

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Solvatation als Gleichgewichtsprozeß*

In ihrer berühmten Publikation *A Theory of Water and Ionic Solution* teilten BERNAL und FOWLER¹ die Solvatation in eine chemische und eine physikalische Hülle. Die erste Schale berechneten sie elektrostatisch aus der Anziehung zwischen dem Ion und der Wasserdipol. Für den Rest der Solvathülle, für den physikalischen Teil verwendeten sie die Bornsche Gleichung. Vereinfacht lautet der Beitrag der einzelnen Lösungsmittelmolekel der ersten Schale:

$$H_s^j = -N \frac{\epsilon \mu}{a_j^2} + H_w \quad (1)$$

wobei H_s^j die Wärme ist, die frei wird, wenn dieses j -te Molekül aus der Lösungsmittelstruktur herausgerissen wird und zur Solvathülle übergeht. N ist die Loschmidt'sche Zahl, ϵ die Elementarladung, μ der Dipol des Lösungsmittelmoleküls, a_j der Kernabstand und H_w die Enthalpie, die aufgewendet wird, um dieses Molekül aus der Lösungsmittelstruktur zu befreien. BERNAL und FOWLER nahmen an, daß sich ein Wassermolekül nur dann an der Hydratschale beteiligen könne, wenn die elektrostatische Anziehung größer ist als H_w . Dies ist allerdings eine sehr grobe Verteilungsfunktion. Eine subtilere Funktion muß folgende Bedingungen befriedigen: Wenn ein Wassermolekül beim Übergang vom Lösungsmittelgitter zur Solvatationsschale keine Energie (und zwar freie Energie, nicht Enthalpie) gewinnen kann, so gehört es mit gleicher Wahrscheinlichkeit der einen von beiden an. Übersteigt die elektrostatische

Energie H_w , bzw. die entsprechende freie Energie um ein Mehrfaches, so nähert sich die Solvatationswahrscheinlichkeit p_s dem Grenzwert 1. Andererseits muß die Wahrscheinlichkeit sich in unendlicher Entfernung vom Ion, wo die elektrostatische Energie verschwindend klein ist, dem Werte Null nähern.

Diese Bedingungen werden nur von einer Fermi-Dirac-Verteilung befriedigt:

$$p_s = 1 / (e^{G_s^j/RT} + 1) \quad (2)$$

G_s^j ist der Gewinn an freier Energie beim Übergang vom Lösungsmittelgitter zur Solvathülle. Man kann sich leicht von der Richtigkeit dieser Gleichung überzeugen. Für $G_s^j = 0$ wird die Wahrscheinlichkeit $1/2$, für $G_s^j > 0$ nähert sich p_s Null und für negative Werte von G_s^j dem Werte eins, da ja $e^{-\infty}$ gleich Null ist. Wird diese Verteilung auf alle Moleküle von Null bis Unendlich angewandt, so sollte eine Gleichung entstehen, welche der Bornschen identisch ist.

Es mag überraschend sein, daß diese Bedingungen vom Massenwirkungsgesetz erfüllt werden. Das Solvatationsgleichgewicht eines beliebigen Moleküls ist bestimmt durch die Konstante:

$$K_s^j = \frac{[M^+ S_{j-1}][S]}{[M^+ S_j]} \quad (3)$$

Schreiben wir die Gleichung in Molenbrüchen, was hier durch ein kleines x gekennzeichnet ist, so wird die Konzentration des Lösungsmittels bei unendlicher Verdünnung gleich eins. Der Grenzwert von ${}^x K_s^j$ wird dann:

$$\lim_{c \rightarrow 0} {}^x K_s^j = \frac{{}^x [M^+ S_{j-1}]}{{}^x [M^+ S_j]} \quad (4)$$

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

¹ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

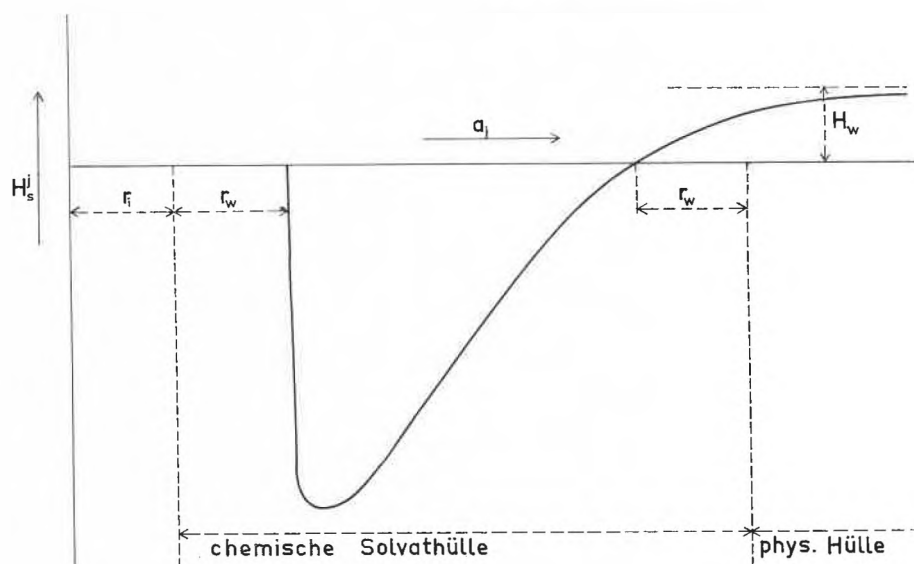
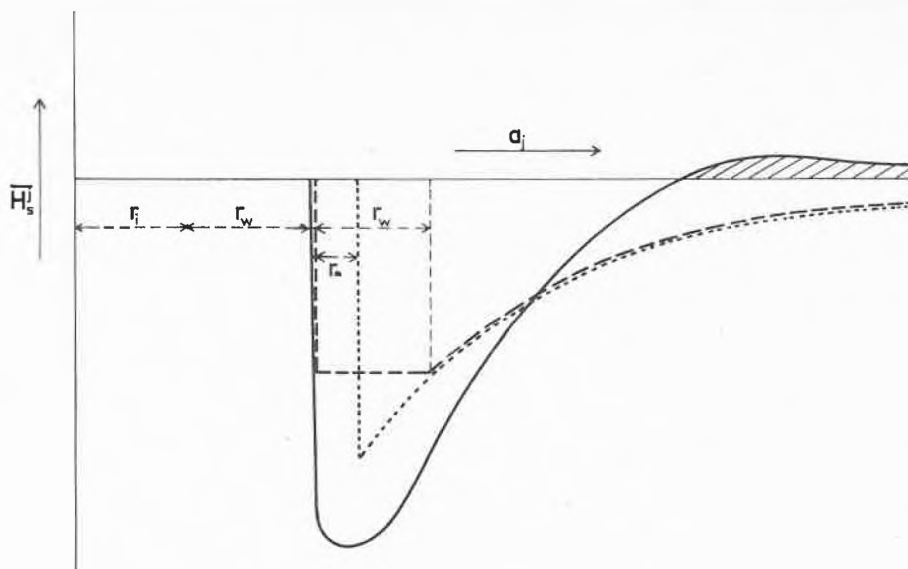


Abb. 1. Energiegewinn bzw. Energieaufwand eines einzelnen Lösungsmittelmoleküls beim Übergang von der Lösungsmittelstruktur zur Solvathülle. Bemerkenswert ist, daß die Moleküle in der Nähe des Ions einen großen Gewinn buchen, während entferntere Moleküle Energie aufwenden, welche sich asymptotische H_w nähert

Abb. 2. Mittlerer Beitrag eines Lösungsmittelmoleküls zur Solvationsenergie nach der Gleichgewichtstheorie (—), nach BERNAL und FOWLER (---) und nach der korrigierten Bornschen Gleichung (-----). Bemerkenswert ist, daß der Beitrag der physikalischen Solvathülle nach der Gleichgewichtstheorie positiv ist, im Gegensatz zu den früheren Theorien



$[M^+S_{j-1}]$ ist die Konzentration des solvatisierten Ions ohne das j -te Solvatmolekül, $[M^+S_j]$ die Konzentration des Ions mit dem j -ten Molekül. Im ersten Fall ist das j -te Molekül also ganz in die Lösungsmittelstruktur eingebaut, im zweiten Fall hat es seinen Dipol genau auf das Ion gerichtet, wozu eine oder mehrere Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen.

Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit, daß das j -te Molekül sich an der Solvathülle beteiligt als p_s^j , so wird:

$$^* [M^+S_{j-1}] = ^*c_M (1 - p_s^j) \quad (5)$$

$$^* [M^+S_j] = ^*c_M p_s^j \quad (6)$$

wobei *c_M der Molenbruch des in der Lösung vorhandenen Ions M^+ ist, ganz unabhängig von dessen Solvationszahl. Es wird also:

$$^*K_s^j = (1 - p_s^j) / p_s^j \quad (7)$$

Die Gleichgewichtskonstante kann aus G_s^j berechnet werden:

$$RT \ln ^*K_s^j = G_s^j \quad (8)$$

Durch Einsetzen und Umformen wird in der Tat eine Fermi-Dirac-Verteilung erhalten.

Diese Überlegungen dürften wohl selbstverständlich sein, bemerkenswert sind jedoch die Schlußfolgerungen, die sich daraus ziehen lassen. Durch Umklappen eines Lösungsmittelmoleküls aus der Lösungsmittelstruktur in die Solvatschale kann die potentielle Energie H_s^j gewonnen werden (Gleichung 1). H_s^j ist positiv, d.h. es wird Wärme verbraucht, wenn H_w größer ist als der elektrostatische Beitrag. Im Gegensatz dazu ist H_s^j für die Moleküle der ersten Schale immer negativ. Analog verhalten sich die freien Energien. Aus diesen läßt sich nun p_s^j berechnen. Es nehmen nicht alle Moleküle an der Solvathülle teil, sondern nur ein Anteil, der durch p_s bestimmt ist. Deshalb wird der mittlere Beitrag des j -ten Moleküls zur Solvationsenergie:

$$\overline{H_s^j} = p_s^j H_s^j \quad (9)$$

Durch Summieren über sämtliche Lösungsmittelmoleküle wird die totale Solvationsenergie erhalten:

$$H_s = \sum_{j=1}^{\infty} p_s^j H_s^j \quad (10)$$

In der nächsten Umgebung des Ions ist eine Zone mit negativer freier Energie; es wird Arbeit frei, wenn ein Lösungsmittelmolekül von der Lösungsmittelstruktur in die Solvathülle übertritt. p_s^j ist in der nächsten Nähe des Ions kaum verschieden von eins. Sämtliche dort befindlichen Moleküle gehören der Solvathülle an, welche daher mit Recht als gesättigt oder gefroren bezeichnet wird. Diese chemische Solvathülle läßt sich nun aber genauer definieren, wenn wir alle Moleküle mit p_s^j größer als $\frac{1}{2}$ und G_s^j kleiner als Null dazu rechnen.

Weiter entfernte Moleküle können nur unter Arbeitsaufwand in die Richtung des elektrischen Feldes gebracht werden. p_s^j ist kleiner als $\frac{1}{2}$ und G_s^j positiv. So groß auch immer der Arbeitsaufwand ist, ein gewisser Prozentsatz nimmt immer an der Solvathülle teil. Diese Moleküle gehören zur äußeren physikalischen Solvathülle, für welche die Bornsche Gleichung gelten sollte.

Der Beitrag der physikalischen Solvathülle zur Solvationsenergie ist im Gegensatz zur Bornschen Gleichung immer positiv. Die Theorie der Dielektrika^{2,3} führt die dielektrische Energie lediglich auf die Energie der permanenten und induzierten Dipole im elektrischen Feld zurück. Die Bornsche Gleichung berücksichtigt also nur den Energiegewinn des zentralen Ions und vernachlässigt H_w vollständig. Die Solvationsenergie darf daher nicht als eine dielektrische Energie behandelt werden.

R. HÜMBELIN
Sandoz AG, Basel

² H. FRÜHLICH, *Theory of Dielectrics*. Oxford 1949.

³ CH. PH. SMYTH, *Dielectric behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York 1955.