

# Aufbau und Zerstörung von Ordnung bei der Hydratation von Ionen

Rudolf Werner Soukup 13. 7. 2023

2011 leiteten Sheeba Irudayam und Richard Henchman von der University of Manchester einen Beitrag über Hydratationsentropien von Ionen mit folgenden Worten ein [1]: „Über die Eigenschaften von Ionen in wässrigen Lösungen wurde bereits viel an Wissen gesammelt. Eine Größe, deren Verständnis jedoch unvollständig ist, ist die Entropie von Lösungen.“

Im Zusammenhang mit Proteinlösungen hat schon 1888 Franz Hofmeister festgestellt, dass das „Ausflockungsvermögen“ für Kationen in der Reihe  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$  abnimmt. Bei den Anionen finden wir die Reihe  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . Man spricht von der zunehmenden *chaotropen* Wirkung dieser Ionen oder anders gesagt: das große  $\text{I}^-$ -Ion hat einen stärkeren *structure breaking effect* als das kleinere  $\text{Cl}^-$ -Ion. In der Gegenrichtung spricht man von einem *structure making effect* bzw. von *kosmotroper* Wirkung. Wie wir sehen werden, geht diese Reihung mit bestimmten entropischen Effekten beim Einbringen von Ionen in Wasser einher.

Es gibt einfache alltägliche Beispiele, die die Bedeutung der Hydratationsentropie erkennbar machen: Wer sich noch nie die Frage gestellt hat, warum sich der Kalk gar nicht gut in reinem Wasser löst, der wird auch eher geneigt sein, die Bedeutung von Entropieänderungen für alltägliche Vorgänge zu unterschätzen.

**Beispiel 1: Warum löst sich Kalk (Calcit) nicht gut in Wasser?** Betrachten wir die thermodynamischen Daten:



	$\text{CaCO}_3\text{s}$	$\text{Ca}^{2+\text{aq}}$	$\text{CO}_3^{2-\text{aq}}$
$H_{298}^\ominus$ ; kJ/mol	- 1207	- 543	- 676
$S_{298}^\ominus$ ; J/K·mol	92,9	- 55,2	- 53,1

Daraus ergibt sich (aufgerundet) für die Freie Energie des Lösevorgangs:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\ominus - \Delta T \cdot S_{298}^\ominus &= \Delta_r G_{298}^\ominus \\ -12 \quad + \quad 60 &= + 48 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Der Vorgang ist exotherm! Es spricht nur der entropische Beitrag von +60 kJ/mol zur Freien Enthalpie gegen einen nennenswerten spontanen Ablauf bei Normalbedingungen. Der hohen positiven Freien Energie von +48 kJ/mol entspricht eine gemessene Löslichkeit von nur ca. 0,0014 g in 100mL Wasser bei ca. 25 °C.<sup>1</sup> Ganz offensichtlich verhindert das Entstehen einer (neuen) recht beachtlichen Ordnung im Lösungsmittel Wasser das reibungslose Ablaufen des Lösevorgangs. Mit anderen Worten: Wenn das Regenwasser in nächster Zeit nicht allzu sauer wird, sollten unsere Kalkalpen noch einige Zeit bestehen bleiben.

**Beispiel 2:** Betrachten wir die **Reduktion von Eisen(III)-ionen in wässriger Lösung:**



Mit dem Wechsel von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> verringern sich Anzahl und Bindungsstärke der um die Eisenionen angeordneten Lösungsmittelmoleküle: die Entropie nimmt um 180 J/K.mol zu.

Bemerkenswert ist der Vergleich mit jenem analogen Redoxprozess am Eisen, bei dem es bei der Reduktion zu einer Erhöhung der nach außen wirksamen Ladung kommt:<sup>2</sup>



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

Die entscheidende Frage lautet: **Hängen Solvatationsentropien nur von der Ladungszahl ab?** Das Thema dieses Beitrages ist eine Analyse des Zusammenhangs zwischen Eigenschaften solvatisierter Ionen X<sup>n+</sup><sub>solv</sub> (nämlich deren Ladung zusammen mit dem Ionenradius) und deren Standardentropien S<sub>298</sub><sup>⊖</sup>.

1919, also vor etwas mehr als 100 Jahren, postulierte kein geringerer als Max Born, **dass die Freie Energie in Wasser gelöster Ionen aus einer Funktion des Verhältnisses von Ladung der Ionen zum Ionenradius zu berechnen sein sollte.** Nach Born [4] ist diese Funktion bestimmt durch den Quotienten

<sup>1</sup> CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 62<sup>nd</sup> ed. 1982, B-87.

<sup>2</sup> Ältere Daten nach Kratochvil und Knoeck 1966 [2]. Neuere Daten aus Botao Huang et al. 2017 [3]. Vergl. auch Lin und Breck 1995 [17].

aus dem Quadrat der Ladung  $Q^2 = Z^2 \cdot e^2$  und Ionenradius  $r$ , also  $Q^2/r$ . ( $Z$  = Ladungszahl [z.B. für Alkaliionen 1, für Erdalkaliionen 2 usw.],  $e$  = Elementarladung:  $1,602 \cdot 10^{-19}$  As,  $r$  = Ionenradius in m).

1951 stellten Richard E. Powell und Wendell M. Latimer vom Department of Chemistry in Berkeley fest [5], dass eine Korrelation nicht zwischen den um die nichtionischen Anteile  $(3/2) \cdot R \cdot \ln M$  reduzierten absoluten Standardentropien der monoatomaren Ionen und  $Q^2/r$  besteht, sondern zu  $Q/r^2$ . ( $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $M$  = Molekularmasse)

Bei näherer Betrachtung dieser von Powell und Latimer behaupteten Korrelation wird allerdings erkennbar, dass zwar für die Entropien der Alkaliionen ein zufriedenstellender linearer Zusammenhang besteht; für die Erdalkaliionen und für die dreifach positiv geladenen Ionen der 3. Hauptgruppe des PSE findet man parabelähnliche Kurven. 1956 publizierte Kaith J. Laidler [6] eine experimentelle Abhängigkeit der (um die nichtionischen Anteile reduzierten) Standardentropien vom Verhältnis  $Q^2/r$ .

Schließlich sei noch erwähnt, dass auf den Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt (1888 – 1947) der vor etwa 100 Jahren gemachte Vorschlag einer Größe  $Q/r$ , der sogenannten Ionenstärke (bzw. des Ionenpotentials) zurückgeht, die das Verhältnis der Ladung  $Q$  zum Ionenradius  $r$  ausdrückt.<sup>3</sup>

### **Die ausgezeichnete Korrelation des ionischen Anteils der Standardentropie hydratisierter Ionen mit $Q/\sqrt{r}$**

Die eindeutig beste Korrelation der ionischen Anteile an der experimentellen Solvationsentropien von Ionen  $S_{ion}^{\ominus}$  erweist sich die gegen  $Q/\sqrt{r}$ , wie im Diagramm 1 zu erkennen ist, wobei

$$Q = |Z| \cdot e$$

$$S_{ion}^{\ominus} = S_{solv}^{\ominus} - 22,2 \cdot Z - (3/2) \cdot R \cdot \ln M$$

( $M$  = Atommasse in g/mol,  $R$  = Gaskonstante mit dem Wert  $8,314$  J/K·mol)

---

<sup>3</sup> Damit können wichtige Eigenschaften von Ionen in flüssiger Phase (auch in Schmelzen) beschrieben werden. Ein gelegentlich zitiertes Beispiel: die geringere Löslichkeit bestimmter Eisen(III)- gegenüber der entsprechenden Eisen(II)-Verbindungen in wässriger Lösung. Grundsätzlich ist dabei 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  $FeCl_3$  besser löslich als  $FeCl_2$ , weil hier der Enthalpieterm der Gibbs-Helmholtz-Gleichung für den Vorgang des Lösens  $FeCl_{n,s} \rightleftharpoons Fe^{n+}_{aq} + n Cl^{-}_{aq}$  der ausschlaggebende ist.

Diese Formel ergibt sich aus dem Faktum, dass die in den Tabellenwerten angegebenen  $S_{solv}^{\ominus}$ -Werte für den Wert 0 für das Proton  $H^+_{aq}$  gelten und daher (folgt man den Angaben von Powell und Latimer 1951, p. 1141) für Kationen um  $-22,2 \cdot Z$  und für Anionen um  $+22,2 \cdot Z$  korrigiert werden müssen.<sup>4</sup>

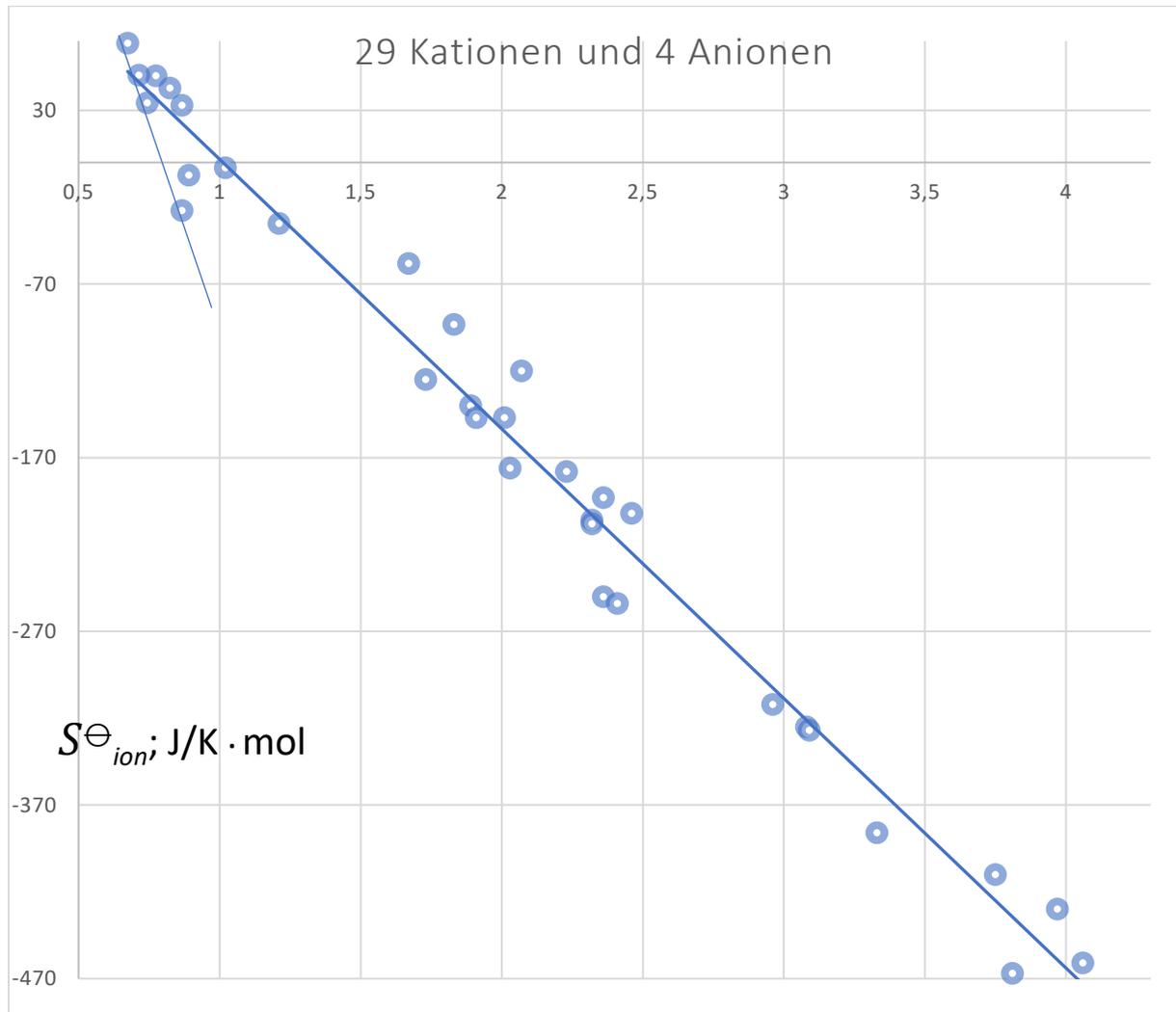


Diagramm 1. Auftragung nach Tab. 1 der  $S_{ion}^{\ominus}$ -Werte von 29 Kationen und 4 Halogenidionen auf der y-Achse in J/K.mol gegen  $Q^2/\sqrt{r}$  in Einheiten der Elementarladung multipliziert mit  $1 \cdot 10^5 m$  auf der x-Achse nach Y. Marcus 1986, Korrelationskoeffizient  $f = -0,9899$ . (Dabei wurde der von Marcus für alle Ionen gleiche zu  $S_{solv}^{\ominus}$  angegebene Kompressionsbeitrag von  $-26,7 J/K.mol$  nicht berücksichtigt.) Dünne kurze Gerade: Korrelation der Halogenidionen.

<sup>4</sup> Auch die nicht in die Korrelation hereingenommenen Wertepaare für  $SO_4^{2-}_{aq}$ ,  $CO_3^{2-}_{aq}$ ,  $HCO_3^-_{aq}$ ,  $NO_3^-_{aq}$  und  $ClO_4^-_{aq}$  sind unweit der angegebenen Ausgleichgeraden zu finden (siehe Tab.1).

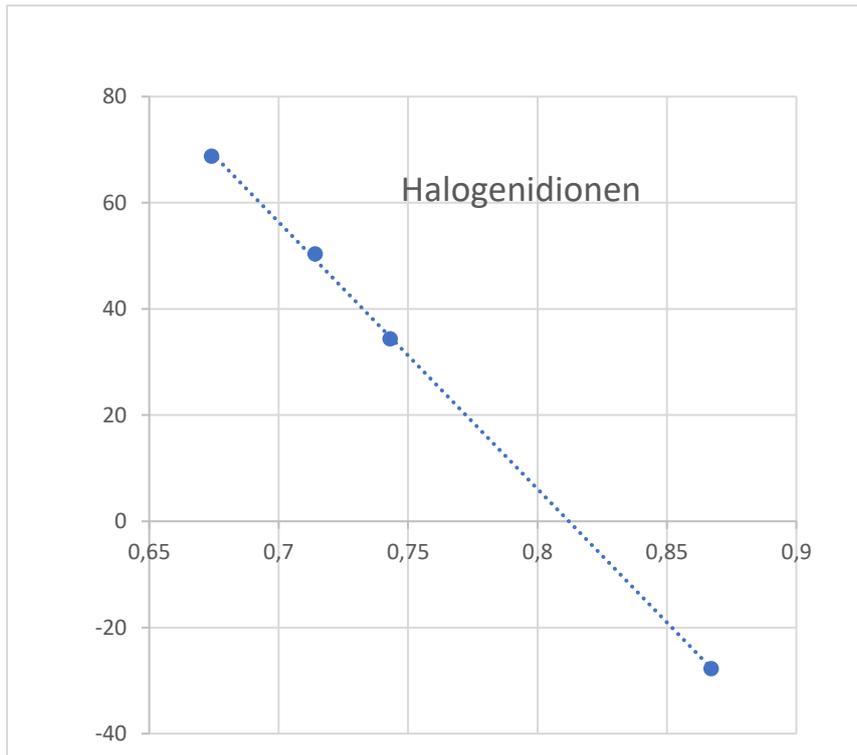


Diagramm 2. Korrelation nach Tab. 1 der  $S_{ion}^{\ominus}$ -Werte der Halogenidionen I-, Br-, Cl, und F- mit  $Q/\sqrt{r}$ . Der Korrelationskoeffizient  $f = -0,9998$ . Einheiten wie in Diagramm 1.

### Wie ist diese Korrelation zu verstehen?

Der Effekt auf die Entropien, den die simplen Ladungszahlen  $Z$  haben, ist eindeutig wesentlich stärker als jener, der sich aus dem Ionenradius ergibt. Für große Radien sind entsprechend der Relation zur Funktion  $Q/\sqrt{r}$  die Werte auf der x-Achse größer als die, welche nach der Born-Funktion  $Q^2/r$  (oder auch zur Funktion  $Q/r^2$ ) zu erwarten wären. Für kleine Radien gilt, dass die entsprechenden Funktionswerte kleiner und damit näher am Koordinatenursprung zu finden sind als bei den anderen Funktionen. Dies bedeutet, dass der Effekt auf die Hydratationsentropie von immer kleiner werdenden Ionen gegenüber  $Q^2/r$  oder  $Q/r^2$  ein geringerer ist.

Ein unbestrittenes Faktum ist, dass die beim Auflösen von Ionen auftretenden Hydratationseffekte komplex sind. Einerseits werden etliche Wassermoleküle zum Aufbau einer Hydratationsschale um die Ionen in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt. Diese Moleküle werden in einem gewissen Sinn „eingefroren“. Daher führt dieser Effekt, der bei Ionen höherer Ladung und kleinem Radius besonders ausgeprägt ist, zum Aufbau von Ordnung. Andererseits kommt es beim Einbringen von Ionen in Wasser zu einer keinesfalls vernachlässigbaren Zerstörung von Ordnung, werden dabei doch große von (durch Wasserstoffbrücken-

bindungen stabilisierte) Cluster ge- bzw. zerstört. Die beiden Effekte arbeiten in entgegengesetzte Richtungen.

Einfach zu verstehen ist die Abhängigkeit der Hydratationsentropien von der Ladungszahl  $Z$ : Je höher die Ladung der Ionen, desto mehr Wassermoleküle ordnen sich um das Ion an und desto rigoroser werden diese unbeweglich. Dies betrifft vor allem die 1. Koordinationssphäre.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Messungen hinsichtlich der Zahl der durch die Ionen unbeweglich gemachten Wassermoleküle – also der **Hydratationszahlen**, bzw. ganz allgemein gesprochen der Solvationszahlen. Yizhak Marcus von der Hebrew University of Jerusalem hat 1986 für eine Reihe von Lösungsmitteln und Ionen solche Zahlen ermittelt [7]. Für die Alkaliionen findet er folgende Zahlen: ca. 4 für  $\text{Li}^+_{\text{aq}}$ , etwa 3 für  $\text{Na}^+_{\text{aq}}$ , 1,3 für  $\text{K}^+_{\text{aq}}$  und etwa 1 für  $\text{Rb}^+_{\text{aq}}$ . Wie sieht die Situation bei der Reihe der zweifach positiv geladenen Erdalkaliionen aus? Die Hydratationszahlen sind [8]: 6 für  $\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$ , etwa 7 für  $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$  und 8 sowohl für  $\text{Sr}^{2+}_{\text{aq}}$  als auch  $\text{Ba}^{2+}_{\text{aq}}$ .

Blickt man auf Effekte, die außerhalb der innersten Hydratationssphäre stattfinden, so dominieren hier jene, die die Wasserstoffbrücken und die durch diese Wasserstoffbrücken stabilisierten Clusterstrukturen betreffen.

Insgesamt gesehen sind die Entropieeffekte der **Solvation bei Kationen und Anionen** keine gänzlich unterschiedlichen, denn die Hereinnahme der Wertepaare der vier Halogenidionen verschlechtert die Korrelation für die 29 unterschiedlichsten Kationen nicht (Diagramm 1). Bei genauerer Analyse zeigen sich dennoch feine Unterschiede (siehe Diagramm 2), nämlich eine deutlich andere (nämlich steiler negative) Steigung für die Anionen.

Die Erklärung lieferten Sheeba Irudayam und Richard Henchman 2011 [1]: Wir müssen uns dazu klarmachen, dass die Hydratation von Kationen und Anionen durch Wassermoleküle eine andere ist. Während je Wassermolekül bei den **Kationen nur ein Sauerstoffatom** am Ion angreift, sind es bei den **Anionen jeweils zwei Wasserstoffatome**. Insgesamt stellten die beiden Autoren nach genauen Berechnungen fest, dass (und das gilt insbesondere für die 1. Koordinationssphäre) die Anionen stärker mit den Wasserstoffen des Wassers wechselwirken als die Kationen mit den Sauerstoffen. Außerdem verringern insbesondere Kationen die Zahl und Intensität der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers.

Grundsätzlich ist Vorsicht geboten bei der Interpretation von *structure breaking* und *structure making* Effekten und den damit verbundenen Begriffen von *chaotrop* und *kosmotrop*. Faktum ist, dass Ionen mit hohen Ladungen (wie z.B.  $\text{U}^{4+}_{\text{aq}}$ ) deutlich negativere Hydratationsentropien zur Folge haben als solche mit

geringer Ladung (wie die Alkaliionen): Bei Ionen mit hohen Ladungen wird bei der Bildung der Hydrathülle Ordnung aufgebaut. Innerhalb der Reihe der Alkaliionen (aber auch z.B. der Erdalkaliionen) haben Ionen mit kleinem Ionenradius negativere Werte der Hydratationsentropie zur Folge als solche mit einem größeren Radius: Diese haben einen deutlich ausgeprägten *structure making effect* [9]. Dennoch dürfen gleichzeitig stattfindende gegenläufige *structure breaking effects* außerhalb der inneren Hydratationsschale nie außer Acht gelassen werden [10].

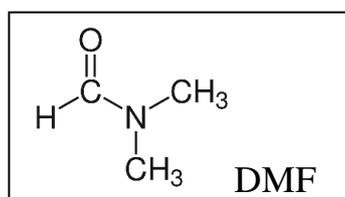
Basierend auf einem Vergleich von errechneten Daten mit IR-Spektren haben 2017 Rasmus A. X. Persson et al. vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr festgestellt, dass im Falle des kleinen Fluoridions die Verringerung der Hydratationsentropie durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen der ersten Hydrathülle und dem F<sup>-</sup>-Ion zustande kommt, wobei dieser Effekt mit einer signifikanten Verringerung der Translations- und der Rotationsfreiheitsgrade einhergeht [11]: dies ist als eigentlicher *structure-making-effect* zu interpretieren. Was (speziell bei größeren Anionen) gleichzeitig zu bemerken ist, betrifft jene Wassermoleküle, die sich außerhalb der ersten Koordinationssphäre befinden und die einerseits mit den Wassermolekülen der ersten Sphäre interagieren, andererseits mit Wassermolekülen, die in das Netzwerk der bereits ohne Ionen vorhandenen und durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Clusterstrukturen eingebettet sind. Dabei erhöhen sich die Translations- bzw. auch die Rotationsfreiheitsgrade, was als *structure breaking effect* bezeichnet werden kann.

## Solvatation von Kationen in nichtwässriger Lösung

Um die außergewöhnlichen Eigenschaften des Wassers besser zu verstehen, ist ein Vergleich mit anderen polaren Lösungsmitteln unerlässlich. Bereits 1976 verglich Alan James Parker Solvationsvorgänge an etlichen Kationen in mehreren nichtwässrigen Lösungsmitteln, darunter auch Dimethylformamid (DMF) [12,13]:

Solvationszahlen  
in DMF

-----	
Li <sup>+</sup>	≥3,5
Ba <sup>2+</sup>	>8
Cd <sup>2+</sup>	>7
Zn <sup>2+</sup>	>8,5



Erkennbar wird aus diesen Zahlen, dass zur Solvatation der zweifach geladenen Kationen die erste Solvatationssphäre 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 nicht-wässrigen Lösungen (wobei sich das wenig strukturierte Acetonitril besonders eignet) in wässrige Lösungen stellte Parker fest,<sup>5</sup> dass das Wasser besonders deswegen ein gutes Lösungsmittel für bestimmte Salze ist, weil beim Einbringen von Ionen (insbesondere im Fall der einfach geladenen Alkaliionen, aber auch im Fall der Halogenidionen) ins Wasser zunächst einmal ein *structure breaking*-Effekt wegen der Vernichtung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen zu beobachten ist. Erst danach erfolgt eine neuerliche Strukturierung durch die Orientierung von Wassermolekülen (*structure making*-Effekt). Ingmar Persson von der Universität Lund interpretierte 1986 die negativen Transferentropien der meisten Kationen beim Übergang vom Wasser als Lösungsmittel zu Methanol, Acetonitril, DMSO und Pyridin dahingehend, dass in all den genannten nichtwässrigen Lösungsmitteln der positive Beitrag zu Solvatationsentropie durch Wasserstoffbrückenbindungen im „bulk“ (also in Bereichen außerhalb der unmittelbaren Koordinationssphären) entfällt [15].

2018 wurde eine eingehende Studie zur Solvatation von Erdalkaliionen in Amidien, speziell in N,N-Dimethylformamid (DMF) veröffentlicht [16]. 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 Komplexen. Bei den größeren Ionen gibt es DMF-Moleküle auch in einer zweiten Koordinationssphäre, sodass die Koordinationszahlen für  $Sr^{2+}$  6,2 - 6,8 betragen und für  $Ba^{2+}$  7,1 - 7,8 betragen. Bemerkenswert ist das Ergebnis des Vergleichs mit Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen: Lösungsmittel mit einer durch Wasserstoffbrücken definierten Volumensstruktur, insbesondere Wasser, Methanol und Ethanol, werden durch Solvatisierung 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>5</sup> Parker spricht davon, dass sich die Gutmannschen Donorzahlen sehr gut eignen, wenn es um die Vorhersage von Enthalpien bei der Solvatation von Kationen in unterschiedlichen Lösungsmitteln geht. Die Donorzahl, die ein Maß für die Lewis-Basizität darstellt, ist für DMF 26,6 (für Wasser >18), die Akzeptorzahl (ein Maß für die Lewis-Azidität) 16,0 (für Wasser 54,8) [14].

## Danksagung

Der Autor ist Herrn Wolfgang Tomischko (TU Wien) für wertvolle Hinweise dankbar.

## Literatur

- [1] S. Irudayam, R. Henchman, "Prediction and interpretation of the hydration entropies of monovalent cations and anions", *Molecular Physics* 109 (2011) 37 – 48:  
<https://hal.science/hal-00647965/document> (20.5.2023)
- [2] B. Kratochvil, J. Knoeck, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 944.
- [3] B. 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)
- [4] M. Born, Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Z. Physik* 1 (1920) 45 -48.
- [5] R. E. Powell, W. M. Latimer, The Entropy of Aqueous Solutes, *J Chem. Phys.* 19 (1952) 1139 - 1141.
- [6] K. J. Laidler, The Entropies of Ions in Aqueous Solution I. Dependence on Charge and Radius, *Can J. Chem.* 34 (1956) 1107 - 1113.
- [7] Y. Marcus, "the Solvation Number of Ions Obtained from their Entropies of Solvation, *J. of Solution Chemistry* 15 (1986) 291 – 306.
- [8] 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" *Zeitschrift für Naturforschung A*, 50 (1995) 21-37: <https://doi.org/10.1515/zna-1995-0105>;  
<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zna-1995-0105/html> (1.6.2023)
- [9] S. Roy, B. Pal, Comparison of structure making/breaking properties of alkali metal ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> in water,  
<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1909/1909.10262.pdf#:~:text=The%20dipolar%20water%20molecules%20get,ions%20%5B5%2C6%5D> (1.6.2023)
- [10] Y. Marcus, Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chemical Reviews* 109 (2009) 1346-1370.
- [11] R. A. X. Persson, V. Pattni, A. Singh, S. M. Kast, M. Heyden, "Signatures of Solvation Thermodynamics in Spectra of Intermolecular Vibrations", *J. Chem. Theory Comput.* 13/9 (2017) 4467-4481: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.7b00184#> (7.6.2023)
- [12] 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> (7.6.2023)

- [13] G. R. Hedwig, D. A. Owens, 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.
- [14] R. Schmid, V. N. Sapunov, *Non-formal Kinetics*, Verl. Chemie, Weinheim etc. 1982, p. 141ff.
- [15] I. Persson, "Solvation and complex formation in strongly solvating solvents", *Pure & Appl. Chem.*, 58 (1986) 1153—1161:  
[file:///C:/Users/Werner/Downloads/10.1351\\_pac198658081153.pdf](file:///C:/Users/Werner/Downloads/10.1351_pac198658081153.pdf) (5.6.2023)
- [16] 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)
- [17] J. Lin, W. G. Breck, "Entropy Differences for some related Pairs of Complex Ions", *Canadian Journal of Chemistry* 13 (1965) 766 – 771:  
<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v65-102> (8.6.2023)
- [18] Cox, B.G. & Parker, A.J., "Entropies of solution of ions in water", *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6879-6884: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00802a001> (8.6.2023)

## Anhang

Tab.1	$H_{solv}^{\ominus}$ kJ/mol	$S_{solv}^{\ominus}$ J/K · mol	(3/2)R · lnM	$S_{ion}^{\ominus}$ J/K · mol	$r_{ion}$ pm	$Q/\sqrt{r}$ e · m · 10 <sup>5</sup>
Li <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	-278,5	+ 11,3	24,2	-35,1	68	1,21
Na <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	-240,3	+ 58,4	39,2	-3,0	97	1,02
K <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	-252,2	+101,0	45,8	+33,0	133	0,867
Rb <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	-251,1	+120,5	55,5	+42,8	147	0,824
Cs <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	-258,0	+132,8	61,0	+50,0	167	0,774
Mg <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-462,0	-118	39,8	-202	66	2,46
Ca <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-538,3	- 56,4	46,0	-147	99	2,01
Sr <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-545,5	- 39,3	55,8	-140	112	1,89
Ba <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-538,4	- 12,6	61,4	-125	134	1,73
Ra <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-527,2	+ 54	67,6	-58,2	143	1,67
Ga <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	-211,7	-347 <sup>4</sup>	52,9	-467	62	3,81
In <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	-105	-259 <sup>4</sup>	59,2	-386	81	3,33
Tl <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	+116	-192 <sup>5</sup>	65,6	-325	95	3,08
Sn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-8,9	- 15,8	59,6	-120	93	2,07
Pb <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	0,9	+17,7	66,5	-93,2	120	1,83
Zn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-153	-109,6	52,1	-206	74	2,32
Cd <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-75,9	-72,8	58,8	-176	97	2,03
Hg <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	170	-36,3	66,1	-147	110	1,91
Cu <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	72,3	-26,4	51,8	-100	96	1,02
Cu <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	65,7	-97,1	51,8	-193	72	2,36
Ag <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	105,8	+73,4	58,4	-7,2	126	0,891
Ce <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	-727	-184	61,6	-312	103	2,96
Co <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-67,4	-155	50,8	-250	72	2,36
Gd <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	-706	-197	63,1	-327	94	3,09
Fe <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-87,9	-113	50,2	-208	74	2,32
Fe <sup>3+</sup> <sub>aq</sub>	-46,0	-293	50,2	-410	64	3,75
Mn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-219	-83,7	50,0	-178	80	2,23
Ni <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	-64,0	-159	50,8	-254	69	2,41
U <sup>4+</sup> <sub>aq</sub>	-614	-326	68,2	-461	97	4,06
F <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	-335	- 13,2	36,7	-27,7	133	0,867
Cl <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	-167	+ 56,7	44,5	+34,4	181	0,743
Br <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	-122	+ 82,8	54,6	+50,4	196	0,714
I <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	-57	+107	60,4	+68,8	220	0,674
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>aq</sub>				+27,0	258 <sup>6</sup>	1,25
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sub>aq</sub>				- 58,0	178 <sup>6</sup>	1,50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>aq</sub>				+53 <sup>7</sup>	156 <sup>6</sup>	0,80
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>aq</sub>				+80 <sup>7</sup>	179 <sup>6</sup>	0,75
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>aq</sub>				+93 <sup>7</sup>	240 <sup>6</sup>	0,64

Wo nicht anders angegeben sind die für die Korrelation verwendeten Daten aus dem CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 62<sup>nd</sup> ed. 1982 entnommen (B73-B166, D52-D63, F175).  
*kursiv*:  $H_{298}^{\ominus}$  und  $S_{298}^{\ominus}$  nach Codata recommended key values for thermodynamics 1977 D70-72; Crystal ionic radii: F175.

<sup>4</sup> Werte nach Powell und Latimer 1951.

<sup>5</sup> Wert nach Gordon Aylward and Tristan Findlay, SI Chemical Data 3rd Edition (1994).

<sup>6</sup> Für Ionenradien komplexer Anionen siehe: H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, Reappraisal of thermodynamic radii for complex ions, J. Chem. Educ. 56 (1979) 576:

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

<sup>7</sup> Dieser Werte wurden aus Tab. IV der Arbeit von Cox und Parker 1973 [18] berechnet