

Gelatin 水溶液에서의 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 와 $[CN]^-$ 로 부터 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 生成에 관한 速度論的 研究

朴炳珏[†] · 李一峯 · 林周相 · 李信俊

嶺南大學校 理科大學 化學科

(1987. 3. 6 접수)

Kinetics and Mechanism for $[Ni(CN)_4]^{2-}$ Formation from $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ and $[CN]^-$ in Gelatin Solution

Byung-Kak Park[†], Il-Bong Lee, Joo-Sang Lim, and Gil-Jun Lee

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyeongsan 632, Korea

(Received March 6, 1987)

要 約. 反應系 $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$ 를 Conductivity-meter 를 이용해서 0.005% Gelatin 水溶液에서 反應速度論을 研究하였다. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 와 $[CN^-]$ 의 反應으로 부터 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 生成速度는 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 에 대해서 1次, $[CN^-]$ 에 대해서 4次인 총괄反應이 5次로 進行됨을 알았으며, 또한 活性化 파라메타 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 는 각각 5.15kcal/mole, -35.07e.u. 가 되었다.

그리고 이들의 資料로 부터 이 反應系의 타당한 生成 메카니즘을 提案하였다.

ABSTRACT. Kinetics studies on the reaction system of $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$ have been carried out in 0.005% gelatin solution at 25°C by means of conductometry. The fifth-order kinetics were observed in the formation rate of $[Ni(CN)_4]^{2-}$ from the reaction of $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ and $[CN^-]$. The reaction was found first order in $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ and fourth order in $[CN^-]$. ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were obtained the values of 5.15kcal/mole and -35.07 e.u., respectively. We have proposed the possible mechanism from the data obtained.

序 論

最近 Ni 錫物에 관한 速度論的研究가 電氣 電導度法¹이나 分光學的方法으로 活潑히 進行되고 있다.^{1,2}

Katayama 는 여러 溫度에서 水溶液內 $[NiSO_4]$ 에 대한 이온 회합상수의 電導度를 決定하여 活性化 파라메타들을 구했으며³, Adamson 등은 $K_2[Ni(CN)_4]$ 의 置換反應을 研究하여 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 의 安定度 常數는 4×10^{-22} 이고, 置換反應의 速度가 너무 빨라 測定이 不可能하다고 밝혔다⁴. Calkins 등은 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 에 amino acid 를

反應시켜 $\log [Ni(CN)_4]^{2-}$ 의 농도와 $\log [Ni(\text{amino acid})]$ 농도가 1次라고 밝혔으며⁵, Hume 등은 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 錫物과 溶解度 및 構造를 polarography로 測定하여 反應速度를 求하였고⁶, Long 은 Tetracyanonickelate ion 的 置換反應을 研究하였다.⁷

그리고, Kolski 등은 $[Ni(\text{trien})]^{2+}$ 에다 $[CN^-]$ 의 置換反應을 Gas Chromatography로 測定한結果 $[Ni(\text{trien})]^{2+}$ 에 대해서는 1次, $[CN^-]$ 에 대해서는 4次임을 밝혔으며⁸, Margerum 등은 $[Ni(\text{EDTA})_2]^{2-}$ 와 CN^- 의 置換反應을 UV/vis-spectrophotometer로 研究하여 速度論의 으

로研究하였다⁹.

그러나, 水溶液 内에서 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 와 CN^- 의 置換反應의 速度가 너무 빨라 이 反應의 特性研究가 거의 보고된 바 없기에 反應次數에는 영향을 미치지 않고, 단지 速度만을 減速시키는 Gelatin 水溶液에서 電氣 電導度法에 의해 反應速度를 測定하고, 速度常數 및 活性化 parameter를 구하여 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 生成速度의 메카니즘을 검토하고자 함이 本研究의 目的이다.

理 論

速度常數 處理

本研究에서는 $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$ 와 같은 反應系의 速度를 研究하였으며¹⁰ 이 때의 置換反應 速度式은 다음과 같다.

$$v = -\frac{d[Ni(H_2O)_6]^{2+}}{dt} = k[Ni(H_2O)_6]^{2+}]^m [CN^-]^n \quad (1)$$

이 反應系에서 CN^- 농도를 과량으로 해주면 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 에 대한 CN^- 의 농도 변화를 무시할 수 있으므로

$$k = k_{obs} [CN^-]^n \quad (2)$$

로 두면 (1) 式은

$$-\frac{d[Ni(H_2O)_6]^{2+}}{dt} = k_{obs} [Ni(H_2O)_6]^{2+}]^m \quad (3)$$

으로 表記할 수 있다. 관례에 따라서 위 反應系의 反應式으로 부터 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 가 한분자 반응을 하므로 유사 1차식이 成立한다.

(3) 式을 變數 分離하여 積分하면

$$-\ln[Ni(H_2O)_6]_{t=0}^{2+} + \ln[Ni(H_2O)_6]_{t}^{2+} = k_{obs} t \quad (4)$$

이고, 이를 실제 응용하기 위하여 전도도 값을 사용하여 나타내면 다음式

$$\ln\left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_t}{\lambda_{\infty} - \lambda_0}\right) = k_{obs} t \quad (5)$$

과 같아된다¹¹.

여기서 λ_0 는 $t=0$ 일때, λ_t 는 t 時間 경과 後, 그리고 λ_{∞} 는 反應이 평형에 도달했을때의 各電

導度 값을 나타낸 것이다.

式 (5)로 부터 時間 t 에 대해 좌변 값을 도시하여 이 기울기로 부터 k_{obs} 값을 구할 수 있다.

그리고 CN^- 의 反應次數를 구하기 위하여 (2) 式의 양변에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k_{obs} = \ln k + n \ln [CN^-] \quad (6)$$

式(6)로 부터 $\ln k_{obs}$ 에 대해 $\ln [CN^-]$ 를 도시하면 그 기울기로 부터 CN^- 의 反應次數 n 가決定된다.

活性化 파라메타의 計算

Arrhenius 式 $k = A \cdot \exp(-Ea/RT)$ 에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k = -(Ea/RT) + \ln A \quad (7)$$

式(7)로 부터 $1/T$ 에 대해 $\ln k$ 를 圖示하여 그 기울기로 부터 活性化 에너지 Ea 를 구할 수 있다.

그리고 活性化 엔탈피와 活性化 엔트로피는 前報에서 筆者들이 유도한

$$\Delta H^\ddagger = R \frac{T_i T_j}{T_i - T_j} \ln\left(\frac{k_j T_j}{k_i T_i}\right) \quad (8)$$

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

式으로 부터 구한다¹².

實 驗

試藥 및 機器

本實驗에 使用한 Gelatin은 높은 純度를 要求하는 사진 감각막用 試藥을 니켈 용액에 完全히 녹여 使用하였다.

종류수는 4 次 종류하여 使用하였으며, 이 때 25°C에서 比電導度 값을 1.420 ($\mu/\Omega\text{cm}$)이었다.

Conductivity-meter는 Y.S.I社(Yellow Springs Instruments Co.) Conductivity Bridge Model PM-70CB를 使用하였으며, Cell은 同會社의 白金 電極을 使用하였다.

이 때, 使用한 電極의 電極常數는 0.992/cm이었다.

항온조는 Blue. M社의 Magni whirl(±

0.05°C)를 使用하였다.

反應速度 測定

式(1)로 부터 CN^- 의 反應次數 n 와 速度常數 k 를 알기위해 Gelatin 0.005% 水溶液에서 $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 의 농도를 5.075×10^{-5} 로 固定하고 CN^- 농도를 각각 2.55×10^{-3} , 5.10×10^{-3} , $7.65 \times 10^{-3} M$ 로 약 100배 정도 차량으로 넣어 이를 恒溫槽 内에서 25°C로 一定하게하여 電導度 测定으로서 電導度 值을 测定하였다.

다시 니켈의 농도를 $10.65 \times 10^{-5} M$ 과 $21.20 \times 10^{-5} M$ 로하여 같은 方法으로 测定하였으며, 溫度 역시 298.15K, 303.15K, 그리고 308.15K로 변화시켜 같은 方法으로 测定하였다.

結果 및 考察

Gelatin 影響

Table 1 은 Gelatin 농도 變化에 따라 時間에 따른 電導度 值을 나타낸 것으로써 電導度 值이 감소하다가 증가함을 알 수 있다.

Table 1의 자료를 명백히 나타내기 위해 Fig. 1 에 Gelatin 농도 0.005, 0.015%, 그리고 0.025 %에서의 時間에 따른 電導度 值을 圖示하였다.

Table 1. Conductivities for time and concentration of gelatin. (Ωcm^{-1}) (Conditions; 25°C, $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+} = 5 \times 10^{-3} M$, $[\text{CN}]^- = 2.5 \times 10^{-2} M$)

Time(min)	Gelatin (%)		
	0.005	0.015	0.025
0	3.160	3.228	3.322
0.5	3.150	3.219	3.312
1	3.156	3.212	3.304
2	3.166	3.205	3.296
3	3.174	3.213	3.288
4	3.181	3.221	3.282
5	3.188	3.246	3.288
6	3.192	3.264	3.296
7	3.194	3.269	3.303
8	3.195	3.271	3.309
9	3.196	3.373	3.314
10	3.196	3.374	3.317
∞	3.224	3.325	3.386

Fig. 1에서 보면 Gelatin 농도가 증가함에 따라 변곡점이 점차 오른쪽으로 移動함을 볼 수 있다.

이것은 溶液 反應에서 Gelatin 이 Diffusion-controlled factor로 作用하는 것으로 생각된다. 즉, 一定한 溫度에서 反應速度는 濃度와의 一般的인 관계식 $k(T) = \frac{A \cdot (T)}{\eta}$ 로 부터 溶液의 濃度가增加하면 反應物들의 확산이 緩慢하여 相互부딪힘 (encounter)이減少하는 것으로 解釋할 수 있다.

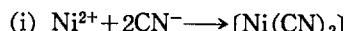
Fig. 1에서와 같이 Gelatin 농도가 增加함에 따라 변곡점 A, B, C처럼 時間이 길어진다는 것은 反應速度가 느리게 進行된다는 것을 의미한다.

이 事實로 부터 Gelatin 은 反應速度를 느리게 하는 役割을 함을 알 수 있다.

특히, 本 實驗에서 흥미로운 事實은 Gelatin 을 添加하지 않으면 변곡점을感知할 수 없었다. 즉, 時間에 따른 電導度가 減少하는 現象은 觀測할 수 없었고, 오로지 增加하는 現象만 觀測할 수 있었다.

이 事實은 初期에서 변곡점까지는 荷電이 減少하는 反應으로써 Gelatin 이 存在하지 않으면 瞬間的으로 反應하는 段階로 생각할 수 있다.

實際로 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 의 제법을 文獻에서 보면 $\text{Ni}(\text{II})$ 염의 水溶液에 KCN 을 加해주면 먼저 綠色의 시안화니켈 $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ 가沈澱하고, 다시 과잉의 KCN 과 反應하면 노랑색의 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 가 되어 溶解한다고 報告되어 있다¹³. 즉,



와 같이 段階 (i)은 荷電이 減少하여 電導度가 減少하는 傾向을 나타내고 瞬間的인 빠른 反應으로서 Gelatin 이 存在하지 않으면 이 段階를感知할 수 없는 段階로 볼 수 있을 것이다.

단계 (ii)는 하전이 증가하므로 전도도 值이 증가함을 그림에서 볼 수 있다.

反應速度 및 次數決定

式(1)의 速度式에 따라 앞의 實驗 方法으로 여러 농도에서 CN^- 와 $(\text{Ni}(\text{OH}_2)_6)^{2+}$ 에 대해 時間에 따른 電導度 值을 测定하여 Table 2에 나

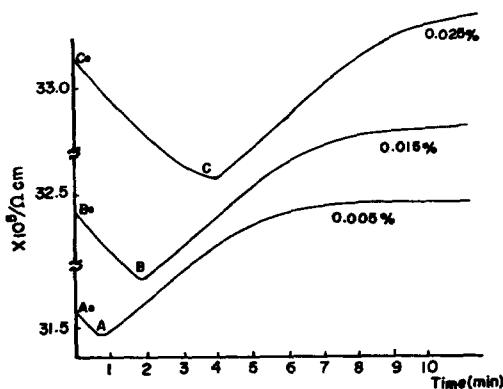


Fig. 1. Plot of conductivity vs. time at various concentrated gelatin solution. Conditions; 25°C, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}=5\times 10^{-3}M$, $[CN^-]=0.025M$.

타내었다.

Table 2로부터 대표적으로 $[CN^-]=5\times 10^{-3}M$ 과 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}=10.65\times 10^{-5}M$ 조건에서 時間에 따른 電導度 값을 도시해 보면 Fig. 2 와 같다.

여기서 λ_0 값은 反應이 너무 빨라 직접 測定하기 곤란하므로 변곡점의 電導度 값을 測定해서, Fig. 1의 直線 (AA_0 , BB_0 , CC_0)의 기울기가一定하기 때문에 그 기울기에一致하도록 변곡점으로부터 的 삽하여 구하였다.

Table 2의 자료를 이용하여 時間 t 에 대해서 $\ln\left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}\right)$ 을 도시하면 直線이 되었다.

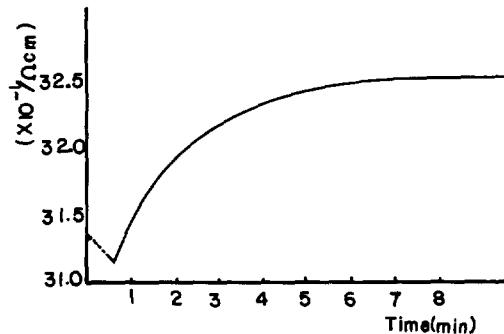


Fig. 2. Plot of conductivity vs. time. Conditions; 25°C, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}=10.65\times 10^{-5}M$, $[CN^-]=5.10\times 10^{-3}M$, gelatin conc. = 0.005%.

따라서 이 反應은 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 에 대해서一次임을 알 수 있다.

이들 直線의 기울기로 부터 k_{obs} 값을 구하였으며 그 結果를 Table 3에 수록하였다.

Table 3에서 一定 농도의 CN^- 에 대해 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 농도 변화에 따른 k_{obs} 값을 보면 거의一定함을 알 수 있었다.

즉, CN^- 의 농도 $2.55\times 10^{-3}M$, $5.10\times 10^{-3}M$, $7.65\times 10^{-3}M$ 에서 각각 k_{obs} 값은 1.36×10^{-2} , 0.116 , 1.150 이었다.

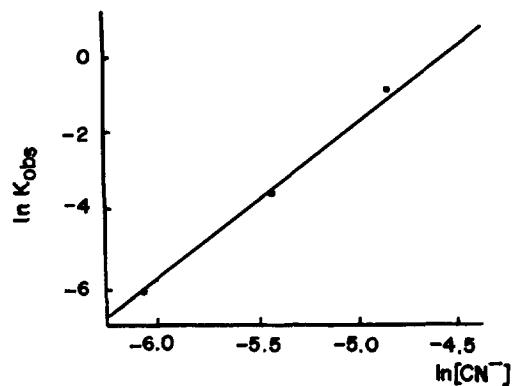
이는 CN^- 농도 增加에 따라 k_{obs} 값이 크게 增

Table 2. Conductivities for concentrations of $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ and $[CN^-]$ in 0.005% gelatin solution at 25°C

$10^3[CN], M$	2.55			5.10			7.65		
$10^5[Ni], M$	5.075	10.65	21.30	5.075	10.65	21.30	5.075	10.65	21.30
Time(min)									
0	1.905	1.889	1.838	3.235	3.140	3.065	5.720	5.654	5.571
0.5	1.917	1.901	1.846	3.272	3.171	3.092	5.732	5.672	5.583
1	1.925	1.908	1.850	3.293	3.198	3.110	5.739	5.686	5.593
1.5	1.929	1.911	1.852	3.305	3.212	3.117	5.744	5.697	5.601
2	1.930	1.913	1.854	3.319	3.222	3.124	5.747	5.700	5.607
2.5	1.931	1.915	1.856	3.325	3.228	3.133	5.749	5.702	5.611
3	1.934	1.916	1.858	3.330	3.233	3.137	5.751	5.704	5.613
3.5	1.935	1.919	1.860	3.335	3.236	3.139	5.753	5.705	5.614
4	1.936	1.921	1.861	3.339	3.239	3.141	5.754	5.706	5.615
∞	2.256	2.212	2.197	3.452	3.376	3.302	5.774	5.732	5.637

Table 3. Values of k_{obs} at 25°C

$10^3[\text{CN}^-], M$	$10^5[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, M$	$k_{obs}(\text{sec}^{-1})$
2.55	5.075	1.34×10^{-2}
	10.65	1.42×10^{-2}
	21.30	<u>1.30×10^{-2}</u>
		1.36×10^{-2}
5.10	5.075	0.121
	10.65	0.116
	21.30	<u>0.109</u>
		0.116
	5.075	1.120
7.65	10.65	1.176
	21.30	<u>1.154</u>
		1.150

Fig. 3. Plot of $\ln k_{obs}$ vs. $\ln [\text{CN}^-]$.

加함을 알 수 있다.

CN^- 에 따른 反應次數를 알기 위해서 式(6)로부터 $\ln [\text{CN}^-]$ 에 대해 $\ln k_{obs}$ 값을 圖示하여 Fig. 3에 나타내었고, 그 기울기로 부터 CN^- 에 대한 反應次數를 決定하였다.

Fig. 3의 기울기로 부터 CN^- 에 대한 反應次數가 4次가 됨을 알았다.

이러한 결과로 부터 式(1)의 總括速度式은

$$v = -\frac{d[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}{dt} = k[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{CN}^-]^4 \quad (10)$$

로 表示할 수 있으며, 총괄반응은 5次 반응으로 進行한다고 結論지을 수 있다.

活性化 파라메타

Table 4. Observed rate constants as a function of temperature

$T(K)$	$k(\text{sec}^{-1})$
298.15	22.74
303.15	26.67
308.15	31.18

Here, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 10.65 \times 10^{-5} M$, $[\text{CN}^-] = 5.10 \times 10^{-3} M$, gelatin conc. = 0.005%.

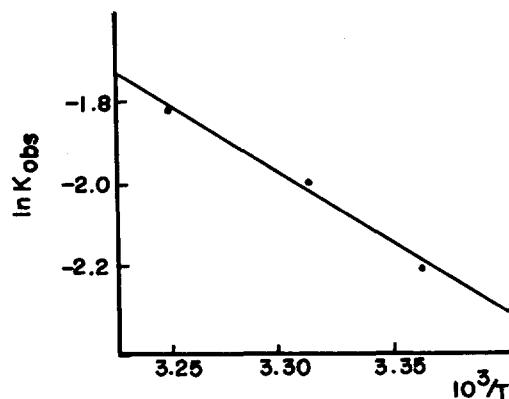
Fig. 4. Arrhenius plot of $\ln k$ vs. $1/T$.

Table 5. Activation energy and activation parameters

$T(K)$	$E_a(\text{Kcal/mole})$	$\Delta H^\ddagger(\text{Kcal/mole})$	$\Delta S^\ddagger(\text{e.u.})$
298.15		5.11	-35.13
303.15	5.76	5.19	-35.01
308.15			
$5.15 \pm 4\%$			$-35.07 \pm 4\%$

(i) 活性化 에너지

活性化 에너지 E_a 를 구하기 위해 (7)式에 의해 여러 温度에 대한 速度常數 값을 Table 4에 나타내었다.

이 反應系의 活性化 에너지 E_a 는 통상적인 Arrhenius-plot의 기울기로 부터 구하면 5.76 Kcal/mole로 Fig. 4에 나타내었다.

(ii) 活性化 엔탈피 및 活性化 엔트로피

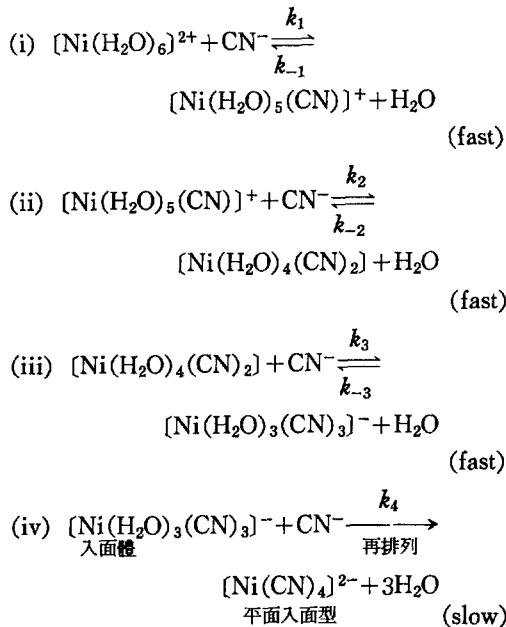
熱力學的 活性化 파라메타 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 는 (8)式과 (9)式으로 부터 구하여 그 결과를 Table 5에 수록하였다.

反應 메카니즘 提案

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 錯物의 H_2O 가 CN^- 와 置換할 때 Fig. 1 과 Table 2 에서와 같이 時間に 따른 電導度가 減少하다가 增加하여 平形에 도달한다는 것과 本 反應系에서 CN^- 침가가 2 단계 反應으로 進行됨을 예측할 수 있으며 式 (10)로 부터 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 에 대해서는 1 次, CN^- 에 대해서 4 次가 됨도 알았다.

또한 ΔS^\ddagger 的 큰 음의 値은 中間體의 荷電의 積集에 관계되기 보다는 오히려 配置(Configuration)의 變化에 起因한 것으로 생각된다. (提案 메카니즘 (iv)段階 참조)

따라서 이러한 事實을 바탕으로 하여 本 反應系의 反應메카니즘을 提案하면 다음과 같다.



段階(iv)는 8 面體에서 물 분자가 떨어져 나가면서 平面四角型으로 再排列하는 過程이다. 이段階가 엔트로피 減少의 主된 原因이라 볼 수 있다.

이 假定된 메카니즘에 대한 理論的 速度式 (v_{theory}) を 求하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 v_{\text{theory}} &= -\frac{d[Ni(H_2O)_3(CN)_3]}{dt} \\
 &= k_4[Ni(H_2O)_3(CN)_3][CN^-]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= k_4K_3[Ni(H_2O)_4(CN)_2][CN^-]^2 \\
 &= k_4K_3K_2[Ni(H_2O)_5(CN)^+][CN^-]^3 \\
 &= k_4K_3K_2K_1[Ni(H_2O)_6^{2+}][CN^-]^4
 \end{aligned}$$

여기서 $k_4K_3K_2K_1 = k$ 라 놓으면

$$\begin{aligned}
 v_{\text{theory}} &= -\frac{d[Ni(H_2O)_3(CN)_3]}{dt} \\
 &= k[Ni(H_2O)_6^{2+}][CN^-]^4 \quad (11)
 \end{aligned}$$

이 理論速度式 (11)과 觀測速度式 (10)를 比較하면 이들 두式이 完全히 一致함을 알 수가 있다. 이는 여기서 假定한 反應메카니즘이 타당성이 있다고 볼 수 있다.

結論

本 反應系 $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$ 를 電氣電導度法을 이용해서 減速 比率을 하는 Gelatin 水溶液에서 反應速度를 測定하였다.

速度論의 解釋結果 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 에 대해서 1 次, $[CN^-]$ 에 대해서 4 次인 總括反應이 5 次로 進行됨을 알았다.

이 反應系의 活性化 에너지 $Ea = 5.76\text{Kcal/mole}$ 이고, 活性化 파라메타 $\Delta H^\ddagger = 5.15\text{Kcal/mole}$, $\Delta S^\ddagger = -35.07\text{e.u.}$ 임을 알았다.

앞에서 구한 反應次數와 活性化 파라메타의 資料를 바탕으로 總括反應이 5 次인 타당한 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 生成 메카니즘을 提案하였다.

알림 : 本 研究는 文教部 支援 基礎科學研究 助成費로 이루어 졌으며, 아울러 當國에 感謝의 뜻을 表합니다.

引用文

- R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Transition Metal Complex", p. 384, Allyn and Bacon Inc., 1984.
- F. A. Cotton and G. Wilkins, "Basic Inorganic Chemistry", p. 408, Bacon, 1976.
- S. Katama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 106 (1973).
- A. W. Adamson, J. P. Welker and M. Volpe, J. Am. Chem. Soc., 72, 4030 (1950).
- R. C. Calkins and N. F. Hall, ibid, 80, 5028 (1958).

6. D. N. Hume and I. M. Kolthoff, *ibid.*, **72**, 4423 (1950).
7. F. A. Long, *ibid.*, **73**, 537 (1951).
8. G. B. Kolski and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **8**, 1125 (1969).
9. D. W. Margerum, T. J. Bydalek and J. J. Bishop, *ibid.*, **83**, 1791 (1961).
10. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", p. 149, Benjamin, Florida, 1964.
11. K. J. Laidler, "Reaction Kinetics", Vol. I. P. 15, Pergamon, New York, 1963.
12. B. K. Park, J. W. Lee and J. S. Lim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 282 (1986).
13. F. A. Cotton and G. Wilkins, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 735, Interscience, 1962.