

4. Ionenkristalle

Erinnerungen an die Basics (AAC, PC-I)

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 21/22



1.2022, Caroline Röhr

Ionenbindung, elektronische Struktur von Salzen

● Ionencharakter

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

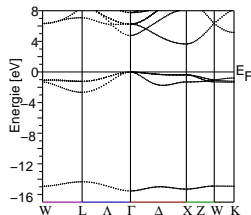
$$\text{Ionischer Charakter} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)}$$

● 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)

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

E_R : elektrostatische Abstoßung der e^- -Hüllen

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

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

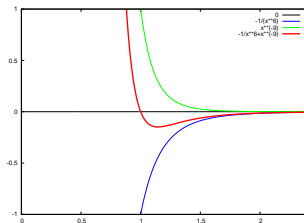
E_D : Dispersion (Anziehung der e^- -Hüllen)

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

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

E_C : COULOMB-Wechselwirkung (bei Ionenkristallen 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

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

Kationen:

	Li	Be												
I	76													
II		45												
	Na	Mg								Al				
I	102										54			
III		72												
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
I	138													
II		100		68	79	73	67	61	65	68	73	74		
III			75	67	64	62	58	55					62	
IV				61	58	55	53							
V					54									
VI						44								
VII							46							
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
I	152										115			
II		118								86	94	95		69
III			90		72				67				80	
IV				72	68	65	65	62	60					
V					64									
VI						59								
VII							56							
VIII								36						
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
I	167												150	
II		135								80		102		119
III			103								85		89	
IV				71	68	66	63	63	63	63				78
V					64	62	58							
VI						60	55							
VII							53							
VIII								39						

Ionenradien nach Shannon (CN 6)

Anionen:

 O^{2-} : 140 pm S^{2-} : 184 pm F^{-} : 133 pm Cl^{-} : 181 pm