

- [8] *T. Koopmans*, *Physica* 1, 104 (1934); *W. G. Richards*, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* 2, 419 (1969).
- [9] *E. Heilbronner*, *K. A. Muszkat* & *J. Schäublin*, *Helv.* 54, 58 (1971), and literature references therein.
- [10] *L. Åsbrink*, *E. Lindholm* & *O. Edqvist*, *Chem. physic. Letters* 5, 609 (1970).
- [11] *N. Norman* & *B. Post*, *Acta crystallogr.* 14, 503 (1961); *J. F. Chiang* & *S. H. Bauer*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 261 (1970).
- [12] *A. Skanke*, *Acta chem. Scand.* 22, 3239 (1968).
- [13] *G. Berthier*, *Chimia* 22, 385 (1968).
- [14] *E. Heilbronner* & *P. A. Straub*, *HMO-Hückel Molecular Orbitals*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- [15] *M. I. Al-Joboury* & *D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* 1964, 4434; *M. J. S. Dewar* & *S. D. Worley*, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 654 (1969); *D. W. Turner*, *C. Baker*, *A. D. Baker* & *C. R. Brundle*, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Interscience, New York 1970.
- [16] *J. H. D. Eland*, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* 2, 471 (1969).
- [17] *C. R. Brundle* & *M. B. Robin*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 5550 (1970).
- [18] *P. Bischof* & *E. Heilbronner*, *Helv.* 53, 1677 (1970).
- [19] *E. Clementi* & *D. R. Davis*, *J. computational Physics* 1, 223 (1966).
- [20] *B. Narayan* & *J. N. Murrell*, *Mol. Physics* (in press).
- [21] *R. D. Brown*, *P. J. Domaille* & *J. E. Kent*, *Austral. J. Chemistry* 23, 1707 (1970).

79. Berechnung von freien Hydratationsenthalpien und Koordinationszahlen für Kationen aus leicht zugänglichen Parametern

von **W. E. Morf** und **W. Simon**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(28. I. 71)

Summary. A model for the computation of free energies of hydration and coordination numbers of cations using easily available parameters is described. For 27 mono-, di- and trivalent cations the mean deviation of the calculated from the experimental ΔG_H^0 values is 3.9%. All the computed coordination numbers agree with experimental ones.

1. Einleitung. – Im Rahmen von Untersuchungen an ionenselektiven Systemen [1] ist die Kenntnis der freien Solvatationsenthalpien von Ionen für eine Reihe von elektrisch neutralen Liganden notwendig geworden. Da sich derartige Behandlungen der Solvation bisher auf nur wenige nichtwässrige Lösungsmittel wie z.B. Formamid [2] beschränkten, wurde ein Modell geschaffen, welches allgemein die Berechnung der freien Solvatationsenthalpien und Koordinationszahlen von Kationen aus einer besonders kleinen Zahl bekannter Daten ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit wird einerseits über ein derartiges Modell berichtet und andererseits werden Resultate diskutiert, die damit für die Hydratation als besonders ausgiebig untersuchtem Fall der Solvation erzielt wurden.

Die bisher bekannten Theorien zur Berechnung freier Hydratationsenthalpien von Kationen lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen aufteilen. Die empirischen Korrelationen, welche aus dem Modell von *Born* [3] mit Behandlung des Lösungs-

mittels als Kontinuum durch Einsetzen korrigierter Ionenradien und Dielektrizitätskonstanten abgeleitet wurden, eignen sich zur Rationalisierung von experimentellen Daten [4] [5], sie können aber nicht erfolgreich auf andere Lösungsmittel angewendet werden, da in jenen Fällen die Korrekturterme unbekannt sind. Geeigneter sind daher sogenannte molekulare bzw. diskontinuierliche Modelle, welche zwischen einer innersten Hydrathülle mit an das Kation fixierten Wassermolekeln und einem äusseren Bereich differenzieren, welcher als kontinuierliches Lösungsmittel erfasst wird. Bisherige fundamentale Arbeiten [6]–[10] sind jedoch in ihrer Bedeutung dadurch limitiert, dass für alle jeweils behandelten hydratisierten Ionen willkürlich eine einheitliche Koordinationszahl¹⁾ angenommen wurde. Untersuchungen an wässrigen Salzlösungen ergeben indessen, dass das zeitliche Mittel der Anzahl Molekeln in der innersten Hydrathülle bzw. in direktem Kontakt mit dem Ion mit dessen Radius und Ladung variiert [12]. Da die Fixierung von Wassermolekeln an Ionen nur von begrenzter Dauer ist [13], ist es zudem nicht angezeigt, sich bei der Behandlung der Hydratation eines bestimmten Kations auf nur eine Koordinationsmöglichkeit zu beschränken, sondern es gilt vielmehr gemäss einer *Boltzmann*-Verteilung alle Varianten zu erfassen. Dementsprechend werden in der vorliegenden Arbeit durch Variation der Koordinationszahl die wahrscheinlichste Koordinationsmöglichkeit und die entsprechende freie Hydratationsenthalpie berechnet, und beide Ergebnisse mit experimentellen Werten verglichen. Aus rechnerischen Gründen konnten allerdings nur lineare, tetraedrische, oktaedrische oder kubische Anordnungen berücksichtigt werden, welche sich bei der Koordination von 2, 4, 6 oder 8 Liganden infolge gegenseitiger Abstossung ergeben.

2. Berechnungsgrundlagen²⁾. – Im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfasst die Berechnung der freien Hydratationsenthalpie ΔG_H° eines Kations folgende Beiträge:

a) Schaffung eines zur Aufnahme des Kations geeigneten Hohlraums im Wasser (vgl. 2.1. ΔG_C).

b) Wechselwirkungen zwischen dem Ion und den Wassermolekeln der ersten Hydrathülle sowie Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekeln dieser Koordinationshülle (vgl. 2.2. E).

c) Einfluss des Ions auf den äusseren Lösungsmittelbereich (vgl. 2.3. ΔG_B).

d) Änderung des Lösungsmittelvolumens unter dem Einfluss des Ions (vgl. 2.4. ΔG_V).

e) Umrechnung auf Standardzustände zum Vergleich der berechneten freien Hydratationsenthalpie mit experimentellen Daten (vgl. 2.5. ΔG_S).

Somit ist:

$$\Delta G_H^\circ = \Delta G_C + E + \Delta G_B + \Delta G_V + \Delta G_S. \quad (1)$$

2.1. Energieaufwand zur Anordnung der ersten Hydrathülle um einen Hohlraum. Eine zur Aufnahme eines Kations geeignete Öffnung im Lösungsmittel kann erhalten

¹⁾ Die Koordinationszahl ist nicht mit der Hydratationszahl identisch. Der letztere Parameter repräsentiert die Anzahl Wassermolekeln im Einflussbereich des Ions und wird experimentell aus dem Verlust an Lösungsmittelcharakter ermittelt [11].

²⁾ Eine ausführlichere Darstellung erfolgt an anderer Stelle [14].

werden, indem die Lösungsmittelstruktur so aufgebrochen wird, dass die Sauerstoffenden von n Wassermolekeln freiliegen. Es ergibt sich der folgende Energieaufwand³⁾:

$$\Delta G_C = -n \frac{y}{2} \Delta G_{IB} \quad (2)$$

mit ΔG_C Änderung der freien Enthalpie durch die Anordnung der ersten Hydrathülle um einen Hohlraum [kcal/mol],
 ΔG_{IB} Freie Enthalpie einer intermolekularen Bindung in Wasser [kcal/mol],
 n Koordinationszahl des Ions [–],
 y Durchschnittliche Koordinationszahl im Lösungsmittel [–].

Dabei gilt die Annahme, dass mit diesem Vorgang keine Volumänderung verbunden ist. Der Effekt einer eventuellen Anpassung des Hohlraums an die Grösse des Ions wird später diskutiert (vgl. 2.4). Die Grösse ΔG_{IB} in (2) ergibt sich aus dem Energieaufwand, der mit dem Aufbrechen sämtlicher intermolekularer Bindungen des Überganges von «normalem» Wasser zu einer «ungebundenen» Flüssigkeit gleicher Dichte verbunden ist [14]:

$$-\frac{y}{2} \Delta G_{IB} = \Delta G_{VAP}^{\circ} + RT \ln [55,5 \text{ mol/kg } \rho R' T] = 6,325 \text{ kcal/mol} . \quad (3)$$

Es sind ΔG_{VAP}° Freie Verdampfungsenthalpie von Wasser (2,053 kcal/mol),
 R Universelle Gaskonstante (0,001987 kcal/mol K),
 R' Universelle Gaskonstante (0,08205 l atm/mol K),
 T Absolute Standardtemperatur (298 K),
 ρ Dichte von Wasser bei 298 K (0,997 kg/l).

Wird für die durchschnittliche Koordinationszahl y der Wert 4 eingesetzt, so folgt:

$$\Delta G_{IB} = -3,16 \text{ kcal/mol} . \quad (4)$$

Andere Überlegungen führten (bei gleichem y) zu den Werten $-3,23$ kcal/mol [15] und $-3,57$ kcal/mol [16].

Entsprechend (2) und (3) ist jedoch für die Berechnung des mit der Anordnung der ersten Hydrathülle um einen Hohlraum verbundenen Energieaufwandes keine Festlegung von y erforderlich:

$$\Delta G_C = +n \cdot 6,325 \text{ kcal/mol} . \quad (5)$$

Wegen Unkenntnis des Oberflächenpotentials und der genauen Struktur von Wasser kann die aus dem Transport des Kations aus der Gasphase in den Hohlraum resultierende Änderung der freien Enthalpie nicht erfasst werden (vgl. dazu auch 3).

2.2. *Energie der Wechselwirkungen zwischen dem Kation und n Molekeln der innersten Hydrathülle.* Die dominierenden Wechselwirkungen zwischen dem Ion und den koordinierenden Wassermolekeln sind elektrostatischer Natur. Sie sind am einfachsten

³⁾ Verwey [8] postulierte, dass die beim Aufbrechen von intermolekularen Bindungen freiwerdenden positiven Dipolenden gleichzeitig zur Koordination von benachbarten Anionen dienen sollten. Diese Annahme ist wohl für hinreichend konzentrierte Salzlösungen gültig, kann jedoch nicht zur Berechnung von standardisierten freien Solvatationsenthalpien herangezogen werden, da das Verhalten der als Standardzustand gewählten hypothetischen idealen Lösungen aus den Eigenschaften sehr verdünnter Lösungen extrapoliert wird.

zu berücksichtigen, indem die Ladungsverteilung der Liganden durch deren Dipolmoment und Quadrupolmoment approximiert wird. Das Dipolmoment der koordinierenden Molekeln setzt sich aus einem permanenten und einem im elektrischen Feld des Ions und der benachbarten Molekeln induzierten Anteil zusammen.

Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen sind Dispersionskräfte und die Repulsion (Abstossung der gegenseitig nicht durchdringbaren Elektronenhüllen) zwischen Ion und Liganden sowie die Repulsion zwischen benachbarten Liganden von Bedeutung. Da mathematische Gründe indessen nur die Berücksichtigung des dominierenden Repulsionsterms erlauben, muss im allgemeinen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die sterische Wechselwirkung zwischen den Liganden vernachlässigt werden. Um dennoch die räumliche Ausdehnung der das Ion umhüllenden Molekeln zu erfassen, muss postuliert werden, dass sich die koordinierenden Ligandatome gegenseitig wie harte Kugeln verhalten sollen. Dadurch sind für den umschlossenen Hohlraum die in Tabelle 1 zusammengestellten Minimalradien gegeben.

Tabelle 1. Minimale Hohlraumradien $r_{\text{Ion}}^{\text{min}}$ für Koordination mit Sauerstoff

Koordination	linear	tetraedrisch	oktaedrisch	kubisch
$r_{\text{Ion}}^{\text{min}} \cdot 10^8$ [cm]	0	0,31	0,57	1,01

Ist ein Ion deutlich kleiner als der zur Verfügung stehende Hohlraum, behindern sich die Elektronenhüllen von Ion und Liganden nicht mehr entscheidend, so dass in einem solchen Fall die nunmehr überwiegende Repulsion zwischen benachbarten Liganden mit unverändertem Ansatz (vgl. Gleichung (18)) erfasst werden kann.

Die Energie E des aus Ion und isolierter innerster Hydrathülle bestehenden Komplexes setzt sich somit schliesslich aus den in den Gleichungen (6)–(18) zusammengestellten Beiträgen E_i zusammen (vgl. (19)):

$$\text{Ladung-Dipol:} \quad E_{L-D} = -n \frac{z e_o \dot{p}}{r^2} \cdot k; \quad (6)$$

$$\text{Ladung-ind. Dipol:} \quad E_{L-D}^* = -n \frac{z e_o \dot{p}_\alpha}{r^2} \cdot k; \quad (7)$$

$$\text{Dipol-Dipol:} \quad E_{D-D} = +b \frac{\dot{p}^2}{r^3} \cdot k; \quad (8)$$

$$\text{Dipol-ind. Dipol:} \quad E_{D-D}^* = +2b \frac{\dot{p} \cdot \dot{p}_\alpha}{r^3} \cdot k; \quad (9)$$

$$\text{Ind. Dipol-ind. Dipol:} \quad E_{D-D}^{*\ast} = +b \frac{\dot{p}_\alpha^2}{r^3} \cdot k; \quad (10)$$

$$\text{Erzeugung ind. Dipol:} \quad E_{IND} = +n \frac{\dot{p}_\alpha^2}{2\alpha} \cdot k; \quad (11)$$

$$\text{Ladung-Quadrupol:} \quad E_{L-Q} = +n \frac{z e_o \Theta}{2 r^3} \cdot k; \quad (12)$$

$$\text{Dipol-Quadrupol:} \quad E_{D-Q} = -c \frac{p \Theta}{r^4} \cdot k; \quad (13)$$

$$\text{Ind. Dipol-Quadrupol:} \quad E_{D-Q}^* = -c \frac{p_\alpha \Theta}{r^4} \cdot k; \quad (14)$$

$$\text{Quadrupol-Quadrupol:} \quad E_{Q-Q} = +d \frac{\Theta^2}{r^5} \cdot k; \quad (15)$$

$$\text{Dispersion Ion-Ligand:} \quad E_{I-M} = -n \frac{3 I I' \alpha \alpha'}{2(I + I') r^6} \cdot k'; \quad (16)$$

$$\text{Dispersion Ligand-Ligand:} \quad E_{M-M} = -c \frac{I \alpha^2}{r^6} \cdot k'; \quad (17)$$

$$\text{Repulsion Ion-Ligand bzw.} \\ \text{Ligand-Ligand:} \quad E_{REP} = +B/r^x; \quad (18)$$

$$E = \sum_{(6)}^{(18)} E_i; \quad (19)$$

$$r = r_{\text{Ion}} + r_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{falls } r_{\text{Ion}} \geq r_{\text{Ion}}^{\text{min}}); \quad (20)$$

$$r = r_{\text{Ion}}^{\text{min}} + r_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{falls } r_{\text{Ion}} < r_{\text{Ion}}^{\text{min}}). \quad (21)$$

Es sind	n	Koordinationszahl des Ions [–],
	r	Abstand der Zentren von Ion und Ligand [cm],
	r_{Ion}	Ionenradius [cm],
	$r_{\text{Ion}}^{\text{min}}$	Minimaler Hohlraumradius [cm],
	$r_{\text{H}_2\text{O}}$	Ligandradius [cm],
	$z e_o$	Ladung des Ions [esu],
	p	Permanentes Dipolmoment des Liganden [esu],
	p_α	Induziertes Dipolmoment des Liganden [esu],
	Θ	Quadrupolmoment des Liganden [esu] ⁴),
	α	Polarisierbarkeit des Liganden [cm ³],
	I	Ionisationspotential des Liganden [eV],
	α'	Polarisierbarkeit des Ions [cm ³],
	I'	Ionisationspotential des Ions [eV],
	k	Energieumrechnungsfaktor ($1,439 \cdot 10^{13}$ kcal/erg mol),
	k'	Energieumrechnungsfaktor (23,05 kcal/eV mol),
	b, c, d, e	Strukturparameter, abhängig von n [–],
	B	Eliminierbare Repulsionskonstante [cm ^x kcal/mol],
	x	Born'scher Exponent, abhängig von den Elektronenkonfigurationen von Ion und Ligand bzw. vom Liganden als solchem [–].

Die in den Gleichungen (8)–(10), (13)–(15) und (17) vorkommenden Strukturparameter b, c, d und e , deren Herleitung an anderer Stelle ausführlich wiedergegeben wird [14], finden sich in Tabelle 2.

⁴) Die in den Gleichungen (12)–(15) verwendete Grösse Θ ist folgendermassen zusammengesetzt (vgl. *Duncan & Pople* [17]):

$$\Theta = 2 \Theta_{xx} - \Theta_{yy} - \Theta_{zz}. \quad (22)$$

Tabelle 2. *Strukturparameter b bis e der Gleichungen (8)–(10), (13)–(15) und (17)*

Koordination	b	c	d	e
linear	0,2500	0,1875	0,04688	0,01172
tetraedrisch	2,296	1,722	0,5490	0,2373
oktaedrisch	7,114	5,336	2,030	1,160
kubisch	15,98	11,99	5,670	4,318

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen [7]

$$\partial E / \partial p_{\alpha} = 0 \quad (23) \quad \text{und} \quad \partial E / \partial r = 0 \quad (24)$$

lassen sich die unbekanntenen Grössen p_{α} und B eliminieren:

$$p_{\alpha} = \alpha \frac{(n z e_0 r^2 - 2 b p r + c \Theta)}{r (n r^3 + 2 b \alpha)}; \quad (25)$$

$$E_{REP} = \frac{B}{r^x} = -\frac{1}{x} [2 (E_{L-D} + E_{L-D}^*) + 3 (E_{D-D} + E_{D-D}^* + E_{D-D}^* + E_{L-Q}) + 4 (E_{D-Q} + E_{D-Q}^*) + 5 E_{Q-Q} + 6 (E_{L-M} + E_{M-M})]. \quad (26)$$

2.3. *Polarisation des äusseren Lösungsmittelbereichs unter dem Einfluss des Hydratkomplexes.* Der Einfluss des Ions auf seine weitere Umgebung lässt sich mit der einfachen Theorie von *Born* [3] hinreichend erfassen, da die dielektrische Sättigung bereits ausserhalb der ersten Hydrathülle vernachlässigt werden kann [18]:

$$\Delta G_B = -\frac{z^2 e_0^2}{2 a} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] \cdot k = -163,8 \cdot \frac{z^2}{a \cdot 10^8} \text{ kcal/mol}; \quad (27)$$

$$a = r_{\text{Ion}} + s \quad (\text{falls } r_{\text{Ion}} \geq r_{\text{Ion}}^{\text{min}}). \quad (28)$$

ϵ Dielektrizitätskonstante von Wasser bei 298 K [–],

s Dicke der ersten Hydrathülle [cm].

Üblicherweise wird für s der konstante Wert 2,76 Å, d. h. die maximale Dicke der innersten Hydrathülle berücksichtigt. Massgebend für die Annäherung des äusseren Lösungsmittelbereichs an den Hydratkomplex ist hingegen vielmehr die je nach Besetzungsdichte der Ligandhülle (abhängig von Koordinationszahl und Ionenradius) unterschiedliche mittlere Ausdehnung. Die einfachste Methode zur Erfassung dieser durchschnittlichen Dicke s der Ligandhülle ist die Verteilung des Ligandvolumens über die Oberfläche des Ions⁵⁾. Lässt man in erster Näherung den Einfluss des Ionenradius auf das Inkrement s unberücksichtigt, wie dies in ähnlichen Behandlungen üblich ist [4] [11], so ergeben sich die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte.

 Tabelle 3. *Mittlere Dicke s der innersten Hydrathülle*

Koordination	linear	tetraedrisch	oktaedrisch	kubisch
$s \cdot 10^8$ [cm]	1,74	2,19	2,51	2,76

⁵⁾ Verschiedene Methoden dazu werden an anderer Stelle behandelt [14].

2.4. *Änderung des Lösungsmittelvolumens unter dem Einfluss des Ions.* Üblicherweise wird das Volumen einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von Ionen folgendermassen beschrieben [19]:

$$V_{\text{Lsg}} = 55,5 \text{ mol} \cdot v_{\text{Lsm}}^{\circ} + \nu \cdot v_{\text{Ion}}; \quad (29)$$

V_{Lsg}	Volumen von 1 kg Lösung [cm ³],
v_{Lsm}°	Molvolumen des reinen Lösungsmittels [cm ³ /mol],
ν	Menge gelöster Ionen [mol],
v_{Ion}	Partielles Molvolumen der gelösten Ionen [cm ³ /mol].

Das partielle Molvolumen der gelösten Ionen sagt demnach nichts über deren Grösse aus, sondern gibt die äusserlich messbare Volumänderung der Flüssigkeit während des Lösevorganges an:

$$V_{\text{Lsg}} - V_{\text{Lsm}}^{\circ} = \nu \cdot v_{\text{Ion}}; \quad (30)$$

V_{Lsm}° Volumen von 1 kg reinem Lösungsmittel [cm³].

Ist das tatsächliche Eigenvolumen der Ionen bekannt, so kann die Volumänderung des Lösungsmittels unter dem Einfluss der Ionen (Elektrostriktion) abgeschätzt werden:

$$V_{\text{Lsm}} - V_{\text{Lsm}}^{\circ} = -\nu (v_{\text{Ion}}^{\circ} - v_{\text{Ion}}); \quad (31)$$

V_{Lsm} Volumen des Lösungsmittels in 1 kg Lösung [cm³],
 v_{Ion}° Effektives Molvolumen der gelösten Ionen [cm³/mol].

Sinnvolle absolute Werte für die effektiven und partiellen Molvolumina von einzelnen Ionen wurden durch *Padova* [20] und *Fajans & Johnson* [21] bestimmt. Gemäss diesen Angaben gilt für alle Alkalimetall-Ionen:

$$v_{\text{Ion}}^{\circ} - v_{\text{Ion}} \approx 5 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (32)$$

Für eine hypothetische 1M wässrige Lösung von Alkalimetall-Ionen beträgt die mit der isothermen Volumänderung des Lösungsmittels verbundene Änderung der freien Enthalpie schliesslich [19]:

$$\Delta G_V = \frac{v_{\text{Ion}}^{\circ} - v_{\text{Ion}}}{\beta} \approx +2,5 \text{ kcal/mol}; \quad (33)$$

β Kompressibilität von reinem Wasser bei 1 atm und
 298 K ($4,57 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn} = 1,91 \text{ cm}^3/\text{kcal}$).

Da die effektiven und partiellen Molvolumina von individuellen Ionen jedoch nicht mit Sicherheit bestimmbar oder häufig sogar unbekannt sind, und zudem der oben abgeschätzte Beitrag offenbar ziemlich unabhängig vom Ionenradius lediglich zu einer relativ kleinen Verschiebung der Skala der berechneten freien Hydratationsenthalpien führt, rechtfertigt sich die Annahme eines konstanten Lösungsmittelvolumens.

2.5. *Umrechnung auf Standardzustände.* Wie *Muirhead-Gould & Laidler* [10] gezeigt haben, können die theoretisch ermittelten freien Hydratationsenthalpien erst nach einer Umrechnung auf Standardzustände mit experimentellen Daten verglichen werden. Dies beruht darauf, dass Modellbetrachtungen im allgemeinen von der Vorstellung ausgehen, dass die Hydratation von gasförmigen Ionen einfach eine Um-

hüllung mit Lösungsmittel sei. Bei diesem Vorgang ändert nur die Umgebung der Ionen, während diese selbst ihren Platz beibehalten. Diese berechneten freien Enthalpien beziehen sich somit auf gleiche Ionenkonzentrationen vor und nach der Hydratation. Im Gegensatz dazu sind die tabellierten experimentellen Werte auf Standardkonzentrationen bezogen. Durch die Umrechnung auf die Standardkonvention ergibt sich folgender Beitrag [10]:

$$\Delta G_S = R T \ln [Q R' T] = +1,891 \text{ kcal/mol.} \quad (34)$$

3. Resultate und Diskussion. - Sowohl die zur Berechnung verwendeten Parameter als auch die zur Überprüfung der theoretischen Betrachtungen herangezogenen experimentellen Daten sind Unsicherheiten unterworfen, die eine Diskussion erfordern (vgl. Anhang):

Experimentelle ΔG_H° -Werte: Nach Klein & Lange [22] ist zwischen chemischen freien Hydratationsenthalpien, die sämtliche Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen umfassen, und realen freien Hydratationsenthalpien, welche zusätzlich die mit der Überwindung des Oberflächenpotentials von Wasser verbundene Arbeit berücksichtigen, zu unterscheiden. Während reale ΔG_H° -Werte von individuellen Ionen experimentell bestimmt werden können, sind dagegen chemische ΔG_H° -Werte einzelner Ionen nur durch willkürliche Annahmen erhältlich. Entsprechend den getroffenen Annahmen ergeben sich Unterschiede in den jeweils vorgeschlagenen Skalen. Obwohl die vorliegende Modellbetrachtung eindeutig chemische ΔG_H° -Werte liefert, scheint es daher vorteilhafter, diese mit direkt aus Experimenten abgeleiteten Daten zu vergleichen. Eine von Noyes [23] vorgeschlagene derartige Skala beruht auf einem realen $\Delta G_H^\circ(\text{H}^+)$ -Wert von $-260,5 \text{ kcal/mol}$ (Randles [24]).

Basierend auf Betrachtungen von Buckingham [9] haben Halliwell & Nyburg [25] eine Skala von chemischen Hydratationsenthalpien ($\Delta H_H^\circ(\text{H}^+) = -260,7 \text{ kcal/mol}$) hergeleitet, die zusammen mit den Hydratationsentropien nach Breck & Lin [26] ($S_{\text{aq}}^\circ(\text{H}^+) = -5,5 \text{ eu}$) ermöglichen, chemische freie Hydratationsenthalpien zu erfassen. Da die Extrapolationsmethode der genannten Autoren problematisch ist [27], und das von Buckingham vorgeschlagene Modell unter anderem voraussetzt, dass sich die Koordinationshüllen von Kationen und Anionen gleicher Grösse nur durch die entgegengesetzte Richtung der Liganddipole unterscheiden (vgl. aber unten), sind auch diese chemischen freien Hydratationsenthalpien als unsicher zu bewerten.

Form der Wassermolekel und Lage des Dipolzentrums (Unsicherheit von $r_{\text{H}_2\text{O}}$): In Modellberechnungen freier Hydratationsenthalpien wird meist stillschweigend vorausgesetzt, dass der Ausdehnungsbereich einer Wassermolekel ungeachtet seiner Stereoelektronik kugelförmig sei [6]-[10]. Obwohl es angezeigt sein mag, die Begrenzung der Molekel in der Nähe des Sauerstoffatoms als kugelförmig ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38 \text{ \AA}$) anzunehmen (vergleiche Radius von O-Atom (Van der Waals-Radius $1,40 \text{ \AA}$) und O^{2-} -Ion (Ionenradius $1,32 \text{ \AA}$)), dürfte eine derartige Vereinfachung für den Bereich der Wasserstoffatome kaum befriedigen. Zur Berechnung der freien Hydratationsenthalpien von Anionen muss daher ein anderer, unbestimmter Wert für $r_{\text{H}_2\text{O}}$ eingesetzt werden, der eventuell durch eine Optimierung der berechneten Daten erhältlich ist. Ein ausführliches Histogramm [25] zeigt denn auch, dass der experimentell bestimmte Ausdehnungsbereich gegenüber Anionen tatsächlich deutlich kleiner, gegenüber Kationen eher grösser als $1,38 \text{ \AA}$ ist. Weitere Unsicherheiten in den berechneten ΔG_H° -Werten

Tabelle 4. Einfluss der Variation verwendeter Parameter auf die berechneten freien Hydrationsenthalpien und Koordinationszahlen einiger Kationen

Ion	$-\Delta G_H^\circ$ Berechnet [kcal/mol] (n Berechnet)			Θ = $1,5 \cdot 10^{-26}$ esu	$E_{REP} = \frac{-r_{H_2O}}{0,345} B \cdot e$	$-\Delta G_H^\circ$ Experimentell [kcal/mol]	
	Werte aus Tab. 5 ($r_{Ion}^{Goldschmidt}$ [29])	r_{Ion}^{Ahrens} [30]	$r_{H_2O} = 1,48 \text{ \AA}$			Noyes [23]	Halliwel & Nyberg [25] Breck & Lin [26] ^{a)}
Li ⁺	110,7 (6)	121,7 (6)	102,4 (6)	102,4 (6)	112,7 (6)	122,1	114,3
Na ⁺	98,4 (6)	99,2 (6)	91,2 (6)	91,1 (6)	97,5 (6)	98,4	89,1
K ⁺	77,0 (6)	77,0 (6)	71,7 (6)	71,6 (6)	76,5 (6)	80,6	71,7
Rb ⁺	69,9 (6)	71,1 (6)	65,1 (6)	65,1 (6)	69,3 (6)	75,5	67,1
Cs ⁺	64,3 (6)	63,2 (6)	59,9 (6)	60,0 (6)	62,5 (6)	67,8	61,8
Mg ²⁺	444 (6)	491 (6)	416 (6)	423 (6)		454	437
Ca ²⁺	396 (8)	411 (8)	373 (8)	377 (8)		380	359
Sr ²⁺	349 (8)	388 (8)	331 (8)	334 (8)		340	328
Ba ²⁺	325 (8)	345 (8)	309 (8)	311 (8)		314	297
Al ³⁺	1100 (6)	1100 (6)	1023 (6)	1058 (6)		1100	1078
Sc ³⁺	926 (6)	941 (6)	871 (6)	894 (6)		938	900
Y ³⁺	844 (8)	879 (6)	799 (8)	831 (8)		859	826
La ³⁺	778 (8)	821 (8)	739 (8)	751 (8)		779	767

a) ΔS_H° von Al³⁺, Sc³⁺ und Y³⁺ nach Noyes [23], umgerechnet auf die Basis $S_{aq}^\circ(H^+) = -5,5$ eu

sind darauf zurückzuführen, dass entgegen den in 2.2 stillschweigend angenommenen Voraussetzungen die Zentren von permanentem und induziertem Dipol wohl kaum mit dem Sauerstoffkern zusammenfallen, sondern auf der Molekelachse gegen die Wasserstoffatome hin verschoben liegen. Daraus folgt eine zusätzliche Zunahme (bzw. Abnahme) der für die Berechnung der ΔG_H° von Kationen (bzw. Anionen) benötigten Grösse $r_{\text{H}_2\text{O}}$, womit die beobachtete Differenz zwischen den freien Hydratationsenthalpien von Anionen und Kationen gleicher Grösse [23] grösstenteils erklärt wird. Anhaltspunkte über den Einfluss der Vergrösserung von $r_{\text{H}_2\text{O}}$ um 0,1 Å auf 1,48 Å finden sich in Tabelle 4.

Quadrupolmoment: Da zuverlässige Daten fehlen und der von *Buckingham* [9] [28] aus der Differenz zwischen Hydratationsenthalpien von Kationen und Anionen gleicher Grösse berechnete Wert von $2 \cdot 10^{-26}$ esu als obere Grenze zu bewerten ist (vgl. oben), finden sich in Tabelle 4 Angaben über den Einfluss der Änderung im Quadrupolmoment auf die berechneten ΔG_H° -Werte.

Ionenradien: Ein Vergleich verschiedener Ionenradienskalen [29]–[32] zeigt, dass vor allem die Radien von Li^+ und zweiwertigen Kationen sehr umstritten sind. Da das hier diskutierte Modell sowohl für ein- als auch dreiwertige Kationen Ergebnisse liefert, die mit den experimentellen Daten erstaunlich gut übereinstimmen (vgl. unten), kann es auch zur Beurteilung der Ionenradien zweiwertiger Kationen herangezogen werden. Der Vergleich der Resultate, die mit Radien nach *Goldschmidt* [29] und *Ahrens* [30] erzielt wurden (Tabelle 4), lässt darauf schliessen, dass mit Ausnahme von Li^+ erstere vorzuziehen sind.

Polarisierbarkeiten und Ionisationspotentiale der Kationen: Sowohl die Polarisierbarkeit gasförmiger Ionen als auch die Ionisationspotentiale sind zum Teil mit grossen Unsicherheiten behaftet. Der daraus resultierende Fehler ist jedoch unbedeutend. So ergibt eine Unsicherheit der Polarisierbarkeit von $\pm 1 \text{ \AA}^3$ für das Alkali-Ion mit der grössten Dispersionswechselwirkung (Cäsium) nur einen Fehler der berechneten ΔG_H° von $\pm 1,2$ kcal/mol und eine Unsicherheit des Ionisationspotentials von ± 10 eV lediglich einen Fehler von $< \pm 1$ kcal/mol.

Born'scher Repulsionsexponent: *Pauling* [31] hat Zahlenwerte für den *Born'schen* Exponenten α in Abhängigkeit der Elektronenkonfiguration eines Ions angegeben. Zur Beschreibung der Repulsion zwischen einem Kation und der innersten Hydrathülle wurde der Mittelwert der für Ion und Ligandatom (Sauerstoff) tabellierten α -Werte verwendet. Da im Falle eines hydratisierten Anions Wasserstoff als Ligandatom wirkt, ist auch aus diesem Grund eine Berechnung der freien Hydratationsenthalpien von Kationen und Anionen mit denselben Daten nicht möglich.

Häufig wird ein exponentieller Repulsionsterm der Form (35) vorgezogen, wobei

$$E_{\text{REP}} = B \cdot e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (35)$$

aus der Repulsion in Alkalihalogeniden für ρ der Wert 0,345 Å bestimmt wurde [33]. Wie in Tabelle 4 gezeigt wird, ergeben sich unter Verwendung dieses modifizierten Terms keine bedeutenden Veränderungen in ΔG_H° .

In Tabelle 5 sind die berechneten freien Hydratationsenthalpien sämtlicher Kationen wiedergegeben, für welche die zur Berechnung notwendigen Ionenradien (*Goldschmidt* [29]), Polarisierbarkeiten und Ionisationspotentiale zur Verfügung

standen. Die Abweichung der jeweils negativsten berechneten von den experimentellen [23] ΔG_H° -Werten ist aus Figur 1 ersichtlich. Für die 27 so untersuchten ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen ergibt sich eine Standardabweichung der berechneten von den experimentellen Werten von nur 5,1% und ein durchschnittlicher Fehler von lediglich 3,9%. Werden Ionenradien nach *Ahrens* [30] verwendet, so ergeben sich für 32 Kationen 8,5 bzw. 6,1%, und für die 27 Kationen in Tabelle 5 7,5 bzw. 5,4% (vgl. [14]). In allen Fällen, für die experimentell ermittelte Koordinationszahlen zur Verfügung stehen, stimmen diese mit jenen überein, für welche die negativsten ΔG_H° -Werte berechnet wurden (Tabelle 5).

Tabelle 5. *Freie Hydratationsenthalpien* [kcal/mol] *und Koordinationszahlen der Kationen unter Verwendung der Ionenradien von Goldschmidt* [29]

Ion	$-\Delta G_H^\circ$ Berechnet für Koordinationszahl n				Fehler [%]	$-\Delta G_H^\circ$ Experi- mentell [23]	n Experi- mentell [12]
	2	4	6	8			
Li ⁺	92,2	104,7	110,7	90,9	9,3	122,1	
Na ⁺	83,3	93,4	98,4	91,5	0,0	98,4	6
K ⁺	68,4	74,2	77,0	73,5	4,5	80,6	4–6
Rb ⁺	63,3	67,8	69,9	66,6	7,4	75,5	
Cs ⁺	59,1	62,8	64,3	61,2	5,2	67,8	~7
NH ₄ ⁺	62,9	66,4	67,8	64,1	–	–	
Ag ⁺	80,1	91,1	97,4	95,8	14,9	114,5	
Tl ⁺	66,8	74,3	78,7	77,4	4,0	82,0	
Be ²⁺	483	569	530	392	2,2	582	4
Mg ²⁺	357	402	444	392	2,2	454	6
Ca ²⁺	308	342	375	396	4,2	380	
Sr ²⁺	278	304	331	349	2,6	340	
Ba ²⁺	260	283	308	325	3,5	314	
Zn ²⁺	356	404	447	395	7,4	483	
Cd ²⁺	318	356	392	415	3,3	429	
Hg ²⁺	308	346	382	406	6,7	435	
Pb ²⁺	280	311	342	364	2,0	357	
Mn ²⁺	338	381	421	395	3,4	436	
Fe ²⁺	356	404	447	395	1,1	452	
Co ²⁺	358	408	451	395	6,2	481	6
Ni ²⁺	368	420	466	395	5,5	493	4–6
Al ³⁺	887	998	1100	827	0,0	1100	6
Sc ³⁺	763	843	926	830	1,3	938	
Ga ³⁺	882	999	1104	830	0,1	1103	6
Y ³⁺	672	729	794	844	1,7	859	
La ³⁺	625	674	732	778	0,1	779	~9
Cr ³⁺	864	977	1081	831	4,2	1037	6–7
Fe ³⁺	854	964	1068	833	3,4	1033	

In den Figuren 2–4 sind die für lineare, tetraedrische, oktaedrische und kubische Koordination errechneten ΔG_H° -Werte in Funktion des Ionenradius dargestellt. Für alle Kationen gleicher Ladung, die kleiner als der durch die räumliche Ausdehnung der n koordinierenden Wassermolekeln entstehende minimale Hohlraum (vgl. Tab. 1)

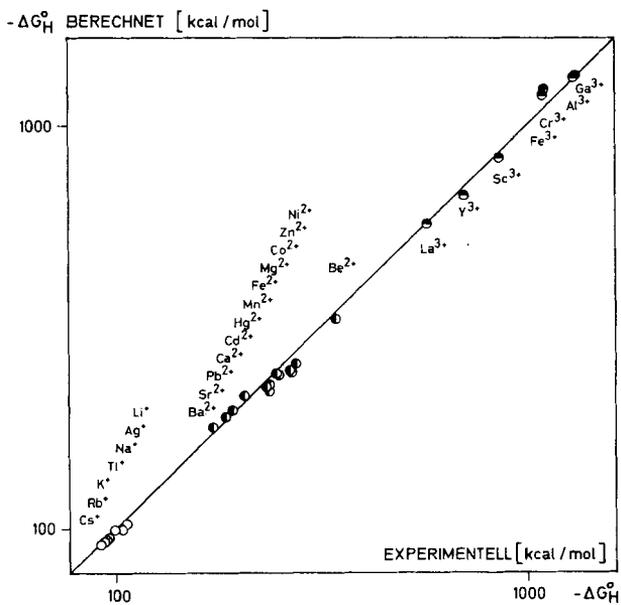


Fig. 1. Korrelation von berechneten und experimentellen [23] freien Hydratationsenthalpien

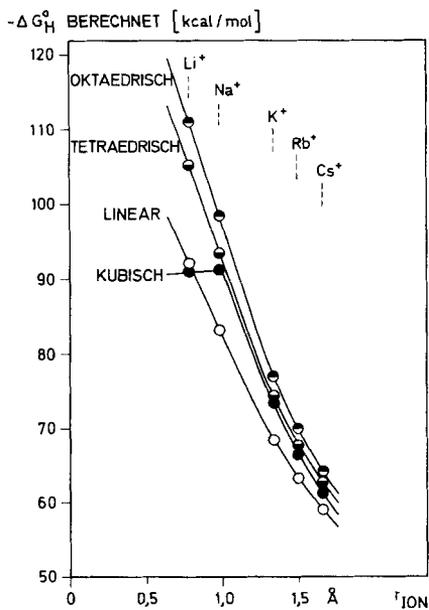


Fig. 2. Berechnete ΔG_H^0 -Werte für Alkali-Ionen als Funktion des Ionenradius

sind, bleibt die für eine gegebene Koordination berechnete freie Hydratationsenthalpie nahezu konstant, da sich nunmehr lediglich die Dispersionswechselwirkung und Repulsion zwischen Ion und Liganden in geringem Ausmass verändern. Für grössere Kationen nimmt ΔG_H^0 stetig ab. Ist der Ionenradius ungefähr gleich dem Minimalradius des Hohlraums, so sind die Beiträge für die Repulsion zwischen Ion und erster Hydrathülle und für die Repulsion zwischen Liganden von vergleichbarer Grösse. Da aber nur der jeweils dominierende Term berücksichtigt werden kann, liefert die Rechnung in diesem Gebiet etwas zu hohe Beiträge und eine un stetige Änderung der freien Hydratationsenthalpien als Funktion des Ionenradius (vgl. Fig. 2-4). Die Tabelle 6 gibt Auskunft über einzelne Beiträge zur freien Hydratationsenthalpie von Kationen.

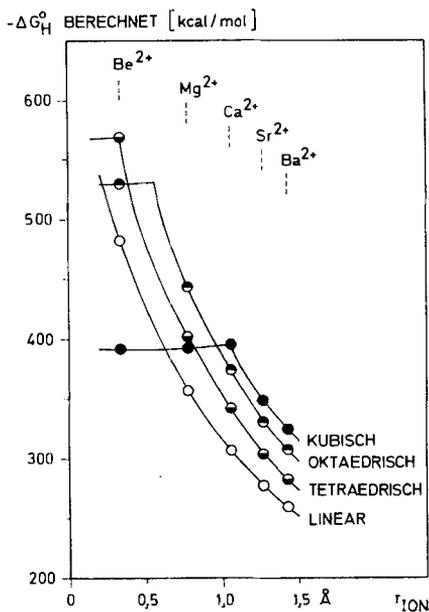


Fig. 3. Berechnete ΔG_H^0 -Werte für Erdalkali-Ionen als Funktion des Ionenradius

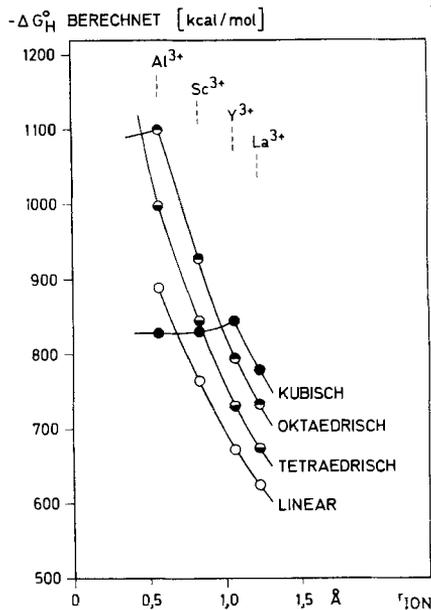


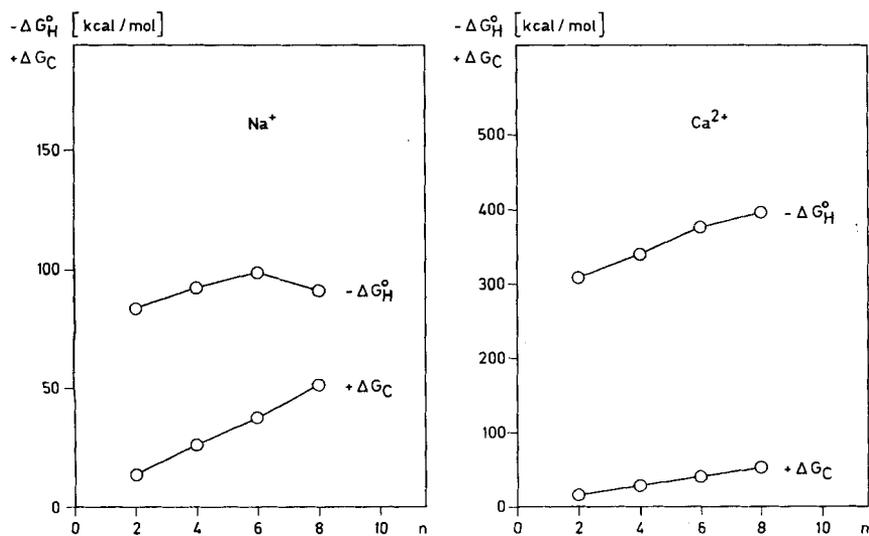
Fig. 4. Berechnete ΔG_H^0 -Werte für dreiwertige Ionen als Funktion des Ionenradius

Im Falle der einwertigen Kationen ist die zur Anordnung der innersten Hydrathülle um einen Hohlraum aufzuwendende freie Enthalpie verglichen mit allen übrigen Beiträgen beträchtlich (vgl. Figur 5). Aus diesem Grund ist auch für die grösseren Alkali-Ionen die oktaedrische Koordination am günstigsten, während schon für mehrwertige Kationen mit dem Radius von Na^+ eine kubische Koordination vorgezogen wird (Figur 5). Für Ionen mit sehr grossem Radius wäre sogar eine Abnahme der Koordinationszahl denkbar, da dort der Beitrag von ΔG_C in ΔG_H^0 noch grösser ist (vgl. auch Steigung der Kurven in Figur 2). Dies kann dahingehend rationalisiert werden, dass die nächste Umgebung von sehr grossen Ionen weniger die Eigenschaften einer Hydrathülle als die eines kontinuierlichen Dielektrikums besitzt.

Zur Anwendung der vorliegenden Modellbetrachtungen auf die Wechselwirkung eines Ions mit einem nichtwässrigen Lösungsmittel sind einige weitere Probleme zu

Tabelle 6. Individuelle Beiträge zur freien Hydratationsenthalpie eines ein-, zwei- und dreiwertigen Kations [kcal/mol]

Beitrag (vgl. 2)	Kation		
	Na ⁺ (n = 6)	Ca ²⁺ (n = 8)	Al ³⁺ (n = 6)
E_{L-D}	-137,9	-344,1	-604,8
E_{L-D}^*	-46,4	-216,8	-1045,3
E_{D-D}	26,7	54,3	47,2
E_{D-D}^*	18,0	68,4	163,3
E_{D-D}^{**}	3,0	21,6	141,1
E_{IND}	11,5	53,8	303,5
E_{L-Q}	6,8	16,4	36,0
E_{D-Q}	-2,0	-3,9	-4,2
E_{D-Q}^*	-0,7	-2,4	-7,3
E_{Q-Q}	0,1	0,2	0,2
E_{I-M}	-3,6	-17,3	-4,0
E_{M-M}	-4,1	-12,6	-12,9
E_{REP}	37,4	105,4	326,3
E	-91,2	-277,0	-660,9
ΔG_B	-47,0	-171,5	-478,8
ΔG_C	37,9	50,6	37,9
ΔG_S	1,9	1,9	1,9
ΔG_H^0	-98,4	-396,0	-1099,9


 Fig. 5. Beiträge des Energieaufwandes für die Anordnung der Hydrathülle um einen Hohlraum (ΔG_C) zu ΔG_H^0 als Funktion der Koordinationszahl

lösen, die sich in Bearbeitung befinden. Die Annahme scheint jedoch schon jetzt zuzutreffen, dass die berechneten freien Solvatationsenthalpien in Funktion der Ionenradien ähnliche Funktionen wie die ΔG_H° -Werte ergeben (vgl. Figuren 2–4). Für ein nichtwässriges Lösungsmittel mit einer Solvation von Alkali-Ionen, die gegenüber der Hydratation etwas bevorzugt erfolgt, ist demnach eine Ionenselektivität



zu erwarten. Für den umgekehrten Fall ergäbe sich die Reihenfolge



Eine drastische Selektionierung einzelner Ionen kann erreicht werden, wenn anstelle eines nichtwässrigen Lösungsmittels ein Ligandsystem mit einer grossen vorgegebenen, vom Ionenradius unabhängigen Anzahl Koordinationsstellen eingesetzt wird. Wie die Figur 6 zeigt, hängt die Ionenselektivität in diesem Fall vor allem vom Minimalradius des vom multidentaten Liganden umschlossenen Hohlraums, d. h. von der nun vorgegebenen Koordinationszahl, und von den sterischen Wechselwirkungen im Ligandsystem ab. Entsprechend Figur 6 ergibt sich für eine kubische Koordination und eine hypothetische Ligand-Ligand-Wechselwirkung in Analogie zum Ligand Wasser eine Selektivitätsreihenfolge:

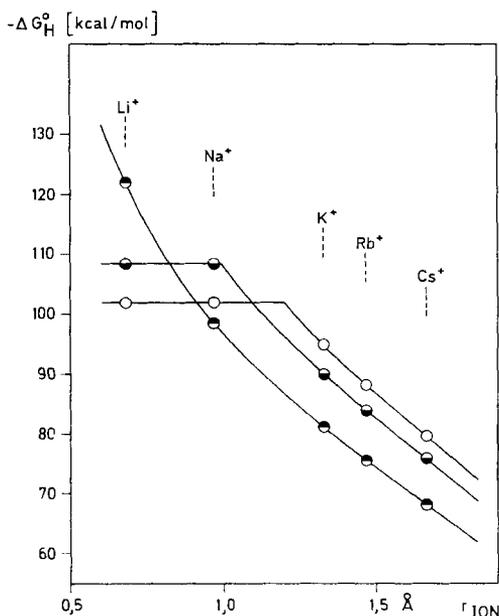
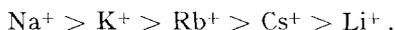
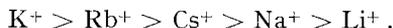


Fig. 6. Freie Enthalpie der Wechselwirkung von Alkali-Ionen mit Wasser und hypothetischen Liganden als Funktion des Ionenradius

- $-\Delta G_H^\circ$ Experimentell
- Hypothetische kubische Koordination mit Liganden der räumlichen Ausdehnung von Wasser
- Hypothetische kubische Koordination mit Liganden grösserer räumlicher Ausdehnung als bei Wasser

Durch Einführen einer grösseren Ligand-Ligand-Repulsion wird die Sequenz (Figur 6):



Selektivitätssequenzen, wie sie in makrocyclischen, als Träger für Alkalikationen wirksamen Antibiotica [34] auftreten, lassen sich somit zwanglos erklären.

4. Anhang. – Im Hinblick auf die Vermeidung von zusätzlichen Unsicherheiten finden sich in den Tabellen 7 und 8 Angaben über die bei den Berechnungen verwendeten Daten.

Tabelle 7. *Verwendete Daten für Kationen*

Ion	Radius $r_{\text{Ion}} \cdot 10^8$ [cm]		Polarisierbarkeit $\alpha' \cdot 10^{24}$ [cm ³] [35] [36]	Ionisationspotential I' [eV] [37]	Repulsions-exponent x [-] [31]
	<i>Goldschmidt</i> [29]	<i>Ahrens</i> [30]			
Li ⁺	0,78	0,68	0,027	75,26	6
Na ⁺	0,98	0,97	0,21	47,06	7
K ⁺	1,33	1,33	0,87	31,66	8
Rb ⁺	1,49	1,47	1,9	27,36	8,5
Cs ⁺	1,65	1,67	2,9	23,40	9,5
NH ₄ ⁺	1,43	–	1,94	~30	7
Ag ⁺	1,13	1,26	2,25	21,4	8,5
Tl ⁺	1,49	1,47	4,3	20,32	10,5
Cu ⁺	–	0,96	~2,5	20,34	8
Be ²⁺	0,34	0,35	0,008	153,1	6
Mg ²⁺	0,78	0,66	0,12	79,72	7
Ca ²⁺	1,06	0,99	0,9	50,96	8
Sr ²⁺	1,27	1,12	1,42	42,8	8,5
Ba ²⁺	1,43	1,34	2,4	35,5	9,5
Ra ²⁺	–	1,43	~4,5	~30	10,5
Zn ²⁺	0,83	0,74	0,94	40,0	8
Cd ²⁺	1,03	0,97	1,7	38,0	8,5
Sn ²⁺	–	0,93	~3	30,5	9,5
Hg ²⁺	1,12	1,10	2,9	34,3	9,5
Pb ²⁺	1,32	1,20	4,2	31,9	10,5
V ²⁺	–	0,88	~1,3	26,4	8
Mn ²⁺	0,91	0,80	1,3	~25	8
Fe ²⁺	0,83	0,74	1,1	~25	8
Co ²⁺	0,82	0,72	1,1	~25	8
Ni ²⁺	0,78	0,69	1,0	~25	8
Cu ²⁺	–	0,72	1,0	29,5	8
Al ³⁺	0,57	0,51	0,065	119,4	7
Sc ³⁺	0,83	0,81	1,1	73,9	8
Ga ³⁺	0,62	0,62	~1,0	63,8	8
Y ³⁺	1,06	0,92	1,5	~40	8,5
La ³⁺	1,22	1,14	2,4	~20	9,5
Cr ³⁺	0,65	0,63	1,6	~45	8
Fe ³⁺	0,67	0,64	2,2	~45	8
Co ³⁺	–	0,63	1,45	~45	8

Tabelle 8. *Daten für Wasser als Ligand*

$r_{\text{H}_2\text{O}}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$ cm	[25] [38]	α :	$1,458 \cdot 10^{-24}$ cm ³	[35]
p	$1,853 \cdot 10^{-18}$ esu	[37]	I :	12,56 eV	[37]
Θ	$0,43 \cdot 10^{-26}$ esu	[17]	e :	78,54	[37]

Die vorliegende Arbeit ist durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt worden. Die Berechnungen erfolgten mittels eines Computers des Rechenzentrums der ETH Zürich (CDC 6400/6500).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Simon, H.-R. Wuhrmann, M. Vasak, L. A. R. Pioda, R. Dohner & Z. Stefanac*, *Angew. Chem.* **11**, 433 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9** (6), 445 (1970).
- [2] *G. Somsen*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **85**, 526 (1966).
- [3] *M. Born*, *Z. Physik* **1**, 45 (1920).
- [4] *W. M. Latimer, K. S. Pitzer & C. M. Slansky*, *J. chem. Physics* **7**, 108 (1939).
- [5] *T. J. Webb*, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2589 (1926).
- [6] *J. D. Bernal & R. H. Fowler*, *J. chem. Physics* **1**, 515 (1933); *D. D. Eley & M. G. Evans*, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 1093 (1938); *F. J. Garrick*, *Phil. Mag.* **9**, 131 (1930).
- [7] *A. E. Van Arkel & J. H. De Boer*, «Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung», S. Hirzel, Leipzig 1931.
- [8] *E. J. W. Verwey*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 127 (1942).
- [9] *A. D. Buckingham*, *Disc. Farad. Soc.* **24**, 151 (1957).
- [10] *J. S. Muirhead-Gould & K. J. Laidler*, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 944 (1967).
- [11] *E. Glükauf*, in «Chemical Physics of Ionic Solutions», Eds. *B. E. Conway & R. G. Barradas*, Wiley, New York 1966.
- [12] *G. Geier, U. Karlen & A. v. Zelewsky*, *Helv.* **52**, 1967 (1969); *H. G. Hertz*, *Angew. Chem.* **82**, 91 (1970); *J. E. Desnoyers & C. Jolicoeur*, «Modern Aspects of Electrochemistry», Vol. **5**, Chap. 1, Eds. *J. O'M. Bockris & B. E. Conway*, Butterworths, London 1969.
- [13] *J. P. Hunt & H. Taube*, *J. chem. Physics* **18**, 757 (1950).
- [14] *W. E. Morf*, Diss. ETH Zürich (1972).
- [15] *L. Grunberg & A. H. Nissan*, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 125 (1949).
- [16] *G. Nemethy & H. A. Scheraga*, *J. chem. Physics* **36**, 3382 (1962).
- [17] *A. B. F. Duncan & J. A. Pople*, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 217 (1953).
- [18] *B. E. Conway, J. E. Desnoyers & A. C. Smith*, *Phil. Trans. A* **256**, 389 (1964); *D. C. Grahame*, *J. chem. Physics* **18**, 903 (1950); *K. J. Laidler*, *Canad. J. Chemistry* **37**, 138 (1959).
- [19] *E. A. Moelwyn-Hughes*, «Physikalische Chemie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [20] *J. Padova*, *J. chem. Physics* **40**, 691 (1964).
- [21] *K. Fajans & O. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 668 (1942).
- [22] *O. Klein & E. Lange*, *Z. Elektrochem.* **43**, 570 (1937).
- [23] *R. M. Noyes*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 513 (1962).
- [24] *J. E. B. Randles*, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 1573 (1956).
- [25] *H. F. Halliwell & S. C. Nyburg*, *Trans. Farad. Soc.* **59**, 1126 (1963).
- [26] *W. G. Breck & J. Lin*, *Trans. Farad. Soc.* **61**, 2223 (1965).
- [27] *B. E. Conway*, «Modern Aspects of Electrochemistry», Vol. **3**, Eds. *J. O'M. Bockris & B. E. Conway*, Butterworths, London 1964.
- [28] *A. D. Buckingham*, *Quart. Rev.* **13**, 183 (1959).
- [29] *V. M. Goldschmidt*, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I., Mat.-Naturvis. Kl.* (1926).
- [30] *L. H. Ahrens*, *Geochim. cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
- [31] *L. Pauling*, «Die Natur der chemischen Bindung», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.
- [32] *T. C. Waddington*, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 1482 (1966).
- [33] *M. Born & J. E. Mayer*, *Z. Physik* **75**, 1 (1932).
- [34] *L. A. R. Pioda & W. Simon*, *Chimia* **23**, 72 (1969).
- [35] *J. J. Salzmänn & C. K. Jørgensen*, *Helv.* **51**, 1276 (1968).
- [36] *M. Born & W. Heisenberg*, *Z. Physik* **23**, 388 (1924).
- [37] «Handbook of Chemistry and Physics», 44th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (1963).
- [38] *C. L. van Panthaleon van Eck, H. Mendel & W. Boog*, *Disc. Farad. Soc.* **24**, 200 (1957).