

Fragen der molekularen Systemorganisation, II [1]. Solvatochrome Komplexe

Viktor Gutmann und Gerhard Resch

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 15. Februar 1988. Angenommen 26. Februar 1988)

The Problem of Molecular System Organization, II. Solvatochromic Complexes

Several mixed complexes, such as $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ are subject to variations in color, according to the acceptor properties of the molecular environment. The charge transfer band is gradually shifted to decreasing wave length of the absorption maximum, as the acceptor number of the solution is increased. Likewise, the charge transfer band of the copper(II)-complex with tetramethylethylenediamine and acetylacetonate as ligands is shifted to greater wave length as the donor number of the solution is increased, thus providing evidence for gradual changes from the planar into octahedral arrangement. All complexes have in common that their coordination centre is hard enough to respond to changes of an essentially hard environment and soft enough to redistribute any changes in charge density over the whole system in such ways that the basic characteristics of the complex molecule under consideration is retained. The charge density pattern around the coordination centre, which is at the same time an integral part of the molecular outer regions, appears to retain locally a nearly invariant charge density. The redistribution of the charge density pattern appears to be subject to the regulating actions around the coordination centre. This is therefore considered as representing the highest hierarchic level, to which the charge densities in all other boundary areas are subordinated. Reorganization of the charge density pattern is performed due to the mobilities of the π -electron systems under control of the said superordinated levels. The lowest hierarchic level seems to be represented by the charge density areas along the structural framework, which provides the static boundary conditions for the more highly developed dynamic properties of the higher levels.

(*Keywords: Molecular system organization; Solvatochromism; Solvent effects on structure and reactivity; Hierarchic levels in molecules; Color indicators for donor and acceptor properties*)

Einleitung

Vor kurzem wurden solvatochrome Komplexe aufgefunden, die als Farbindikatoren zur näherungsweise Feststellung von Donor- bzw.

Acceptoreigenschaften von protonenfreien Lösungen herangezogen werden können [2—4]. Da in Lösungsmitteln ohne Eigenionisation keine funktionellen Zusammenhänge zwischen Donorstärke (*Lewis-Basizität*) und Acceptorstärke (*Lewis-Acidität*) bestehen [5], ist es erforderlich, jeweils einen Indikator zur Feststellung der Donorstärke und einen zur Feststellung der Acceptorstärke anzuwenden.

Ergebnisse und Diskussion

Solvatochrome Komplexe zur Feststellung der Acceptorstärke

Seit über 30 Jahren ist bekannt, daß die Charge-Transfer-Banden von $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ vom Lösungsmittel beeinflusst werden [6]. In der Folge wurde gefunden [7—10], daß die Frequenzen der Charge-Transfer-Banden von $\text{Mo}(\text{bipy})(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{W}(\text{bipy})(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{Schiff-base})(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{nioxine})_2(\text{py})_2$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]^+$ mit dem E_T -Parameter [11] korrelieren, der ein Maß der Acceptoreigenschaften der Lösung darstellt [12]. Wegen der leichten Zugänglichkeit, der Löslichkeit in zahlreichen Lösungsmitteln und der charakteristischen Änderungen der Farbe (Abb. 1) wurde $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ als Farbindikator zur Feststellung der Acceptorstärke vorgeschlagen [2—4, 13].

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen über den Lösungsmiteleinfluß auf das Halbwellenpotential des Redoxsystems Hexacyanoferrat(III)/(II) [14, 15] sowie aufgrund spektroskopischer Befunde [1, 16] erfolgt der Angriff des Acceptors vor allem an den N-Atomen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen. Dabei werden die $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindungen kürzer und die $\text{Fe}-\text{N}(\text{phen})$ -Bindungen länger [17]. Außerdem scheinen Acceptoren auch über die „Taschen“ der Moleküloberfläche direkt am Koordinationszentrum angreifen zu können [18], wie sich u. a. aus dem Farbverhalten von $\text{Fe}(\text{nioxine})(\text{py})_2$ ergibt [9]. Die Spektren von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ werden durch Substituenten an den Phenantrolingruppen kaum verändert, und die *Mössbauer*-Isomerie-Verschiebung am Fe ist ähnlich derjenigen in $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{n+}$, dessen Elektronendichten derjenigen von $\text{Fe}(\text{O})$ nahekommen.

Diese weitgehende Invarianz des Ladungsbereiches um das Koordinationszentrum erfordert hohe innere Beweglichkeit und Einflußnahme auf alle anderen Ladungsbereiche. Die am Molekülende, z. B. an den N-Atomen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen, ausgelösten Veränderungen werden über die beweglichen π -Elektronensysteme an das Koordinationszentrum geleitet und von diesem derart, vor allem an die Molekülaußenbereiche, umverteilt, daß das System optimale Abstimmung mit der Umgebung erreichen kann [1, 19]. An allen Außenbereichen — und nicht nur an den unmittelbar mit der Umgebung wechselwirkenden Bereichen — erfolgen

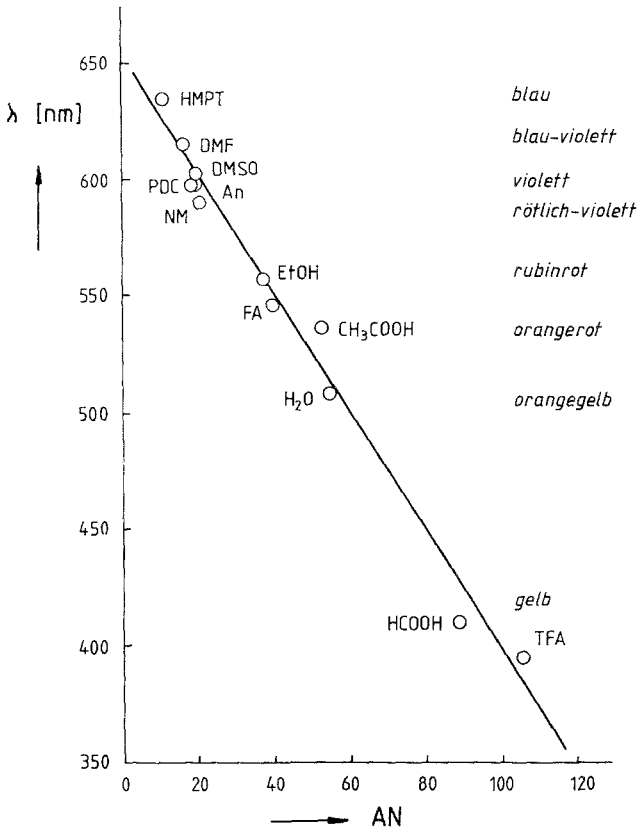


Abb. 1. Farbe und Wellenlänge der Charge-Transfer-Banden von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ in Lösungsmitteln verschiedener Acceptorzahl

Veränderungen des Ligandenfeldes, ohne daß grundlegende Veränderungen des strukturellen Grundgerüsts oder der Funktionalität eintreten. Was sich ändert, ist das äußere Bild, nicht aber die Grundcharakteristik.

Um die kontinuierlich ineinander verlaufenden und daher nicht konkret erkennbaren Übergänge zu erfassen, bedarf es der Einführung diskontinuierlicher Schritte. Mit Hilfe der Abstraktion bringen wir gestuft Gedachtes, diskret Faßbares in die Untersuchung ein, wobei die Abstufungen so gewählt werden, daß jene Unterschiede herausgehoben werden, die für die Fragen nach der Funktionalität des betreffenden Gesamtsystems (unter Einschluß seiner Umgebung) von Bedeutung sind [1, 19, 20]. Das Unterschiedliche ordnen wir nach gemeinsamen Kriterien und führen das unter einem bestimmten Kriterium Zusammengefaßte als hierarchische Ebene ein.

Ein Bereich, der über zusätzliche Eigenschaften verfügt, ist demjenigen überlegen, der diese nicht hat. Unterschiedliche Bereiche sind demnach einander „übergeordnet“ und „untergeordnet“. Nach *Elsasser* [21] existiert hierarchische Ordnung aus ihrem Wesen, in dem es Abstufungen gibt. Dazu sagt *Weiss* [22]: „A unit retains its unity by virtue of the power of subordination, which it exerts on the constituent elements in such a manner that their individual activities are directed towards a combined unitary resultant.“ Vereinfachend könnte man auch sagen, daß Abstufung nach oben umfassender bedeutet und Abstufung nach unten weniger befähigt, das Gesamtverhalten zu bestimmen, aber unbedingt notwendig ist, um es überhaupt zu ermöglichen [1, 15].

Obwohl die hierarchischen Ebenen so gewählt werden, daß bei stufenlosen Übergängen gleichbleibende Dominanzdifferenzen erkennbar werden, so muß bedacht werden, daß diese nicht als solche existieren könnten, sondern im Gesamtsystem integriert sind. Daher kann eine hierarchische Ebene nicht für sich allein, sondern nur innerhalb des jeweiligen Systems als mit diesem fest verbundener Teil gedacht werden. Aus diesem Grund kann die durch Abstraktion gewonnene hierarchische Gliederung nicht die Vorteile der Einfachheit, Übersichtlichkeit und Präzision einer leicht faßbaren, mathematischen Modellvorstellung bieten, wie sie z. B. in der Synergetik [23] angestrebt wird. Vielmehr ist sie ein Hilfsmittel beim Einordnen aller Erfahrungen in die natürlichen Zusammenhänge, um ein Verständnis der qualitativen Veränderungen des jeweils betrachteten konkreten Systems zu erlangen.

Wir haben vorgeschlagen, denjenigen Bereich als den der Beobachtung zugänglichen hierarchisch höchsten zu bezeichnen, der einerseits in seiner Dynamik das Gesamtverhalten steuert und andererseits dabei selbst weitgehend invariant bleibt. In unserem konkreten Fall ist das der Ladungsbereich um das weiche Koordinationszentrum. Diesem kommt insofern eine Doppelfunktion zu, als er Zentrum und zugleich — in den Falten der Molekültaschen liegend — auch Teil des Molekülaußenbereiches ist.

Diesem hierarchisch höchsten Bereich sind die anderen Molekülaußenbereiche nachgeordnet, denen entscheidende Bedeutung für die Abstimmung mit der Umgebung zukommt. Diesem nachgeordnet sind die hochbeweglichen π -Elektronensysteme, deren Veränderungen sich in nur geringfügigen Veränderungen der Kernlagen bzw. der Bindungslängen zeigen. Mit ihrer Hilfe wird das strukturelle Grundgerüst mit den π -Bindungen aufrechterhalten, das die unterste hierarchische Ebene bildet. Durch diese wird zugleich der Rahmen der statischen Randbedingungen für die eher dynamischen Funktionen der übergeordneten Ebenen festgelegt [1].

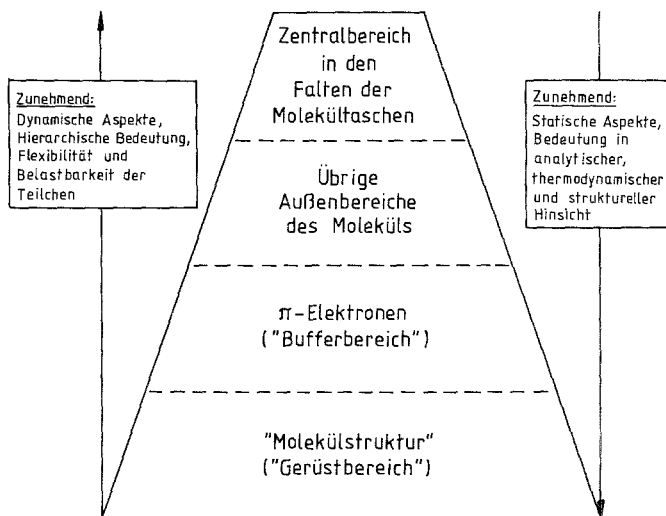


Abb. 2. Illustration der Systemorganisationen solvatochromer Komplexe

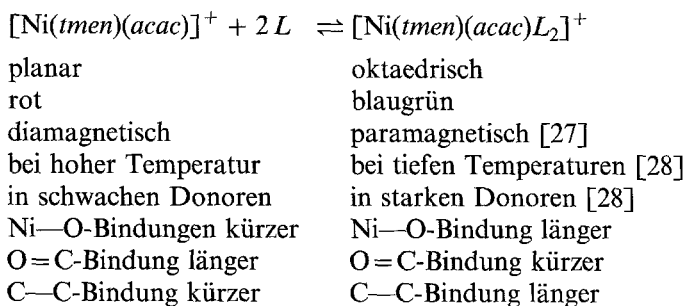
Das Übergeordnete hält in seiner Dynamik das Untergeordnete aufrecht, und das Untergeordnete bietet in seiner Stabilität den statischen Rahmen für die dynamischen Funktionsausübungen des Übergeordneten. In anderen Worten: Das hierarchisch Höhere verfügt über die strukturellen Randbedingungen, z. B. die jeweiligen Bindungslängen, und fügt sich diesen zugleich. Das hierarchisch Höhere steht in höherem Maße im Dienst des Ganzen, während das hierarchisch Niedere Träger der strukturellen und der thermodynamischen Eigenschaften ist und damit die erforderlichen Voraussetzungen für die Funktionen des hierarchisch Höheren bietet [1, 19, 20].

Weitere Hinweise auf die Systemorganisationen von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ und $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})$ wurden aufgrund des Studiums ihres „Spin-cross-over“-Verhaltens erhalten. Es wurde festgestellt, daß im Zuge der $\text{LS} \rightleftharpoons \text{HS}$ -Umwandlung ein Bereich optimaler Systemorganisation durchlaufen wird, in dem die dynamischen Ordnungsaspekte besonders gut ausgeprägt sind [24].

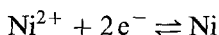
Solvatochrome Komplexe zur Feststellung der Donorstärke

Zur Feststellung der Donoreigenschaften (Lewis-Basizität) einer Lösung mit Hilfe von Farbindikatoren eignen sich die von *Sone* und *Fukuda* [17, 25] auf ihre solvatochromen und thermochromen Eigenschaften untersuchten planaren Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe mit Tetra-

methylethylendiamin und Acetylacetonat $[\text{Ni}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$. Der zuerst genannte planare Komplex ist bei hoher Temperatur und in einem schwachen Donorlösungsmittel rot und geht bei tiefer Temperatur und in einem starken Donorlösungsmittel in die oktaedrische, blaugrün gefärbte Form über [26].



Das Redoxpotential der *bza*-Komplexe zeigt für den Vorgang



in unterschiedlichen, aber schwachen Donorlösungsmitteln größere Unterschiede als in unterschiedlichen, starken Donorlösungsmitteln [29]. Das bedeutet, daß in den oktaedrischen Formen die Elektronendichten am Koordinationszentrum mit steigender Donorstärke ähnlicher werden, indem die unterschiedlichen Elektronenladungen in zunehmendem Ausmaß auf die Liganden verteilt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß in jedem der untersuchten Lösungsmittel das Redoxpotential des Ni^{2+} fast unabhängig von der Temperatur ist. Die bei Temperaturänderung verursachte Veränderung der Gesamtenergie wird also in besonderer Weise auf die Ligandenbereiche umverteilt [29]. Weiters wurde gefunden, daß das Redoxverhalten der Liganden durch Komplexbildung am Ni nicht maßgeblich verändert, wohl aber vom Lösungsmittel, und zwar in ähnlicher Weise im freien und im komplexierten Zustand, beeinflusst wird [29]. Die Spektren der Nickelverbindung zeigen, daß diese nur in zwei diskreten Formen, einer planaren und einer oktaedrischen, vorliegt. Mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des oktaedrischen Komplexes [17, 25, 30].

Hingegen ändert sich bei den Kupferkomplexen sowohl das Redoxpotential als auch das Spektrum der Cu-Komplexe kontinuierlich mit der Donorzahl [17]. Die Farbänderungen in Abhängigkeit von der Donorzahl sind so gut ausgeprägt, daß die Farbe einer den Komplex enthaltenden, gegebenen Lösung zur angenäherten Feststellung ihrer Donorzahl herangezogen werden kann (Abb. 3).

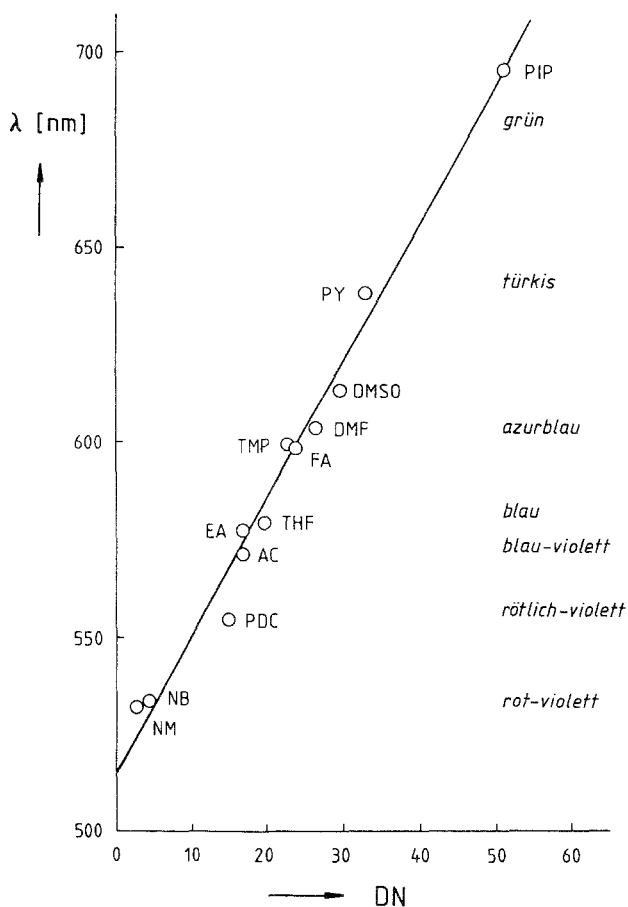
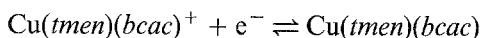


Abb. 3. Farbe und Wellenlänge der Charge-Transfer-Banden von $\text{Cu}(tmen)(acac)^+$ in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl

Die Reduktionspotentiale der ersten Stufe



zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln lineare Relationen mit ihren Donorzahlen, die aufgrund einer linearen Enthalpie-Entropie-Beziehung verständlich sind. Die reversible Reduktionsstufe zeigt bei Variation des Lösungsmittels eine isokinetische Beziehung bei $T_{iso} = 477 \text{ K}$ [31].

Der graduelle Übergang zwischen einer großen Zahl verschiedener, ähnlicher Koordinationsformen zeigt die große Bedeutung der Elemente

der Umgebung für das System und ihre Integration in das System. Ein System kann seine Organisiertheit immer nur im Hinblick auf die jeweilige Umgebung zeigen!

Um die Organisationsform kennenzulernen, ist es nicht so wichtig, nach (uns zum Teil gar nicht zugänglichen) Einzelvorgängen zu suchen, sondern aufgrund des Erfahrbaren nach dem Verständnis zu suchen, wie alles funktioniert, in welcher Weise die einzelnen Bereiche konzertiert aufeinander ansprechen und in wechselseitigen Abstimmungen der Systemerhaltung dienen. Im Vergleich zu den Nickelkomplexen sprechen die Kupferkomplexe viel sensibler und flexibler auf Veränderungen der Umgebung durch entsprechende Veränderungen des Ladungsdichtemusters an, wobei das Grundelement seiner planaren Struktur auch in der oktaedrischen Form in ihren wesentlichen Zügen erhalten bleibt. Das im Vergleich zu Ni(II) weichere Cu(II) ermöglicht eine größere Vielfalt verschiedener Formen, in die die unmittelbare Umgebung einbezogen wird. Man kann sagen, daß Cu(II) innerhalb des Komplexes hart genug ist, um auf die jeweilige harte Umgebung spezifisch anzusprechen, und weich genug, um sich innerhalb des planaren Grundgerüsts unter Bewahrung seiner Grundcharakteristik den jeweiligen äußeren Bedingungen anzupassen.

Das unterschiedliche Verhalten der Ni- und Cu-Komplexe zeigt die entscheidende Rolle der Eigenschaften des Ladungsbereiches um das Koordinationszentrum für das Gesamtverhalten. Dieser liegt etwa in der Mitte des planaren Grundgerüsts und damit zugleich zentral im Molekülaußenbereich. Beim Übergang in eine oktaedrische Anordnung tritt er in die Molekültaschen, die zwischen planarem Grundgerüst und axialen Liganden gebildet werden. Der Ladungsbereich um dieses mehr oder weniger nach außen offene Koordinationszentrum bleibt unter wechselnden äußeren Bedingungen weitgehend invariant. Die Umverteilung veränderter Ladungsverhältnisse auf die Molekülrandbereiche erfolgt unter dem regulierenden Einfluß des besonders beweglichen Ladungsbereiches (delokalisierte Elektronen) um das Koordinationszentrum. Wir schlagen vor, als die der Beobachtung zugängliche hierarchisch höchste Ebene den als Regulierungszentrum fungierenden Bereich um das (weiche) Koordinationszentrum anzusehen. Dieser ist zugleich derjenige besonders hoch entwickelter Dynamik, mit deren Hilfe die Elektronendichte weitgehend konstant gehalten wird und Veränderungen der Ladungsdichten an den übrigen Molekülaußenbereichen in die Wege geleitet werden. Letztere sind demnach den Ladungsbereichen um das Koordinationszentrum nachgeordnet. Zur Reorganisation des Ladungsdichtemusters leisten vor allem die beweglichen π -Elektronen entsprechende Dienste. Ihre Funktionen richten sich nach den jeweiligen Erfordernissen an den Molekülaußenbereichen. Die „ π -Elektronensysteme“

me“ sind demnach den Molekülaußenbereichen nachgeordnet. Durch die so geordnete Dynamik wird unter wechselnden Bedingungen die Grundcharakteristik der Molekülstruktur aufrechterhalten. Letztere bezeichnen wir als unterste hierarchische Ebene, deren Gegebenheiten die dynamischen Funktionen der hierarchisch höheren Ebenen befolgen. Zur Illustration der Systemorganisation dient grundsätzlich das in Abb. 2 wiedergegebene Bild des Pyramidenstumpfes.

Zur Frage der Lösung als Gesamtsystem

Die bisherigen Aussagen wurden vor allem aufgrund der Veränderungen mikroskopisch-struktureller Eigenschaften der Moleküle der gelösten Stoffe innerhalb unterschiedlicher Flüssigkeiten gemacht, wobei auch stoffliche (makroskopische) Veränderungen, z. B. das Redoxverhalten, herangezogen wurden. Indem mikroskopische Eigenschaften gelöster Stoffe durch die Lösung verändert werden, müssen aufgrund der Wechselwirkungen sowohl die mikroskopischen als auch die makroskopischen Eigenschaften der Lösung modifiziert werden [32]. Dem wird vor allem dadurch versucht Rechnung zu tragen, daß die mikroskopischen Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung der gelösten Moleküle, z. B. im Rahmen des Donor-Acceptor-Konzeptes [15], beschrieben werden. Innerhalb einer Flüssigkeit sind aber einzelne (Lösungsmittel-)Moleküle nicht erkennbar und nicht eingrenzbar. Einzelne Ausschnitte können nur gedanklich „gemacht“ werden, und das erfordert die willkürliche Festlegung von Grenzen.

Immerhin kann aufgrund der bisherigen Meßergebnisse gesagt werden, daß die mikroskopischen Eigenschaften einzelner Lösungsmittelmoleküle von den Veränderungen, wie sie z. B. durch gelöste Stoffe, Veränderungen oder des Druckes hervorgerufen werden, weniger betroffen sind als die das Gesamtsystem betreffenden meßbaren makroskopischen Eigenschaften. Die über einer Lösung beobachtete Dampfdruckerniedrigung zieht keine meßbaren Veränderungen der mikroskopischen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle mit sich. Andererseits erfordert die Dampfdruckverminderung, daß Lösungsmittelmoleküle (an der Oberfläche) stärker im Flüssigkeitsverband eingebunden sind. Selbst im Verlauf eines Phasenüberganges werden die mikroskopischen Eigenschaften von Molekülen weniger verändert als die makroskopischen Eigenschaften. Das beruht darauf, daß die Veränderungen makroskopischer Eigenschaften keine vollständige Entsprechung in den Veränderungen mikroskopischer Eigenschaften haben können. Makroskopische Eigenschaften können erst unter vollständiger Berücksichtigung der kontinuierlich erfolgenden dynamischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verstanden werden, wozu die in erster Linie der Berechnung dienenden

modernen theoretischen Vorstellungen molekularer Wechselwirkungen nicht ausreichen können [34]. Das jeweilige Verhalten der Moleküle hängt davon ab, in welcher Weise sie in dem kontinuierlichen Gesamtzusammenhang der Systemorganisation dynamisch eingefügt sind [19]. Daher ist es grundsätzlich nicht möglich, die makroskopischen Eigenschaften allein auf Eigenschaften der Moleküle zurückzuführen.

Im Hinblick auf die Frage nach den unterschiedlichen Bedeutungen unterschiedlicher Moleküle für das Gesamtsystem gehen wir davon aus, daß die Eigenschaften einer Lösung durch diejenigen der gelösten Teile geprägt werden. Die höhere hierarchische Bedeutung der gelösten Moleküle für das Gesamtsystem kommt schon zum Ausdruck, wenn das Lösungsmittel in erster Linie als Verdünnungsmedium für die gelösten Stoffe angesehen wird [32, 33].

Über weitere Fragen der Systemorganisation in Flüssigkeiten [32, 33], u. a. in unterkühltem Wasser [35], sind entsprechende Untersuchungen im Gange.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Förderung im Rahmen des Projektes Nr. 5443.

Literatur

- [1] 1. Mitt.: Gutmann V, Resch G (1985) Monatsh Chem 116: 1107
- [2] Soukup RW, Schmid R (1985) J Chem Educ 62: 459
- [3] Soukup RW (1983) Chemie in unserer Zeit 17: 129
- [4] Gutmann V (1986) Metal complexes in solution. Jenne EA et al. (eds) Picin Press, Padova, p 205
- [5] Gutmann V (1968) Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Springer, Wien New York
- [6] Bjerrum J, Adamson AW, Bostrup O (1956) Acta Chem Scand 10: 329
- [7] Burgess J (1969) J Organometal Chem 19: 218
- [8] Burgess J (1970) Spectrochim Acta 26A: 1369
- [9] Burgess J (1970) Spectrochim Acta 26A: 1957
- [10] Sanders N, Day P, J Chem Soc A 1969: 2303
- [11] Reichhardt C (1968) Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim
- [12] Mayer U, Gutmann V, Gerger W (1975) Monatsh Chem 106: 1235
- [13] Mayer U (1979) Pure Appl Chem 51: 1697
- [14] Gritzner G, Danksagmüller K, Gutmann V (1976) J Electroanal Chem 72: 177
- [15] Gutmann V (1978) The donor-acceptor approach to molecular interactions. Plenum, New York
- [16] Linert W, Gutmann V, Wiesinger G, Perkins PG (1985) Z physik Chem (n. F.) 142: 221
- [17] Sone K, Fukuda Y (1987) Inorganic thermochromism. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo (Inorganic chemistry concepts, vol 10)
- [18] Mayer U, Kotocova A, Gutmann V (1979) J Electroanal Chem 103: 409
- [19] Gutmann V, Resch G (1988) Chemistry International 10: 5

- [20] *Resch G, Gutmann V* (1987) *Wissenschaftliche Grundlagen der Homöopathie*, 2. Aufl., O-Verlag, Berg bei München; English Edition (1987) *Scientific foundations of homoeopathy*. Barthel & Barthel Publishing, Federal Republic of Germany
- [21] *Elsasser MV* (1975) *The chief abstractions of biology*. North Holland Publ. Co., Amsterdam
- [22] a) *Weiss PA* (1961) In: *Allen JM*, *The molecular control of cellular activity*, McGraw-Hill, New York, p 24; b) *Weiss PA* (1971) *Hierarchically organized systems in theory and practice*, Hafner, New York
- [23] *Haken H* (1983) *Synergetics—an introduction*. 3rd edn. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo
- [24] *Gutmann V, Resch G* (1983) *Inorg Chim Acta* 72: 269
- [25] *Sone K, Fukuda Y* (1982) *Studies in physical and theoretical chemistry* 27: 251
- [26] *Fukuda Y, Sone K* (1972) *J Inorg Nucl Chem* 34: 2315
- [27] *Bos JG, Lifschitz I, Dijkema KM* (1939) *Z anorg Chem* 242: 97
- [28] *Fukuda Y, Sone K* (1975) *J Inorg Nucl Chem* 37: 455
- [29] *Linert W, Pouresmail B, Gutmann V* (1988) *J Coord Chem* 17: 25
- [30] *Linert W, Gutmann V, Pouresmail B, Jameson RF* (1988) *Electrochim Acta* 33: 975
- [31] *Linert W, Jedlicka R, Jameson RF, Gutmann V* (1988) *J Coord Chem* 17: 347
- [32] *Resch G, Gutmann V* (1981) In: *Bertini J et al.* (eds) *Advances in solution chemistry*. Plenum Press, New York, p 1
- [33] *Gutmann V, Resch G* (1981) *Pure Appl Chem* 53: 1447
- [34] *Primas H* (1982) *Chimia* 36: 293
- [35] *Gutmann V, Scheiber E, Resch G*, to be published