

## Zusammenhang zwischen freien Standard-Transferenthalpien von Ionen und empirischen Lösungsmittelparametern

Von

**Ulrich Mayer**

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1977)

### *Relationship Between Standard Free Energies of Transfer of Ions and Empirical Solvent Parameters*

Standard free energies of transfer from the reference solvent acetonitrile to various protic and aprotic solvents have been calculated based on the assumption of negligible diffusion potentials in certain galvanic cells. The standard free energies of transfer of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$  are linearly related to the acceptor numbers of unstructured solvents. Similarly, linear relationships were found to exist between the donor numbers of unstructured solvents and the standard free energies of transfer of  $\text{K}^+$  and in part  $\text{Ag}^+$ . Deviations from linearity occurring in protic solvents like water, methanol, ethanol or trifluoroethanol are interpreted in terms of changes in solvent structure.

### 1. Einleitung

Ein Kernproblem der Lösungsschemie ist die Entwicklung leistungsfähiger Modelle zur Beschreibung des Lösungsmiteleinflusses auf Statik und Kinetik chemischer und elektrochemischer Reaktionen. Die in den beiden letzten Jahrzehnten durchgeführten umfangreichen Untersuchungen in nichtwäßr. Lösungsmitteln haben gezeigt, daß die für wäßr. Lösungen entwickelten elektrostatischen Modelle in nichtwäßr. Systemen versagen. Demgemäß wurden immer wieder Versuche unternommen, den Lösungsmiteleinfluß mittels empirischer Parameter zu beschreiben<sup>1</sup>. Mit der Donorzahl<sup>2, 3</sup> und Akzeptorzahl<sup>4</sup> wurden zwei empirische Lösungsmittelparameter eingeführt, die es gestatten, zwei fundamentale Eigenschaften von Lösungsmitteln, nämlich Donor- und Akzeptoreigenschaften *getrennt* zu erfassen. Die Frage nach der Existenz funktioneller Zusammenhänge zwischen die-

sen Größen und den thermodynamischen Solvatationsgrößen von Kationen und Anionen spielt für die rigorose Behandlung des Problems auf Basis thermochemischer Kreisprozesse eine wesentliche Rolle<sup>5</sup>. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage nach Existenz und Gültigkeitsbereich funktioneller Zusammenhänge einerseits zwischen Donorzahl ( $DN$ ) und den freien Standardtransferenthalpien von  $K^+$  und  $Ag^+$ , andererseits zwischen Akzeptorzahl ( $AN$ ) und den freien Standardtransferenthalpien von  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $J^-$ . Die Untersuchung dieser Ionen sollte Aufschlüsse über die Abhängigkeit des relativen Solvationsvermögens der Lösungsmittel von der Natur der Ion—Lösungsmittel-Wechselwirkung geben.

## 2. Freie Standardtransferenthalpien von Ionen

Freie Standardtransferenthalpien von Ionen sind nur auf Basis extrathermodynamischer Annahmen bestimmbar<sup>6, 7</sup>. Die direkteste und experimentell problemloseste Methode besteht in der Messung der *EMK* galvanischer Zellen, deren Halbelemente jeweils dasselbe Redoxpaar, jedoch in verschiedenen Lösungsmitteln enthalten<sup>8-10</sup>. So gibt die *EMK* der Zelle *A* (*TEAPic* = Tetraäthylammoniumpikrat) unmittelbar die freie Standard-Transferenthalpie für den Transfer des  $Ag^+$ -Ions vom Referenzlösungsmittel Acetonitril ( $An$ ) in ein Lösungsmittel  $S$  an, vorausgesetzt, daß das Diffusionspotential  $E_{Diff}$  an der Elektrolytgrenzfläche vernachlässigt werden kann<sup>8-10</sup>.

Zelle *A*:

$Ag/0,01M-AgClO_4$  in  $An/0,1M-TEAPic$  in  $S_B/0,01M-AgClO_4$  in  $S/Ag$

Zelle *B*:

$K(Hg)/0,01M-KClO_4$  in  $An/0,1M-TEAPic$  in  $S_B/0,01M-KClO_4$   
in  $S/K$  (Hg)

Nach *Cox* und *Parker*<sup>11</sup> ist die *EMK* der Zelle *A* eine Funktion der Größe  $\Sigma \Delta G (S' \rightarrow S'')$ , in der  $\Delta G (S' \rightarrow S'')$  die freie Standard-Transferenthalpie für den Transfer des Lösungsmittels  $S'$  in das jeweils unmittelbar angrenzende Lösungsmittel  $S''$  bedeutet. Ist  $S_B = An$  und  $S$  ein aprotisches Lösungsmittel, so ist  $\Sigma \Delta G (S' \rightarrow S'')$  und damit  $E_{Diff} \approx 0$ ; ist  $S$  dagegen ein protisches Lösungsmittel, so ist  $E_{Diff}$  im allgemeinen von 0 verschieden<sup>11</sup>. Zur Eliminierung des Diffusionspotentials im Falle protischer Lösungsmittel wurde in Anlehnung an *Cox* die *EMK* der Zelle *A* für verschiedene Brückenlösungsmittel  $S_B$  als Funktion von  $\Sigma \Delta G (S' \rightarrow S'')$  aufgetragen und die dem Wert  $\Sigma \Delta G (S' \rightarrow S'') = 0$ , d. h.  $E_{Diff} = 0$  entsprechende *EMK* bestimmt.

Tabelle 1. *pK*-Werte von Silberhalogeniden,  $pK = -\log K$ ,  $K =$  thermodynamisches Löslichkeitsprodukt bei 25 °C, Molaritätsskala; kursiv gedruckte Werte wurden für Berechnungen nicht herangezogen

Lösungsmittel*	AgCl	AgBr	AgJ
<i>TFE</i>	17,30 <sup>9</sup>	19,80 <sup>9</sup>	23,50 <sup>9</sup>
<i>DMTF</i>	—	—	—
<i>NM</i>	20,10 <sup>8, 9</sup> ; 19,2 <sup>a</sup> ; 21,2 <sup>b</sup>	22,01 <sup>9</sup> ; 19,7 <sup>a</sup> ; 21,7 <sup>b</sup>	22,9 <sup>8, 9</sup> ; 20,5 <sup>a</sup> ; 22,5 <sup>b</sup>
<i>An</i>	13,12 <sup>18</sup> ; 13,19 <sup>12</sup>	13,11 <sup>18</sup> ; 13,90 <sup>12</sup>	14,50 <sup>9</sup> ; 14,85 <sup>12</sup>
<i>TMS</i>	18,40 <sup>9</sup> ; 18,57 <sup>19</sup>	18,70 <sup>9</sup> ; 18,86 <sup>19</sup>	19,00 <sup>9</sup>
<i>PDC</i>	20,00 <sup>9</sup> ; 20,10 <sup>c</sup> ; 20,27 <sup>21</sup>	20,60 <sup>9</sup> ; 20,77 <sup>21</sup>	20,90 <sup>9</sup> ; 22,07 <sup>21</sup>
<i>AC</i>	21,50 <sup>9</sup> ; 16,4 <sup>d</sup>	21,38 <sup>9</sup> ; 18,7 <sup>d</sup> ; 21,70 <sup>22</sup>	22,20 <sup>9</sup> ; 20,9 <sup>d</sup>
<i>W</i>	9,74 <sup>23</sup>	12,20 <sup>23</sup>	16,00 <sup>23</sup>
<i>ME</i>	13,36 <sup>18</sup> ; 13,0 <sup>e</sup>	15,46 <sup>18</sup> ; 15,2 <sup>e</sup>	18,57 <sup>18</sup> ; 18,2 <sup>e</sup>
<i>ET</i>	14,07 <sup>9</sup>	16,08 <sup>9</sup>	19,08 <sup>9</sup>
<i>FA</i>	9,45 <sup>18</sup>	11,45 <sup>18</sup>	14,55 <sup>18</sup>
<i>DMF</i>	14,75 <sup>18</sup> ; 14,75 <sup>f</sup>	15,24 <sup>18</sup>	16,04 <sup>18</sup>
<i>NMP</i>	14,89 <sup>8</sup>	14,27 <sup>9</sup> ; 14,92 <sup>8</sup>	14,95 <sup>8</sup>
<i>DMA</i>	14,67 <sup>18</sup>	14,84 <sup>18</sup>	15,02 <sup>18</sup>
<i>DMSO</i>	10,57 <sup>18</sup> ; 10,82 <sup>12</sup> ; 10,78 <sup>25</sup>	10,77 <sup>18</sup> ; 11,02 <sup>12</sup>	11,57 <sup>18</sup> ; 12,42 <sup>12</sup>
<i>HMPA</i>	12,42 <sup>18</sup>	12,76 <sup>18</sup>	13,78 <sup>9</sup>

a Lit. <sup>15, 16</sup>, Werte wegen unzureichender Angaben unkorrigiert.

b Lit. <sup>17</sup>, Werte wegen unzureichender Angaben unkorrigiert.

c Lit. <sup>20</sup>, aus Meßwerten neu berechnet ohne Annahme der Species AgCl (gelöst) und AgCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

d Lit. <sup>12</sup>, Werte unkorrigiert, durch Ionenassoziation stark verfälscht.

e Lit. <sup>12</sup>, Werte unkorrigiert, Aktivitätskoeffizientenkorrektur unsicher.

f Lit. <sup>24</sup>, aus Meßwerten neu berechnet, ohne Annahme der Species AgCl (gelöst) und AgCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

g Interpoliert aus Wert für AgCl und AgJ, Wert aus Lit. <sup>9</sup> ist zu niedrig.

\* *TFE* = Trifluoräthanol, *DMTF* = N,N-Dimethylthioformamid, *NM* = Nitromethan, *An* = Acetonitril, *TMS* = Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan), *PDC* = Propandiol-1,2-carbonat, *AC* = Aceton, *W* = Wasser, *ME* = Methanol, *ET* = Äthanol, *FA* = Formamid, *DMF* = N,N-Dimethylformamid, *NMP* = N-Methyl-pyrrolidin-2-on, *DMA* = N,N-Dimethylacetamid, *DMSO* = Dimethylsulfoxid, *HMPA* = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die so ermittelten Zellspannungen ergaben sich zu  $154 \pm 5$  ( $S = W$ )\*,  $252 \pm 5$  ( $S = ME$ ) und  $45 \pm 5$  mV ( $S = FA$ ), das entspricht einer Korrektur von 31 ( $W$ ), 13 ( $ME$ ) bzw. 23 mV ( $FA$ ) gegenüber den jeweils mit  $S_B = An$  gemessenen *EMK*-Werten der Zelle *A*. Dieselben

Tabelle 2. *Freie Standard-Transferenthalpien [kcal/Grammion] einiger Kationen und Anionen für den Transfer vom Lösungs-  
mittel An in verschiedene Lösungsmittel S.*  
Standardzustand = hypothetisch 1M-ideale Lösung bei 25 °C, Donorzahl DN und Akzeptorzahl AN von S, EMK-Werte  
für die Zellen A bzw. B aus Lit.<sup>19</sup>, sofern nicht anders vermerkt, Brückenlösungsmittel  $S_B = An$ , sofern nicht anders ange-  
geben. Kursiv gedruckte Werte wurden für weitere Berechnungen nicht verwendet

<i>S*</i>	$\Delta G(Ag^+)(Diff)$	$\Delta G(K^+)(Diff)$	$\Delta G^{corr}(K^+)(Diff)$	$\Delta G(Cl^-)(Diff)^m$	$\Delta G(Br^-)(Diff)^n$	$\Delta G(J^-)(Diff)^o$	AN	DN
<i>TFE</i>	15,95 <sup>a</sup> ; 17,06 <sup>b</sup>	6,55	7,55	—10,29; —11,40	—7,39; —8,50	—3,68; —4,79	53,4	—
<i>DMTF</i>	—19,78	3,01	4,01	—	—	—	18,8	—
<i>NM</i>	9,80 <sup>c</sup> ; 10,77 <sup>d</sup> ; 12,52 <sup>e</sup>	2,50	3,50	—4,27 bis +1,17	—4,10 bis +1,77	—4,34 bis +1,65	20,5	2,7
<i>An</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,9	14,1
<i>TMS</i>	6,59; 6,87 <sup>f</sup>	—1,69	—0,69	0,29 bis 0,80	0,19 bis 0,69	—0,46; —0,74	19,3	14,8
<i>PDC</i>	9,44	—1,16	—0,16	—0,10; 0,03; 0,26	0,21; 0,44	—0,72; 0,88	18,3	15,1
<i>AC</i>	8,06 <sup>g</sup>	—	—	3,32	3,09 <sup>p</sup>	2,44	12,5	17,0
<i>W</i>	4,14 <sup>h</sup> ; 3,42 <sup>i</sup>	—3,26 <sup>h</sup> ; —3,98 <sup>i</sup>	—2,98	—8,07	—5,22	—1,38	54,8	18,0
<i>ME</i>	6,14 <sup>h</sup> ; 5,84 <sup>i</sup>	0,67 <sup>h</sup> ; 0,31 <sup>i</sup>	1,31	—5,55	—3,20	—0,29	41,3	19,1
<i>ET</i>	5,86; 6,02 <sup>j</sup>	1,41	2,41	—4,61; —4,77	—2,37; —2,53	0,38; 0,22	37,1	—
<i>FA</i>	1,42 <sup>h</sup> ; 0,89 <sup>i</sup>	—2,98 <sup>h</sup> ; —3,51 <sup>i</sup>	—2,51	—5,93	—3,71	—0,82	39,8	—

<i>DMF</i>	0,99; 0,92 <sup>k</sup>	-4,83	-3,83	1,19; 1,26	1,35; 1,42	1,11; 1,18	16,0 26,6
<i>NMP</i>	-0,57	-4,82	-3,82	2,94	2,48	1,18	13,3 27,3
<i>DMA</i>	-0,70	-5,49	-4,49	2,77	2,50	1,41	13,6 27,8
<i>DMSO</i>	-3,57	-6,02	-5,02	0,95; 0,39; 0,34	-0,18; 0,16	-0,42; 0,73	19,3 29,8
<i>HMPA</i>	-5,24	-7,38	-6,38	4,25	4,20	4,26	10,6 38,8

<sup>a</sup>  $[AgClO_4] = 0,001 \text{ Mol/l}$  in *TFE*.

<sup>b</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = TFE$ ,  $[AgClO_4] = 0,005 \text{ Mol/l}$  in *TFE*.

<sup>c</sup>  $[AgClO_4] = 0,001 \text{ Mol/l}$  in *NM*.

<sup>d</sup> Lit. <sup>8</sup>,  $[AgClO_4] = 0,001 \text{ Mol/l}$  in *NM*.

<sup>e</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = NM$ ,  $[AgClO_4] = 0,005 \text{ Mol/l}$  in *NM*.

<sup>f</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = TMS$ .

<sup>g</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = AC$ .

<sup>h</sup>  $S_B = An$ ,  $E_{Diff} \neq \text{null}$ .

<sup>i</sup> Berechnet aus kor. *EMK* der Zelle *A*.

<sup>j</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = ET$ .

<sup>k</sup> Lit. <sup>9</sup>,  $S_B = DMF$ .

<sup>l</sup> Korr. auf  $E_{Diff} = 0$  mittels des Korrekturwertes für Zelle *A*.

<sup>m</sup> Aus Gl. (1) mit  $pK(AgCl) = 13,15$  in *An*.

<sup>n</sup> Aus Gl. (1) mit  $pK(AgBr) = 13,52$  in *An*.

<sup>o</sup> Aus Gl. (1) mit  $pK(AgJ) = 14,50$  in *An*.

<sup>p</sup> Berechnet mit  $pK(AgBr) = 21,70$  in *AC*<sup>22</sup>,  $pK = 21,38^9$  ist auf Grund des Vergleiches mit  $AgCl$  und  $AgJ$  (Tab. 1)

zu niedrig.

\* Erklärung der Abkürzungen für die Lösungsmittel siehe Tab. 1.

Korrekturwerte wurden wegen des analogen Aufbaues der beiden Zellen auch zur Korrektur der mit  $S_B = An$  gemessenen Spannungen der Zelle  $B$  verwendet. Ferner wurden die in der Literatur angegebenen *EMK*-Werte<sup>9, 10</sup> hinsichtlich des Einflusses von Ionenassoziation und Aktivitätskoeffizienten korrigiert, die entsprechenden freien Standard-Transferenthalpien von  $Ag^+$  und  $K^+$  sind in Tab. 2 angegeben.

Die freien Standard-Transferenthalpien der Halogenidionen wurden mittels Gl. (1) berechnet, in der  $pK^S(AgX)$  bzw.  $pK^{An}(AgX)$  die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide im Lösungsmittel  $S$  bzw. im Referenzlösungsmittel  $An$  bedeuten.

$$\Delta G(X^-)(\text{Diff}) = 2,303 RT [pK^S(AgX) - pK^{An}(AgX)] - \Delta G(Ag^+)(\text{Diff}) \quad (1)$$

Eine Berechnung von  $\Delta G(X^-)(\text{Diff})$  aus den in der Literatur angegebenen Löslichkeitsprodukten kann zu groben Fehlern führen, da diese Werte unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen und meist ohne Berücksichtigung von Ionenassoziation und Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Elektrolyte bestimmt wurden. Ein Beispiel für den unter Umständen enormen Einfluß der Ionenassoziation sind die von *Iwamoto* und Mitarb.<sup>12</sup> in 0,1*M*- $LiClO_4$ -Leitsalzlösung bestimmten  $pK$ -Werte der Silberhalogenide in Aceton, die von den in Tab. 1 angegebenen thermodynamischen Werten um bis zu 5,1  $pK$ -Einheiten abweichen, was einem Fehler in den freien Standard-Transferenthalpien von rund 7 kcal/Grammion entspricht! Beträchtliche Abweichungen wurden auch in allen anderen Systemen festgestellt, in denen mit konzentrierten Leitsalzlösungen gearbeitet wurde. Zur Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte wurde für jedes Lösungsmittel im gesamten Meßbereich die Speciesverteilung in den Halbzellen berechnet. Die hierzu erforderlichen Assoziationskonstanten wurden teils der Literatur<sup>13, 14</sup> entnommen, teils durch Vergleich mit Daten ähnlicher Elektrolyte in Lösungsmitteln mit ähnlichen Eigenschaften abgeschätzt. Bei größeren Unsicherheiten wurden außerdem die Konstanten über einem größeren Bereich variiert und so der Einfluß auf die  $pK$ -Werte untersucht. Bei Streuungen  $\leq \pm 0,1$   $pK$ -Einheiten wurde in Tab. 1 nur der wahrscheinlichste Wert angegeben. Aktivitätskoeffizientenkorrekturen wurden nach *Debye—Hückel* durchgeführt.

### 3. Zusammenhang zwischen freien Standard-Transferenthalpien von Ionen und Akzeptor- bzw. Donorzahl

#### 3.1. Halogenidionen

Wie aus den Abb. 1 bis 3 ersichtlich ist, bestehen zwischen den freien Standard-Transferenthalpien der Halogenidionen und den Akzeptor-

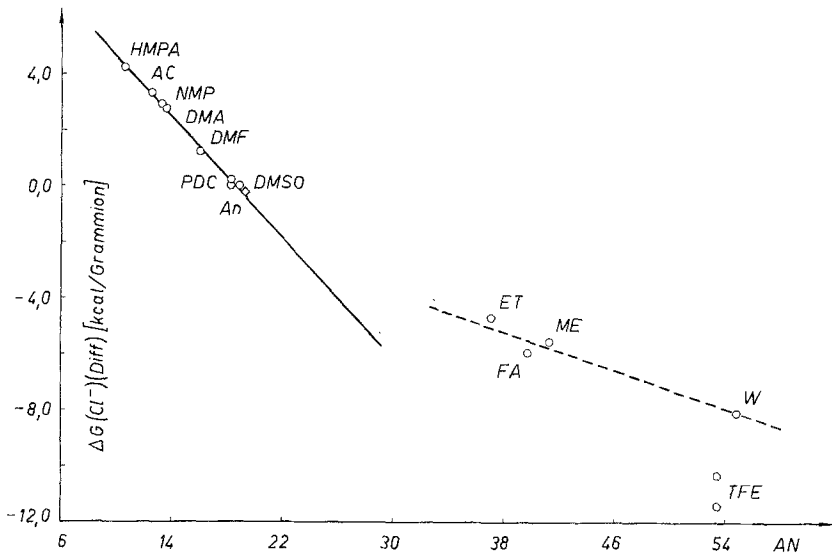


Abb. 1. Freie Standard-Transferenthalpie von Cl<sup>-</sup> für den Transfer von An in verschiedene Lösungsmittel S als Funktion der Akzeptorzahl von S. Wert  $\diamond$  aus pK (KCl) und Gl. (9)

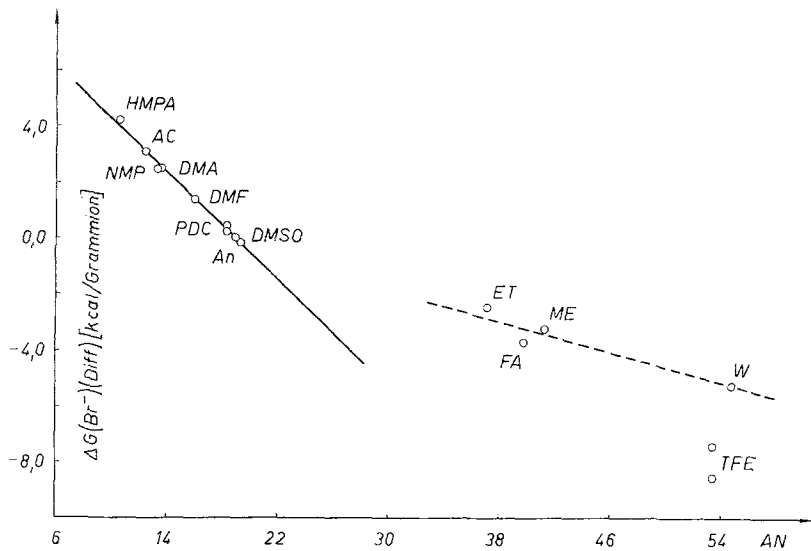


Abb. 2. Freie Standard-Transferenthalpie von Br<sup>-</sup> für den Transfer von An in verschiedene Lösungsmittel S als Funktion der Akzeptorzahl von S

zahlen aprotischer Lösungsmittel lineare Zusammenhänge, die durch Gl. (2) bis (4) wiedergegeben sind.

$$\Delta G(\text{Cl}^-)(\text{Diff}) = -0,54 \cdot AN + 10,00 \quad [\text{kcal/Grammion}] \quad (2)$$

$$\Delta G(\text{Br}^-)(\text{Diff}) = -0,48 \cdot AN + 9,10 \quad [\text{kcal/Grammion}] \quad (3)$$

$$\Delta G(\text{J}^-)(\text{Diff}) = -0,43 \cdot AN + 8,05 \quad [\text{kcal/Grammion}] \quad (4)$$

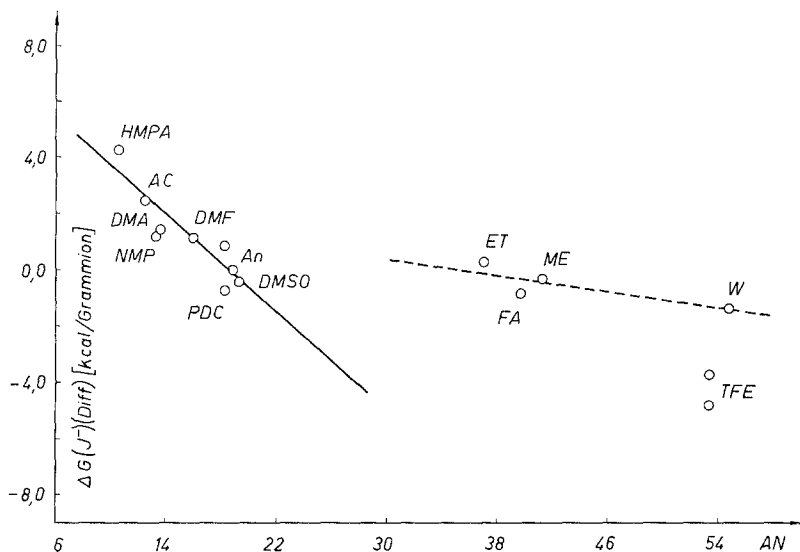


Abb. 3. Freie Standard-Transferenthalpie von  $\text{J}^-$  für den Transfer von  $An$  in verschiedene Lösungsmittel  $S$  als Funktion der Akzeptorzahl von  $S$

Für  $AN = 18,9$  erhält man  $\Delta G(\text{Cl}^-)(\text{Diff}) = -0,13$ , also nahezu exakt den theoretischen Wert 0. Dies ist ein indirekter Beweis für die Existenz eines vernachlässigbar kleinen Diffusionspotentials in Zelle  $A$ , da anderenfalls die Chloridkurve längs der Ordinatenachse nach positiven oder negativeren Werten verschoben sein müßte. Für  $pK(\text{AgBr})$  in  $An$  liegen zwei stark unterschiedliche Werte vor. Verwendung des Mittelwertes 13,52 gibt bei  $\Delta G(\text{Br}^-)(\text{Diff}) = 0$  für  $AN = 18,9$  eine optimale Anpassung der Geraden (Abb. 2) an die übrigen Meßpunkte. Die relativ große Streuung der Werte beim Jodidion (Abb. 3) dürfte auf die Bildung polynuklearer Species wie  $\text{Ag}_2\text{J}_3^-$ ,  $\text{Ag}_3\text{J}_4^-$ ,  $\text{Ag}_5\text{J}_6^{-16, 21, 26}$  und die dadurch bedingten großen Meßfehler zurückzuführen sein.

Mit Hilfe der Gl. (2) bis (4) können die freien Standard-Transfer-



enthalpien der Halogenidionen für aprotische Lösungsmittel mit bekannter Akzeptorzahl berechnet werden. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn eine direkte experimentelle Bestimmung auf Schwierigkeiten stößt. So sind die in Tab. 2 angegebenen, stark unterschiedlichen freien Standard-Transferenthalpien von  $\text{Ag}^+$  und  $\text{X}^-$  in  $NM$  auf eine spezifisch mit  $\text{Ag}^+$  komplexierende, destillativ nicht abtrennbare Verunreinigung zurückzuführen<sup>16, 27</sup>. Theoretisch läßt sich zeigen<sup>28</sup>, daß (in Einklang mit Tab. 2) in diesem Falle sowohl  $\Delta G(\text{Ag}^+)(\text{Diff})$  als auch die  $\text{p}K$ -Werte mit zunehmender Konzentration des Silberions in der  $NM$ -Halbzelle zunehmen. Da Wasser in einem schwachen Donorlösungsmittel, wie  $NM$ , seine starken Akzeptoreigenschaften voll entfalten kann<sup>29</sup>, ist auch eine Verfälschung der  $\text{p}K$ -Werte durch selektive Solvatation von  $\text{X}^-$  (vor allem  $\text{Cl}^-$ ) mit Restwasser des Lösungsmittels denkbar.

Die Kurvenanstiege in den Gl. (2) bis (4) sind ein Maß für die Donorstärke der Halogenidionen, die in der Reihenfolge  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  abnimmt.

Eine Erklärung der beobachteten Beziehungen setzt die Kenntnis der physikalischen Bedeutung der Akzeptorzahl voraus. Letztere ist auf Grund ihrer Definition als eine Größe charakterisiert, die der Wechselwirkungsenergie zwischen dem gelösten Ion und dessen Solvathülle proportional ist. Die Akzeptorzahl berücksichtigt demgemäß keine Energiebeiträge, die auf rein strukturellen Veränderungen im Lösungsmittel beruhen, wie sie in den thermodynamischen Transfergrößen für den Transfer eines Ions aus der Gasphase oder aus einem aprotischen Lösungsmittel in ein stark strukturiertes Lösungsmittel enthalten sind (siehe weiter unten). Aus dieser Definition folgt, daß für unstrukturierte Lösungsmittel (wie dies auf die meisten aprotischen Lösungsmittel zutrifft) Proportionalität zwischen Akzeptorzahl und Transferenthalpie  $\Delta H(\text{Ion})$  bestehen sollte. Eine Verifizierung dieser Annahme stößt

$An \rightarrow S$  in Ermangelung verlässlicher Enthalpiewerte auf Schwierigkeiten. Die Tatsache, daß Proportionalität zwischen  $\Delta N$  und den freien Standard-Transferenthalpien besteht (Abb. 1 bis 3) kann jedoch dahingehend interpretiert werden, daß eine lineare  $\Delta N$  vs.  $\Delta H$ -Beziehung tatsächlich existiert und die entsprechenden Entropieänderungen  $\Delta S(\text{Ion})$  entweder linear mit  $\Delta H(\text{Ion})$  variieren oder annähernd

$An \rightarrow S$  konstant sind. Bei strukturierten Lösungsmitteln kann  $\Delta H(\text{Ion})$  durch Gl. (5) dargestellt werden, in der  $\Delta H^S(IS)$  bzw.  $\Delta H^{An}(IS)$  die spezifischen Ion—Lösungsmittel-Wechselwirkungsenthalpien und  $\Delta H(ST)$  einen mit den strukturellen Veränderungen im Lösungsmittel  $S$  verbundenen

Enthalpieterm bedeuten. Für die entsprechenden Entropieänderungen gilt analog Gl. (6).

$$\Delta H_{An \rightarrow S \text{ (strukt)}}(\text{Ion}) = \Delta H^S(\text{IS}) - \Delta H^{An}(\text{IS}) + \Delta H(\text{ST}) \quad (5)$$

$$\Delta S_{An \rightarrow S \text{ (strukt)}}(\text{Ion}) = \Delta S^S(\text{IS}) - \Delta S^{An}(\text{IS}) + \Delta S(\text{ST}) \quad (6)$$

Nach den von *Frank* und *Wen*<sup>30</sup> für wäßr. Lösungen entwickelten Vorstellungen sollten  $\Delta H(\text{ST})$  und  $\Delta S(\text{ST})$  positiv sein. Da nur  $\Delta H^S(\text{IS})$  und  $\Delta H^{An}(\text{IS})$ , nicht aber  $\Delta H(\text{ST})$  durch die Akzeptorzahl erfaßt werden, ist für strukturierte Lösungsmittel *S* demnach eine Verschiebung der Standard-Transferenthalpien gegenüber den für unstrukturierte aprotische Lösungsmittel gültigen linearen Beziehungen nach positiveren Werten zu erwarten. Dies wird durch die Abb. 1 bis 3 auch tatsächlich bestätigt. Da es sich dabei um  $\Delta G$ -Diagramme handelt, ist allerdings zu beachten, daß die durch den  $\Delta H(\text{ST})$ -Term bedingte Verschiebung der Transferenthalpien nach positiven Werten, im  $\Delta G$ -Diagramm gemäß Gl. (6) und der *Gibbs—Helmholtz*-Beziehung, teilweise durch den im Vergleich zu einem unstrukturierten Lösungsmittel gleicher Akzeptorzahl positiveren  $\Delta S(\text{Ion})$ -Term kompensiert wird.

$An \rightarrow S$

Aus Gl. (5) läßt sich vorhersagen, daß mit abnehmender Basizität (Abnahme der Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften) der Halogenidionen der Strukturterm  $\Delta H(\text{ST})$  zunehmend an Einfluß gewinnen sollte, was das in der Reihenfolge  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  relativ zu den aprotischen Lösungsmitteln abnehmende Solvationsvermögen der protischen Lösungsmittel für Halogenidionen (Abb. 1 bis 3) erklärt. So ist die freie Standard-Transferenthalpie von  $\text{J}^-$  für *ME* schwach negativ und für *ET* sogar positiv, während für  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  durchwegs negative Werte erhalten wurden.

Eine konkretere Vorstellung über das Zusammenwirken von Enthalpie- und Entropiebeiträgen vermitteln die in Tab. 3 angegebenen, auf Basis der sogenannten „Tetraphenylarsonium—Tetraphenylboratannahme“ (*TATB*-Annahme)<sup>31</sup> berechneten Richtwerte.

Die Transferentropien der Halogenidionen sind, wie erwartet, positiv, und zwar für *W* positiver als für *ME*, was auf die stärkere Strukturierung des Wassers und den dadurch bedingten positiveren  $\Delta S(\text{ST})$ -Term zurückzuführen ist. Die Transferenthalpien von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  sind wegen der größeren Acidität des Wassers bei *W* negativer als bei *ME*. Beim Jodidion, das nur mehr schwache Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften hat, wirkt sich der Strukturterm  $\Delta H(\text{ST})$  bereits so stark aus, daß die Transferenthalpien für beide Lösungsmittel positiv sind. Dabei ist  $\Delta H(\text{J}^-)$  (im Gegensatz zu  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$ ) für

*ME* weniger positiv als für *W*, was mit dem bei Wasser zu erwartenden positiveren  $\Delta H(ST)$ -Term in Einklang steht.

Nach Abb. 1 bis 3 sind die freien Standard-Transferenthalpien für *TFE* trotz ähnlicher Akzeptorzahl negativer als für Wasser, was durch eine im Vergleich zu *W* geringere Basizität und damit geringere Strukturierung erklärt werden könnte (siehe jedoch weiter unten). Es ist

Tabelle 3. *Standard-Enthalpien und Entropien für den Transfer einiger Ionen von An nach W bzw. ME auf Basis der TATB-Annahme; Standardzustand = hypothetisch 1M-ideale Lösung bei 25 °C*

Ion	<i>W</i>		<i>ME</i>	
	$\Delta H^{31}$ [kcal/Grammion]	$T \cdot \Delta S^{28}$	$\Delta H^{31}$ [kcal/Grammion]	$T \cdot \Delta S^{28}$
Cl <sup>-</sup>	— 4,7	5,2	— 2,7	4,0
Br <sup>-</sup>	— 2,0	5,0	— 0,9	3,5
J <sup>-</sup>	1,7	4,9	1,2	2,7
K <sup>+</sup>	5,4	6,9	1,0	0,0
Ag <sup>+</sup>	12,6	7,4	7,6	0,6

anzunehmen, daß die für die hier untersuchten aprotischen Lösungsmittel gültigen linearen Beziehungen generell für unstrukturierte Lösungsmittel gelten, also z. B. auch für stark acide Lösungsmittel wie CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, die nur mehr sehr schwach basisch sind und daher wenig strukturiert sein sollten.

### 3.2. Kalium- und Silberion

Die bei den Halogenidionen gefundenen Beziehungen ließen vermuten, daß lineare Zusammenhänge auch zwischen den freien Standard-Transferenthalpien von Kationen und den Donorzahlen der Lösungsmittel existieren. Im Gegensatz zu den auf Bisbiphenylchrom(I)-jodid bezogenen Halbwellenpotentialen<sup>32, 33</sup> ist  $\Delta G(K^+)(\text{Diff})$  für aprotische Lösungsmittel eine lineare Funktion der Donorzahl, Gl. (7); allerdings weicht, wie Abb. 4a schematisch zeigt, die Gerade bei  $DN = 14,1$  um — 1,00 kcal vom Bezugspunkt  $\Delta G(K^+)(\text{Diff}) = 0$  ab.

$$\Delta G(K^+)(\text{Diff}) = -0,31 \cdot DN + 3,37. \quad (7)$$

Ursache für diese Abweichung könnte entweder ein konstantes Diffusionspotential in Zelle *B* oder eine Abweichung von der Donorzahlrelation bei Acetonitril sein, das im Gegensatz zu den übrigen Lösungsmitteln über Stickstoff koordiniert. Auf Grund der früher erwähnten Untersuchungen<sup>11</sup> ist das Vorhandensein eines Diffusionspotentials

von 43 mV  $\hat{=}$  1 kcal unwahrscheinlich, ferner sollte in diesem Falle wegen des analogen Aufbaues der Zellen *A* und *B* ein ebenso großes Diffusionspotential in Zelle *A* auftreten, was eine Verschiebung der Geraden in Abb. 1 um 1 kcal nach positiveren Werten zur Folge hätte. Um die Möglichkeit einer Abweichung von der Donorzahlrelation zu prüfen, wurden die aus Tab. 2 berechneten Differenzen  $\Delta G(K^+)$ -

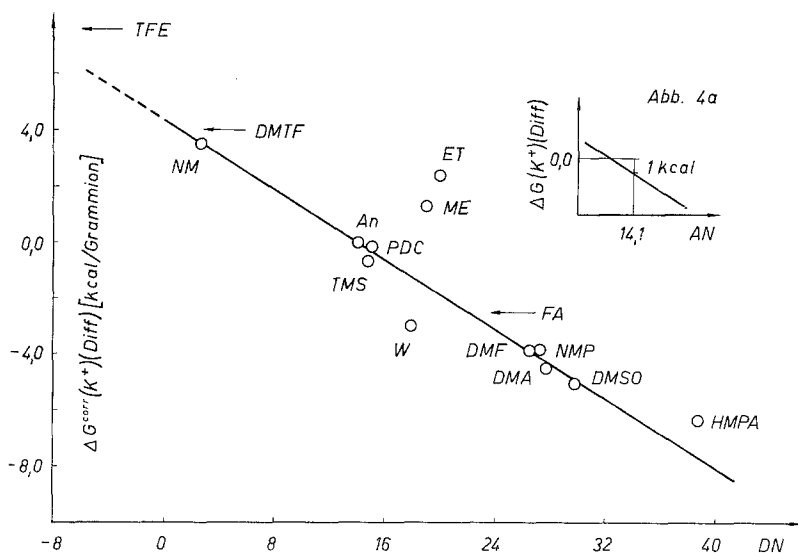


Abb. 4. Freie Standard-Transferenthalpie von  $K^+$  für den Transfer von *An* in verschiedene Lösungsmittel *S* als Funktion der Donorzahl von *S*

(Diff)— $\Delta G(Ag^+)(Diff)$  mit den aus Gl. (8) ermittelten, von extrathermodynamischen Annahmen unabhängigen Werten verglichen.

$$\Delta G(K^+) - \Delta G(Ag^+) = 2,303 RT \{ [pK^S(KCl) - pK^{An}(KCl)] - [pK^S(AgCl) - pK^{An}(AgCl)] \} \quad (8)$$

Nach Tab. 4 sind die Differenzen  $\Delta G(K^+)(Diff) - \Delta G(Ag^+)(Diff)$  im Mittel um 0,94 kcal negativer als die aus Gl. (8) berechneten thermodynamischen Werte; das entspricht fast genau jenem Betrag von 1,00 kcal, um den die Gerade in Abb. 4a vom Bezugspunkt  $\Delta G(K^+)(Diff) = 0$  für  $DN = 14,1$  abweicht. Die Abweichung kann daher nicht auf ein Versagen der Donorzahlrelation zurückzuführen sein, sondern wird möglicherweise durch ein an der  $K(Hg)/K^+$ -Elektrode in *An* auftretendes kinetisch bedingtes Potential verursacht. Der Zusammenhang zwischen den wahren freien Standard-Transferenthalpien

$\Delta G^{\text{corr}}(\text{K}^+)(\text{Diff})$ , Gl. (9), und der Donorzahl wird durch Abb. 4 bzw. Gl. (10) beschrieben.

$$\Delta G^{\text{corr}}(\text{K}^+)(\text{Diff}) = \Delta G(\text{K}^+)(\text{Diff}) + 1,00 \text{ [kcal/Grammion]} \quad (9)$$

$$\Delta G^{\text{corr}}(\text{K}^+)(\text{Diff}) = -0,31 \cdot DN + 4,37 \text{ [kcal/Grammion]} \quad (10)$$

Wie bei den Halogenidionen dürfte der lineare Zusammenhang auf einer linearen  $\Delta H(\text{K}^+)$  vs.  $DN$ -Relation beruhen, wobei die entsprechenden Transferentropien entweder wieder linear mit  $\Delta H$  variieren

Tabelle 4.  $pK$ -Werte von  $\text{KCl}$  ( $pK = -\log K$ ),  $K = \text{thermodynamisches Löslichkeitsprodukt bei } 25^\circ\text{C}$ ,  $M$ olaritätsskala. Differenz der freien Standard-Transferenthalpien von  $\text{K}^+$  und  $\text{Ag}^+$  [kcal/Grammion] für den Transfer von  $An$  in verschiedene Lösungsmittel ( $S$ ) bei  $25^\circ\text{C}$

$S$	$pK$	$\Delta G(\text{K}^+) - \Delta G(\text{Ag}^+)$	$\Delta G(\text{K}^+)(\text{Diff}) - \Delta G(\text{Ag}^+)(\text{Diff})$	$\Delta G^{\text{corr}}(\text{K}^+)(\text{Diff}) - \Delta G^{\text{corr}}(\text{Ag}^+)(\text{Diff})$
$An$	7,25 <sup>34</sup>	0,00	0,00	0,00
$PDC$	6,93 <sup>35</sup>	-9,77	-10,60	-9,60
$DMF$	5,50 <sup>36</sup>	-4,57	-5,82	-4,82
$DMSO$	3,40 <sup>37</sup>	-1,73	-2,45	-1,45
$W$	-0,90 <sup>36</sup>	-6,46	-7,40	-6,40

oder annähernd konstant sind. Die Steigung der Geraden von 0,31 kcal/Donorzahleinheit stellt ein Maß für die Akzeptorstärke des Kaliumions dar. Die für  $HMPA$  beobachtete Abweichung nach positiveren Werten ist auf eine durch den großen Raumbedarf der Moleküle bedingte sterische Hinderung zurückzuführen<sup>38, 39</sup>. Die protischen Lösungsmittel weichen teils nach positiven, teils nach negativen Werten ab. Bedingt durch den für Wasser positiven  $\Delta H(ST)$ -Term, Gl. (5), ist der Transfer von  $An$  nach  $W$  endotherm (Tab. 3), obwohl Wasser eine höhere Donorzahl und Dielektrizitätskonstante als Acetonitril hat! Die in Abb. 4 beobachtete Abweichung nach negativeren  $\Delta G$ -Werten wird durch die stark positive Transferentropie (Tab. 3) verursacht, die ihrerseits den Einfluß des positiven  $\Delta S(ST)$ -Termes, Gl. (6), widerspiegelt. Die Transferenthalpie für  $ME$  ist deutlich kleiner als für Wasser, was in Anbetracht der ähnlichen Donorstärken und der kleineren Dielektrizitätskonstante des Methanols auf einen kleineren  $\Delta H(ST)$ -Beitrag bei  $ME$  hinweist. Letzterer bewirkt wegen der numerisch kleinen Transferentropie eine positive Abweichung von der Geraden.

Gl. (10) gibt die Möglichkeit, für unstrukturierte Lösungsmittel freie Standard-Transferenthalpien von  $\text{K}^+$  aus Donorzahlen (und um-

gekehrt) zu berechnen. Für *DMTF* erhält man  $DN = 1,2$ ; d. h., *DMTF* fungiert gegenüber  $K^+$  als außerordentlich schwacher Donor in Einklang mit den Ergebnissen polarographischer Untersuchungen<sup>40</sup>. Für *TFE* erhält man durch Extrapolation einen Wert  $DN = -10,3$ , der physikalisch sinnlos ist. Da *TFE* wahrscheinlich strukturiert ist, ist ähnlich wie für *ET* eine positive Abweichung von der Geraden zu

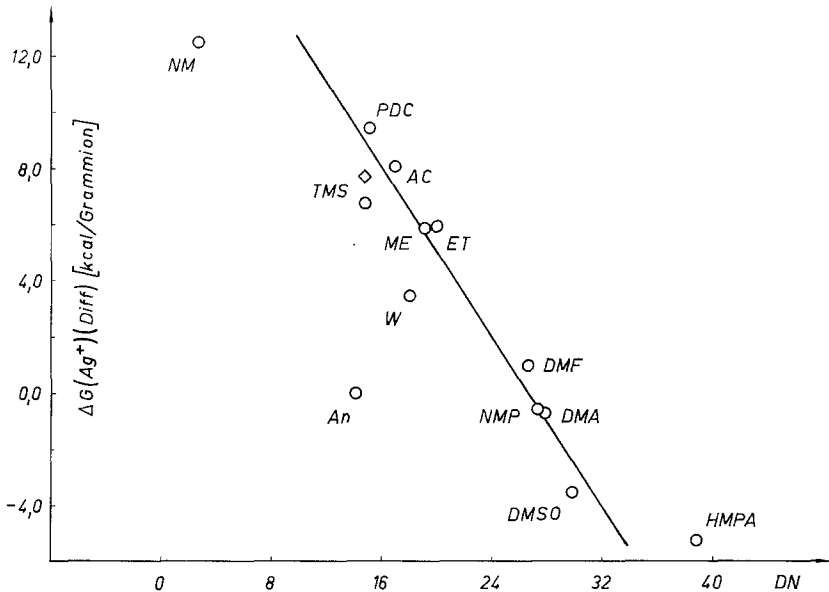


Abb. 5. Freie Standard-Transferenthalpie von  $Ag^+$  für den Transfer von *An* in verschiedene Lösungsmittel *S* als Funktion der Donorzahl von *S*. Wert  $\diamond$  aus *AN* (*TMS*), Gl. (1) und (2)

erwarten und eine Bestimmung der Donorzahl mittels Gl. (10) daher nicht zulässig. Weiters gibt es Hinweise<sup>28</sup>, daß für  $S = TFE$  in den Zellen *A* bzw. *B* ein Diffusionspotential auftritt, für das  $\Sigma \Delta G(S' \rightarrow S'')$  positiv ist; d. h., daß die wahren freien Standard-Transferenthalpien von  $Ag^+$  und  $K^+$  wahrscheinlich negativer sind als die in Tab. 2 angegebenen Werte. Dies würde gleichzeitig eine Verschiebung der freien Standard-Transferenthalpien der Halogenidionen für *TFE* (Abb. 1 bis 3) nach positiveren Werten zur Folge haben.

Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen der *DN* und den freien Standard-Transferenthalpien des  $Ag^+$ -Ions. Für aprotische Lösungsmittel, die über Sauerstoff koordinieren, besteht eine gute lineare Beziehung, Gl. (11), die die schon früher ausgesprochene Vermutung

bestätigt, daß Donorzahl-Relationen auch für weiche Akzeptoren gelten, vorausgesetzt, daß die Lösungsmittel stets den gleichen Typus von Donoratomen (hart bzw. weich) enthalten<sup>38</sup>.

$$\Delta G(\text{Ag}^+)(\text{Diff}) = -0,76 \cdot DN + 20,2 \text{ [kcal/Grammion]}. \quad (11)$$

Aus der Steigung der Geraden von 0,76 kcal/Donorzahleinheit folgt, daß das  $\text{Ag}^+$ -Ion ein wesentlich stärkerer Akzeptor als das  $\text{K}^+$ -Ion ist. Die negativen Abweichungen bei  $An$  und insbesondere  $DMTF$  (nicht eingezeichnet) sind darauf zurückzuführen, daß diese Lösungsmittel gegenüber  $\text{Ag}^+$  spezifisch als  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können<sup>41-43</sup>. Aus Gl. (11) lassen sich gegenüber dem  $\text{Ag}^+$ -Ion effektive Donorstärken von  $DN(\text{eff}) = 26,6$  ( $An$ ) bzw.  $DN(\text{eff}) = 52,6!$  ( $DMTF$ ) errechnen, verglichen mit  $DN = 14,1$  ( $An$ ) bzw. 1,2 ( $DMTF$ ) gegenüber  $\text{K}^+$ .

Für die übrigen Lösungsmittel ergibt sich ein ähnliches Bild wie für das  $\text{K}^+$ -Ion. Die positive Abweichung beim  $HMPA$  ist wieder sterisch bedingt, Wasser weicht aus den schon beim  $\text{K}^+$  erwähnten Gründen nach negativeren Werten ab. Der Wert für  $NM$  ist (siehe Abschnitt 3.1) mit Sicherheit zu negativ. Nimmt man in Analogie zu  $ME$  und  $ET$  an, daß der Wert für  $TFE$  (in Abb. 5 nicht eingezeichnet) auf der Geraden liegt, so läßt sich aus Gl. (11) ein unterer Grenzwert von  $DN(TFE) = 4,1$  errechnen. Analog erhält man für Formamid  $DN(FA) = 25,4$  in guter Übereinstimmung mit dem aus der  $\Delta G(\text{K}^+)(\text{Diff})$  vs.  $DN$ -Relation, Gl. (10), errechneten Wert  $DN(FA) \geq 22,2$ , je nachdem, ob der Meßpunkt auf der Geraden Abb. 4 liegt oder nach positiveren Werten verschoben ist. Der in Tab. 2 angegebene  $\Delta G(\text{Ag}^+)(\text{Diff})$ -Wert für  $TMS$  ist vermutlich zu negativ. Unter Verwendung von  $AN(TMS) = 19,3$  sowie Gl. (1) und (2) errechnet sich ein Wert von 7,73 kcal/Grammion, der wesentlich besser mit Gl. (11) übereinstimmt.

#### 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß im Gegensatz zu elementar elektrostatischen Modellen die freien Standard-Transferenthalpien von Ionen in unstrukturierten Lösungsmitteln erfolgreich mit Hilfe der Donor- bzw. Akzeptorzahl beschrieben werden können. Diese Tatsache ist für die Theorie der Ionensolvatation sowie Versuche zur semiquantitativen bis quantitativen Beschreibung des Lösungsmiteleinflusses auf Statik und Kinetik chemischer Reaktionen von Bedeutung<sup>5, 44</sup>. Da die hier gefundenen linearen Beziehungen von den individuellen Eigenschaften der Ionen offenbar weitgehend unabhängig sind, darf angenommen werden, daß solche Beziehungen auch für andere Kationen und Anionen gelten. Im Falle weicher Substrate, wie z. B.  $\text{Ag}^+$ , sind lineare  $\Delta G$  vs.  $DN$ -Beziehungen nur für Lösungsmittel zu erwarten, die mit dem gleichen Typus von Donoratom (z. B. hart) koordinieren. Abweichungen von der Linearität, wie sie z. B. bei Thioamiden und Nitrilen beobachtet werden, sind auf spezifische Bindungs-

mechanismen zurückzuführen, bzw. können zur Auffindung solcher Mechanismen dienen.

Die ausgezeichnete lineare  $\Delta G$  vs.  $DN$ -Relation für das Kaliumion ist insofern bemerkenswert, als die höheren Alkalimetallionen nach herkömmlicher Anschauung nur ein geringes Bestreben zur Ausbildung kovalenter Bindungen zeigen. Die früher gefundenen<sup>32, 33</sup>, nicht-linearen Beziehungen zwischen  $DN$  und den auf das Bisbiphenylchrom(I)-Ion bezogenen Halbwellenpotentialen der Alkalimetallionen sind auf die Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten, Ionenassoziation und Unterschieden in den Diffusionskoeffizienten der Depolarisatoren bei der Berechnung der entsprechenden Standardredoxpotentiale zurückzuführen<sup>28</sup>.

Zu beachten ist, daß sowohl Donor- als auch Akzeptorzahl enthalpieproportionale Größen sind. Die für die unstrukturierten Lösungsmittel gefundenen linearen  $\Delta G$  vs.  $DN$ - bzw.  $\Delta G$  vs.  $AN$ -Beziehungen können dadurch erklärt werden, daß die Transferentropien entweder annähernd konstant sind oder linear mit der Transferenthalpie variieren. Die für strukturierte Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, Äthanol oder Trifluoräthanol beobachteten Abweichungen von der Linearität sind sowohl enthalpisch als auch entropisch bedingt und auf die durch die Ionensolvatation ausgelösten strukturellen Veränderungen des strukturierten Lösungsmittels zurückzuführen. Letztere werden definitionsgemäß weder von der Donor- noch Akzeptorzahl erfaßt.

Die hier gefundenen linearen Beziehungen lassen weiters vermuten, daß die den Berechnungen zugrunde liegende extrathermodynamische Annahme vernachlässigbarer Diffusionspotentiale in den Zellen  $A$  bzw.  $B$  korrekt ist und damit eine verlässliche Grundlage zur Berechnung absoluter freier Solvatationsenthalpien von Ionen bzw. von Standardredoxpotentialen beliebiger Redoxsysteme bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode darstellt.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Unterstützung der Arbeit durch Projekt 2277 gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> Ch. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1969.
- <sup>2</sup> V. Gutmann und E. Wyckera, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 257 (1966).
- <sup>3</sup> V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- <sup>4</sup> U. Mayer, V. Gutmann und W. Genger, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- <sup>5</sup> U. Mayer, Pure Appl. Chem. **41**, 291 (1975).
- <sup>6</sup> O. Popovych, Crit. Rev. Anal. Chem. **1**, 73 (1970).
- <sup>7</sup> A. J. Parker, Chem. Rev. **69**, 1 (1969).
- <sup>8</sup> A. J. Parker und R. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3313 (1968).
- <sup>9</sup> R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp und W. E. Waghorne, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1148 (1972).
- <sup>10</sup> D. A. Owensby, A. J. Parker und J. W. Diggie, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2682 (1974).
- <sup>11</sup> B. G. Cox, A. J. Parker und W. E. Waghorne, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1010 (1973).
- <sup>12</sup> D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto und J. Kleinberg, Inorg. Chem. **5**, 201 (1966).



- <sup>13</sup> *B. Kratochvíl* und *H. L. Yeager*, *Topics in Current Chem.* **27**, 1 (1972).
- <sup>14</sup> *R. Fernández-Prini*, in: *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems* (*A. K. Covington* und *T. Dickinson*, Hrsg.). London-New York: Plenum Press. 1973.
- <sup>15</sup> *J. Badoz-Lambling* und *J. C. Bardin*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **266**, 95 (1968).
- <sup>16</sup> *J. C. Bardin*, *J. Electroanal. Chem.* **28**, 157 (1970).
- <sup>17</sup> *J. Badoz-Lambling* und *J. C. Bardin*, *Electrochim. Acta* **19**, 725 (1974).
- <sup>18</sup> *R. Alexander*, *E. C. F. Ko*, *Y. C. Mac* und *A. J. Parker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3703 (1967).
- <sup>19</sup> *R. L. Benoit*, *A. L. Beauchamp* und *M. Deneux*, *J. Physic. Chem.* **73**, 3268 (1969).
- <sup>20</sup> *J. N. Butler*, *Anal. Chem.* **39**, 1799 (1967).
- <sup>21</sup> *J. Courtot-Coupez* und *M. L. Her*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 675.
- <sup>22</sup> *M. Salomon*, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1584 (1974).
- <sup>23</sup> *L. G. Sillén* und *A. E. Martell*, *Stability Constants of Metal—Ion Complexes*. London: The Chemical Society, Special Publication No. 17. 1964.
- <sup>24</sup> *J. N. Butler*, *J. Physic. Chem.* **72**, 3288 (1968).
- <sup>25</sup> *N. A. Rumbaut* und *H. L. Peeters*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **79**, 45 (1970).
- <sup>26</sup> *M. Della Monica*, *U. Lamanna* und *L. Senatore*, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 363 (1968).
- <sup>27</sup> *J. C. Bardin*, *Analisis* **1**, 140 (1972).
- <sup>28</sup> *U. Mayer*, unveröffentlichte Resultate.
- <sup>29</sup> *U. Mayer*, *W. Gerger* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **108**, 489 (1977).
- <sup>30</sup> *H. S. Frank* und *W. Y. Wen*, *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 133 (1957).
- <sup>31</sup> *B. G. Cox*, *G. R. Hedwig*, *A. J. Parker* und *D. W. Watts*, *Austral. J. Chem.* **27**, 477 (1974).
- <sup>32</sup> *V. Gutmann* und *R. Schmid*, *Mh. Chem.* **100**, 2113 (1969).
- <sup>33</sup> *O. Duschek* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **104**, 1259 (1973).
- <sup>34</sup> *T. Pavlopoulos* und *H. Strehlow*, *Z. Physik. Chem. [Leipzig]* **202**, 474 (1954).
- <sup>35</sup> *D. R. Cogley*, *J. N. Butler* und *E. Grunwald*, *J. Physic. Chem.* **75**, 1477 (1971).
- <sup>36</sup> *I. M. Kolthoff* und *M. K. Chantooni*, *J. Physic. Chem.* **76**, 2024 (1972).
- <sup>37</sup> *W. L. Reynolds* und *H. S. Silesky*, *J. Chem. Eng. Data* **5**, 250 (1960).
- <sup>38</sup> *U. Mayer* und *V. Gutmann*, *Structure and Bonding* **12**, 113 (1972).
- <sup>39</sup> *V. Gutmann*, *Topics in Current Chem.* **27**, 59 (1972).
- <sup>40</sup> *V. Gutmann*, *K. Danksagmüller* und *O. Duschek*, *Z. Physik. Chem. [N. F.]* **92**, 199 (1974).
- <sup>41</sup> *U. Mayer* und *V. Gutmann*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 189 (1975).
- <sup>42</sup> *V. Gutmann*, *Structure and Bonding* **15**, 141 (1973).
- <sup>43</sup> *R. Alexander*, *D. A. Owensby*, *A. J. Parker* und *W. E. Waghorne*, *Austral. J. Chem.* **27**, 933 (1974).
- <sup>44</sup> *U. Mayer*, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke

*Dr. U. Mayer*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Technische Universität Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*