

4. Ionenkristalle

Erinnerungen an die Basics (AAC, PC-I)

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 24/25



1.2025, Caroline Röhr

Ionenbindung, elektronische Struktur von Salzen

• Ionencharakter

- Kriterium: grosse Elektronegativitäts-Differenz $\Delta\chi$ zwischen den Bindungspartnern (A und B)
- Ionencharakter nach PAULING

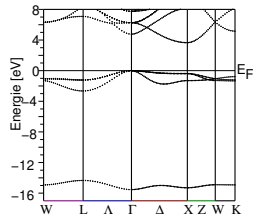
$$\text{Ionischer Charakter} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)}$$

• elektronische Struktur

- große Bandlücken
- Bänder weitgehend dispersionslos
- Valenzband: reine Anionen-Zustände
- Leitungsband: reine Kationen-Zustände
- ρ zwischen den Atomen = 0 (keine BCPs)
- bei Übergangsmetallen-Kationen d -Zustände ev. in der Bandlücke $\mapsto$ Farbigkeit

Verbindung	Ionencharakter
LiF	0.90
MgO	0.73
FeO	0.52
OsO ₄	0.35

Ionencharakter einiger Oxide



Bandstruktur von CaO (NaCl-Typ)

Thermodynamik, Gitterenergie

- thermodynamische Stabilität (generell)

- ▶ GIBBS'sche freie Energie G

$$G = \underbrace{E - TS}_F + pV$$

- E : innere Energie
- F : GIBBS-HELMHOLTZ-Energie

- ▶ für kleine p -Einflüsse $\mapsto F$ ausreichend ($F = E - TS$)
- ▶ innere Energie E , zwei Anteile

$$E = U_L + E_V$$

- U_L : statische Gitterenergie
- E_V : dynamische/vibronische Anteile, Gitterschwingungen
- ▶ U_L besteht je nach Festkörper wieder aus verschiedenen Anteilen:

$$U_L = E_R + E_D + E_C + E_S + \text{kovalente A.} + \text{v.D. WAALS-A.} + \text{Nullpunkts-Energie} + \dots$$

Thermodynamik, Gitterenergie

- Anteile an U_L (je nach Festkörper)

$$U_L = E_R + E_D + E_C + E_S + \text{kovalente A.+v.D.WAALS-A.} + \text{Nullpunkts-Energie} + \dots$$

E_R : elektrostatische Abstoßung der e^- -Hüllen

$$E_R = + \frac{B}{r^n}$$

($n = 5-12$; B = BORN'scher Abstoßungs-exponent)

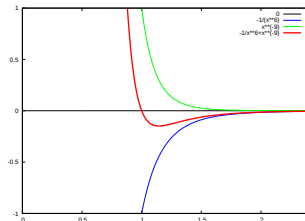
E_D : Dispersion (Anziehung der e^- -Hüllen)

$$E_D = - \frac{1}{r^6}$$

$E_R + E_D$ (auch bei neutralen Atomen/Molekülen)
in LENNARD-JONES-Potentialen $\Rightarrow$

E_C : COULOMB-Wechselwirkung (bei Ionen-
kristallen ca. **80 % der Gitterenergie** $\Downarrow$)

E_S : Kristallfeldstabilisierungsenergie
(bei Übergangsmetallen)



COULOMB-Anteile der Gitterenergie

E_C : COULOMB-Wechselwirkung, bestehend aus attraktiver (Anziehung $E_{C,an}$) und repulsivem (Abstossung $E_{C,ab}$) Anteil

- für zwei Ionen mit Ladungen q_1 und q_2 mit Abstand r

$$E_C = \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon r}$$

- für Festkörper analog (Summation über alle Nachbarn aller Ionen):

$$E_C = -|q_1||q_2|\frac{e^2}{4\pi\epsilon R_e}A$$

R_e : A-K-Abstand bei maximalem U_L

A : MADELUNG-Konstante [$f=(\text{Strukturtyp})$] $\Rightarrow$

Strukturtyp	A
NaCl	1.76
Rutil	2.408
Anatas	2.400
Fluorit (CaF_2)	2.519

einige Madelungskonstanten

Gitterenergien von Ionenkristallen

- ▶ typische Anteile an der Gitterenergie bei Ionenkristallen

$$U_L = \underbrace{E_C}_{80\%} + \underbrace{E_R + E_D}_{10-15\%} + \underbrace{E_s}_{5-10\%} + \text{kovalente A.} + \text{v.D.WAALS-A.} + E_0 + \dots$$

- ▶ z.B. für NaCl:

E_C	=	-878	E_R	=	92	(Werte in kJ/mol)
E_D	=	-18	E_0	=	6	$\Sigma: U_L = -787$

- ▶ $\mapsto$ COULOMB-Energien entscheidend !!
- ▶ COULOMB-Energie hängt ab von
 - Ionen-Abstand r
 - Ionen-Ladungen q
 - Strukturtyp A
- ▶ qualitative Aussagen zur maximalen Gitterenergie:
 - A umgeben K und umgekehrt
 - hohe Koordinationszahl (CN) [K durch A und umgekehrt]
 - kurze A/K -Kontakte
 - grosse A/A - und K/K -Abstände
 - dabei aber: lokale elektrostatische Neutralität

Gitterenergien: Experimentelle Bestimmung, Schmelzpunkte

- ▶ experimentelle Bestimmung von $U_L \mapsto$ **BORN-HABER-Kreisprozeß**
- ▶ Reaktion: $M + \frac{1}{2}X_2 \longrightarrow MX$

$$\underbrace{\Delta H_f}_{\text{Bildungs-enthalpie}} = \underbrace{\Delta H_M}_{\text{Sublimations-Energie von } M} + \underbrace{\Delta H_X}_{\text{Dissoziations-Energie von } X_2} + \underbrace{\Delta H_{IE}}_{\text{Ionisierungs-Energie von } M} + \underbrace{\Delta H_{EA}}_{\text{Elektronen-Affinität von } X} + \underbrace{U_L}_{\text{Gitter-energie}}$$

- ▶ Gitterenergien und Eigenschaften, z.B. **Schmelzpunkte**

Verbindung	U_L [kJ/mol]	M_p [°C]
NaCl	-787	800
MgO	-4000	2800
BaO	-3200	1900

4.1. Wiederholung der Grundlagen

Ionenradien nach SHANNON (s.a. Vorlage 4.2.)

Kationen:

I	Li	Be																	
II	76																		
III		45																	
IV	Na	Mg																	Al
V	102																		
VI		72																	
VII																			54
VIII	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga						
IX	138										77								
X		100		68	79	73	67	61	65	68	73	74							
XI			75		67	64	62	58	55						62				
XII					61	58	55	53											
XIII					54														
XIV																			
XV																			
XVI					44														
XVII							46												
XVIII	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn					
IX	152										115								
X		118								86	94	95							
XI			90		72				67					80		69			
XII																			
XIII					72	68	65	65	62	60									
XIV						64													
XV							59												
XVI																			
XVII									56										
XVIII								36											
XIX																			
XX	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb					
XXI	167												150						
XXII		135								80		102		119					
XXIII			103																
XXIV					71	68	66								89				
XXV						64	62	63	63	63							78		
XXVI							60	58											
XXVII								53											
XXVIII							39												

Anionen:

 O^{2-} : 140 pm

S^{2-} : 184 pm

F⁻: 133 pm

Cl⁻: 181 pm

Ionenradien nach Shannon (CN 6)