

# Modellrechnungen zur Solvataion einatomiger Ionen\* (LCAO–MO–Untersuchungen von Molekülstrukturen VIII\*\*)

P. RUSSEGGER, H. LISCHKA und P. SCHUSTER

Institut für Theoretische Chemie der Universität, Wien, Währinger Str. 38, Österreich

Eingegangen am 6. August 1971

## *Model Calculations of the Solvation of Oneatomic Ions (LCAO–MO–Investigations of Molecular Structures VIII)*

Hydrates of the ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{Cl}^-$  with coordination numbers 1, 2, 4, 6 and 8 and up to three shells of water molecules were calculated with the CNDO/2 method. The strength of the hydrogen bond in the outer shells is determined largely by the charge transfer from the central ion to the ligands. In the third hydration shell of the  $\text{F}^-$  ion the average binding energy is almost the same as in pure water clusters. In the case of  $\text{Li}^+$  the influence of the ion reaches one shell further. For both ions the coordination number 6 is the most favourable one.

Hydrate der Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{Cl}^-$  mit den Koordinationszahlen 1, 2, 4, 6 und 8 sowie bis zu drei Hydrathüllen wurden mit Hilfe des CNDO/2-Verfahren berechnet. Die Stärke der Wasserstoffbrücken in den äußeren Sphären wird durch die Ladungsübertragung vom Zentralion zu den Liganden stark beeinflusst. Bei  $\text{F}^-$  unterscheidet sich die mittlere Bindungsenergie in der dritten Sphäre kaum mehr vom reinen Wasser; bei  $\text{Li}^+$  reicht der Einfluß um eine Wasserhülle weiter. Für beide Ionen wird 6 als günstigste Koordinationszahl erhalten.

Calcul par la méthode CNDO/2 des hydrates des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , à nombres de coordinence 1, 2, 4, 6 et 8, avec jusqu'à trois couches de molécules d'eau. La force de la liaison hydrogène dans les couches externes est largement déterminée par le transfert de charge à partir de l'ion central vers les ligands. Dans la troisième couche d'hydratation de l'ion  $\text{F}^-$  l'énergie de liaison moyenne est presque la même que dans les essais d'eau pure. Dans le cas de  $\text{Li}^+$  l'influence de l'ion atteint une couche supplémentaire. Pour ces deux ions le nombre de coordinence 6 s'avère le plus favorable.

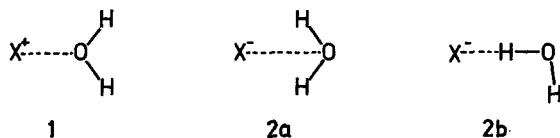
### Einleitung

Seit etwa drei Jahren werden *ab initio*- und semi-empirische LCAO-MO-SCF-Methoden mit Erfolg zur Berechnung von Strukturen mit Wasserstoffbrücken angewendet (z.B. [1–5]). Obwohl die Wechselwirkung in den Hydraten kleiner Ionen von ähnlicher Art sein sollte, wurden nur ganz wenige LCAO-MO-Rechnungen über derartige Strukturen ausgeführt [5–9]. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß ein großer Teil der Wechselwirkungsenergie durch den reinen elektrostatischen Beitrag verursacht wird, welcher sehr einfach abgeschätzt werden kann. Dementsprechend gibt es auch zahlreiche elektrostatische Modelle, mit deren Hilfe Hydratisierungsenergien und freie Hydratisierungsenthalpien berechnet werden können. Alle derartigen Modelle weisen jedoch auch eine

\* Dem Andenken an Herrn Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

\*\* 7. Mitt.: Schuster, P., Preuss, H.-W.: Chem. Physics Letters 11, 35 (1971).

ganze Reihe von Nachteilen auf: Da alle „nicht elektrostatischen“ Beiträge zur Wechselwirkungsenergie vernachlässigt werden, muß jene Geometrie, welche durch die Ion-Dipol-Wechselwirkung bestimmt wird, als energetisch günstigste Anordnung vorausgesetzt werden (**1**, **2a**). Bei den Hydratkomplexen von Anionen werden hingegen mehr oder weniger starke Wasserstoffbrücken ausgebildet, welche in der linearen Anordnung von  $X^-$ , H und O (**2b**) am stärksten sind. Die elektrostatischen Modelle können keine Auskunft über die Elektronenverteilung in den Solvaten geben, weil sie jede Ladungsübertragung vom Zentralion zu den Molekülen der Solvathülle ausschließen. Außerdem benötigen die elektrostatischen Modelle noch eine Reihe von empirischen Parametern, wie z.B. Ionenradien und lokale Dielektrizitätskonstanten, welche vor allem die Berechnung von nicht wäßrigen Solvathüllen, für die viel weniger experimentelles Datenmaterial als im Fall von Wasser vorliegt, stark erschweren (vgl. z.B. [10, 11]). Es erschien daher angezeigt, auch den alternativen Versuch von LCAO-MO-Beschreibungen der solvatisierten Ionen zu unternehmen.



In der vorliegenden Arbeit werden LCAO-MO-Rechnungen an den Hydratkomplexen von  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $F^-$  und  $Cl^-$  mit verschiedenen Koordinationszahlen und mehreren Solvathüllen beschrieben. Da die betrachteten Strukturen für *ab initio*-Rechnungen mit ausreichenden Basissätzen zu groß sind, wurde die semiempirische LCAO-MO-SCF-Methode von Pople, Segal und Santry (CNDO) [12–14] angewendet, welche sich als gut geeignet zur Beschreibung von Strukturen mit Wasserstoffbrücken erwiesen hatte.

### Rechenmethode

Alle hier beschriebenen Ergebnisse wurde mit der CNDO/2-Methode in ihrer ursprünglichen Parametrisierung [14] erhalten. Die numerischen Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Computerprogrammes QCPE 141<sup>1</sup> durchgeführt, welche die Gesamtenergie bezüglich einer Dimension selbsttätig minimalisiert. Als Rechenmaschine stand uns die IBM 360/44-Anlage des Instituts für Statistik der Universität Wien zur Verfügung.

### Ergebnisse

#### 1. Hydrathülle

Die wichtigsten Rechenergebnisse –  $\Delta E$ ,  $R_{OX}$ ,  $R_{OH}$  und die Ladungsübertragung vom Zentralion auf die Wassermoleküle – sind in den Tabellen 1–5 für verschiedene Koordinationszahlen in der 1. Hydrathülle angegeben. Die Stabilisierungsenergie der Komplexionen ( $\Delta E$ ) wurde als Differenz der Gesamtenergien berechnet.

$$\Delta E [X(H_2O)_n] = E [X(H_2O)_n] - \{E(X) + nE(H_2O)\}$$

<sup>1</sup> Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA.

Tabelle 1. Rechenergebnisse von  $\text{Li}^+$ -Komplexionen mit einer Hydrathülle

$n$	$R_{\text{OLi}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/n$	$q_{\text{Li}}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	2,35	45,7	45,7	+ 0,836	+ 0,163
2	2,37	87,9	44,0	+ 0,688	+ 0,156
4	2,41	164,3	41,1	+ 0,444	+ 0,139
6	2,48	217,7	36,2	+ 0,311	+ 0,114
8	2,55	257,9	32,2	+ 0,245	+ 0,095

Tabelle 2. Rechenergebnisse von  $\text{Na}^+$ -Komplexionen mit einer Hydrathülle

$n$	$R_{\text{ONa}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/n$	$q_{\text{Na}}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	2,92	32,9	32,9	+ 0,827	+ 0,173
2	2,92	64,7	32,4	+ 0,775	+ 0,112
4	2,93	125,9	31,5	+ 0,564	+ 0,109
6	2,95	181,1	30,2	+ 0,381	+ 0,103
8	2,98	229,6	28,7	+ 0,253	+ 0,093

Tabelle 3. Rechenergebnisse von  $\text{Be}^{2+}$ -Komplexionen mit einer Hydrathülle

$n$	$R_{\text{OBe}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/n$	$q_{\text{Be}}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	1,70 ( $R_{\text{OH}} = 1,03$ )	217,6	217,6	+ 1,475	+ 0,524
2	1,71	411,8	205,9	+ 1,007	+ 0,496
4	1,80	682,9	170,7	+ 0,562	+ 0,359
6	1,89	821,4	136,9	+ 0,496	+ 0,250
8	1,99	891,2	111,4	+ 0,529	+ 0,184
1	1,70 ( $R_{\text{OH}} = 1,05$ )	218,4	218,4		

Tabelle 4. Rechenergebnisse von  $\text{F}^-$ -Komplexionen mit einer Hydrathülle

$n$	$R_{\text{OF}}$ (Å)	$R_{\text{OH}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/n$	$q_{\text{F}}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	2,22	1,12	79,8	79,8	-0,656	-0,344
2	2,28	1,09	118,3	59,2	-0,590	-0,205
4	2,36	1,06	164,0	41,0	-0,549	-0,113
6	2,43	1,05	189,3	31,6	-0,560	-0,073
8	2,51	1,04	168,7	21,1	-0,582	-0,052

Tabelle 5. Rechenergebnisse von  $\text{Cl}^-$ -Komplexionen mit einer Hydrathülle

$n$	$R_{\text{OCl}}$ (Å)	$R_{\text{OH}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/n$	$q_{\text{Cl}}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	2,74	1,06	23,6	23,6	-0,905	-0,095
2	2,75	1,05	45,6	22,8	-0,854	-0,073
4	2,79	1,05	79,8	19,9	-0,788	-0,053
6	2,81	1,04	108,3	18,1	-0,756	-0,042
8	2,84	1,04	98,2	12,3	-0,738	-0,033

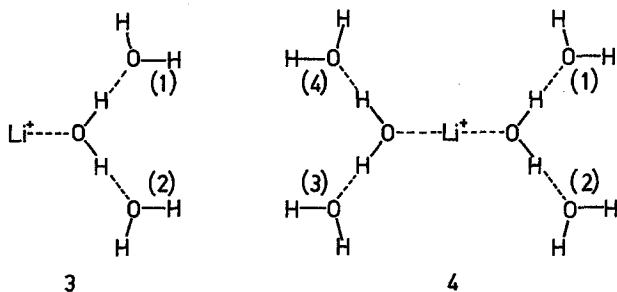
In Übereinstimmung mit *ab initio*-Rechnungen [6, 9] wurden die Orientierungen **1** und **2b** für die Wassermoleküle angesetzt<sup>2</sup>. Bei der Koordinationszahl  $n = 2$  wurden die Liganden linear, bei  $n = 4, 6$  oder  $8$  an den Eckpunkten eines regulären Tetraeders, Oktaeders bzw. archimedischen Antiprismas angeordnet. Bei den hydratisierten Kationen wurde nur der Abstand  $R_{OX}$  variiert. Die Wassermoleküle beließen wir in der CNDO/2-Minimumsgeometrie ( $R_{OH} = 1,03 \text{ \AA}$ ,  $\angle HOH = 107,1^\circ$ ). Anhand des stärksten Komplexes –  $\text{Be}(\text{OH}_2)^{2+}$  – wurde gezeigt, daß eine Variation des OH-Abstandes die Gesamtenergie nur wenig erniedrigt (Tab. 3). Bei den hydratisierten Anionen wurden sowohl der Abstand  $R_{OX}$  als auch die Lage des Protons in der Wasserstoffbrücke variiert. Die Länge der zweiten OH-Bindung und der Bindungswinkel blieb in allen Rechnungen konstant.

## 2. Hydrathülle

In den folgenden Beispielen näherten wir den optimalisierten Komplexionen mit einer Hydrathülle weitere Wassermoleküle. Bei konstanter Geometrie der inneren Hydrathülle wurden die OO-Abstände zwischen den Wassermolekülen der ersten und zweiten Sphäre ( $R_{OO}$ ) variiert. Die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E^{\text{II}}$  beziehen sich nun auf den Anbau der Wassermolekülen in der zweiten Sphäre:

$$\Delta E^{\text{II}}[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_{m+n}] = E[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_{m+n}] - \{E[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_m] + mE(\text{H}_2\text{O})\}$$

Zur Untersuchung des Anteils der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wassermolekülen der zweiten Sphäre, welcher durch die elektronische Rückkopplung verursacht wird, wurden einige zweidimensionale  $\text{Li}^+$ -Komplexe – **3** ( $n = 1$ ) und **4** ( $n = 2$ ) – berechnet, bei welchen sterische Effekte keine entscheidende Rolle spielen (Tab. 6).



In den dreidimensionalen Strukturen ( $n = 4, 6$  oder  $8$ ) gingen wir von der tetraedrischen Anordnung der Wasserstoffbrücken im Eis I aus. An die drei freien Koordinationsstellen der Wassermoleküle der ersten Sphäre können in der zweiten Sphäre weitere Wassermoleküle angebaut werden. Als Folge der Ladungsübertragung vom Zentralion auf die inneren Wassermoleküle unter-

<sup>2</sup> Bei  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})^-$  stimmen die *Minimumsgeometrien* von *ab initio*- und CNDO/2-Rechnungen gut überein [6, 8]. Widersprüche treten hingegen beim Komplex  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$  auf, dessen günstigste Geometrie im Rahmen der CNDO/2-Methode als Pyramide, mit anderen semiempirischen (z. B. INDO) oder *ab initio* Methoden hingegen planar [9] berechnet wird.

Tabelle 6. Bindungsenergien und Abstände zwischen den Wassermolekülen in  $\text{Li}^+$ -Komplexionen mit zwei Hydrathüllen (Koordinationszahl  $n = 1, 2$ )

$n$	Struktur	2. Sphäre		$R_{\text{OO}}$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E/m$
		bereits gebundene $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle	neu angebaute			
1	3	—	1	2,42 <sub>2</sub>	21,6	21,6
		—	1, 2	2,45 <sub>8</sub>	39,0	19,5
2	4	—	1	2,43 <sub>3</sub>	20,3	20,3
		—	1, 2	2,46 <sub>3</sub>	36,6	18,3
		1, 2	3	2,45 <sub>6</sub>	19,7	19,7
		1, 2	3, 4	2,46 <sub>8</sub>	36,0	18,0

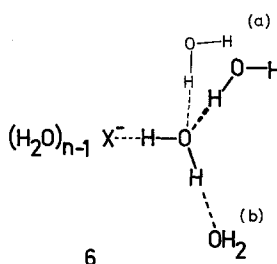
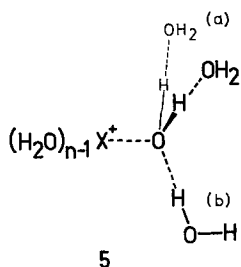
Tabelle 7. Ladungsverschiebung in tetraedrisch koordinierten hydratisierten Ionen  $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 

X	$\Delta q_{\text{X}}$	$\Delta q_{\text{O}}$	$\Delta q_{\text{H}_1}$ <sup>a</sup>	$\Delta q_{\text{H}_2}$
$\text{Li}^+$	-0,556	+0,014	+0,062	+0,062
$\text{Be}^{2+}$	-1,438	+0,037	+0,161	+0,161
$\text{Na}^+$	-0,436	+0,009	+0,050	+0,050
$\text{F}^-$	0,451	-0,149	+0,122	-0,087
$\text{Cl}^-$	0,212	-0,085	+0,092	-0,060

<sup>a</sup> In den Hydraten der Anionen ist  $\text{H}_1$  das in der Wasserstoffbrücke befindliche Proton.

Tabelle 8. Bindung von Wassermolekülen an verschiedenen Stellen der tetrakoordinierten Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$ 

Zentralion	Struktur	neu angebaute $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle	$R_{\text{OO}}$ (Å)	$\Delta E^{\text{II}}$ (kcal/mol)	$\Delta E^{\text{II}/m}$
$\text{Li}^+$	5	a	2,56	9,6	9,6
		b + b	2,49	33,8	16,9
		a + b + b	2,50	45,6	15,2
$\text{F}^-$	6	a	2,65	0,9	0,9
		b + b	2,49	29,6	14,8
		a + b + b	2,50	34,8	11,6



scheiden sich die Elektronendichten von den entsprechenden Werten in reinen Wasserclustern (Tab. 7). Dadurch erhalten wir unterschiedliche  $\Delta E^{\text{II}}$ -Werte, je nachdem, ob wir die Wasserstoffbrücken mit dem H-Atom oder mit dem O-Atom des Wassers knüpfen (a bzw. b in 5 oder 6, vgl. Tab. 8).

Tabelle 9. Mittlere Bindungsenergien und Gesamtladungen der Wassermoleküle in der zweiten Hydrathülle

Zentralion	$n$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\Delta E}^{\text{II}}/m$ (kcal/mol)
$\text{Li}^+$	4	+0,027	15,2
	6	+0,023	13,9
	8	+0,020	13,3
$\text{Be}^{2+}$	4	+0,052	22,0
	6	+0,037	18,8
	8	+0,028	18,3
$\text{F}^-$	4	-0,033	11,6
	6	-0,028	11,2
	8	-0,026	9,9

In den  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  Komplexionen mit den Koordinationszahlen 4, 6 und 8 wurden zur Berechnung der mittleren Wechselwirkungsenergien an ein Wassermolekül der ersten Sphäre drei Wassermoleküle in der zweiten Sphäre angebaut (5 und 6). Die mittleren Energiewerte und die Gesamtladungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

### 3. Hydrathülle

Genauso wie bei dem vorhin beschriebenen Modell für die zweite Sphäre wurden als Modell für die dritte Sphäre an ein Wassermolekül der zweiten Sphäre drei weitere Wassermoleküle angebaut. Für diesen Anbau gibt es im

Tabelle 10. Mittlere Bindungsenergien und Gesamtladungen der Wassermoleküle in der 3. Hydrathülle

Zentralion	$n$	$\bar{q}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\Delta E}^{\text{III}}/m$ (kcal/mol)
$\text{Li}^+$	4	+0,005	11,2
	6	+0,005	11,3
	8	+0,005	11,1
$\text{Be}^{2+}$	4	+0,009	11,5
	6	+0,009	12,0
	8	+0,009	11,8

Tabelle 11. Abgeschätzte Hydratisierungsenergien in kcal/mol

Ion	$n$	$\Delta E_{\text{Hydr.}}$				$\Delta H$ (exp)		
		1. Sphäre	2. Sphäre	1. + 2. Sphäre	3. Sphäre	1. + 2. + 3. Sphäre	[10]	[15]
Li	4	126	67	193	58	251	128	130
	6	160	77	238	31	268		
	8	181	59	240	24	264		
$\text{Be}^{2+}$	4	644	149	793	68	862	608	
	6	764	166	930	43	973		
	8	814	139	953	35	989		
$\text{F}^-$	4	126	24	150	—	150	120	98
	6	132	29	161	—	161		
	8	92	5	97	—	97		

Prinzip zwei Möglichkeiten, da wir in der zweiten Sphäre zwei Typen von Wassermolekülen unterscheiden können. Die Berechnung ergab jedoch kaum merkbare Unterschiede bezüglich der mittleren Wasserstoffbrückenenergien und der mittleren Ladungsübertragung in den vollständigen Tetraedern der dritten Sphäre. Die Zahlenwerte für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Be}^{2+}$  sind in Tab. 10 zusammengestellt. Bei  $\text{F}^-$  erhielten wir in der dritten Sphäre fast die gleichen Wechselwirkungsenergien für die Wasserstoffbrücken wie im reinen Wassercluster ( $\Delta\bar{E} \sim 9.6$  kcal/mol).

### Diskussion

Die Ergebnisse für die 1. Hydrathülle mit den Koordinationszahlen  $n = 1, 2, 4$  und  $6$  wurden bereits an anderer Stelle diskutiert [7, 8], weshalb sie hier nur kurz zusammengefaßt werden sollen. Je mehr Wassermoleküle an das Zentralion gebunden werden, um so geringer wird die Bindungsenergie pro Wassermolekül. Bei allen berechneten Kationen,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Be}^{2+}$  führt das Hinzufügen weiterer Wassermoleküle in unseren Rechnungen ( $n \leq 8$ ) zu einer Energieerniedrigung (Tab. 1, 2 und 3). Die  $\Delta E$ -Werte der Hydratkomplexe der Anionen  $\text{F}^-$  und  $\text{Cl}^-$  hingegen weisen ein Minimum bei  $n = 6$  auf, d.h. der Anbau von weiteren Wassermolekülen an das oktaedrische Komplexion führt zu einer Energiezunahme (Tab. 4 und 5). Hand in Hand mit der Verringerung der Wechselwirkungsenergie geht eine Verlängerung der Abstände  $R_{\text{OX}}$  mit steigendem  $n$ . Die vom Zentralion auf das einzelne Wassermolekül übertragene Ladung nimmt in allen untersuchten Komplexionen monoton mit  $n$  ab. Die Änderung der Nettoladung am Zentralion verläuft nur in jenen Fällen monoton, bei denen der Abstand  $R_{\text{OX}}$  mit steigender Koordinationszahl nicht zu stark zunimmt –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Bei den verschiedenen Hydraten von  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{F}^-$  treten hingegen sehr starke relative Abstandsänderungen auf und die Elektronendichte am Zentralion durchläuft bei bestimmten Koordinationszahlen einen Extremwert.

Die Wechselwirkungsenergien und damit auch das Ausmaß der Ladungsübertragung werden im Rahmen der CNDO/2-Methode wesentlich zu groß berechnet [3]. Besonders ausgeprägt ist diese Übertreibung bei den Hydraten von  $\text{F}^-$ . Von den semiempirischen Rechnungen dürfen wir uns daher nur ein qualitatives Bild von den Bindungsverhältnissen in den hydratisierten Ionen erwarten.

Die Rechnungen an den zweidimensionalen Modellen der zweiten Hydrathülle von  $\text{Li}^+$ -Komplexen ( $n = 1$  und  $2$ ) geben uns eine Antwort auf die Frage wie weit sich die Wassermoleküle innerhalb der zweiten Sphäre gegenseitig beeinflussen. Da in den betrachteten Strukturen (3 und 4) die einzelnen Wassermoleküle genügend weit voneinander entfernt sind, geben die Ergebnisse die elektronische Kopplung zwischen den Liganden ohne sterische Beiträge wieder. Die berechneten Bindungsenergien für die einzelnen Wassermoleküle der zweiten Sphäre sind deutlich geringer als in der ersten Sphäre, aber immer noch bedeutend höher als die Energie der Wasserstoffbrücken in reinen Wasserclustern ( $[\text{H}_2\text{O}]_{11} : \Delta E = 9.6$  kcal/mol). Ganz allgemein nehmen auch in der zweiten Sphäre die mittleren Bindungsenergien –  $\Delta E^{\text{II}}/m$  – ab, wenn die Zahl der Wasser-

moleküle ( $m$ ) erhöht wird. Wird das neu hinzutretende Wassermolekül am selben Wassermolekül der ersten Sphäre gebunden, so tritt eine Abnahme der mittleren Bindungsenergien von bis zu 10% auf. Wassermoleküle, welche an verschiedenen Molekülen der ersten Hydrathülle gebunden werden, beeinflussen sich hingegen nur wenig; im Modellbeispiel unterscheiden sich die Bindungsenergien nur um 2–3%.

Das vorhin beschriebene Ergebnis rechtfertigt das verwendete Modell für die 2. und 3. Hydrathülle der Ionen, in welchem stets nur an einem Wassermolekül ein Tetraeder der nächsten Sphäre angebaut wurde. Dabei vernachlässigten wir die elektronische Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen, welche durch mehr als ein dazwischenliegendes Molekül getrennt sind.

Die Rechenergebnisse von vierfach koordiniertem  $\text{Li}^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ion zeigen deutlich, daß wir in der zweiten Hydrathülle zwei Typen von Wassermolekülen unterscheiden können, welche ungleich fest gebunden sind. Im hydratisierten Kation wird Elektronendichte vom Wasser auf das Zentralion übertragen, welche sowohl von den H-Atomen als auch vom O-Atom stammt (Tab. 7). Dadurch werden die H-Atome acider und können stärkere Wasserstoffbrücken ausbilden als nicht an Kationen gebundenes Wasser. Das zweite einsame Elektronenpaar des O-Atoms wird jedoch durch die Ladungsübertragung weniger basisch und bildet eine schwächere Brücke aus (Tab. 7).

Bei den Anionen wird Elektronendichte in umgekehrter Richtung, vom Zentralion zu den Liganden übertragen. Dadurch nimmt die Elektronendichte am O-Atom und an dem nicht in der Wasserstoffbrücke gefunden Proton ( $\text{H}_2$ ) zu. Durch analoge Überlegungen wie oben können wir verstehen, daß die von den einsamen Elektronenpaaren des O-Atoms ausgehenden Wasserstoffbrücken stärker als im nicht koordinativ gebundenen Wasser sind. Die dritte Wasserstoffbrücke aber wird wegen der geringeren Acidität des Protons stark geschwächt. Infolge der durch die CNDO/2-Parametrisierung übertriebenen Ladungsübertragung von  $\text{F}^-$  auf die Wassermoleküle sind auch die Unterschiede in den Energien der Wasserstoffbrücken dieses Ions besonders groß.

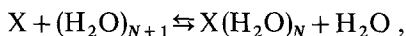
Auf die Wassermoleküle der dritten Hydrathülle wird nur mehr sehr wenig Ladung übertragen ( $\Delta q < 0,01$ ). Die Energien der Wasserstoffbrücken sind auch nur mehr bei den Kationen nennenswert größer als in reinen Wasserclustern. In diesem Bereich ist daher zu erwarten, daß die elektronischen Effekte gegenüber der Raumerfüllung der Moleküle stark in den Hintergrund treten. Die wesentlichen Beiträge aus der dritten Hydrathülle stammen daher von den unterschiedlichen sterischen Verhältnissen bei den Koordinationszahlen 4, 6 oder 8.

### Hydratisierungsenergien

Von besonderem Interesse erschien der Versuch einer Abschätzung von Hydratisierungsenergien und Koordinationszahlen mit Hilfe unserer Ergebnisse. Da nur wenig experimentelle Daten über die Struktur von flüssigem Wasser vorliegen, erweist es sich auch als ziemlich schwierig, ein realistisches Modell für den Hydratisierungsprozeß zu finden. Das einfachste Modell besteht darin, daß wir in einem Wassercluster von genügender Größe das im Zentrum befindliche Wassermolekül durch das entsprechende Ion ersetzen. Die Reaktions-



energie des Prozesses



$\Delta E_{\text{Hydr.}}$ , betrachten wir dementsprechend als näherungsweise Maß für die Hydratisierungsenergie. In tetraedrischen Hydratkomplexen bereitet dieses Modell keine Schwierigkeiten, da wir durch den sukzessiven Anbau der äußeren Hüllen direkt zu einem Ausschnitt aus einem Eis-I-Kristall kommen.

Bei den hydratisierten Ionen mit höheren Koordinationszahlen – 6 oder 8 – treten vor allem zwei Schwierigkeiten auf: Der Anbau von „Wassertetraedern“ an den Eckpunkten führt zu komplizierten Strukturen, welche nicht ohne weiteres in einen Eis-I-Kristall eingebaut werden können. Wie Molekülmodelle zeigen, kommen sich die Wassermoleküle in den höheren Hydrathüllen räumlich zu nahe. Im oktaedrischen Komplexion können wir zwar in der zweiten Sphäre noch je drei Wassermoleküle unterbringen. In der dritten Sphäre ist dann jedoch nur mehr Platz für ein Wasser pro Wassermolekül der zweiten Sphäre. Beim archimedischen Antisprisma ist die sterische Behinderung noch größer: In der zweiten Sphäre können wir nur mehr je zwei Wassermoleküle, in der dritten nur mehr je ein Wassermolekül unterbringen.

Benutzen wir die oben beschriebenen Wassercluster als Referenz, so ergeben sich die in Tab. 11 zusammengefaßten Ergebnisse. Im Vergleich zu den experimentellen Daten sind sämtliche berechneten Hydratisierungsenergien zu groß. Die relative Abstufung stimmt jedoch befriedigend überein. Mit Ausnahme von  $\text{Be}^{2+}$  stimmen die berechneten Koordinationszahlen – 6 für  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  – mit anderen Abschätzungen überein. Bei den  $\text{Be}^{2+}$ -Komplexen kommt es offenbar wegen der zu hoch berechneten Wechselwirkungsenergien in der ersten Sphäre zu einer Überbewertung der höheren Koordinationszahlen.

In unserem einfachen Modell wurden die Umordnungsenergien vernachlässigt, welche zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Wassercluster nach Austausch des Zentralions durch ein Wassermolekül führen. Diese Umordnungsenergien sind bei den Koordinationszahlen 6 und 8 wesentlich größer als bei den Tetraedern, welche bereits weitgehend die Struktur von Wasserclustern aufweisen. Eine Einbeziehung der genannten Umordnungsenergien würde dementsprechend die berechneten Koordinationszahlen zugunsten kleinerer Werte verschieben.

Darüber hinaus erhebt sich die Frage, wie weit ein statisches Modell überhaupt zur Beschreibung der hydratisierten Ionen geeignet ist. Da in den Alkali-metallionen sogar die Wassermoleküle der innersten Sphäre praktisch diffusionskontrolliert ausgetauscht werden [16], müssen wir damit rechnen, daß schon in der zweiten Sphäre starke Abweichungen von der statisch günstigsten Anordnung auftreten und die dritte Sphäre unter Umständen nicht mehr voll aufgebaut wird.

### Schlußbemerkungen

Die beschriebenen Rechenergebnisse geben uns ein qualitatives Bild von den Hydrathüllen kleiner, einatomiger Ionen. Die Ladungsübertragung vom Zentralion zu den Liganden führt zu charakteristischen Unterschieden in den Energien der Wasserstoffbrücken der äußeren Hydrathüllen. In der zweiten

Sphäre können wir zwei Typen von unterschiedlich stark gebundenen Wassermolekülen unterscheiden. Im Rahmen der semiempirischen Modellrechnungen wird zwar das Ausmaß der Ladungsübertragung übertrieben, doch zeigen die *ab initio*-Rechnungen der einfachsten Strukturen [6, 9], daß die Ladungsver-schiebungen in etwas reduzierter Form erhalten bleiben. Wie bei Strukturen mit starken Wasserstoffbrücken werden auch hier die Wechselwirkungsenergien zwischen den Wassermolekülen und Ionen infolge der CNDO/2-Parametri-sierung zu hoch berechnet. In weiteren Arbeiten wäre es daher wünschenswert durch die Wahl neuer Parameter eine energetisch korrekte Beschreibung dieser Strukturen zu erzielen. Mit solchen Parametern könnte man auch versuchen die Umordnungsenergien für die Wassermoleküle in den einzelnen Sphären zu berechnen und mit der Beschreibung der dynamischen Vorgänge in den Hydrathüllen zu beginnen.

Dem Rechenzentrum des Institutes für Statistik der Universität Wien danken wir für die großzügige Zuteilung von Rechenzeiten an der IBM 360/44 Anlage.

### Literatur

1. Murthy, A. S. N., Davies, R. E., Rav, C. N. R.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **13**, 81 (1969).
2. Kollman, P. A., Allen, L. C.: *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 753 (1970).
3. Schuster, P.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **19**, 212 (1970).
4. Diercksen, G. H. F.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **21**, 335 (1971).
5. Hoyland, J. R., Kier, L. B.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **15**, 1–11 (1969).
6. Diercksen, G. H. F., Kraemer, W. P.: *Chem. Physics Letters* **5**, 570 (1970).
7. Burton, R. E., Daly, J.: *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1281 (1970).
8. Lischka, H., Plessner, Th., Schuster, P.: *Chem. Physics Letters* **6**, 263 (1970).
9. Schuster, P., Preuß, H.-W.: *Chem. Physics Letters* **11**, 35 (1971).
10. Morris, D. F. C.: *Ionic radii and enthalpies of hydration of ions, structure and bonding*, Vol. 4, p. 63–82. Berlin: Springer 1968.
11. Morf, W. E., Simon, W.: *Helv. chim. Acta* **54**, 794 (1971).
12. Pople, J. A., Santry, D. P., Segal, G. A.: *J. chem. Physics* **43**, 129 (1965).
13. — Segal, G. A.: *J. chem. Physics* **43**, 136 (1965).
14. — — *J. chem. Physics* **44**, 3289 (1966).
15. Noyes, R. M.: *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 513 (1962).
16. Eigen, M.: *Pure appl. Chem.* **6**, 97 (1963).

Dozent Dr. P. Schuster  
Institut für Theoretische Chemie  
der Universität  
Wien 9, Währinger Straße 38  
Österreich