

## Über die Koordinationszahlen von Ionen in Lösung

N. GORSKI und H. KOCH

Institut für Angewandte Radioaktivität, Leipzig  
(Direktor: Prof. Dr. W. HERRMANN)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 629–630 [1968]; eingegangen am 20. Januar 1968)

Ausgehend von den Hydratationswärmen der Ionen in Lösung  $\Delta H_h(Mq^+)$  und den Abständen zwischen Metallionen und Wassermolekülen wurden die Koordinationszahlen für 28 Kationen in wäßriger Lösung bestimmt. Es wird gezeigt, daß die Zahl der Wassermoleküle in der primären Hydratationsphäre des Kations der Zahl der Wassermoleküle in der unmittelbaren Umgebung des Metallions in seinen Kristallhydraten gleich ist.

Die in der Literatur vorhandenen Werte der Koordinationszahlen von Ionen in wäßriger Lösung sind selbst für die am besten untersuchten Ionen widerspruchsvoll<sup>1</sup>. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung hängen in hohem Maße von der Bestimmungsmethode ab, da die verschiedenen Methoden unterschiedliche Mengen von Lösungsmittelmolekülen erfassen<sup>2</sup>. Auch unterscheiden sich die so bestimmten Koordinationszahlen stark von denjenigen in den entsprechenden Kristallhydraten.

Da die Menge der von einem bestimmten Kation im Kristallhydrat koordinierten Wassermoleküle von der Struktur des Kristallhydrates und vom Charakter des Anions unabhängig ist<sup>3</sup>, sollte man erwarten, daß die Zahl der Kristallwassermoleküle in wasserreichen Kristallhydraten der Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Hydratationsphäre des Metallions in Lösung gleich ist.

Auf der Grundlage einer Reihe von Arbeiten<sup>4, 5</sup> kann man annehmen, daß in erster Linie nur die Wechselwirkung des Ions mit den Wassermolekülen der ersten Hydratationsphäre ihren Beitrag zur Hydratationswärme des Ions liefert und deshalb sollte die auf diesem Wege bestimmte Koordinationszahl zeigen, welche Anzahl von Lösungsmittelmolekülen sich in der unmittelbaren Umgebung des Ions befindet.

### Berechnung der Koordinationszahlen

Der Wechselwirkungsprozeß eines Ions mit Wassermolekülen läßt sich ausgehend von den elektrostatischen Vorstellungen in erster Näherung auf Grund der Ion-Dipol- und Polarisationswechselwirkung beschreiben, die die Energie des Ions in der Lösung vermindern. Bei geringen Abständen muß man außerdem ein Glied berücksichtigen, das die gegenseitige Abstoßung zwischen Ion und Wassermolekül charakterisiert.

Dann kann man für die Funktion der Energieänderung bei der Wechselwirkung Ion-Wassermolekül vom

Abstand schreiben:

$$U = n \left( K d^{-m} - \frac{\alpha(z e)^2}{2} d^{-4} - z e \mu d^{-2} \right); \quad (1)$$

$n$  = Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Umgebung des Ions;  $d$  = Abstand zwischen Ion und Wassermolekül;  $\alpha$  = Polarisierbarkeit der Wassermoleküle;  $\mu$  = Dipolmoment der Wassermoleküle;  $z$  = Ladung des Ions;  $K$  = Koeffizient bei dem Glied, das die gegenseitige Abstoßung zwischen Ion und Wassermolekül charakterisiert;  $m$  = Exponent.

In Übereinstimmung mit der Arbeit<sup>5</sup> nimmt  $m$  in Abhängigkeit von der Art des Kations Werte zwischen 9 und 13 an. Zur Vereinfachung der Berechnungen nehmen wir an, daß  $m$  für alle Ionen gleich ist und einen Wert von 13 hat.

Wie man sieht, hat die Funktion (1) ein Minimum. Der Wert  $d_0$ , bei dem die Funktion das Minimum hat, stellt den Abstand zwischen den Wassermolekülen und dem Ion in den Aquakomplexen der Metalle dar.

Aus der Bedingung für das Minimum der Funktion:

$$\frac{dU}{d(d)} = -13 K d_0^{-11} + 2 \alpha(z e)^2 d_0^{-2} + z e \mu = 0 \quad (2)$$

finden wir den Abstoßungskoeffizienten  $K$

$$K = \frac{2 \alpha(z e)^2}{13} d_0^9 + \frac{2}{13} z e \mu d_0^{11}. \quad (3)$$

Setzt man  $K$  in (1) ein, so findet man einen Ausdruck für die Energie der Wechselwirkung Ion-Wassermoleküle in den Aquakomplexen.

$$-U_0 = n \left( \frac{9}{26} \alpha(z e)^2 d_0^{-4} + \frac{11}{13} z e \mu d_0^{-2} \right). \quad (4)$$

Indem man Gl. (4) nach  $n$  auflöst, erhält man eine Formel zur Berechnung der Koordinationszahl von Ionen in Wasser.

$$n = \frac{-U_0}{\frac{9 \alpha(z e)^2}{26 d_0^4} + \frac{11}{13} \frac{z e \mu}{d_0^2}}. \quad (5)$$

$-U_0$  in Gl. (5) stellt nichts anderes als die Hydratationswärme des Ions  $\Delta H_h(Mq^+)$  dar.

In Tab. 1 sind die Ausgangswerte und die nach (5) berechneten Koordinationszahlen für 28 Kationen zusammengestellt, für die es in der Literatur Werte über die Hydratationswärmen<sup>6</sup> und die Gleichgewichtsabstände in Aquakomplexen<sup>3</sup> gibt. In Spalte 5 der Tabelle sind Koordinationszahlen angeführt, die nur unter Berücksichtigung der Ion-Dipol-Wechselwirkung<sup>7</sup> berechnet wurden. Spalte 6 enthält die Koordinationszahlen der Kationen in ihren Kristallhydraten<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> B. E. CONWAY, Elektrochemische Tabellen, Govi-Verlag, Frankfurt a. M. 1957.

<sup>2</sup> J. O'M. BOCKRIS u. B. E. CONWAY, Modern Aspects of Electrochemistry, New York, London 1954.

<sup>3</sup> S. I. DRAKIN, Z. Strukturchem. UdSSR **4**, 514 [1963].

<sup>4</sup> J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933].

<sup>5</sup> K. P. MISCHTSCHENKO u. A. M. SUHOTIN, Z. Phys. Chem. UdSSR **27**, 26 [1953].

<sup>6</sup> W. P. WASILJEW, E. K. SOLOTAREW, A. F. KAPUSTINSKIJ, K. P. MISCHTSCHENKO, E. A. PODGORNAYA u. K. B. JAZIMIRSKIJ, Z. Phys. Chem. UdSSR **34**, 1763 [1960].

<sup>7</sup> N. GORSKI, Dissertation, Technische Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg 1966.



$Mq^+$	$\Delta H_h(Mq^+)$ kcal/g Ion	$d_0 \cdot 10^8$ cm	$n$	$n'$	$n''$
Li <sup>+</sup>	127	2,15	4,1	4,6	6
Na <sup>+</sup>	101	2,46	4,6	4,8	6
K <sup>+</sup>	81	2,94	5,6	5,5	6
Rb <sup>+</sup>	75	3,08	5,7	5,9	6
Cs <sup>+</sup>	67	3,30	6,0	5,8	6
Ag <sup>+</sup>	117	2,05	3,4	3,9	—
Be <sup>2+</sup>	601	1,62	3,4	6,0	4
Mg <sup>2+</sup>	467	2,04	5,2	7,6	6
Ca <sup>2+</sup>	386	2,38	6,6	8,5	6
Sr <sup>2+</sup>	353	2,56	7,4	8,9	8
Ba <sup>2+</sup>	320	2,73	7,9	9,4	8
Ra <sup>2+</sup>	310	2,95	9,3	10,6	8
Cu <sup>2+</sup>	509	2,01	5,5	8,1	4
Zn <sup>2+</sup>	496	2,12	6,2	8,8	6
Cd <sup>2+</sup>	439	2,35	7,3	9,5	6
Co <sup>2+</sup>	499	2,09	6,0	8,6	6
Ni <sup>2+</sup>	511	2,13	6,5	9,1	6
Mn <sup>2+</sup>	449	2,22	6,4	8,8	6
Pb <sup>2+</sup>	362	2,51	7,2	9,0	8
Fe <sup>2+</sup>	467	2,09	5,6	8,0	6
Sn <sup>2+</sup>	379	2,36	6,4	8,3	6
Al <sup>3+</sup>	1125	1,88	5,4	10,4	6
La <sup>3+</sup>	796	2,74	11,6	15,7	9
Ce <sup>3+</sup>	860	2,60	10,8	15,3	9
Sc <sup>3+</sup>	958	2,15	6,9	11,6	8
Ti <sup>3+</sup>	1012	2,24	8,3	13,3	6
V <sup>3+</sup>	877	2,10	5,9	10,1	6
In <sup>3+</sup>	994	2,13	7,0	11,8	6
Sr <sup>2+</sup>	353	2,64	7,9	—	8
Ba <sup>2+</sup>	320	2,85	8,8	—	8

Tab. 1.

### Diskussion der Ergebnisse

Bei der Ableitung von (5) berücksichtigen wir nur die elektrostatische Wechselwirkung Ion-Wassermolekül. Es ist aber gegenwärtig nicht möglich, auch andere Arten von Wechselwirkungen, z. B. die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in die Betrachtungen einzubeziehen.

Der Fehler, der durch eine solche Vereinfachung hineingetragen wird, ist sicher wenigstens für Kationen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration vom Typ  $sp^3$  klein gegen den Fehler, der durch Ungenauigkeiten in den experimentellen Werten der Hydratationswärmen der Ionen und der Abstände Metallion-Wassermolekül gegeben ist. Während die Werte der Hydratationswärmen von Salzen mit hoher Genauigkeit bekannt sind, sind die Werte der Hydratationswärmen der einzelnen Ionen nicht genauer als bis  $\pm 5\%$  bestimmt, was aus der Schwierigkeit der Auswahl eines Teilungskriteriums für den gesamten Hydratationseffekt in einem Kationen- und Anionenanteil resultiert.

Eine größere Ungenauigkeit ist jedoch auf Grund des Fehlens von genauen Werten über den Abstand Ion-Wassermolekül zu erwarten. Die von uns verwendeten Werte stellen röntgenographisch bestimmte Ab-

stände Ion-Sauerstoffatom in den Kristallhydraten der Salze oder beim Fehlen solcher Werte die Abstände Metall-Sauerstoff in den entsprechenden Metalloxyden<sup>8</sup> dar. Das erscheint gerechtfertigt, da sich die Abstände Metall-Sauerstoff in Metalloxyden und Kristallhydraten nur unwesentlich voneinander unterscheiden<sup>3</sup>.

Für viele Aquakomplexe haben die Moleküle der Koordinationssphäre unterschiedliche Abstände vom Zentralion. In der Tabelle stellt  $d_0$  den arithmetischen Mittelwert dar. Als Unsicherheit der  $d_0$ -Bestimmung nehmen wir die Schwankung von  $d_0$  für das gleiche Kation in Abhängigkeit vom Typ des Kristallhydrates an. Für Kationen, bei denen diese Schwankung groß ist (0,1 Å), beträgt der Fehler in der Koordinationszahl ungefähr  $\pm 1$  (17% bei Koordinationszahl 6). Zur Illustration dieser Tatsache führen wir in der Tabelle Werte für Sr und Ba unter Ausnutzung verschiedener  $d_0$ -Werte an. Allerdings schwankt  $d_0$  in der Regel nicht in so breiten Grenzen und der Fehler in der  $n$ -Bestimmung vermindert sich entsprechend.

Unter Berücksichtigung des Gesagten kann man annehmen, daß die Koordinationszahlen mit einer Genauigkeit bis  $\pm 20\%$  berechnet wurden, bei besonders ungünstigen Bedingungen für einige Kationen bis 30% ( $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ra^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Beim Vergleich der von uns berechneten Werte mit den Daten der Röntgen-Strukturanalyse für Kristallhydrate wird eindeutig sichtbar, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnung die aus den Hydratationswärmen bestimmten Koordinationszahlen für die meisten Kationen gut mit den Koordinationszahlen in den Kristallhydraten übereinstimmen. Für die Ionen  $Li^+$  und  $Na^+$  übersteigt die Differenz zwischen berechneten und experimentellen Werten den erwarteten Fehler. Das deutet offensichtlich auf die Tatsache hin, daß beide Kationen in wäßriger Lösung nur vier Wassermoleküle koordinieren, im Unterschied zu einer Koordinationszahl von sechs in ihren Kristallhydraten. In Spalte 5 der Tabelle berechneten wir die Werte  $n'$  nur unter Berücksichtigung der Ion-Dipol-Wechselwirkung, um die Rolle des Polarisierungseffektes und der gegenseitigen Abstoßung Metallion-Wassermolekül aufzuklären. Es ist ersichtlich, daß für einwertige Ionen die nach beiden Methoden berechneten Koordinationszahlen gut übereinstimmen, daß sich aber mit Zunahme der Kationenladung die Differenz zwischen beiden Werten erhöht, was bedeutet, daß für mehrfach geladene Kationen die beiden zuletzt genannten Effekte nicht vernachlässigt werden dürfen.

Zusammenfassend kommen wir unter Berücksichtigung der erhaltenen Werte zu dem Schluß, daß die Koordinationszahlen der Ionen in Kristallhydraten und wäßrigen Lösungen für die überwiegende Zahl von Kationen gleich sind.

Wir danken Herrn Professor Dr. habil. W. HERRMANN für sein förderndes Interesse.

<sup>8</sup> L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc., London 1958.