

## Zur Anwendung gemischt elektrostatisch-quantenchemischer Modelle zur Beschreibung von Metallkomplexen mit Amidien

Von

**Bernd M. Rode und Reinhold Fussenegger**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,  
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1976)

### *Application of Mixed Electrostatic—Quantum Chemicals Models for the Description of Metal Complexes With Amides*

Three different, mixed electrostatic—quantum chemical models for the description of metal—amide complexes have been tested. Two of them contain an electrostatic approximation for the metal ion, the third intends to give a better approximation to the liquid phase, i.e. the solution, by means of an electrostatic concept taking into account further ligand molecules, but maintaining the quantum chemical treatment of the metal. The results of the calculations are discussed in connection with experimental data. The applicability of the models within certain limitations confirm the conclusion, that electrostatic and polarization effects represent the dominant interaction terms between ions and amide ligands, as assumed already on the basis of experimental data. The electrostatic—quantum chemical models allow an extension of the theoretical treatment of complexes to metal ions of higher atom number, and a remarkable improvement of the absolute values for stabilization energies and rotational barriers without significant increase in computing time.

### Einleitung

Amidkomplexe mit Metallionen wurden in letzter Zeit sowohl wegen ihrer Bedeutung im Rahmen von Solvatationsvorgängen, als auch wegen ihres Modellecharakters für die Beschreibung von Metallkomplexen mit biologisch relevanten Liganden wie Peptiden und Proteinen untersucht<sup>1</sup>. Zur theoretischen Behandlung kamen dabei hauptsächlich ab initio-Verfahren mit kleinen Basissätzen<sup>2–5</sup>, aber auch semiempirische Verfahren<sup>3, 6–8</sup> zum Einsatz.

Eine Ausweitung dieser Berechnungen auf Metallionen höherer Ordnungszahl oder auf höhere Koordinationszahlen führt bei den ab initio-Berechnungen zu technisch schwer zu bewältigenden numerischen Problemen, während beim Einsatz semiempirischer Verfahren eine Reihe methodischer Probleme auftreten<sup>3</sup>, die ihre Anwendung auf derartige Problemstellungen prinzipiell in Frage stellen.

Experimentelle Untersuchungen des Metallioneneinflusses auf die Rotationsbarriere von Amididen mittels Kernresonanz-Linienformanalyse hatten andererseits ergeben, daß dieser Einfluß in sehr guter Näherung als vom Radius der jeweiligen Ionen abhängig beschrieben werden kann<sup>4</sup>. Dies legte den Schluß nahe, daß die vom Ion bewirkte Erhöhung der Barriere hauptsächlich auf elektrostatische bzw. Polarisations-effekte zurückgeführt werden kann. Da die Veränderungen in der Rotationsbarriere in Veränderungen des  $\pi$ -Charakters der C—N-Bindung begründet sind, die wiederum von der elektronischen Gesamtstruktur des Moleküls abhängt, konnte erwartet werden, daß eine korrekte Erfassung der Barrierenveränderungen in einem theoretischen Modell auch eine annehmbare Beschreibung der Bindungseffekte im Gesamtkomplex gewährleisten würde.

Darüber hinaus hatten Berechnungen an Amidkomplexen einfacher Ionen, wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  gezeigt, daß die Wechselwirkung dieser Ionen mit dem Amid in verdünnter Lösung durch das Modell des 1:1-Komplexes bereits relativ gut wiedergegeben werden kann<sup>4, 9</sup>. Somit lag der Schluß nahe, nach gemischt elektrostatisch—quantenchemischen Modellen zu suchen, die einerseits eine Berücksichtigung von Metallionen unabhängig von ihrer Ordnungszahl, andererseits aber auch die Einbeziehung einer größeren Zahl von Liganden in die Beschreibung der Solvathülle gestatten würden.

## Modellansätze und Methodik

### 1. Elektrostatische Näherung für das Metallkation

Es wurde in zwei Ansätzen versucht, das Metallkation elektrostatisch in Form einer Punktladung zu beschreiben. Der erste dieser Ansätze bestand darin, daß eine variable Punktladung in ihrem energetisch günstigsten Abstand in der Bindungsachse (Verlängerung der C=O-Bindungsachse) lokalisiert wurde, während für den Liganden die vollständige quantenchemische Beschreibung im Rahmen des *HF—SCF—LCAO—MO*-Verfahrens beibehalten wurde.

Im zweiten Ansatz wurde ebenso verfahren, nur daß diesmal eine Punktladung vom Betrag der formalen Ladung des jeweiligen Metallions in dessen zu erwartendem Bindungsabstand vom Carbonylsauerstoff eingesetzt wurde. Dieser Bindungsabstand ergab sich im Ver-

gleich mit vollständigen *ab initio*-Berechnungen einiger Metallkomplexe von Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid und N-Ethylformamid<sup>4, 9, 10</sup> in Form der angenäherten Beziehung

$$r_B M^{n+} = 1,12 + r_M^{n+} \quad (\text{in \AA ngström}) \quad (1)$$

aus dem Radius des jeweiligen Kations.

Als experimentelle Vergleichsbasis für diese Ansätze dienten die mittels Kernresonanz-Linienformanalyse bestimmten Veränderungen der Rotationsbarriere des Amidliganden (*DMF*) unter dem Einfluß der Metallkationen<sup>4</sup>.

Für die quantenchemischen Berechnungen gelangte das *HF—SCF—MO*-Verfahren mit einem für ähnliche Problemstellungen bereits erprobten *Minimal-GLO*-Basissatz<sup>1, 3, 4, 9</sup> zum Einsatz.

## 2. Elektrostatische Näherung für weitere Ligandenmoleküle

Es wurden bereits Versuche unternommen, Solvatationsenergien elektrostatisch unter Verwendung quantenchemisch berechneter Ladungsdichten zu ermitteln<sup>11</sup>. Die dabei erhaltenen Energien erforderten zwar eine empirische Skalierung je nach Solvatationssphäre, wiesen jedoch darauf hin, daß dieser Ansatz für den untersuchten Liganden ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei relativ geringem Rechenaufwand zu brauchbaren Ergebnissen führen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein etwas modifizierter Ansatz dieser Art erprobt, und zwar, indem der 1:1-Komplex des Kations mit dem Amid (in diesem Fall Formamid) vollständig quantenmechanisch beschrieben wurde, und weitere Liganden elektrostatisch berücksichtigt wurden. Formal läßt sich diese Vorgangsweise als Einführung eines zusätzlichen Terms zum *Core—Hamilton-Operator* in der Form:

$$\hat{V} = \sum_i \sum_{N \in L_1 + n} \frac{\delta q_N}{r_{iN}} \quad (2)$$

darstellen, wobei  $N$  der Laufindex für die den Atomen der zusätzlichen  $n$  Liganden entsprechenden Partialladungen  $\delta q_N$  ist, und  $r_{iN}$  der Abstand dieser Ladungen vom  $i$ ten Elektron des Systems. Die erforderlichen Werte für die Partialladungen wurden entsprechend den Ergebnissen für die Nettoladungen der Ligandenatome (*Mulliken-Populationsanalyse*) aus der Berechnung des  $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ -Komplexes eingesetzt. Zur Berechnung der Gesamtenergie wurde dann zusätzlich der entsprechende Term

$$\sum_{N < M} \sum \frac{\delta q_N \delta q_M}{r_{NM}}, \quad (3)$$

summiert über alle Atome des Systems, berücksichtigt.

Auf diese Weise wurden bis zu 5 weitere Solvensmoleküle in verschiedenen geometrischen Anordnungen in die Berechnungen einbezogen. Die quantenchemische Behandlung erfolgte dabei wiederum mittels des *HF—SCF—LCAO—MO*-Verfahrens in dem oben angegebenen Basissatz.

Sämtliche Berechnungen wurden an der CDC 3300 Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Elektrostatistische Näherung für das Metallion

#### 1.1. Metallkation als variable Punktladung

Die Energieoptimierung des Abstandes zwischen Carbonylsauerstoff und Punktladung erbrachte im untersuchten Bereich (0,5 bis 3,0 Elementarladungen) Abstände zwischen 1,085 und 0,971 Å, so daß zugunsten einer Vereinfachung des Modells schließlich ein konstanter Abstand von 1,00 Å für die variable Punktladung gewählt wurde. Tab. 1 zeigt die mit verschiedenen Punktladungen berechneten Rotationsbarrieren für Dimethylformamid, sowie die prozentuelle Zunahme dieser Barriere, verglichen mit dem „ungebundenen“ Liganden.

Tabelle 1. Rotationsbarriere ( $E_a$ ) für Dimethylformamid, unter dem Einfluß einer variablen Punktladung im Abstand 1 Å, und relative Zunahme der Barriere, ( $\Delta E_a$ ), bezogen auf unbeeinflussten Liganden

Ladung	$E_a$ (kcal/Mol)	$\Delta E_a$ , %
0,5	46,6	13,1
0,6	48,0	16,5
0,7	49,3	19,7
0,8	50,8	23,3
0,9	52,3	26,9
1,0	53,8	30,6
1,4	60,1	45,9
1,8	66,2	60,7
2,2	71,7	74,0
2,6	76,3	85,2
3,0	79,8	93,7

In Abb. 1 ist die Korrelation zwischen der Größe der Punktladung und der prozentuellen Erhöhung der Rotationsbarriere dargestellt; als Einzelpunkte sind darin die experimentellen Werte für den Barrierenanstieg unter dem Einfluß verschiedener Metallkationen eingetragen.

Da die Rotationsbarriere einen relativ sensiblen Indikator für Veränderungen der elektronischen Gesamtstruktur des Ligandenmoleküls darstellt, kann angenommen werden, daß die dem Diagramm entnehmbare, einem jeweiligen Metallkation entsprechende Punktladung einen Großteil der Einflüsse simulieren kann, die durch dieses Ion auf den Liganden ausgeübt würden. Hierbei ist aber jedenfalls zu berücksichtigen, daß es sich bei den experimentellen Daten durchwegs um kugelsymmetrische Ionen mit abgeschlossenen Schalen handelt,

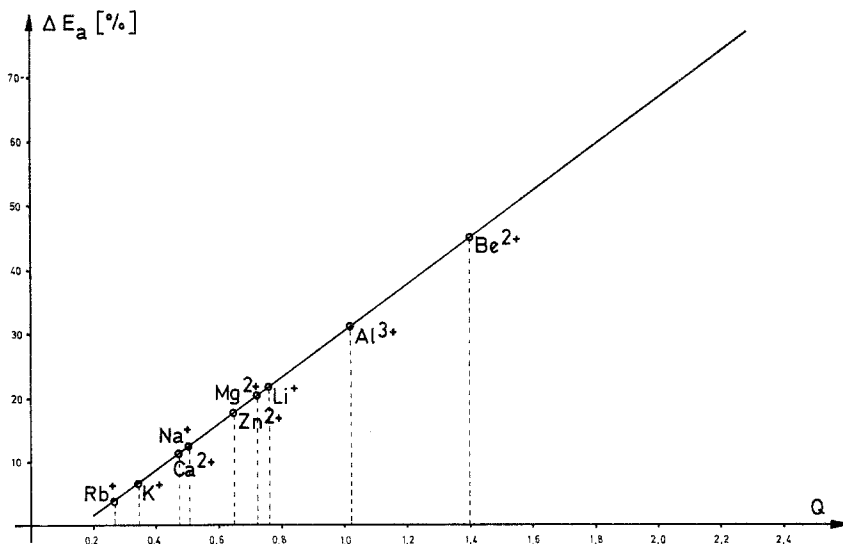


Abb. 1. Prozentuelle Zunahme der Rotationsbarriere von *DMF* in Abhängigkeit vom Betrag einer Punktladung in konstantem Abstand von 1 Å, im Vergleich mit exper. Werten einiger Metallkationen

so daß eine Ausweitung dieser Vorgangsweise auf anders geartete Metallionen (z. B. eine Reihe von Übergangsmetallen) nicht ohne weiteres zulässig ist. Es erscheint aber durchaus möglich, bei ähnlich aufgebauten Komplexen (d. h. mit Liganden, in denen eine Peptidgruppe als Koordinationsstelle fungiert) einige bindungstheoretische Informationen über ihr Komplexierungsverhalten mit den größeren Ionen der untersuchten Reihe zu erhalten, indem man diese durch die entsprechende Punktladung im Abstand 1 Å simuliert.

### 1.2. Punktladung im Bindungsabstand des Metallions

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse, die für Stabilisierungsenergien, Rotationsbarrieren und deren relative Änderungen erhalten werden, wenn

die jeweiligen Metallionen durch Ladungen mit dem für diese Ionen formalen Betrag im Bindungsabstand simuliert werden.

Die Stabilisierungsenergien werden, wenn man die bekannten experimentell bestimmten Werte<sup>12</sup> unter Berücksichtigung der Solvationszahlen dieser Ionen in *DMF*<sup>10</sup> betrachtet, ziemlich gut wiedergegeben. Ebenso stehen die berechneten Erhöhungen der Rotationsbarriere unter dem Einfluß von Alkaliionen im Einklang mit den ex-

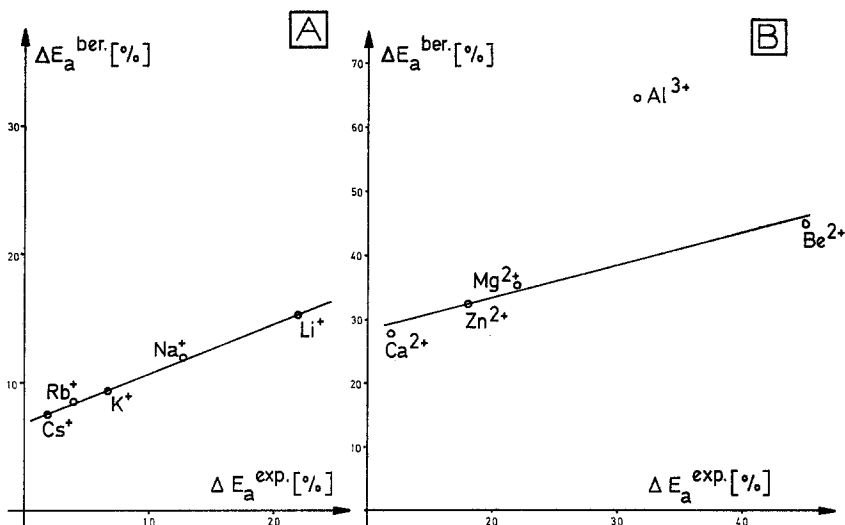


Abb. 2. Gemessene Rotationsbarrierenerhöhung bei *DMF* unter Metallioneneinfluß und mittels elektrostatisch—quantenchemischem Modell berechnete Zunahme

perimentellen Werten<sup>4</sup>. Wie Abb. 2 zeigt, ergibt sich auch zwischen berechneten und experimentellen Werten für die zweiwertigen Ionen eine nahezu lineare Korrelation. Die Verschiebung dieser Geraden gegenüber der für die einwertigen Ionen deutet darauf hin, daß eine innerhalb der Ionenreihen gering variierende Größe ihren Betrag beim Übergang von ein- zu zwei- bzw. mehrwertigen Kationen stark ändert. Dafür spricht auch die Lage des Punktes für  $\text{Al}^{3+}$ . In erster Linie könnte es sich dabei um den zum Ionenradius hinzugezählten Betrag zur Ermittlung des Bindungsabstandes handeln. Dafür spricht die Übereinstimmung des experimentellen und berechneten Wertes für  $\text{Be}^{2+}$ , die bei den größeren zweiwertigen Ionen, wo keine Überprüfung des Betrages von 1,12 [Gl. (1)] an Hand einer vollständigen quantenchemischen Berechnung des Komplexes möglich war, nicht mehr erzielt wurde. Eine weitere Möglichkeit wäre ein unterschiedlich starker

charge transfer bei ein-, zwei- und mehrwertigen Kationen, der einen konstanten Fehler durch Beibehaltung der formalen Ladung mit sich bringen müßte.

Es gelten bezüglich der Aussagekraft und Anwendbarkeit dieses Modelles sinngemäß dieselben Einschränkungen wie unter 1.1 diskutiert, nämlich, daß eine Ausweitung auf Metallionen anderen Typs nicht in allen Fällen zulässig erscheint.

Tabelle 2. *Metallion als Punktladung im Bindungsabstand: Stabilisierungsenergie  $\Delta E_S$ , Rotationsbarrieren  $E_a$  und ihre prozentuelle Zunahme  $\Delta E_a$ . Energien in kcal/Mol*

Ion	$\Delta E_S$	$E_a$	$\Delta E_a^{\text{ber.}}$	$\Delta E_a^{\text{exp}^4}$
Li <sup>+</sup>	44,4	47,5	15,3	22,0
Na <sup>+</sup>	32,1	46,2	12,1	12,8
K <sup>+</sup>	22,8	45,1	9,5	6,8
Rb <sup>+</sup>	20,3	44,7	8,5	4,0
Cs <sup>+</sup>	17,4	44,3	7,5	2,0
Be <sup>2+</sup>	195,0	59,8	45,1	45,2
Mg <sup>2+</sup>	123,7	55,8	35,4	20,8
Zn <sup>2+</sup>	111,4	54,9	33,2	18,0
Ca <sup>2+</sup>	82,6	52,5	27,4	12,0
Al <sup>3+</sup>	286,5	67,9	64,8	31,6

Die allgemein gute Übereinstimmung von quantenchemischem<sup>4</sup> und gemischt elektrostatisch—quantenchemischem Modell einerseits, und von Experiment und elektrostatisch—quantenchemischem Modell andererseits scheint jedoch die bereits auf Grund der Experimente getroffene Feststellung zu bestätigen, daß innerhalb der gesamten Untersuchungsreihe die Hauptfaktoren für die Erhöhung der Rotationsbarriere in Amid- (bzw. Peptid)-Liganden unter dem Einfluß von Metallionen elektrostatische bzw. Polarisationswechselwirkungen der Ionenladung mit dem Liganden sind.

## 2. Die elektrostatische Berücksichtigung zusätzlicher Liganden

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse für die Nettoladungen der Atome nach *Mulliken*, wie sie in der Berechnung des Li<sup>+</sup>/HCONH<sub>2</sub>-Komplexes<sup>4</sup> für den Liganden erhalten wurden. Diese Ladungen dienten zum Aufbau des in 1.2 diskutierten zusätzlichen Terms zum *Core—Hamilton-Operator*.

Es wurden nun nacheinander 1, 3 und 5 weitere Liganden am Li<sup>+</sup>/HCONH<sub>2</sub>-Komplex angeordnet, und zwar in der Form, daß die Ge-

samtsymmetrie des Komplexes  $\text{Li}^+L_n$   $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $T_d$  bzw.  $O_h$  war. Entsprechende Berechnungen wurden auch für das Formamid selbst durchgeführt, wobei dieselben geometrischen Anordnungen beibehalten, das Ion jedoch weggelassen wurde. Auf diese Weise wurde ein in gleicher Weise „gestörtes“ Ligandmolekül erhalten, auf das die für den „gestörten“ Komplex erhaltenen Werte bezogen werden konnten.

Tabelle 3. *Nettoladungen der Ligandenatome im  $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ -Komplex*

H(CH)	+ 0,202
C	+ 0,551
O	— 0,526
N	— 0,953
H ( <i>cis</i> )	+ 0,412
H ( <i>trans</i> )	+ 0,428

Tabelle 4. *Stabilisierungsenergie pro Ligandenmolekül  $\Delta E_S$ , Rotationsbarrieren für ungebundenen ( $E_a^u$ ) und gebundenen ( $E_a^g$ ) Liganden und relative Barrierenänderung  $\Delta E_a$  (in %) für verschiedene Koordinationszahlen  $n$*

$n$	Symmetrie	$\Delta E_S$	$E_a^u$	$E_a^g$	$\Delta E_a$
1	—	39,0	39,5	45,9	16,2
2	$D_{2h}$	40,2	38,9	44,9	15,4
4	$D_{4h}$	39,9	36,2	41,9	15,7
4	$T_h$	37,5	32,0	16,9	16,9
6	$O_d$	38,4	29,8	35,2	18,1

In Tab. 4 sind die für die einzelnen Komplexe erhaltenen Stabilisierungsenergien pro Ligand, die berechneten Rotationsbarrieren für den ungebundenen Liganden und den Liganden im Komplex, sowie die daraus ermittelte relative Änderung der Barriere angegeben. Die experimentelle Solvatationsenergie für  $\text{Li}^+$  in Formamid beträgt 132,4 kcal/Mol<sup>12</sup>, die aus Dampfdruckmessungen ermittelte Solvatationszahl 3,8<sup>10</sup>, so daß sich die Solvatisierungsenergie pro Ligand zu 34,8 kcal/Mol errechnet. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem für die  $T_d$ -Koordination berechneten.

Der Absolutbetrag, zu dem sich die Barriere für die innere Rotation berechnet, erniedrigt sich deutlich mit zunehmender Zahl von Liganden und ist im Fall der tetraedrischen Konfiguration des Komplexes niedriger als in der  $D_{4h}$ -Anordnung der 4 Liganden.

Die Abnahme der berechneten Rotationsbarriere bei Berücksichtigung der weiteren Liganden in der angegebenen Form bedeutet eine



wesentliche Verbesserung der Modellrechnung und Annäherung an den „wirklichen“ Wert, soweit sich dieser aus den vorhandenen Daten für den  $\text{Li}^+/\text{DMF}$ -Komplex<sup>4, 9</sup> abschätzen läßt. Es ist allgemein bekannt, daß Rotationsbarrieren bei Berechnungen mit kleinen Basissätzen fast durchwegs viel zu hoch erhalten werden. Die hier durchgeführte, rechentechnisch sehr einfache Berücksichtigung der weiteren Liganden hat aber sicher einen mindestens ebenso großen Verbesserungseffekt auf diese Größe, wie eine wesentlich aufwendigere Vergrößerung des Basissatzes für den 1:1-Komplex. Eine Kombination von Basiserweiterung und Berücksichtigung der weiteren Liganden in der hier angegebenen Form läßt daher ein sehr „wirklichkeitsnahes“ Modell für den in Lösung vorliegenden Solvatkomplex erwarten, nicht zuletzt, da aus dem Ansatz mit erweiterter Basis auch verbesserte Werte für die in den Zusatzterm [Gl. (2)] eingehenden Punktladungen resultieren. Schließlich könnte noch durch Beziehung der für den Komplex errechneten Werte auf ein Ligandenmodell, dessen Zusatzterm besser den geometrischen Strukturen des reinen Solvens Rechnung trägt, eine Verbesserung der Absolutwerte erzielt werden.

Interessanterweise ergeben sich in den relativen Änderungen, die für die Rotationsbarriere als Folge der Komplexierung des Ions berechnet werden, keine deutlichen Unterschiede. Dies bestätigt die bereits früher getroffene Feststellung<sup>1, 4, 9</sup>, daß das 1:1-Modell für den relativen Barrierenanstieg durch Bindung eines Kations an das Amidmolekül zufriedenstellende Ergebnisse zu liefern vermag, auch wenn die mit diesem Modell erhaltenen Absolutwerte deutlich zu hoch sind. Ein direkter Vergleich der hier erhaltenen Werte mit experimentellen Werten ist leider nicht möglich, da solche nur für das  $\text{Li}^+/\text{DMF}$ -System bekannt sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl die empirische Berücksichtigung des Kations als elektrostatische Punktladung, als auch die elektrostatische Einbeziehung weiterer Liganden in Form der diskutierten gemischt elektrostatisch—quantenchemischen Modelle für Amid—Metall-Komplexe eine Erweiterung und Verbesserung der theoretischen Behandlungsmöglichkeiten derartiger Systeme gestatten, ohne den Rechenaufwand merklich zu erhöhen. Unter gewissen Einschränkungen scheint die Übertragung des Modells auf andere Komplexe mit peptidgruppenhaltigen Liganden zulässig. Zu diesen Einschränkungen gehören neben den bereits erwähnten Übergangsmetallionen sicherlich auch die Chelatkomplexe, in denen die Berücksichtigung mindestens eines zweiten Liganden im quantenchemischen Formalismus unerlässlich sein kann<sup>13</sup>. Die hier durchgeführten Untersuchungen haben weiters die aus den Experimenten gezogenen Schlüsse über die Haupteffekte eines Metallions bei seiner Beeinflussung der

Rotationsbarriere von Amidliganden bestärkt und eine Möglichkeit gezeigt, auf relativ einfache Weise den Gegebenheiten der Lösung bzw. flüssigen Phase näher zu kommen, ohne die prinzipielle Vorgangsweise der quantenchemischen ab initio-Berechnungen ganz aufgeben zu müssen.

### Danksagung

Die Autoren danken Herrn stud. chem. *W. Kittl* für seine umfangreiche freiwillige Mitarbeit und sein Interesse. *B. M. R.* dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit (Projekt Nr. 2432/3061).

### Literatur

- <sup>1</sup> *B. M. Rode*, in: Metal—Ligand Interactions in Organic and Biochemistry, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 9. Dordrecht/Holland: D. Reidel Publishing Co. 1976, und dortige Ref.
- <sup>2</sup> *M. Perriacaudet* und *A. Pullman*, Internat. J. Peptide Protein Res. **5**, 99 (1972); *A. Armbruster* und *A. Pullman*, FEBS Letters **49**, 369 (1974); *A. Pullman*, in: Metal—Ligand Interactions in Organic and Biochemistry, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 9. Dordrecht/Holland: D. Reidel Publishing Co. 1976.
- <sup>3</sup> *B. M. Rode*, Mh. Chemie **106**, 339 (1975).
- <sup>4</sup> *R. Fussenegger* und *B. M. Rode*, Chem. Phys. Letters **44**, 95 (1976).
- <sup>5</sup> *B. M. Rode* und *H. Preuss*, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **35**, 369 (1974).
- <sup>6</sup> *P. V. Kostetsky*, *V. T. Ivanov*, *Yu. A. Ochvinnikov* und *G. Shchenbelov*, FEBS Letters **49**, 369 (1974).
- <sup>7</sup> *D. Balasubramanian*, *A. Goel* und *C. N. R. Rao*, Chem. Phys. Letters **17**, 482 (1972).
- <sup>8</sup> *A. Gupta* und *C. N. R. Rao*, J. Phys. Chem. **77**, 2889 (1973).
- <sup>9</sup> *B. M. Rode* und *R. Fussenegger*, J. Chem. Soc. Faraday II, **71**, 1958 (1975).
- <sup>10</sup> *Th. Pontani*, Diss. Univ. Innsbruck, 1976.
- <sup>11</sup> *J. O. Noell* und *K. Morokuma*, Chem. Phys. Letters **36**, 465 (1975).
- <sup>12</sup> *D. I. Padova*, Modern Aspects Electrochem. **7**, 1 (1972).
- <sup>13</sup> *B. M. Rode*, Chem. Phys. Letters **26**, 350 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. B. M. Rode*  
*Institut für Anorganische*  
*und Analytische Chemie*  
*Universität Innsbruck*  
*Innrain 52a*  
*A-6020 Innsbruck*  
*Österreich*