

Zur Frage der Solvataion

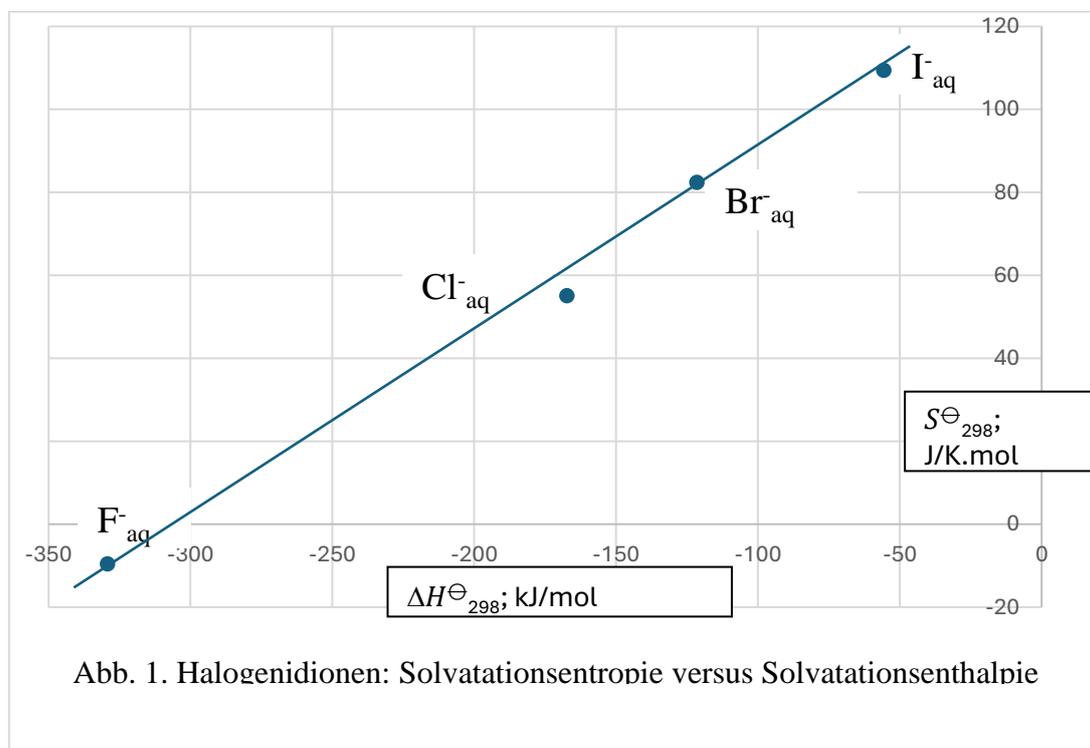
Mit Standardenthalpieänderungen korrelierende (bzw. nichtkorrelierende) Standardentropieänderungen bei der Hydratation von Ionen

R. W. Soukup, 13. 3. 2025

Das Lösen sowie der umgekehrte Vorgang (die Ausfällung) von Salzen sind unentwegt und ubiquitäre stattfindende Vorgänge. Das reicht vom Zahnwachstum in unserem Körper (Biomineralisation) bis hin zum Entstehen der Karsterscheinungen in den Kalkgebirgen. Eine Reflexion des Geschehens anhand bereits bekannter thermodynamischer Daten könnte zu einem besseren Verständnis der beim Lösen relevanten elementaren Veränderungen beitragen.

Da die Standardentropien von hydratisierten Ionen in einer erstaunlich einfachen Weise nur von ihrer Ladungszahl und ihrem Ionenradius abhängen (bei den Halogenidionen ist dieser Zusammenhang ganz besonders überzeugend)¹, soll nun überprüft werden, ob auch die entsprechenden Standardenthalpien diesen Gang widerspiegeln.

Während bei den hydratisierten Halogenidionen eine gute Korrelation zwischen den Enthalpie- und den Entropiewerten besteht (Tab. 1, Abb. 1), kann davon bei den Alkaliionen (Tab. 2) oder bei den Erdalkaliionen (Tab. 3) keine Rede sein.



¹ Vergl. Diagramm 2 in: R. W. Soukup 2023, „Aufbau und Zerstörung von Ordnung bei der Hydratation von Ionen“: https://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Varia/Zur_Frage_der_Solvathuelle_wt01.pdf

Tab. 1	ΔH_{298}^{\ominus} ; kJ/mol	S_{298}^{\ominus} ; J/K.mol
F_{aq}^{-}	-329,4	-9,6
C_{aq}^{t-}	-167,4	55,1
Br_{aq}	-121,6	82,4
I_{aq}	- 55,7	109,4

Tab. 2	ΔH_{298}^{\ominus} ; kJ/mol	S_{298}^{\ominus} ; J/K.mol
Li_{aq}^{+}	- 278,5	14,2
Na_{aq}^{+}	- 239,8	66,3
K_{aq}^{+}	- 251,3	102,6
Rb_{aq}^{+}	- 246,6	124,3
Cs_{aq}^{+}	- 257,8	133,1

Tab. 3	ΔH_{298}^{\ominus} ; kJ/mol	S_{298}^{\ominus} ; J/K.mol
Be_{aq}^{2+}	- 382,8	-129,7
Mg_{aq}^{2+}	- 466,9	-138,1
Ca_{aq}^{2+}	- 542,8	-53,1
Sr_{aq}^{2+}	- 545,8	-32,6
Ba_{aq}^{2+}	- 537,6	-9,6
Ra_{aq}^{2+}	- 527,6	54,0

Schwarz: structure breaker (schwächere Lewis-Säure bzw. -Base als H₂O)

Violett: boderline case

Blau: structure maker (stärkere Lewis-Säuren bzw. -Basen als H₂O)

Grün: keine Klassifikation

Die nicht kursiv gesetzten Werte der Tab. 1 bis 3 sind entnommen aus: R. C. Weast (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics 62nd ed. CRC Inc. Boca Raton 1981, D-52ff. Die kursiv gesetzten Werte sind entnommen aus: D. D. Wagman et al. „The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties“, J. Physical and Chemical Reference Data 11 (1982) Suppl. No. 2: <https://srdata.nist.gov/JPCRD/jpcrdS2Vol11.pdf>

Wenn bei bestimmten Reaktionen die Reaktionsentropien und -enthalpien korrelieren, so spricht man von einem „Isoequilibrium“ bzw. „einer isoequilibrium relationship“ (IER). Die IER dient (so wie auch die Isokinetische Beziehung (IKR) bei Reaktionsgeschwindigkeiten) zur Identifizierung von Reaktionen, die einem gemeinsamen Mechanismus folgen.²

² W. Linert, M. C. Grunert, A. B. Koudriavtsev, „Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin Crossover Systems“, Top. Curr. Chem. 235 (2004) 105.

Offensichtlich ist die Hydratation der negativ geladenen Halogenidionen, bei der structure-breaking-Effekte im Vordergrund stehen, ein wesentlich einfacherer Vorgang als die Hydratation der positiv geladenen Ionen der Gruppen I und II des Periodensystems. Bei den Halogenidionen nehmen mit zunehmender Ordnungszahl die negativen ΔH_{298}^{\ominus} -Zahlenwerte ab (die Exothermizität sinkt) im gleichen Maß werden die Reaktionsstandardentropien immer größer. Aus der Abbildung 1 ist zu entnehmen, dass sich bei den Halogenidionen die Enthalpie- und die Entropiewerte mit der Ordnungszahl in gleicher Weise verändern. Es liegt eine IER vor.

Bei den Alkaliionen ist ein entsprechender Gang der Enthalpiewerte nur vom Lithium- bis zum Natriumion zu bemerken. Danach nicht mehr. Bei den Erdalkaliionen gibt es ein Exothermizitätsmaximum beim Strontiumion. Beim Gang im Periodensystem von oben nach unten sind außerdem also **Enthalpie- und Entropieänderungen in unterschiedlicher Weise betroffen**. Hier gibt es keine IER.

Was kann als Grund dafür angeführt werden? Worum geht es bei der Hydratation? Es geht um die Koordination von Wassermolekülen um die Ionen (die 1. bzw. 2. Hydrathülle) und um Änderungen im sogenannten „bulk“, also um die Struktur des umgebenden Wassers. Dabei konkurrieren die Ionen Dank ihrer Lewis Aziditäts- bzw. Lewis-Basizitäts-Stärke mit dem Wasser. Jacob G. Reynolds machte vor kurzem den Vorschlag, auf die veralteten Begriffe *structure breaking* und *structure making* zu verzichten und stattdessen zu sagen, dass man unter einem als **structure breaker** identifizierten in Wasser gelöstem Ion einfach eine Spezies verstehen soll, deren Lewis-Azidität (im Falle eines Kations) bzw. Lewis-Basizität (im Falle eines Anions) **geringer ist als die Lewis-Stärke des Wassers**.³

Wir stellen fest, dass im Fall der Halogenidionen das Iodidion, das Bromidion und das Chloridion relativ schwache Lewis-Basen sind (also structure breaker) und

³ J. G. Reynolds, “The structure maker-structure breaker categories for aqueous electrolytes signify strength of Lewis acidity/basicity relative to water”, *Journal of Molecular Liquids* 395 (2024) 123824. Reynolds schlug vor als Maß der Lewis-Stärke von Ionen die von Y. Marcus eingeführten Lewis-Basizitäts-, bzw. Lewis-Aziditäts-Parameter zu verwenden. (Y. Marcus, „Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking“, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1346-1370) Festzustellen ist, dass Anionen mit einem Lewis Basizitäts-Wert von -0,08v.u. bis -0,17v.u. (wie ClO_4^- , NO_3^- , Br^- oder Cl^-) als „schwächer als Wasser“ einzustufen sind. F^- mit -0,25v.u. gilt als „borderline“ und CO_3^{2-} oder PO_4^{3-} sind starke Lewis Basen. Bei den Kationen sind Cs^+ , mit 0,08v.u., Rb^+ mit 0,10v.u., K^+ mit 0,11v.u., Na^+ mit 0,16v.u. schwächere Lewis-Basen als das Wasser selber. Ag^+ und Ba^{2+} mit 0,19v.u. sind „borderline“ und Li^+ mit 0,22v.u., Sr^{2+} mit ebenfalls 0,22v.u., Ca^{2+} mit 0,26v.u. Mg^{2+} mit 0,34v.u., Fe^{2+} mit 0,35 v.u. bereits als starke Lewis-Säuren (sie sind also structure maker).

nur das kleine Fluoridion als borderline-case zu gelten hat, das etwa gleich stark wie das Wasser selber ist.

Anders sieht der Sachverhalt bei den Alkaliionen aus. Hier finden wir zusätzlich zu den als structure breaker anzusehenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen auch das Lithium als structure maker. Dazwischen befindet sich das Natriumion als borderline case. Noch komplizierter ist es bei den Erdalkaliionen.

Zunächst ist zu beachten, dass die Entropieänderungen die Veränderungen der Ordnung der Wassermoleküle widerspiegeln. In allen drei Reihen erfolgt dies in gleicher Weise. Mit der Größe der Ionen wird die Ordnung des Ganzen immer geringer.

Zusätzlich zum Wechsel der Lewis-Basizitäten bei der Solvataion von Kationen ist hier auch noch ein weiterer Effekt zu beachten. Bei der Enthalpie geht es zusätzlich um die Zahl der Wasserstoffbrücken noch um die Beweglichkeit der Moleküle. Hierbei ist zu beachten: Bei der Hydratation der Anionen koordinieren die Wassermoleküle mit ihren zwei Wasserstoffatomen. Bei der von Hydratation der Kationen binden die Wassermoleküle über den Sauerstoff. Reynolds machte darauf aufmerksam, dass die Sauerstoffseite der H₂O-Moleküle eine deutlich höhere Flexibilität als die Wasserstoffseite besitzt, weil der Sauerstoff an mehr als nur ein elektropositiveres Atom koordinieren kann. Wasserstoffatome können in der Regel nur eine Wasserstoffbrückenbindung (z.B. mit einem Anion) bilden.⁴

Resultate, die durch Simulationen erzielt wurden

Zunächst zu den Halogenidionen:

Ergebnisse von Quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) und molecular dynamics (MD)-Simulationen für die hydratisierten F⁻, Cl⁻ und Br⁻-Ionen hat Thomas S. Hofer von der Universität Innsbruck 2022 publiziert (Tab. 4).⁵

Tab. 4	CN _{MM MD}	CN _{RIMP2/MM MD}	r _{Ion-O} ; nm
F _{aq} ⁻	6,2	4,9	260
Cl _{aq} ⁻	7,6	8,1	335
Br _{aq} ⁻	8,1	9,1	345

⁴ G. C. Pimentel, A. L. McClean, "Hydrogen bonding", *Ann. Rev. Phys. Chem* 22 (1971) 347-385.

⁵ Th. S. Hofer, "Solvation Structure and Ion-Solvent Hydrogen Bonding of Hydrated Fluoride, Chloride and Bromide—A Comparative QM/MM MD Simulation Study", *Liquids* 2022, 2(4), 445-464: <https://www.mdpi.com/2673-8015/2/4/26> (26.2.2024)

Für das I⁻-Ion haben Abraham Stern et al. eine umfassende Simulationsstudie der Solvatationseffekte (speziell in Bereichen nahe der Wasseroberfläche) vorgelegt. Die Koordinationszahl (coordination number CN) wird von den Autoren mit 8 bis 9 angegeben. **Die Wasser-Wasser-Interaktionen sind in der ersten Koordinationssphäre geringer als im umgebenden Wasser (im „bulk“)**; ein Wechsel von Wassermolekülen aus der Solvatationshülle in den „bulk“ führt zu einer Absenkung der Wasser-Wasser-Interaktion.⁶

Für das Bromidion haben P. D'Angelo et al. 2010 die CN mit 6 – 7,4 bestimmt.⁷ Für das Cl⁻-Ion gaben Teychené et al. 2019 eine Koordinationszahl CN = 5 an, wobei keinerlei Symmetrie für die über Wasserstoffbrücken koordinierenden Wassermoleküle angebar ist und die Mindestanzahl N_w der für die komplette Dissoziation des aufgelösten Salzes notwendigen Wassermoleküle N_w = 12 ist. (Ohrn und Karlstrom kamen 2004 auf eine CN = 6,25 für Cl⁻_{aq}).⁸ Die Simulationsergebnisse interpretierten Teychené et al. so, dass zwischen dem Chloridion und den Wassermolekülen des Wasser-Netzwerks Konkurrenz um Wasserstoffbrücken besteht.⁹

Zur Hydratation von Kationen

Eine umfassende Studie zu Hydratationsphänomenen am Beispiel der Ionen Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ aber auch Cl⁻ und SO₄²⁻ sowie zur Simulation all dieser Vorgänge und Parameter (wie Hydratationszahl, Geometrie der Wassermoleküle der ersten Koordinationssphäre, der Hydratationsenthalpie und der Bindungslängen zwischen den Ionen und den koordinierten Wassermolekülen) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ist in der bereits erwähnten Veröffentlichung von Teychené et al. von der Université de Toulouse zu finden.

⁶ A. C. Stern, M.I D. Baer, Ch. J. Mundy, D. J. Tobias; “Thermodynamics of iodide adsorption at the instantaneous air-water interface”, *J. Chem. Phys.* 138, 114709 (2013): <file:///C:/Users/Werner/Downloads/Stern-JCP2013-ThermodynamicsofIattheInstantaneousInterface.pdf> (26.2.2024)

⁷ P. D'Angelo, V. Migliorati, L. Guidoni, “Hydration Structure of the Bromine Ion in Aqueous Solution”, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 4224. <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2010/esm/esm08> (26.2.2024)

⁸ A. Ohrn, G.A. Karlstrom, “Combined quantum chemical statistical mechanical simulation of the hydration of Li⁺, Na⁺, F⁻ and Cl⁻“, *J. Chem. Phys. B*, 108 (2004) 8452-8459.

⁹ J. Teychené, H. Roux-de Balman, L. Maron, S. Galiera, “Investigation of ions hydration using Molecular Modeling”, *J. of. Molecular Liquids* 294 (2019) 111394: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732219326200> (26.2.2024)

Teychené definierte eine Solvatationsenthalpie eines Ions $H_{\text{Ion/W}}$ bei 298.15 K als die Differenz der Enthalpie des Ions + Wasser ($H_{\text{Ion+W}}$) und der Beiträge der separierten Teile, nämlich des Ions H_{Ion} und des Wasser-Clusters H_{W} :

$$H_{\text{Ion/W}} = H_{\text{Ion+W}} - H_{\text{Ion}} - H_{\text{W}}$$

Sobald die $H_{\text{Ion/W}}$ eines Ions mit der schrittweisen Erhöhung der Zahl der zum Ion hinzugefügten Wassermoleküle ein Plateau erreicht, ist nach Teychené et al. die erste Hydratationssphäre abgeschlossen. Daraus ergibt sich auch die Koordinationszahl (coordination number CN) des hydratisierten Ions. CN ist demnach nichts anderes als die Zahl der mit dem zentralen Ion innerhalb der ersten Koordinationssphäre interagierenden Wassermoleküle.

Die Hydratation der Alkaliionen

Für Li^+ ist $\text{CN} = 4$, d.h. es herrscht damit eine Tetraedergeometrie am Zentralion vor, wobei die erste Koordinationssphäre allerdings erst bei sieben Wassermolekülen komplett abgeschlossen ist: $N_{\text{W}} = 7$. Die Länge der Bindung der koordinierten Wassermoleküle über den Sauerstoff an das Ion wird mit 199 bis 211 nm angegeben. Die CN für Na^+ beträgt 5 (trigonale Bipyramide) bei einer Bindungslänge von 236 bis 253 nm und einer $N_{\text{W}} = 7$. Für K^+ ist $\text{CN} = 6$ (Oktaeder), wobei der Bindungslänge 275 bis 280 beträgt und die $N_{\text{W}} = 10$.

Diese Ergebnisse stimmen zum Teil mit Molekular-Dynamik-Simulationen von T. Ikeda, et al. (2007) überein, jedenfalls hinsichtlich des Lithium- und des Natriumions. Die Struktur des hydratisierten Kaliumions (mit einer von den Autoren angenommenen CN von 7) ist – folgt man T. Ikeda et al. – durch keine Symmetrie charakterisierbar (Abb. 2).

Erdalkaliionen

Was das Ion Be^{2+} angeht, so ist davon auszugehen, dass hier - so wie beim Li^+ - ein 4-fach tetraedrische Koordination in der inneren und eine 12-fache in der zweiten Sphäre vorliegt (Abb. 2).¹⁰

¹⁰ W. W. Rudolph, D. Fischer, G. Irmer, C. C. Pye, „Hydration of beryllium(II) in aqueous solutions of common inorganic salts. A combined vibrational spectroscopic and *ab initio* molecular orbital study“, Dalton Trans. 33 (2009) 6513 - 6527:
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/dt/b902481f> (26.2.2024)

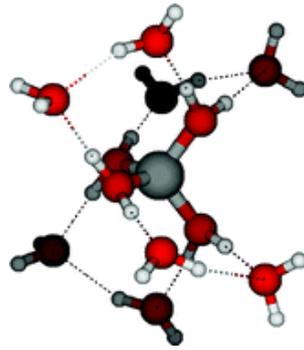


Abb. 2. Hydratisiertes Be^{2+} nach Rudolph et al. (Mit freundlicher Genehmigung zur Reproduktion durch D. Fischer, Dresden laut e-mail vom 4.3.2025)

Berechnungen von Ge Bai et al. zeigen,¹¹ dass die Hydratation von Mg^{2+} im allgemeinen sechskoordinierte Strukturen bevorzugt (CN = 6), während der CN-Wert von Ca^{2+} mit fortschreitender Hydratation von 6 bis 8 variiert.¹² Auch erweist sich die erste Hydratation von Ca^{2+} als flexibler als die von Mg^{2+} , wie die Ergebnisse von Übergangszustandsberechnungen und AIMD-Simulationen¹³ nahelegen. Außerdem ist der Einfluss des Mg^{2+} -Ions auf die erste Hydratationsschale stärker als der von Ca^{2+} . Es wird von Ge Bai et al. auch festgestellt, dass der Ladungstransfer vom zentralen Kation zu den Wassermolekülen bei Mg^{2+} nur von der ersten Hydratationsschale beeinflusst wird, während der Transfer beim Ca^{2+} von der ersten und der zweiten Hydratationsschale mit entscheidend ist.

Eine AIMD-Simulation (mit Hilfe des SCAN meta-GGA XC-Funktional) für hydratisierte Bariumionen ergaben CNs von Sauerstoff und Wasserstoff in der ersten Schale mit 7,8 bzw. 14,1. Der Abstand zum ersten Peak der RDFs wurde mit 278 nm und 338 nm für Ba-O bzw. Ba-H bestimmt.¹⁴

¹¹ Ge Bai, Hai-Bo Yi, Hui-Ji Li, Jia-Jia Xu, "Hydration characteristics of Ca^{2+} and Mg^{2+} : a density functional theory, polarized continuum model and molecular dynamics investigation", *Molecular Physics* 111:4 (2013) 553-568:
<https://www.tandfonline.com/action/showCitFormats?doi=10.1080%2F00268976.2012.737035> (26.2.2024)

¹² Teychené et al. (2019) geben folgende Werte an: Für Mg^{2+} ist CN = 6 (Oktaeder) bei einer Bindungslänge von 195 bis 212 nm und einer $N_w = 16$. Beim Calciumion Ca^{2+} ist CN = 8 (quadratisches Antiprisma) bei einer Bindungslänge von 242 bis 252 nm und $N_w = 12$.

¹³ AIMD: ab initio molecular dynamics

¹⁴ A. Yamaguchi, K. Kobayashi, Y. Takahashi, M. Machida, M. Okumura, "Hydration structures of barium ions: Ab initio molecular dynamics simulations using the SCAN meta-GGA density functional and EXAFS spectroscopy studies," *Chemical Physics Letters* 780 (2021) 138945:

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926142100628X#:~:text=The%20coordination%20numbers%20\(CNs\)%20obtained,were%20obtained%20by%20XRD%20experiments.](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926142100628X#:~:text=The%20coordination%20numbers%20(CNs)%20obtained,were%20obtained%20by%20XRD%20experiments.) (26.2.2024)

Etwas differierende Werte für die CNs für Sr^{2+} und Ba^{2+} fanden Pappalardo et al. ebenfalls 2021, nämlich 8,1 bzw. 9,4 bei M-O-Abständen von 257 pm und 281 pm. Für Ra^{2+} -Ionen gaben Pappalardo et al. ein CN von 9,8 bei einem M-O-Abstand von 293 nm an.¹⁵ Auch die Hydratationsenthalpien wurde untersucht. Es zeigte sich, dass $|\Delta H_{\text{hydr}}(\text{Sr}^{2+})| > |\Delta H_{\text{hydr}}(\text{Ba}^{2+})| \approx |\Delta H_{\text{hydr}}(\text{Ra}^{2+})|$. Persson et al. hatten übrigens schon 1995 hinsichtlich der experimentellen Hydratationsenthalpien für die Erdalkaligruppe (und zwar von Be^{2+} bis Ba^{2+}) eine Korrelation mit dem Kehrwert des M-O-Abstand festgestellt.¹⁶

Fazit

- 1.) **Bei allen drei Gruppen des Periodensystems, also den Alkali-, den Erdalkali- und den Halogenidionen, laufen die Hydratationsentropien beim Gang im Periodensystem von oben nach unten parallel mit den Koordinationszahlen CN:** Die kleinen Ionen mit den kleinen CN-Werten weisen geringere (bzw. negativere) Standardhydratationsentropien auf als die größeren: Um die kleinen Ionen mit den entsprechend hohen Ladungsdichten zu hydratisieren, können sich in der ersten Koordinationssphäre zwar nur wenige Wassermoleküle anordnen; diese sind allerdings sehr fest und eng an die Ionen gebunden. Zudem wirkt in diesem Fall der die Wassermoleküle ausrichtende Effekt weit hinaus, nämlich in eine zweite bzw. sogar dritte Koordinationssphäre, was dazu führt, dass die Gesamtordnung höher wird. Bei den Erdalkaliionen dominiert dieser structure-making-Effekt gegenüber dem immer auch vorhandenen structure-breaking-Effekt, der innerhalb der im bulk-Wasser vorhandenen Wasser-Cluster¹⁷ Änderungen bewirkt.
- 2.) **Nur bei den Halogenidionen laufen Änderungen der die Entropie und die Enthalpie beeinflussenden Effekte parallel.** Bei den positiven Ionen, bei denen das Wasser mit seinem Sauerstoffende am Ion angreift, scheint es so zu sein, dass die beteiligten Ladungsverteilungsvorgänge komplexerer Natur sind.

¹⁵ R. R. Pappalardo, D. Z. Caralampio, J. M. Martínez, E. S. Marcos, “Hydration of Heavy Alkaline-Earth Cations Studied by Molecular Dynamics Simulations and X-ray Absorption Spectroscopy”, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 17, 13578–13587:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c01888> (26.2.2024)

¹⁶ I. Persson, M. Sandström, H. Yokoyama, “Structure of the solvated Strontium and Barium ions in aqueous, Dimethyl Sulfoxide and Pyridine solution, and Crystal structure of Strontium and Barium Hydroxide Octahydrate.”, *Z. Naturforsch.* 50 (1995,) 21– 37.

¹⁷ Wie eine Publikation aus 2022 zeigt, wird selbst bei hohen Konzentrationen von gelösten Spezies in Wasser die Bildung von Clustern gegenüber der Hydratation bevorzugt (S. Del Galdo, M. Chiarini, C. Casieri, I. Daidone, “High density water clusters observed at high concentrations of the macromolecular crowder PEG400”, *Journal of Molecular Liquids* 357 (2022) 119038).

Das Näherrücken von negativen Ladungen an die Atomkerne geht in diesen Fällen nicht Hand in Hand mit den Änderungen der Gesamtordnung des Systems.

3.) Dass das sogenannte bulk-Wasser durch die Existenz von darin befindlichen Clustern gekennzeichnet ist, die einer fortwährenden dynamischen Veränderung unterliegen, ist seit nunmehr etlichen Jahrzehnten bekannt. Es gibt allerdings keinen allgemeinen Konsens über das Aussehen, die Größe und die Geometrie dieser Cluster. Strukturen von Wasser-Cluster, die das Dichtemaximum des Wassers bei +4 °C widerspiegeln, schlug Andersson 2023 vor: Dodekaeder aus 20 H₂O-Einheiten; ein aus 6 Wassermolekülen bestehende hexagonaler Ring; ein HDC (high density)-Cluster mit 6 Wassermolekülen:¹⁸

Man könnte nun mutmaßen, dass es beim Auflösen von Salzen und den dadurch bedingten Hydratationsvorgängen zu einer starken Beeinflussung dieser Cluster kommt. Nach Chaplin (2021) ist es hingegen so, dass es „*keine Hinweise darauf gibt, dass die Wasser-Wasser-Wechselwirkungen in den Clustern in Gegenwart von kosmotropen oder chaotropen Ionen verstärkt werden*“¹⁹. **Es müssen demnach die nicht unmittelbar in den Clustern involvierten H₂O-Einheiten mit ihren ständig sich ändernden Wasserstoffbrückenbindungen sein, die für structure-breaking-Effekte verantwortlich sind.**

¹⁸ M. P. Andersson, “The shape of water – How cluster formation provides a unifying explanation of water’s anomalous properties”, J. of Molecular Liquid 383 (2023) 122169: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223009728#s0070>; suppl. material:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223009728#s0070> (27.2.2024)

¹⁹ M. Chaplin 2021, “Water Clusters: Overview” (27.2.2024):

https://water.lsbu.ac.uk/water/clusters_overview.html

„Hofmeister Series“: https://water.lsbu.ac.uk/water/hofmeister_series.html#r1663

Chaplin fasst zusammen: *Zwei Beiträge sind für reines flüssiges Wasser maßgeblich: Die Enthalpie, die die Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen maximiert und zu einem Optimum von vier starken Bindungen pro Wassermolekül führt, und ein entropischer Beitrag, der die Rotationsfreiheit und die translatorische Unabhängigkeit der Wassermoleküle maximiert. Diese beiden Beiträge konkurrieren miteinander. Eine größere Anzahl starker Wasserstoffbrückenbindungen verringert die Entropie. Eine größere Bewegungsfreiheit (Entropie) verringert die Anzahl und Stärke (Enthalpie) der Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Prozesse sind fein ausbalanciert.*