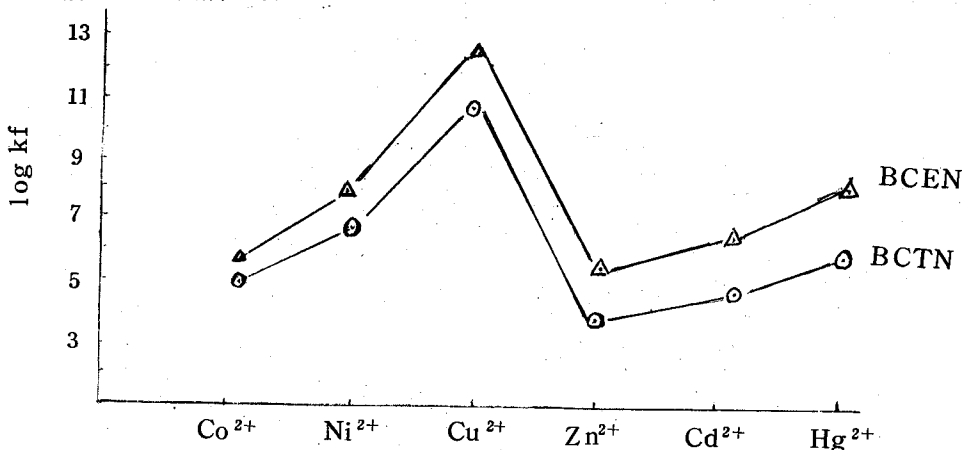
上表所列 Cu²⁺ 與 BCEN 之 log K_f , log K_A 與 log K_B 值係參考碩士論文，由實驗結果發現，Cu²⁺ , Ni²⁺ 與 BCEN 錯合的穩定常數大，可在鹼性溶液中進行鍵互換，而 Co²⁺ , Zn²⁺ , Cd²⁺ 與 Hg²⁺ 則很容易在鹼性溶液中產生氫氧化物沉澱，沒有鍵互換現象。

(2)取 10 ml 0.02032M H₂BCTN(NO₃)₂ 與 10 ml 0.01964M Ni(NO₃)₂ 混合，以 0.3902M NaOH 滴定，並以 NaNO₃ 控制離子強度 $\mu = 0.2$ ，在滴定過程中，發現無鍵互換現象，當溶液鹼性增加時亦產生氫氧化物的沉澱。其滴定曲線如圖二（曲線 6）所示。至於其他金屬離子—Cd²⁺ , Co²⁺ , Zn²⁺ , Hg²⁺ 與 H₂BCTN(NO₃)₂ 之錯合反應滴定曲線如圖二之曲線 2, 3, 4, 5。由滴定結果，此四個離子與 BCTN 的錯合物在鹼性溶液中亦無鍵互換現象。利用穩定常數計算公式，求得之數據列表如下：

金 屬	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
log K _f	4.75	6.60	10.42	3.28	4.48	5.31
log K _A			-8.67			
log K _B			-10.13			

上表所列 Cu²⁺ 與 BCTN 之 log K_f , log K_A 與 log K_B 值亦參考碩士論文，由實驗結果發現，只有 Cu²⁺ 與 BCTN 有鍵互換現象，其餘離子由於錯合的穩定性小均無法進行鍵互換。

將上面二表所列各種離子與配位劑所形成的穩定常數繪成曲線圖：

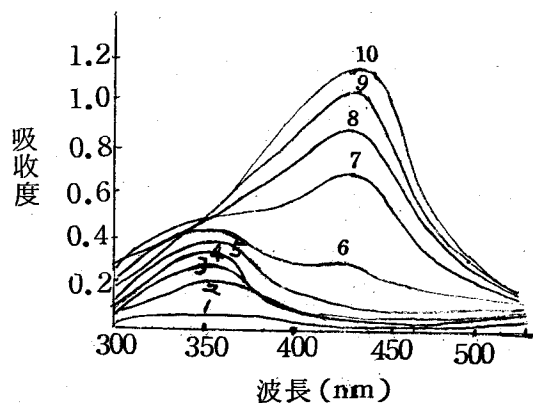


由上圖明顯地看出使用不同的配位基却得到一致的趨勢，即穩定度由鈷、鎳到銅達最高峯，鋅則下降，再上升到汞。這個趨勢可用 effect nuclear charge 和 CFSE (Crystal Field Stabilization energies) 來解釋。鈷、鎳、銅因 effect nuclear charge 漸增，酸性變大故穩定度漸增，而鋅為 d^{10} ，失去 CFSE 故穩定度下降。鋅鎳汞的穩定度差異亦歸因於 effect nuclear charge。

(三) 二價鎳與 BCEN 錯化反應之光譜研究

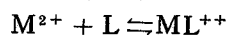
由於 Ni^{2+} 與 BCEN 有鍵互換現象，在滴定過程中可看到溶液顏色由淺藍色轉變為綠色，再轉變為黃色，研究它們的光譜，無疑的將會提供許多有關存在於這反應中的錯合物配位場的資料。

BCEN 與二價鎳溶液在不同 PH 值下，其光譜 (300 nm ~ 500 nm) 的變化情形如下圖，所測溶液均為 $[Ni^{2+}] = 0.00982M$ ， $H_2BCEN(NO_3)_2$ 為 $0.010145M$ ，並以 $0.20M$ $NaNO_3$ 控制離子強度，(1) 僅為鎳離子而沒有配位劑的溶液，PH 值分別為 (1) 5.80 (2) 4.13 (3) 4.94 (4) 5.10 (5) 7.10 (6) 9.32 (7) 9.51 (8) 9.74 (9) 10.20 (10) 11.16。



由圖觀察，曲線 2, 3, 4, 5 的最大波峯在 $\lambda = 360$ nm 附近，隨著 PH 值的增高，最大吸收位置發生位移，向長波長移動，吸收強度增加，在 $\lambda = 440$ nm 處吸收度最大。

由下列計算可求得 Ni^{2+} 與 NiL^{++} 在 $0 \sim 2a$ 以前的莫耳分率



$$C_M = [M^{2+}] + [ML^{++}] = [M^{2+}] (1 + K_f [L])$$

$$\text{故 } \frac{[M^{2+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_f [L]} \dots\dots\dots(1)$$

又由 $C_M = \frac{[ML^{++}]}{K_f [L]} + [ML^{++}] = [ML^{++}] \left(1 + \frac{1}{K_f [L]} \right)$

得 $\frac{[ML^{++}]}{C_M} = \frac{K_f [L]}{1 + K_f [L]} \dots\dots\dots(2)$

應用 K_A, K_B 可求得 $ML^{2+}, NiH_{-1}L^+, NiH_{-2}L$ 在 α 由 2~4 的莫耳分率

$$C_M = [ML^{++}] + [MH_{-1}L^+] + [MH_{-2}L]$$

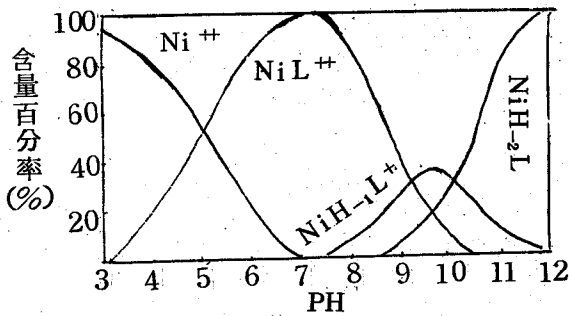
$$= [ML^{++}] \left(1 + \frac{K_A}{[H^+]} + \frac{K_A K_B}{[H^+]^2} \right)$$

$$\frac{[ML^{++}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{[H^+]} + \frac{K_A K_B}{[H^+]^2}} \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{[MH_{-1}L^+]}{C_M} = \frac{1}{1 + \frac{K_B}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_A}} \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{[MH_{-2}L]}{C_M} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_B} + \frac{[H^+]^2}{K_A K_B}} \dots\dots\dots(5)$$

由(1), (2), (3), (4), (5)可計算 $Ni^{++}, NiL^{++}, NiH_{-1}L^+, NiH_{-2}L$ 在 1:1 溶液中, 不同PH下分佈的曲線, 所得結果如下圖:

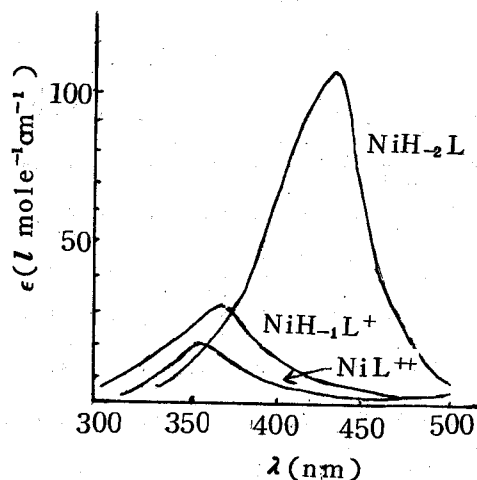


由曲線圖可看出在溶液中各物種在不同的PH值下的存量變化情形。另外可利用在不同PH下光譜吸收及各物種的莫耳分率代入下式:

$$A = \ell (\epsilon Ni^{2+}[Ni^{2+}] + \epsilon NiL^{2+}[NiL^{2+}] + \epsilon NiH_{-1}L^+[NiH_{-1}L^+] + \epsilon NiH_{-2}L[NiH_{-2}L])$$

則可解析成各別物種的光譜，由此可求得各物種的莫耳吸收度及最高吸收位置，所得結果如下圖：

	莫耳吸收度 (ϵ) $\ell/\text{mole}/\text{cm}$	最高吸收波長
NiBCEN^{2+}	20	355nm
$\text{NiH}_{-1}\text{BCEN}^+$	32	365nm
$\text{NiH}_{-2}\text{BCEN}$	110	435nm



由以上電位滴定與光譜分析，可進一步確認 Ni^{2+} 與 BCEN 在水溶液進行的鍵互換現象。至於 BCTN 與 Ni^{2+} 錯合的穩定度較小，並無類似反應。根據 Schwarzenbach，六員環由於鍵角與鍵長的扭曲較五員環大，形成的錯合物五員環的穩定度大於六員環，又若是同員環相鄰所造成的扭曲將更大，而使穩定度更形降低⁽¹⁸⁾。BCTN 與 Ni^{2+} 形成 6-6-6 環，BCEN 為 6-5-6 環，顯然 BCEN 之穩定度較 BCTN 大的多。另外 BCEN，BCTN 與 Co^{2+} ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} 等離子錯合的穩定度小，亦無鍵互換現象。

四、參考資料

1. P. Pfeiffer and S. Saure, *J. Prakt. Chem.*, 157, 97 (1941).
2. M. K. Kim and A. E. Martell, *J. A. C. S.*, 88, 914 (1966).
3. M. K. Kim and A. E. Martell, *J. A. C. S.*, 89, 5138 (1967).
4. K. S. Bai and A. E. Martell, *J. A. C. S.*, 91, 4412 (1969).
5. M. K. Kim and A. E. Martell, *J. A. C. S.*, 91, 872 (1969).
6. R. Mäther and R. B. Martin, *J. P. L.*, 69, 668 (1965).
7. Brill, A. S., Martin, R. B., and Williams, R. J. P. (1964), in *electronic aspects of Biochemistry*, Pullmon, B., Ed., New York, N. Y. Acaclenuic P. 519.
8. K. S. Bai and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 9, 1126 (1970).
9. C. F. V. Mason, P. I. Chamberlain and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 10, 2345 (1971).
10. H. C. Freeman, in "The Biochemistry of Copper" Ed. Acad. press, New York, N. Y. (1966).
11. O. Yamauchi, H. Miyata, and A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2716 (1971).
12. G. R. Dukes and D. W. Margerum, *J. A. C. S.*, 94, 8414 (1972).
13. L. W. Wei, M. S. Chao, and C. S. Chung, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 26, 145 (1979).
14. M. S. Chao and C. S. Chung, *J. C. S. Dalton* 683-686 (1981).
15. J. Inczedy, "Analytical Applications of Complex equilibria", Ellis Horwood Limited publisher, chichester, 1976, p. 95.
16. G. Schwarzenbach, A. Williard R. O. Bach, *Helv. Chim. Acta.*, 30, 1303 (1947).
17. J. Clark and D. D. Perrin, *Quart. Rev.*, 18, 295 (1964).
18. R. Bacbucci, L. Fabbrizzi and P. Paoletti, *Coord. chem. Rev.*, 8, 31 (1972).