

# Zur Charakterisierung der Solvathülle von Ionen

## Die Bedeutung des Ionenpotentials für die Standardentropie hydratisierter Ionen

Rudolf Werner Soukup, Institut für Didaktik der Chemie an der Universität Wien

Dem Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt (1888 – 1947) verdanken wir die Erkenntnis, dass wichtige Eigenschaften von Ionen in flüssiger Phase vom Verhältnis der Ladung  $Q$  zum Ionenradius  $r$ , dem sogenannten Ionenpotential  $Q/r$ , abhängen. Ein gelegentlich zitiertes Beispiel: die geringere Löslichkeit bestimmter Eisen(III)- gegenüber der entsprechenden Eisen(II)-Verbindungen in wässriger Lösung.<sup>1</sup>

Ein Blick auf die in Tab.1 angegebene Daten der hydratisierten Eisenionen zeigt mit höherer Ladung des Eisens deutlich negativer werdenden Standardentropien.

Tab.1	$S_{298}^{\ominus}$ J/K.mol	$Q/r; 10^{10} \text{ e.m}^{-1}$
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$	- 114	2,7
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$	- 294	4,7

Je stärker Lösungsmittelmoleküle (in diesem Fall Wassermoleküle) an ein Ion gebunden sind, desto stärker sind diese orientiert, sodass deren Freiheiten bezüglich interner Beweglichkeit eingeschränkt sind, was sich in einem immer negativer werdenden Wert der Entropie bemerkbar macht. Aussagekräftig ist auch ein Vergleich der mit unterschiedlichen Vorzeichen gemessenen Standardentropien hydratisierter Thallium(I)- bzw. Thallium(III)-Ionen (Tab.2).<sup>2</sup>

Tab.2	$S_{298}^{\ominus}$ J/K.mol	$Q/r; 10^{10} \text{ e.m}^{-1}$
$\text{Tl}_{\text{aq}}^{+}$	+ 125	0,68
$\text{Tl}_{\text{aq}}^{3+}$	- 192	3,2

<sup>1</sup> Vergl.: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_potential) (1.4.2021) Grundsätzlich ist zu beachten, dass ohne Kenntnis der jeweils im Vordergrund stehenden enthalpischen und entropischen Beiträge eine Vorhersage der Löslichkeit nicht möglich ist. So ist trotz höherer Anzahl koordinierter Wassermolekülen an den Eisen(III)-ionen beispielsweise  $\text{FeCl}_3$  besser löslich als  $\text{FeCl}_2$ , weil hier der Enthalpieterm der Gibbs-Helmholtz-Gleichung für den Vorgang des Lösens  $\text{FeCl}_{n \text{ s}} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{aq}}^{n+} + n \text{ Cl}_{\text{aq}}^{-}$  der ausschlaggebende ist.

<sup>2</sup> Daten aus: G. Aylward and T. Findlay, SI Chemical Data, 3rd ed., New York: Wiley, 1994. Den gleichen Gang stellt man auch für das Paar  $\text{Cu}_{\text{aq}}^{+}$  und  $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$  fest.

Festzuhalten ist zunächst: Eine Erhöhung des Ionenpotentials (z.B. durch Vergrößerung der Ladung und der damit einhergehenden Verringerung des Ionenradius) führt zu einer deutlichen verringerten bzw. immer stärker negativ werdenden Standardentropie.

Thema dieses Beitrages ist eine Analyse des Zusammenhangs des Ionenpotentials  $Q/r$  mit der Standardentropie  $S_{298}^{\ominus}$  hydratisierten Ionen. Dabei ins Auge gefasste Ziele sind:

- 1.) Ein besseres Verständnis der Aussagekraft der Standardentropiewerte;
- 2.) Eine leichtere Zugänglichkeit sonst nur aufwändig empirisch ermittelbarer Daten;

### Unterschiedliche Effekte bei der Reduktion von hydratisierten Metallkomplexen in Abhängigkeit ihrer Ladung

Betrachten wir die Reduktion von Eisen(III)-ionen in wässriger Lösung:



Aus den in Tab.1 angegebenen Werten für die Standardentropien ergibt sich für die Reduktion von in Wasser gelösten Eisen(III)salzen ein  $\Delta S_{298}^{\ominus}$  von +180J/K.mol: Mit dem Wechsel von Fe(III) zu Fe(II) verringern sich Anzahl und Bindungsstärke der um die Eisenionen angeordneten Lösungsmittelmoleküle: die Entropie nimmt zu.

Bemerkenswert ist der Vergleich mit jenem analogen Redoxprozess, bei dem es bei der Reduktion zu einer Erhöhung der nach Außen wirksamen Ladung kommt:<sup>3</sup>



Die Reduktion des dreifach negativ geladenen Hexacyanidoferrat(III)-ions führt zu einer stärkeren Orientierung der Wassermoleküle in den äußeren Koordinationssphären des resultierenden Kaliumhexacyanidoferrat(II)-komplexes, der vierfach geladen ist: die Entropie nimmt ab.

---

<sup>3</sup> Ältere Daten aus: B. Kratochvil, J. Knoeck, J. Phys. Chem. 70 (1966) 944; Neuere Daten aus: Botao Huang *et al.*, "The Role of Structure Making/Breaking Ions in Solvation Shell and Redox Reaction Entropy of Outer Sphere Electron Transfer Reactions", *Meet. Abstr.* MA2017-02 1793: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2017-02/41/1793/meta> (25.2.2021)

## Entropieeffekte beeinflussen die Löslichkeit bestimmter Salze

Interessante Beispiele für die Bedeutung der Kenntnis der Standardentropien geladener Ionen finden sich, wenn es um die Löslichkeit von Salzen geht.

**Beispiel 1:** Hier der Vergleich der Löslichkeiten von Magnesium- und Aluminiumfluorid bei 20°C:<sup>4</sup> MgF<sub>2</sub>: 0,073 g/1L Wasser; AlF<sub>3</sub>: 6,7g/1L Wasser.

Auffallend schlecht ist die Löslichkeit von Magnesiumfluorid. Worin ist die Ursache zu suchen?



Die Lösungsenthalpie von MgF<sub>2</sub> beträgt -21 kJ/mol. Die Freie Reaktionsenthalpie ist mit +37 kJ/mol dennoch stark positiv (Tab. 3). Schuld daran ist ein erstaunlich positiver Wert des Terms  $-T \cdot \Delta S_{298}^{\ominus}$ . Einmal mehr erkennen wir die entropischer Natur der Ursache der Schwerlöslichkeit bestimmter Erdalkalisalze.

Dass sich Aluminiumfluorid trotz des noch wesentlich ungünstigeren Entropiebeitrags dennoch halbwegs gut löst, ist der sehr beachtlich negativen Lösungsenthalpie geschuldet.

Tab.3	$\Delta_B H_{298}^{\ominus}$ kJ/mol	$-T \cdot \Delta S_{298}^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta_r G_{298}^{\ominus}$ kJ/mol
MgF <sub>2</sub> :	-21	+ 58	+37
AlF <sub>3</sub> :	-220	+134	- 86

**Beispiel 2:** Bariumsulfat ist um einen Faktor von 4 Zehnerpotenzen weniger gut löslich als Magnesiumsulfat. Warum?



$$\text{für MgSO}_4 \quad \Delta_r G_{298}^{\ominus} = -92 + 58 = -34 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{für BaSO}_4 \quad \Delta_r G_{298}^{\ominus} = +17 + 25 = +42 \text{ kJ/mol}$$

<sup>4</sup> <https://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/daten/l/loeslichkeitsprodukte.php>  
<http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=12&id=mwg>  
<http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=13&id=mwg> (22.2.2021)

Die entsprechenden  $\Delta_r G_{298}^\ominus$  Werte korrespondieren mit einer Löslichkeit des Magnesiumsulfats<sup>5</sup> von 300g/1L Wasser (bei 20°C) und der des Bariumsulfats<sup>6</sup> von 0,0023 g/1L Lösung.

Es ist eindeutig die hohe Standardbildungsenthalpie des festen Bariumsulfats von -1470 kJ/mol (gegenüber der des Magnesiumsulfats mit -1281 kJ/mol), die beim alles dominierenden Enthalpieterm zur Freien Reaktionsenthalpie ausschlaggebend ist,<sup>7</sup> dennoch ist ein Blick auf die Unterschiede in den Entropietermen nicht uninteressant.

Stünden in diesem Beispiel entropische Effekte im Vordergrund, so müsste eigentlich das Bariumsulfat etwas besser löslich sein als das Magnesiumsulfat. Dies deswegen, weil der Ionenradius von  $\text{Ba}^{2+}$  mit  $r = 153$  pm viel größer ist als der des  $\text{Mg}^{2+}$  mit 66 pm. Die Unterschiede der Ladungsdichte pro Fläche der jeweils zweifach positiv geladenen Ionen führen dazu, dass die Standardentropie von  $\text{Ba}^{2+}_{\text{aq}}$  mit  $S_{298}^\ominus = + 13$  J/K.mol beträgt, während die Standardentropie von  $\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$  mit  $S_{298}^\ominus = - 118$  J/K.mol angegeben wird.

Das wesentlich kleinere Magnesiumion ordnet viel mehr Wassermoleküle in seiner Hydrathülle um sich an als das größere Bariumion, es fungiert als sogenannter *structure maker*.

### **Die Korrelation der Standardentropie solvatisierter Kationen mit dem Ionenpotential**

Vom Ionenpotential (also dem Quotienten aus Ladung und Ionenradius) ist bekannt, dass dieser Parameter wertvolle Hinweise darauf geben kann, wie stark Ionen von Ionen entgegengesetzter Ladung elektrostatisch angezogen werden. Das Ionenpotential gilt auch als ein Maß für Ionen-Dipol-Wechselwirkungen,<sup>8</sup> wenn keine speziellen weich-weich-Wechselwirkungen im Sinne Pearsons HSAB-Konzept mit im Spiel sind.

Die Frage stellte sich, ob es (zunächst innerhalb einer Gruppe des Periodensystems) eine Korrelation des Ionenpotentials mit der Standardentropie der

---

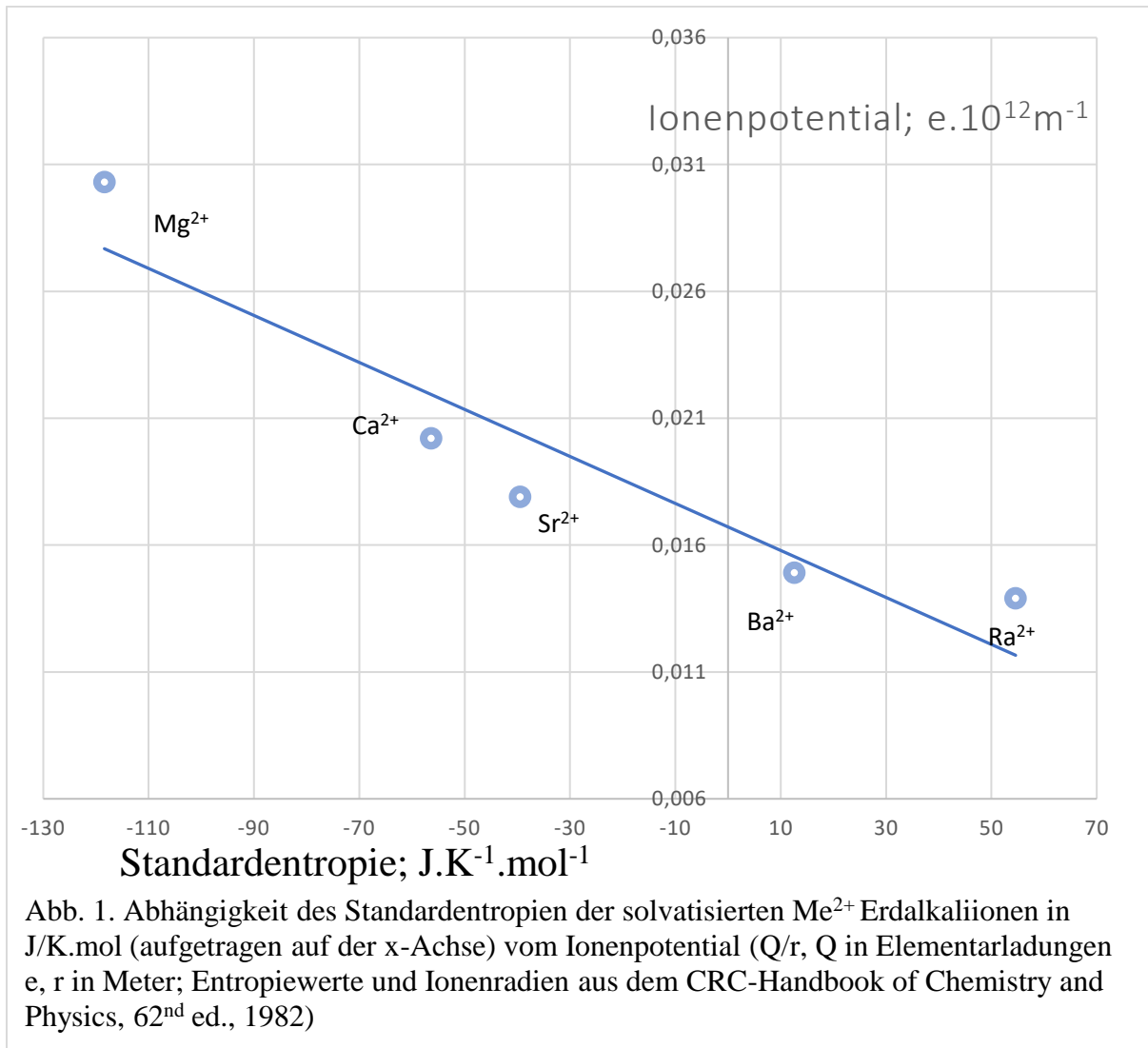
<sup>5</sup> Laut GESTIS-Datenbank: <https://de.wikipedia.org/wiki/GESTIS-Stoffdatenbank>

<sup>6</sup> Siehe R. Magyar, W. Liebhart, G. Jelinek, W. Faber, A. Strnad, ELMO I, ÖBV, Wien 2020, S. 119;

<sup>7</sup> Schon 1958 hat Herbert Wiessner auf einen Zusammenhang von Hydratationsenthalpie und Ionenradius hingewiesen: H. Wiessner, „Über die Löslichkeit anorganischer Salze und ihre Beziehung zu den Ionenradien“, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 62 (1958) 445 ff.

<sup>8</sup> Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., 1983, Bd. 3, S. 1927;

hydratisierten Ionen gibt. Ein erster Test erfolgte mit den Wertepaaren für fünf Erdalkalitionen. Das Ergebnis: der Korrelationskoeffizient  $f = -0,936$ .



Es zeigt sich, dass auch die Wertepaare zahlreicher anderer hydratisierter Ionen (z.B. für  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  mit  $-114 / 0,027$  und  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  mit  $-294 / 0,047$ ), aber auch der für  $\text{Gd}^{3+}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Ga}^{3+}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{aq}}$  und  $\text{Ag}^{+}_{\text{aq}}$ ) nicht allzu weit entfernt von dieser Geraden zu finden sind. Sogar für das „weiche“  $\text{Tl}^{+}_{\text{aq}}$  Ion mit dem Wertepaar  $+128 / 0,0068$  wäre die Korrelation gültig, mit Einschränkungen sogar für  $\text{Cu}^{+}_{\text{aq}}$  und  $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ .

Da die Standardentropie für  $\text{Be}^{2+}_{\text{aq}}$  experimentell nur schwer zu ermitteln ist, könnte man mit einem angenommenen Ionenradius von 35 pm (bei angenommener weiterhin bestehender Hexakoordination in der 1. Sphäre) aus der Korrelation eine Standardentropie für  $\text{Be}^{2+}_{\text{aq}}$  von ca. 440  $\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$  extrapolieren.

Nachdem das Ergebnis für die Gruppe 2 des Periodensystems der Elemente zufriedenstellend ausfiel, war zu klären, ob es auch eine Korrelation gibt, wenn

sich beim Gang innerhalb einer Periode des PSE nicht nur der Ionenradius, sondern auch die Ladung der Ionen ändert. Hier das Ergebnis für die ersten drei Elemente der 3. Periode:

Tab.4	$\Delta S_{298}^{\ominus}$ J/K.mol	Ionenradius r in pm	Ionenpotential Q/r Q in Elementarladungen e
$\text{Na}^+_{\text{aq}}$	+ 60,5	97	$1,0 \cdot 10^{10} \text{ e.m}^{-1}$
$\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$	- 118	66	$3,0 \cdot 10^{10} \text{ e.m}^{-1}$
$\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$	- 323	51	$5,9 \cdot 10^{10} \text{ e.m}^{-1}$

Die Korrelation ist ausgezeichnet:  $f = -0,997$ . Die Ausgleichsgerade weist gegenüber der Geraden der Abb.1 einen nur geringfügig abweichenden Ordinatenabschnitt auf und einen etwas negativeren Anstieg.

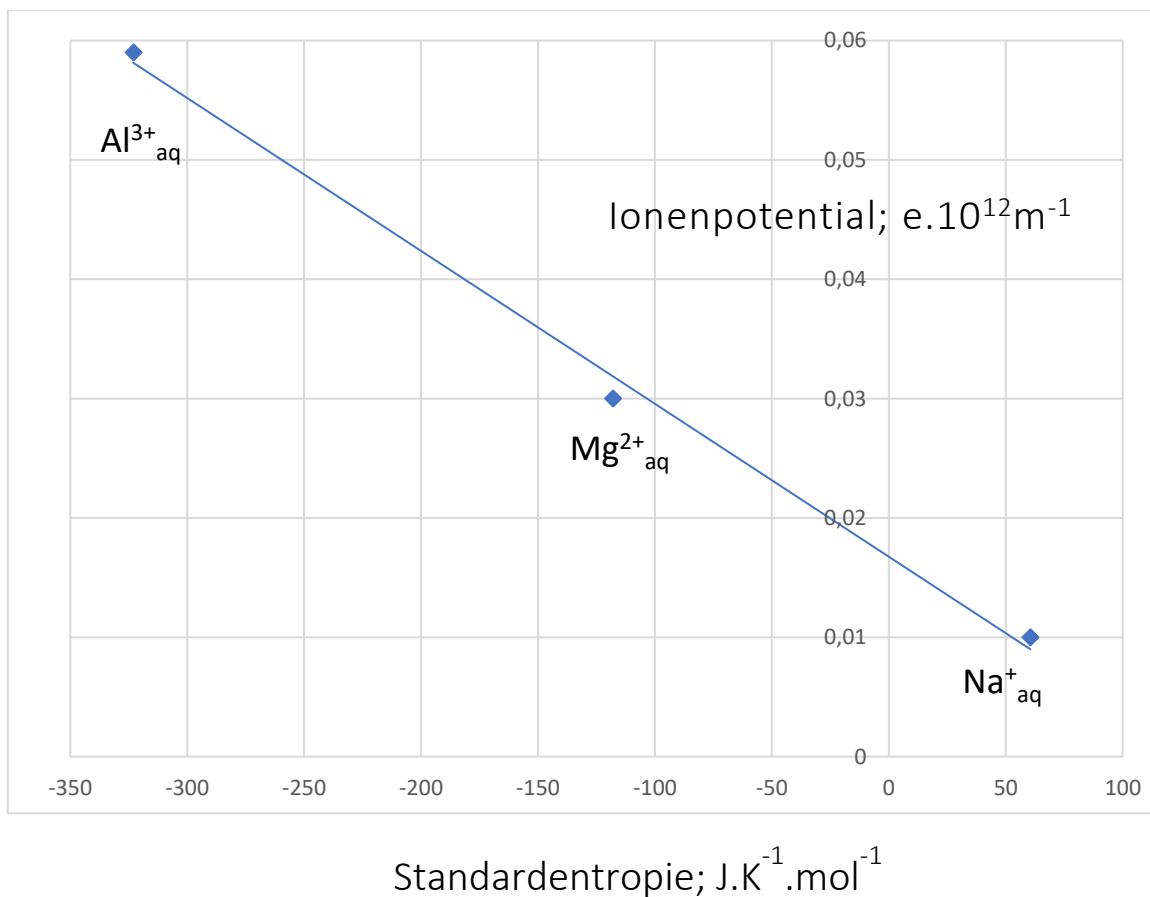


Abb. 2. Standardentropien der hydratisierten Ionen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  versus Ionenpotential

## Standardentropien solvatisierter Anionen

Am Beispiel der hydratisierten Halogenidionen soll die Korrelation von Ionenpotential und Standardentropie nun auch für bestimmte Anionen überprüft werden. Der Entropie-Wert für  $\text{Br}^-_{\text{aq}}$  stammt aus einer Arbeit von C. C. Stephenson<sup>9</sup>.

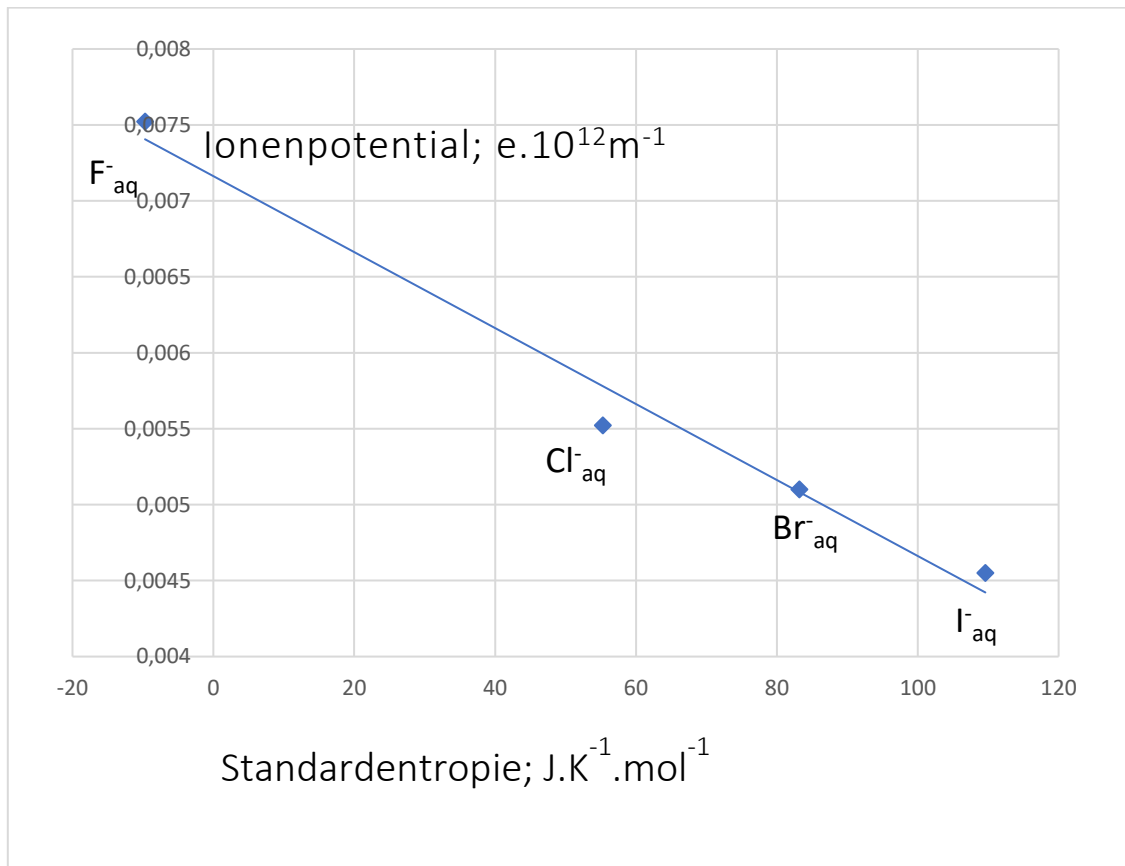


Abb. 3. Standardentropie der hydratisierten Ionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  versus Ionenpotential  $Q/r$

Für die hydratisierten Halogenid-Anionen steigen die  $\Delta S_{298}^{\ominus}$ -Werte mit größer werdenden Ionenradien  $r$  (bzw. den entsprechend geringer werdenden Ionenpotentialen  $Q/r$ ). Korrelationskoeffizient  $f = -0,990$ .

Ablesbar aus dem Diagramm ist der zunehmende *structure-breaking* Effekt in der Reihe  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Dies entspricht der steigenden chaotropen Wirkung dieser Anionen entsprechend der Hofmeister-Reihe.<sup>10</sup>

<sup>9</sup> C. C. Stephenson, „Heat of Solution of Ammonium Bromide and the Entropies of the Aqueous  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Br}^-$  Ions”, J. Chem. Energ. Data 13 (1968) 191:

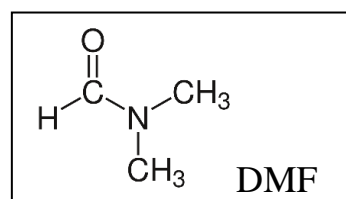
<sup>10</sup> <https://de.wikipedia.org/wiki/Hofmeister-Reihe> (8.4.2021)

Mit angenommenen Ionenradien<sup>11</sup> für Sulfationen mit 258pm und Carbonationen mit 178pm und Standardentropien von 17 J/K.mol und -51 J/K.mol liegen auch die Messpunkte dieser Anionen nahe der angegebenen Geraden.

### Zum Vergleich: Solvation von Kationen in nichtwässriger Lösung

Bereits 1976 verglich A. J. Parker Solvationsvorgänge an Kationen unterschiedlichen Ionenpotentials in mehreren nichtwässrigen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF), Acetonitril (An), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Bei der Bestimmung der Solvationszahlen (Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Solvationssphäre) in Wasser sowie in DMF ist ein Gang mit dem Ionenpotential der betreffenden Kationen festzustellen:<sup>12</sup>

Solvationszahlen		Ionenpotential Q/r	
in Wasser	in DMF	Q in Elementarladungen e	
Li <sup>+</sup>	>3	≥3,5	1,47.10 <sup>10</sup> e.m <sup>-1</sup>
Ba <sup>2+</sup>	>5	>8	1,49.10 <sup>10</sup> e.m <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	>8	>7	2,06.10 <sup>10</sup> e.m <sup>-1</sup>
Zn <sup>2+</sup>	>9,5	>8,5	2,70.10 <sup>10</sup> e.m <sup>-1</sup>



Erkennbar wird aus diesen Zahlen, dass zur Solvation der zweifach geladenen Kationen die erste Solvationssphäre nicht mehr ausreicht, eine zweite ist nötig. Das gilt sowohl für wässrige Lösungen wie für Lösungen in DMF.

Nach eingehenden Vergleichen der Transferentropien von Ionen aus nichtwässrigen Lösungen (wobei sich das wenig strukturierte Acetonitril besonders eignet) in wässrige Lösungen stellt Parker fest, dass das Wasser besonders deswegen ein gutes Lösungsmittel für bestimmte Salze ist, weil beim Einbringen von Ionen ins Wasser zunächst einmal ein *structure breaking*-Effekt wegen der Vernichtung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen zu beobachten ist und erst danach eine neuerliche Strukturierung durch die Orientierung von Wassermolekülen erfolgt (*structure making*). Dieses komplexe, die Entropie aller Vorgänge in Lösung beeinflussende Wechselspiel darf im Fall wässriger

<sup>11</sup> H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, J. Chem. Educ. 56 (1979) 576:

<http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/thermochemical-radii-anions> (8.4.2021)

<sup>12</sup> A. J. Parker, „Solvation of Ions – Enthalpies, Entropies and Free Energies of Transfer”, Electrochim. Acta 21 (1976) 671 – 679: <https://coek.info/pdf-solvation-of-ionsenthalpies-entropies-and-free-energies-of-transfer.html>; G. R. Hedwig, D. A. Owensy, A. J. Parker, “Solvation of ions. XXIV. Entropies of transfer of some divalent metal ions from water to nonaqueous solvents”, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3888–3894;



Lösungen nie außer Acht gelassen werden.<sup>13</sup> Bis zum heutigen Tag werden *structure making/breaking*-Effekte von Ionen in Wasser gemessen und diskutiert.<sup>14</sup>

2018 wurde eine eingehende Studie zur Solvation von Erdalkaliionen in Amiden, speziell in N,N-Dimethylformamid (DMF) veröffentlicht.<sup>15</sup> Die wichtigsten Ergebnisse: Die kleineren Erdalkaliionen  $Mg^{2+}$  (66 pm) und  $Ca^{2+}$  (99 pm) werden von DMF stark solvatisiert und zwar unter Ausbildung von sechsfach koordinierten oktaedrischen Komplexes mit Bindungslängen zwischen dem Metallion und dem Sauerstoffatom des Amids von

$Mg^{2+}$  .... 206 pm  
 $Ca^{2+}$  ..... 231 pm

Bei den größeren Ionen gibt es DMF-Moleküle auch in einer zweiten Koordinationssphäre, sodass die Koordinationszahlen für Strontium(II) (112 pm) 6,2 - 6,8 betragen und für Barium(II) (134 pm) mit 7,1 - 7,8, bei Me-O Bindungsabständen der Lösungsmittelmoleküle der ersten Sphäre zum Zentralion wie folgt:

$Sr^{2+}$  .... 256 pm  
 $Ba^{2+}$  .....259 pm

Bemerkenswert ist das Ergebnis des Vergleichs mit Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen: Lösungsmittel mit einer definierten Volumensstruktur durch Wasserstoffbrücken, insbesondere Wasser, Methanol und Ethanol, werden durch Solvatisierung noch stärker kontrahiert als aprotische Lösungsmittel, da der durch die Wasserstoffbrücken gebildete Raum zwischen den Lösungsmittelmolekülen bei der Koordination an die Ionen quasi „verloren geht“.

---

<sup>13</sup> Der Autor spricht davon, dass sich die Gutmannschen Donorzahlen sehr gut eignen, wenn es um die Vorhersage von Enthalpien bei der Solvation von Kationen in unterschiedlichen Lösungsmitteln geht.

<sup>14</sup> Yizhak Marcus, “Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking”, Chem. Rev. 109 (2009) 1346 – 1370; Sudakshina Roy, Barnana Pal, “Comparison of structure making/breaking properties of alkali metal ions  $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Cs^+$  in water”:  
<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:LFGKluar8LwJ:https://arxiv.org/pdf/1909.10262+&cd=3&hl=de&ct=clnk&gl=at> (5.3.2021)

<sup>15</sup> Daniel Lundberg, Dorota Warمیńska, Anna Fuchs, Ingmar Persson, “On the relationship between the structural and volumetric properties of solvated metal ions in O-donor solvents using new structural data in amide solvents”, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 14525-14536: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/cp/c8cp02244e> (2.3.2021)

## Die Auswirkung von Solvatationseffekten auf Aktivierungsentropien

Nach der Eyring-Theorie ist es sinnvoll, nicht nur bei Gleichgewichtskonstanten, sondern auch bei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine Aufteilung in entropische und enthalpische Effekte vorzunehmen.

Grundsätzlich gilt, dass sich die Entropie des aktivierten Komplexes aus zwei Beiträgen zusammensetzt:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_{\text{intrins}} + \Delta S^\ddagger_{\text{solv}}$$

Es kann daher der Fall eintreten, dass Entropieänderungen durch Solvatationseffekte die intrinsischen Entropieänderungen der reagierenden Spezies übertreffen. So kann bei einer bimolekularen Elementarreaktion zwischen einem geladenen Ion und einem größeren neutralen Molekül möglicherweise sogar ein positives  $\Delta S^\ddagger$  resultieren, weil der aktivierte Komplex eine deutlich geringere Solvatationshülle benötigt als das ursprüngliche wesentlich kleinere Ion.<sup>16</sup>

### Danksagung

Dem Präsidenten des VCÖ, Herr Dr. Manfred Kerschbaumer, dankt der Autor herzlich für wertvolle Hinweise.

### Literatur:

Wo nicht anders angegeben sind die verwendeten Daten aus dem CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 62<sup>nd</sup> edition 1982 entnommen (B73-B166, D52-D63, F175).

---

<sup>16</sup> A. M. Armstrong, J. Halpern, Canad, J, Chem. 35 (1957) 1020;