

# Teil 4: Strukturmodelle Dichte Kugelpackungen & ionische Verbindungen

## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010

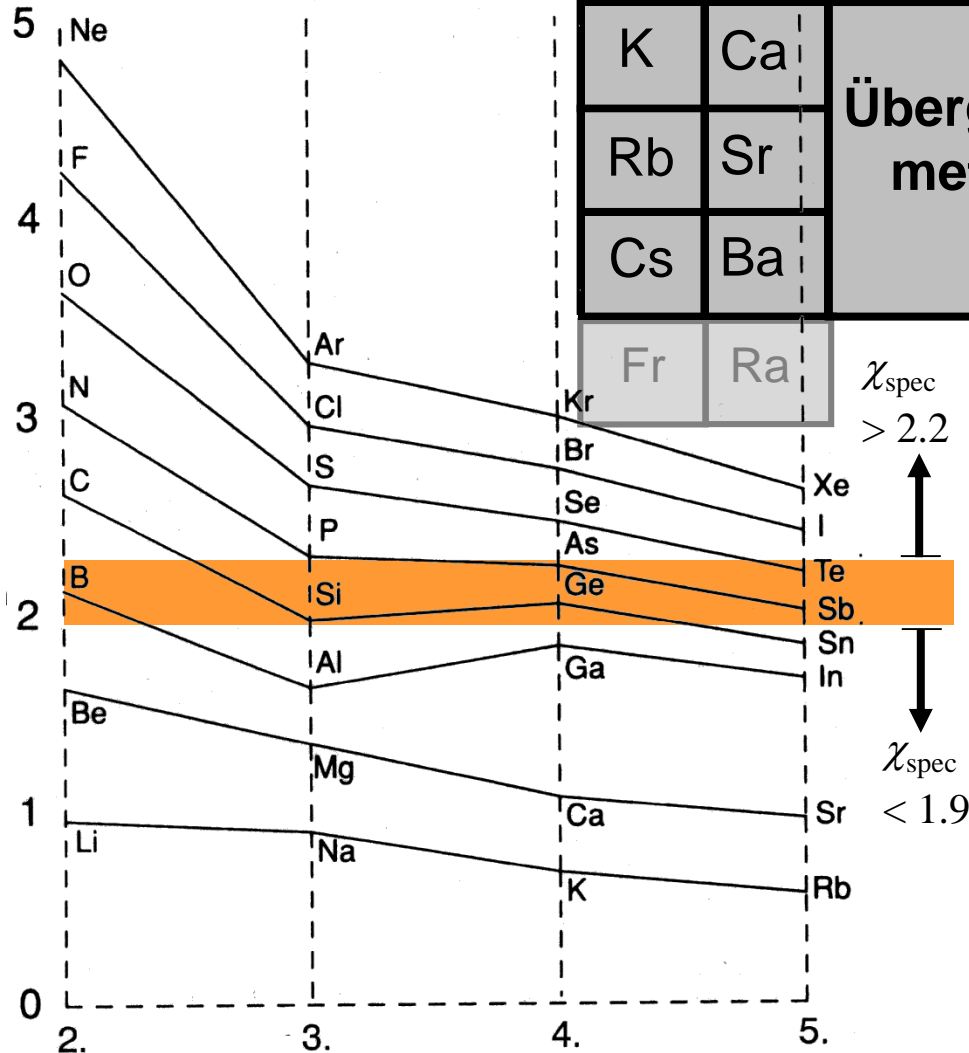
Kapitel 9.1 – 9.5, Seiten 319 – 327.

Kapitel 8.7 – 8.19, Seiten 293 – 314.

[hgruetzmacher@ethz.ch](mailto:hgruetzmacher@ethz.ch)

# Hauptgruppenmetalle

Li	Be	Übergangsmetalle				B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca					Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr					In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba					Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra										

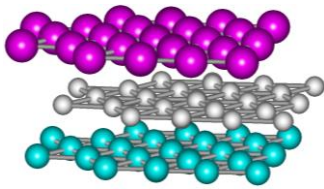


An Hand der Elektronegativität lässt sich das Periodensystem **grob** unterteilen in:

- a) Metalle ( $\chi_{\text{spec}} < 1.9$ ),
- b) Halbmetalle ( $1.9 < \chi_{\text{spec}} < 2.2$ ) und
- c) Nichtmetalle ( $\chi_{\text{spec}} > 2.2$ )

Änderung von  $\chi_{\text{spec}}$  innerhalb der Gruppen

# Metallstrukturen



Metalle: typische *Elektronenmangelverbindungen* (*Valenzelektronen < Valenzorbitale*).  
 Atome in Metallkristallen werden durch Mehrzentrenbindungen zusammengehalten.  
 Die Bindungen zwischen Metallatomen sind kovalent aber schwächer lokalisiert als in Nichtmetallen.

Es gibt keine lokal vorherrschenden Kräfte, die eine bestimmte Struktur verursachen.  
 Die Anordnung von Metallatomen in einem Kristall lässt sich durch Kugelpackungen beschreiben.

**Optimale Raumausnutzung gelingt durch *dichteste Kugelpackungen*.**

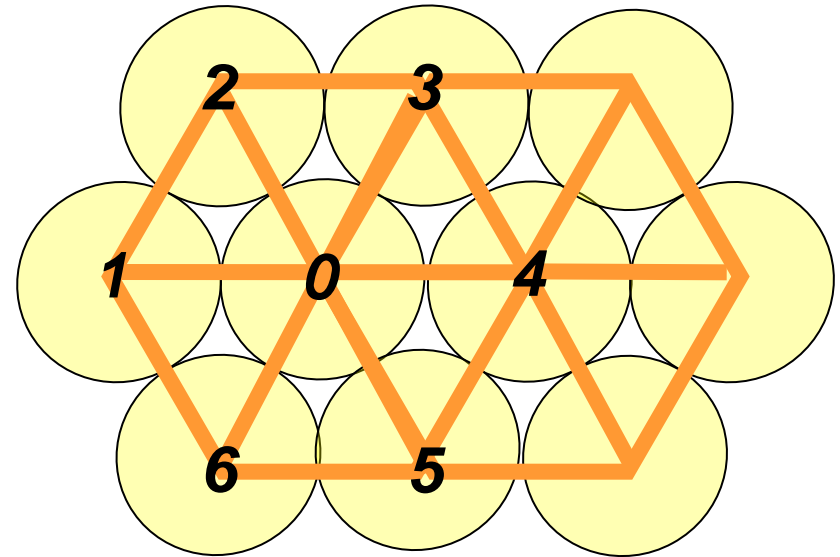
Experimentell findet man folgende Kugelpackungen sehr häufig:

- a) *kubisch-dichteste Kugelpackung* (der Kupfer-Typ): 74.05% Raumerfüllung
- b) *hexagonal-dichteste Kugelpackung* (der Magnesium-Typ): 74.05% Raumerfüllung
- c) *kubisch-innenzentrierte Kugelpackung*: 68.02% Raumerfüllung

Einige Metalle kristallisieren in einem individuellen Strukturtyp  
 (Ga, Sn, Bi, Po, Mn, Pa, U, Np, Pu)

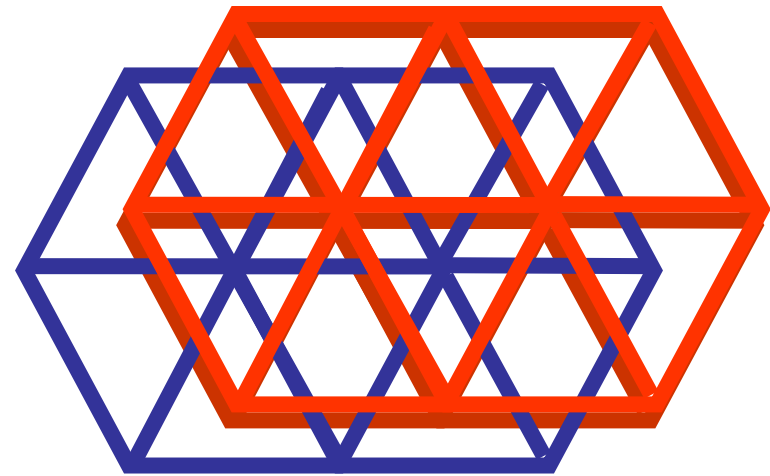
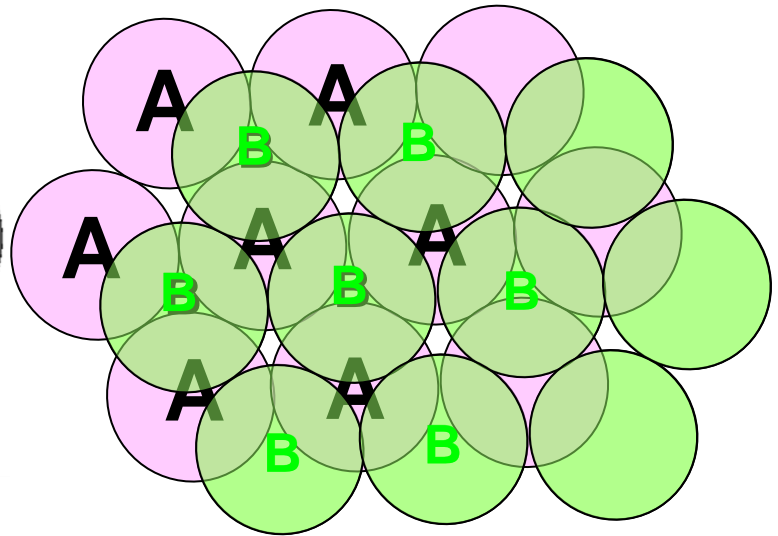
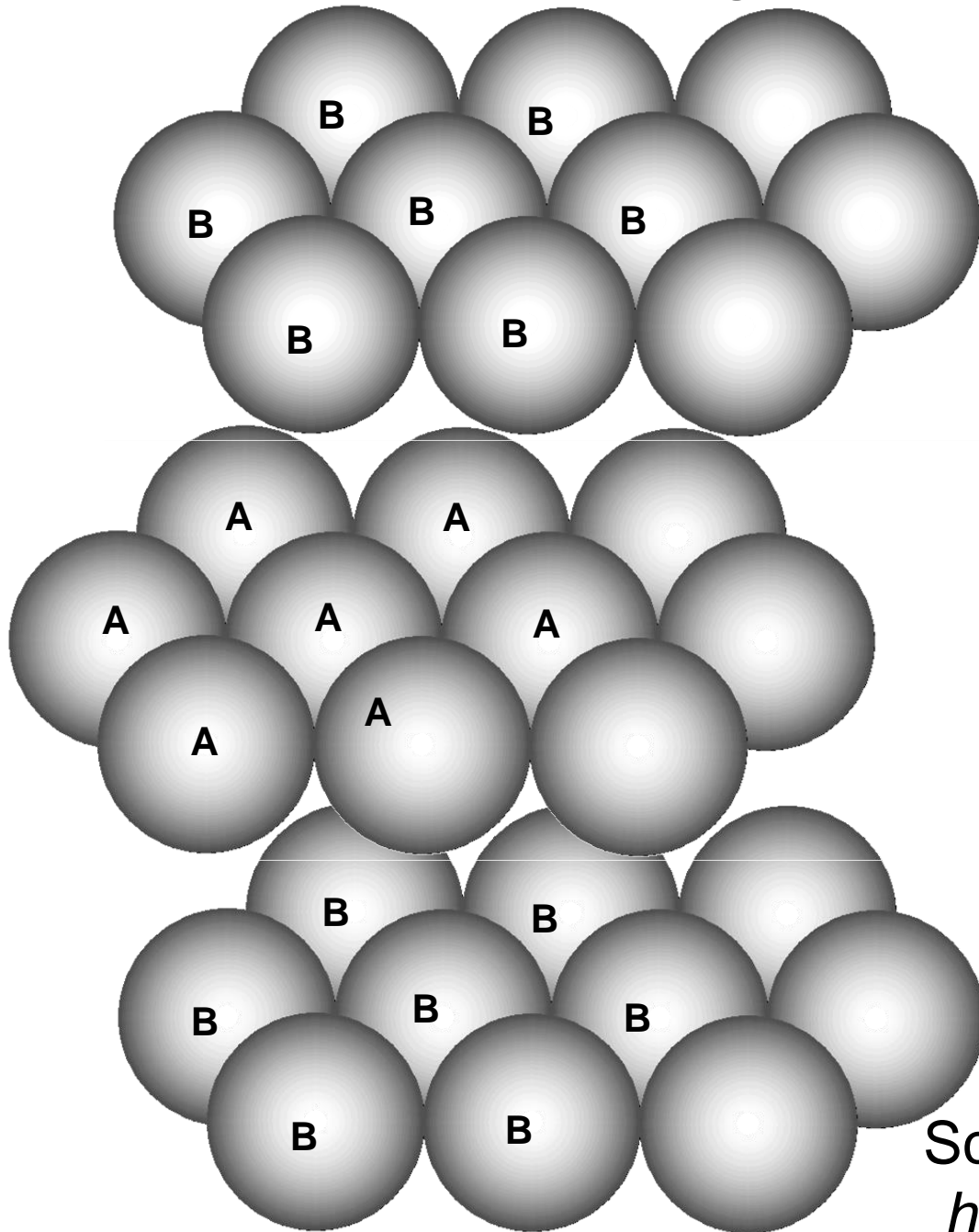


Baumwollballen nach der Ernte



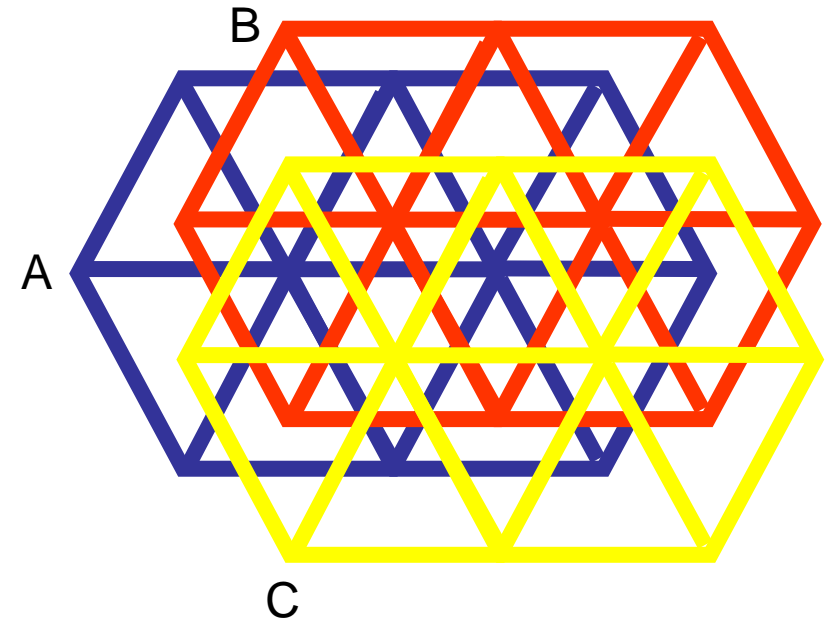
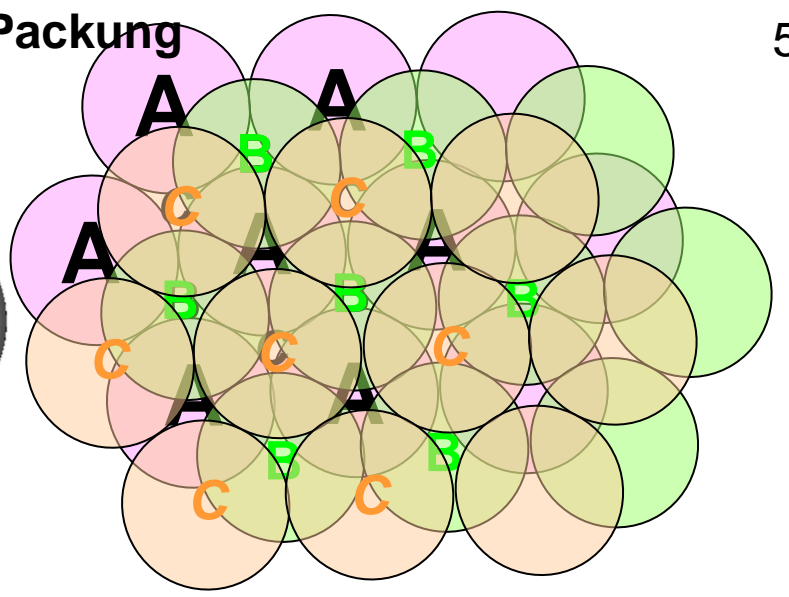
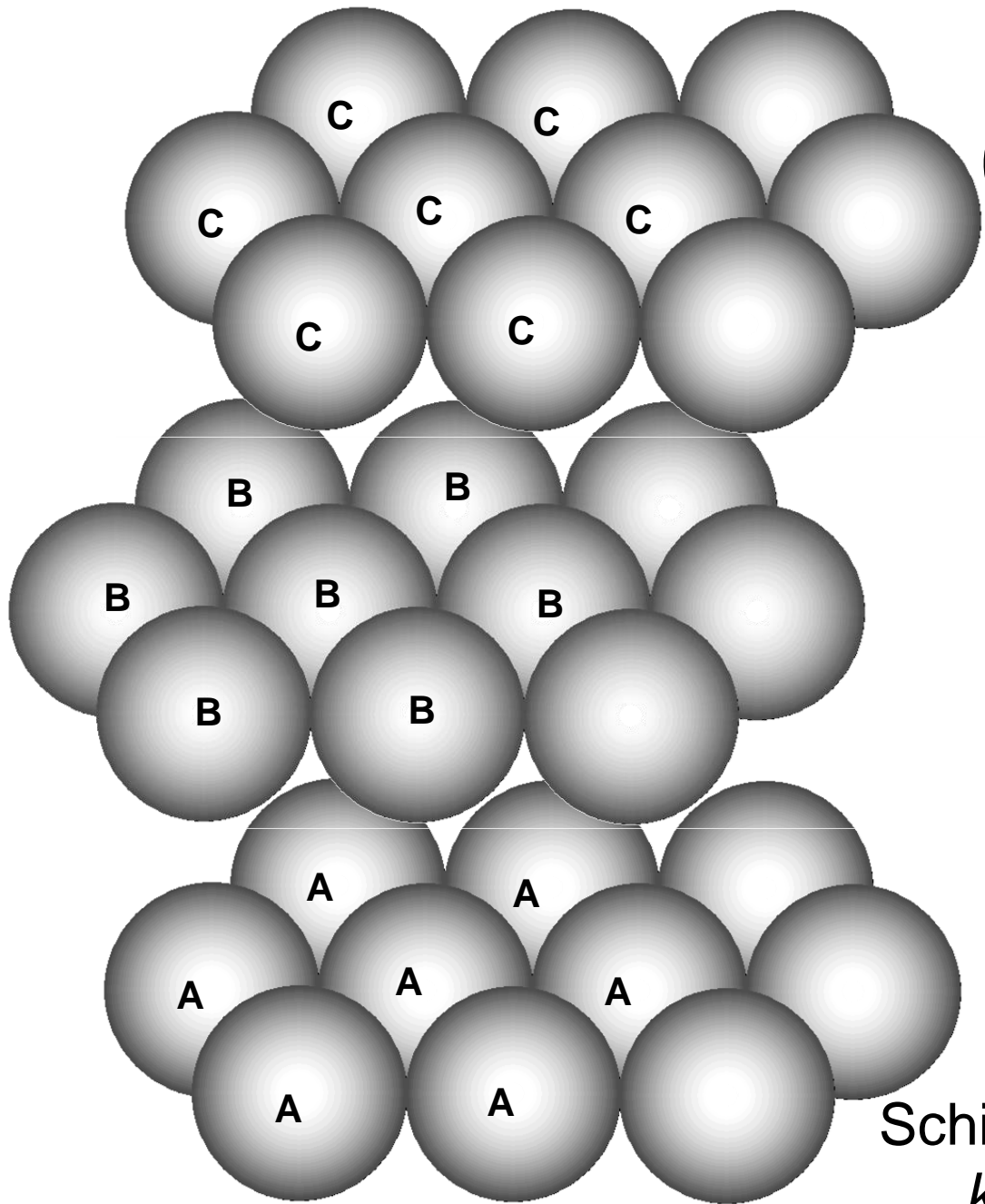
*Dichteste Packung* von Objekten  
in einer Ebene:  
*die hexagonale Schicht.*

# Hexagonal dichteste Packung

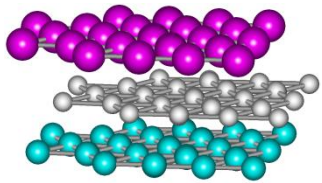


Schichtenabfolge ..B,A,B,A,B..  
*hexagonal dichteste Packung*

# Kubisch dichteste Packung

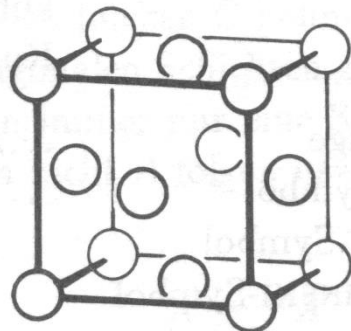
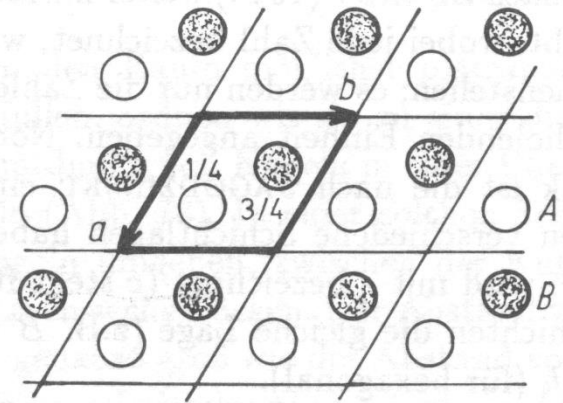
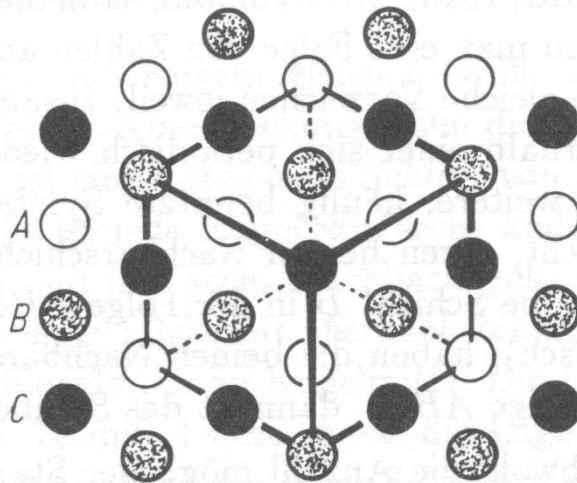


Schichtenabfolge ..A,B,C,A,B,C..  
*kubisch-dichteste Packung*

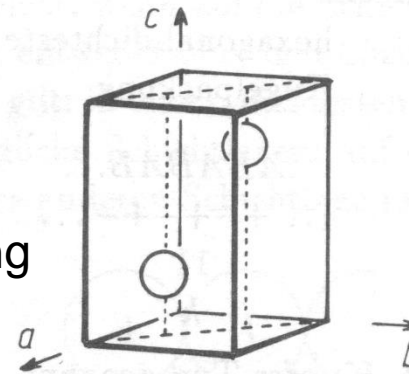


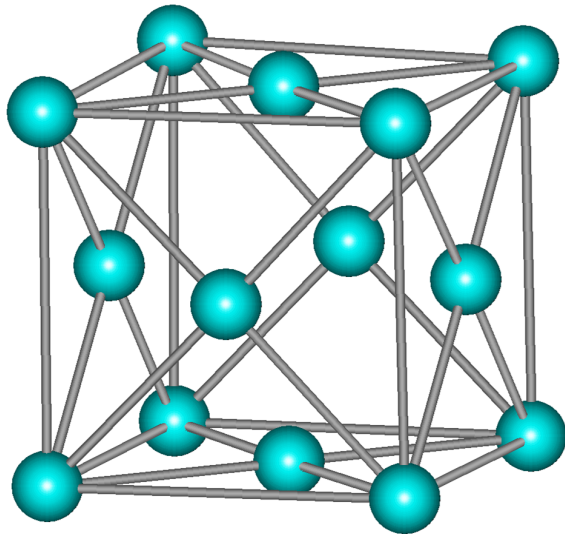
Die Anordnung der Kugeln in der *kubisch-dichtesten* Packung ist *kubisch flächenzentriert*

Stapelrichtung in *hexagonal-dichter* Packung verläuft entlang der *Raumdiagonalen* der *Elementarzelle*



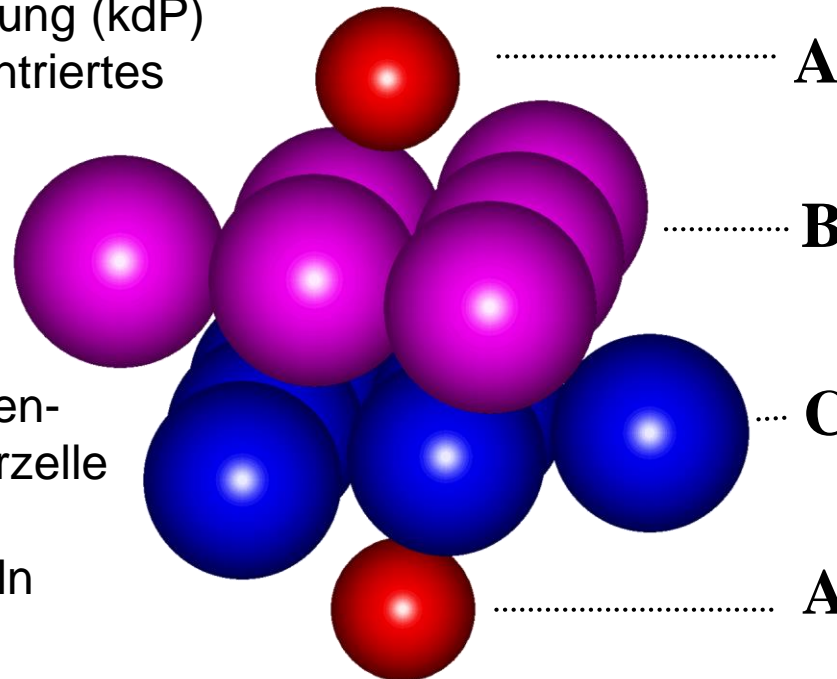
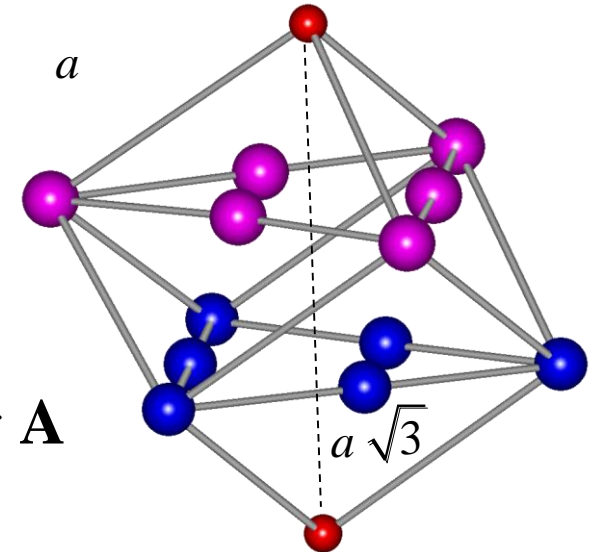
Elementarzelle:  
kleines *Parallelepiped*  
dessen dreidimensionale  
lückenlose Aneinanderreihung  
das *Kristallgitter* ergibt.





Elementarzelle der kubisch dichtesten Kugelpackung (kdP) = kubisch-flächenzentriertes Gitter

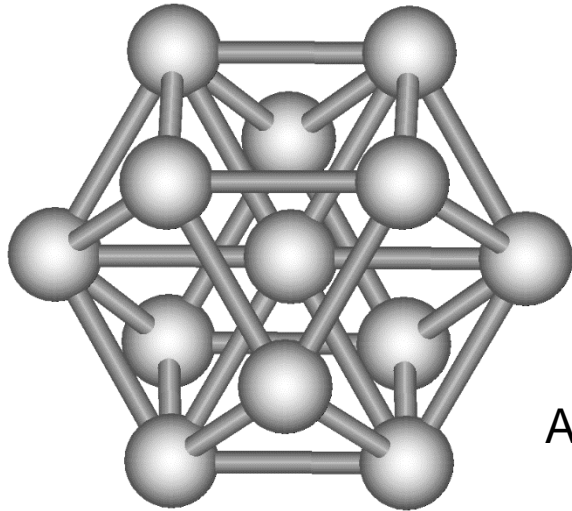
1. kubisch-flächenzentriertes Gitter auf die Ecke stellen.
  2. Kugeln der Schnitte senkrecht zur Raumdiagonalen  $a\sqrt{3}$  unterschiedlich einfärben
- ⇒ **kubisch-dichteste Kugelpackung** wird heraus projiziert.



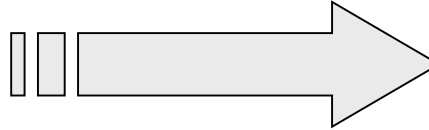
Darstellung der flächenzentrierten Elementarzelle der kdP durch raumerfüllende Kugeln



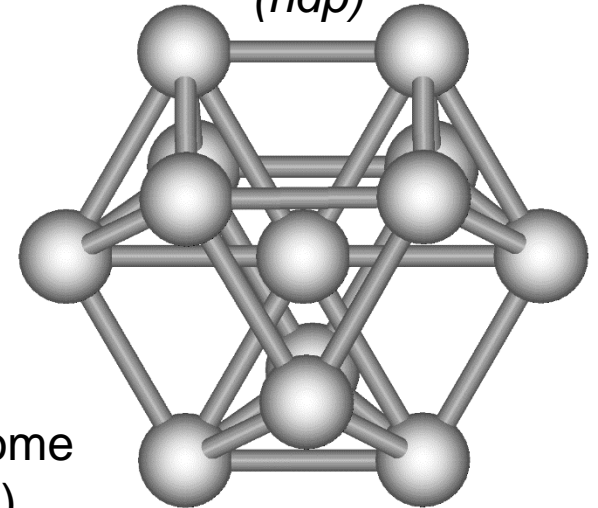
*kubisch-dichteste Packung  
(kdp)*



Drehung einer  
Dreiecksfläche um  
 $60^\circ$



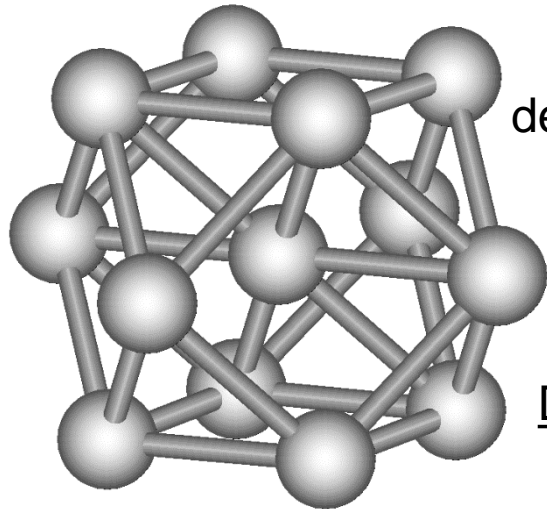
*hexagonal-dichteste Packung  
(hdp)*



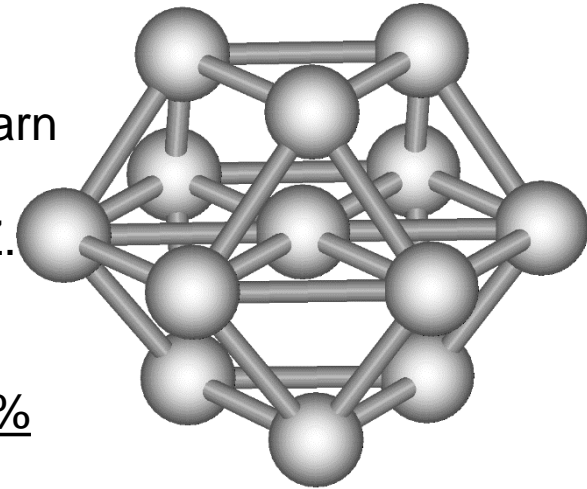
**Koordinationszahl** (K.Z.):  
Anzahl der nächsten Nachbaratome  
(unabhängig vom Bindungstyp).  
**Koordinationspolyeder**:  
Die topographische Verknüpfung  
des Zentralatoms mit seinen Nachbarn

In der kdp und hdp beträgt die K.Z.  
eines Atoms 12.

Die Raumauffüllung beträgt 74.05%



*Kuboktaeder*



*Antikuboktaeder*

Die Abfolgen der hexagonalen Schichten AB,AB,AB,AB... in der hexagonal dichtesten Packung (hdp) und ABC,ABC,ABC...in der kubisch-dichtesten Packung (kdp) sind nur zwei Grenzfälle von unendlich vielen Stapelvarianten. Jede nutzt 74.05% des Raumes.

Diese statistischen Abfolgen nennt man *Fehlordnung*. Hier handelt es sich um eine eindimensionale Fehlordnung.

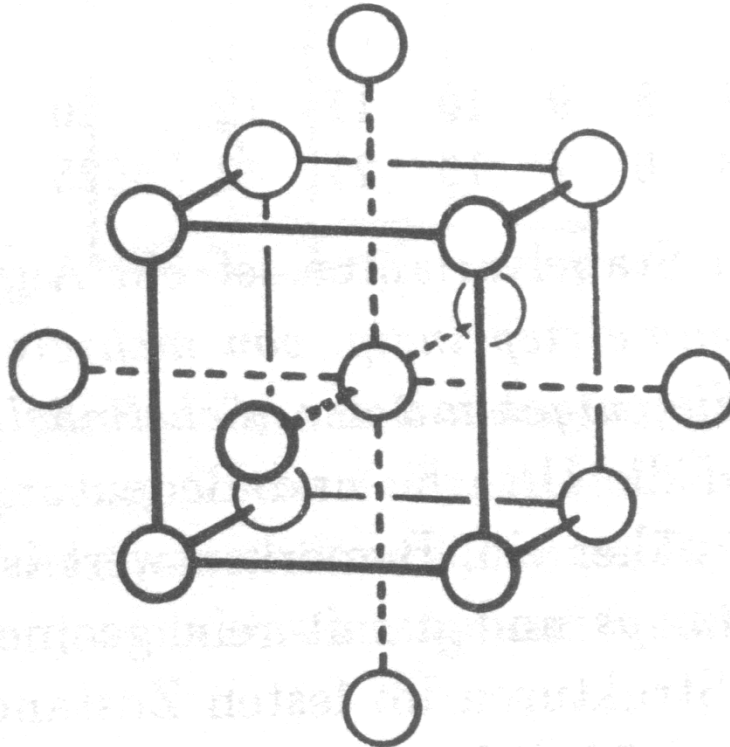
Die dadurch erzeugten Stapelvarianten nennt man *Polytypen*.

# Kubisch innenzentrierte Packung

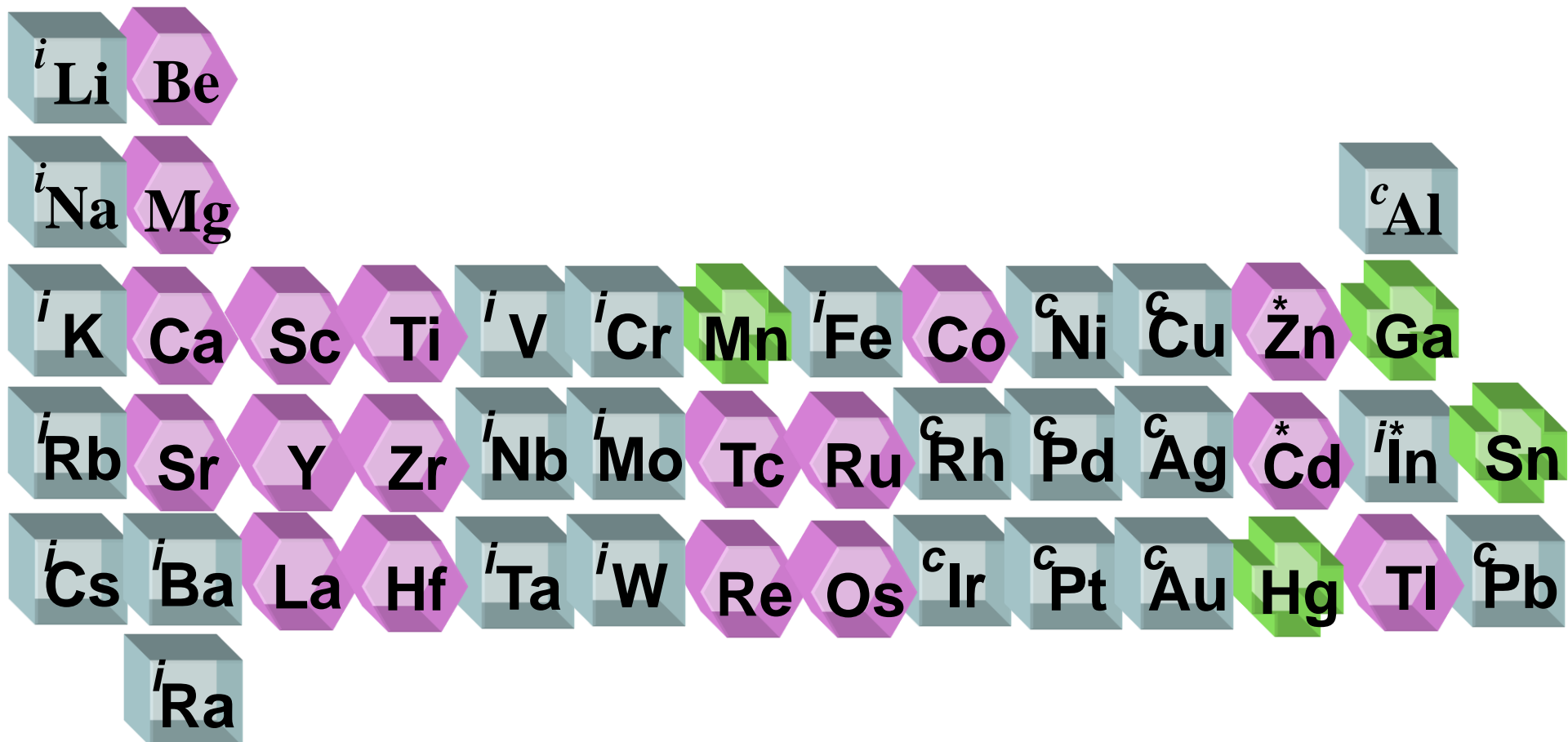
Die Raumerfüllung der kubisch innenzentrierten Packung ist kleiner (68.02%); Struktur seltener wenn alle Elemente (inklusive der Übergangsmetalle) berücksichtigt werden.

Sie ist jedoch häufig bei den Hauptgruppenmetallen (z. B. alle Alkalimetalle).


Die Koordinationszahl kann als [8+6] beschrieben werden.




# Strukturtypen der Metalle



 **c** = kubisch-flächenzentriert

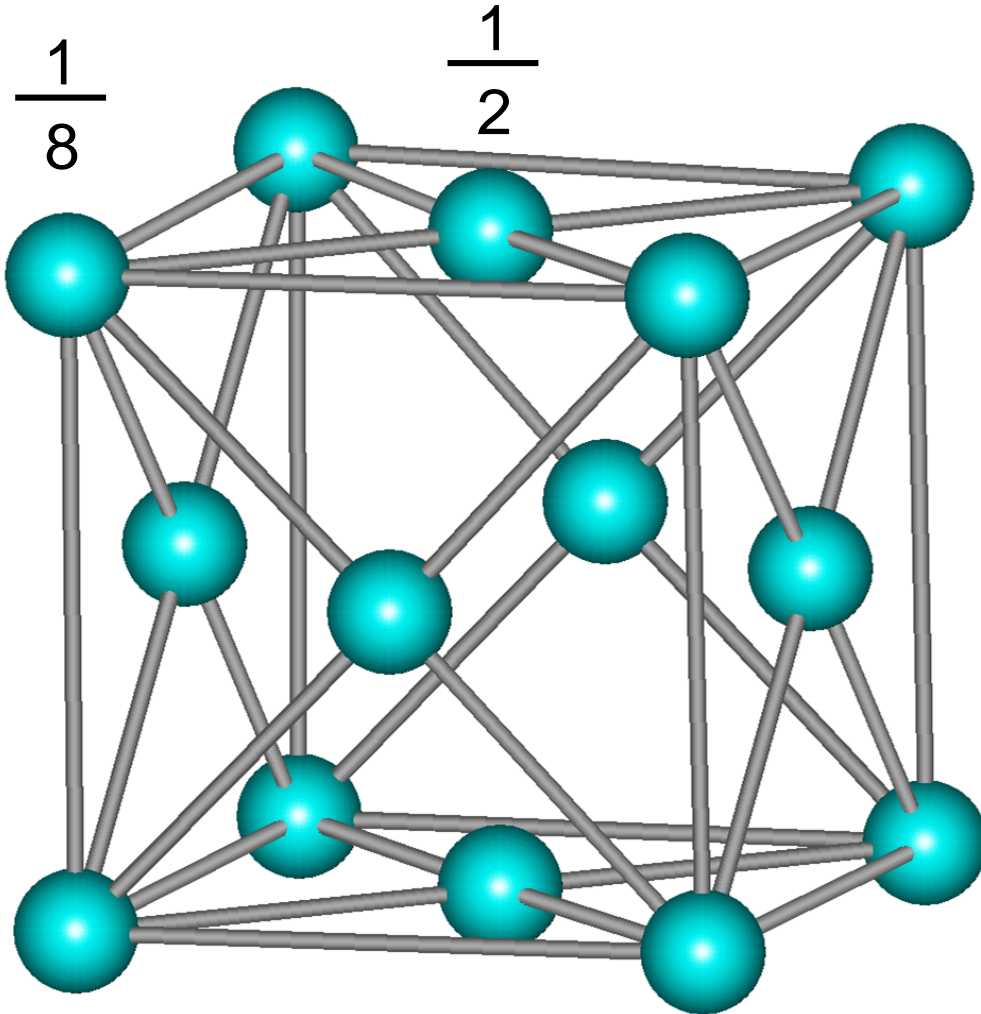
 = hexagonal

 **i** = kubisch-innenzentriert  
\* = leicht verzerrt

 = besonderer Strukturtyp

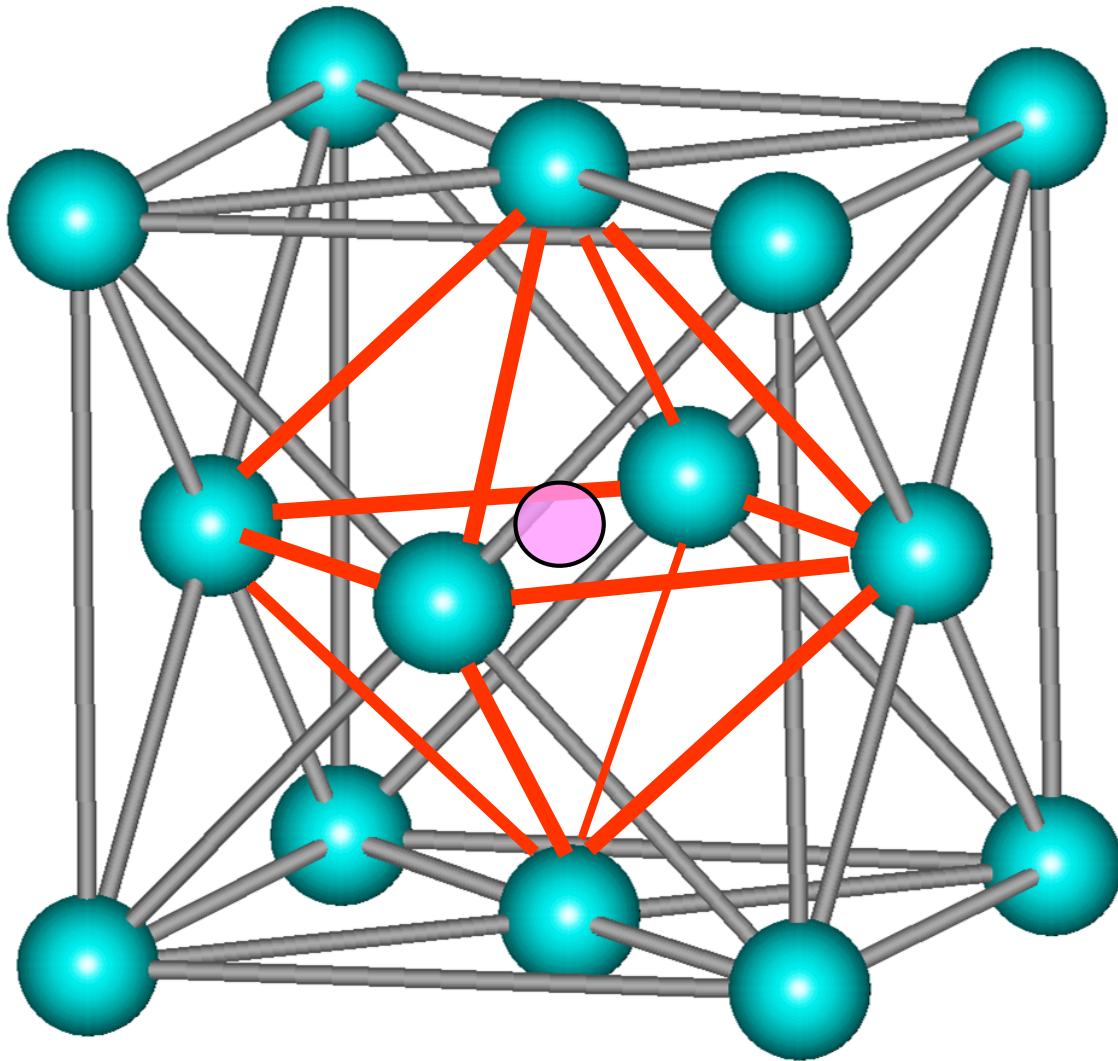
## Inhalt der Elementarzelle (kdP)

Der Inhalt der Elementarzelle der kdP berechnet sich wie folgt:  
Jede Kugel auf einer Ecke zählt zu  $\frac{1}{8}$ ,  
jede Kugel auf einer Flächenmitte zu  $\frac{1}{2}$  zur Elementarzelle:



$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

## Zwischengitterplätze: Oktaederlücken

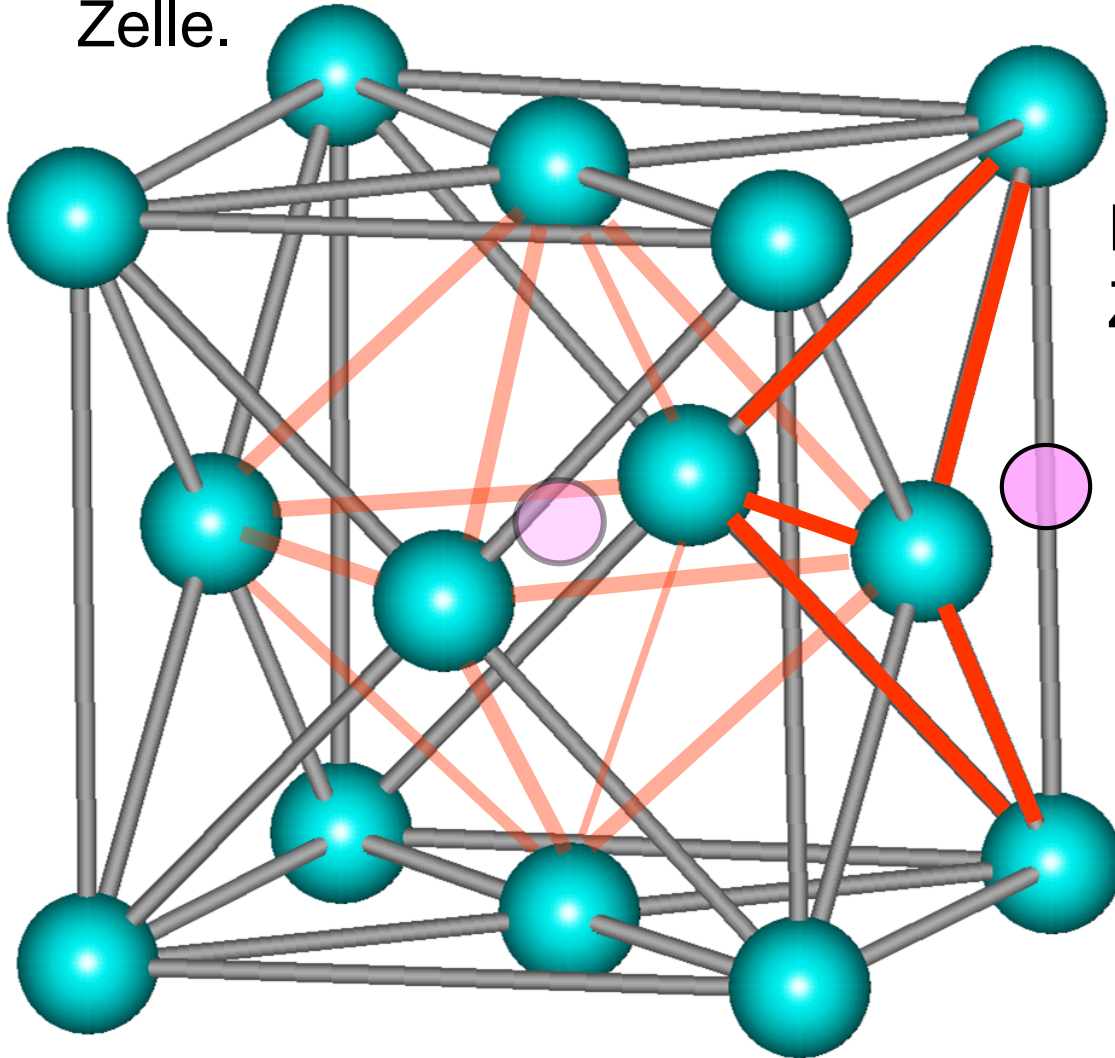


Eine Oktaederlücke im kubisch-flächenzentrierten Gitter ist im Zentrum der Elementarzelle leicht zu erkennen.

Diese Kugel gehört vollständig zum Inhalt der Elementarzelle.

# Zwischengitterplätze: Oktaederlücken

Weitere Oktaederlücken liegen auf den Kantenmitten der kdP-Elementarzelle. Diese gehören zu  $\frac{1}{4}$  zum Inhalt der Zelle.



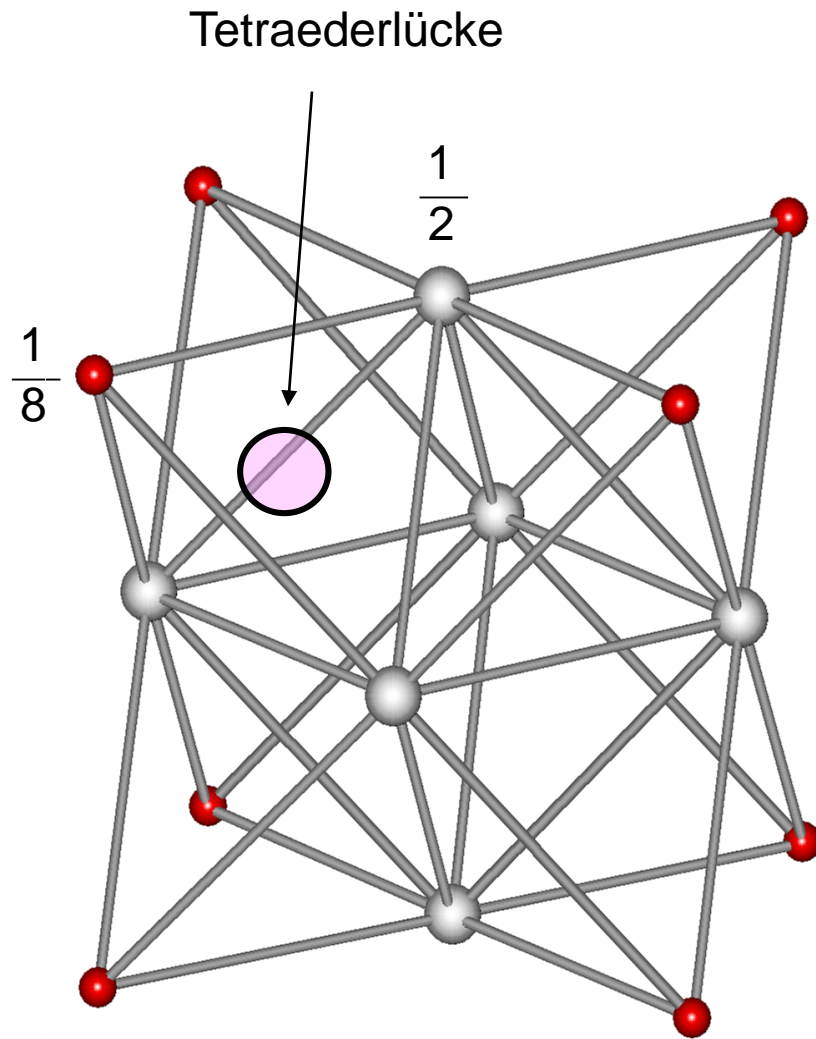
Ein Würfel hat zwölf Kanten.  
Zahl der Oktaederlücken:

$$\left(1 \times \frac{1}{1}\right) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4$$

***Eine kubisch dichteste  
Packung aus  $n$  Kugeln  
enthält  $n$   
Oktaederlücken***

kubisch-dichteste Packung: die Besetzung von nur zwei Oktaederlücken (im Zentrum, eine Kantenmitte) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit gezeigt.

# Zwischengitterplätze: Tetraederlücken



Die Tetraederlücken werden deutlich wenn man das kubisch-flächenzentrierte Gitter als *allseitig flächen-überkapptes* Oktaeder beschreibt:  
8 Flächen = 8 Tetraederlücken.

Wenn alle Tetraederlücken besetzt sind, so zählen diese 8 Kugeln ganz zum Inhalt der Elementarzelle.

***Eine kubisch dichteste Packung aus  $n$  Kugeln enthält  $2n$  Tetraederlücken.***  
(Gilt auch für die hexagonal dichteste Packung, hdP).

kubisch-dichteste Packung; nur eine Tetraederlücke (jeweils gebildet aus drei grauen und einer roten Kugel) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit gezeigt.



# Zwischengitterplätze

Viele Strukturen von anorganischen Verbindungen lassen sich aus dichtesten Kugelpackungen ableiten, in denen die Tetraeder- und Oktaederlücken teilweise oder ganz besetzt sind.

Beachte: Die Besetzung der Zwischengitterplätze mit gleichnamigen Atomen/Ionen führt zu einer Aufweitung des Gitters und daher zu einer ungünstigen Raumausnutzung. Jedoch ist die Besetzung der Zwischengitterplätze in heteronuklearen Verbindungen dann günstig, wenn die Atom/Ionen/Molekül Radien der Komponenten genügend unterschiedlich sind.

Die grossen Bausteine bilden eine dichte Kugelpackung und die kleinen Bausteine besetzen die Tetraederlücken (Radienquotient  $<0.23$ ) oder Oktaederlücken (Radienquotient  $0.41$ ).

# Legierungen und intermetallische Verbindungen

Verbindungen von zwei oder mehr Metallen oder Verbindung von einem oder mehr Metall(en) mit anderen Elementen  
*Feste Lösungen* (z.B. ein Metall in einem anderen gelöst)

## Substitutionslegierung:

einzelne Atome von Metall 1 werden statistisch durch Atome von Metall 2 ersetzt

- $r_{\text{Metall 1}} \approx r_{\text{Metall 2}}$
- Koordinationszahl<sub>Metall 1</sub> auch realisierbar für Metall 2

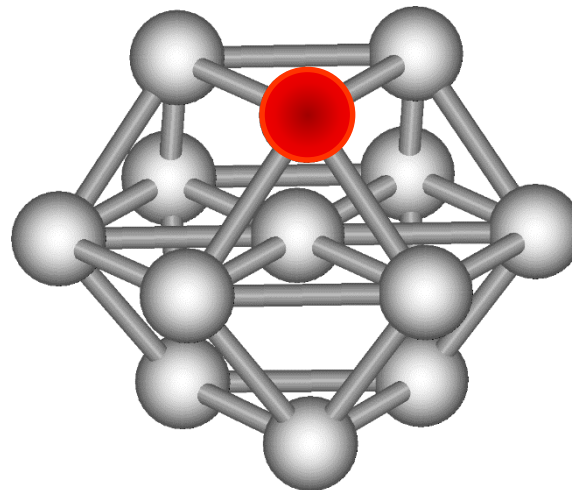
*Beispiel:*



= Metall 1



= Metall 2



# Legierungen und intermetallische Verbindungen

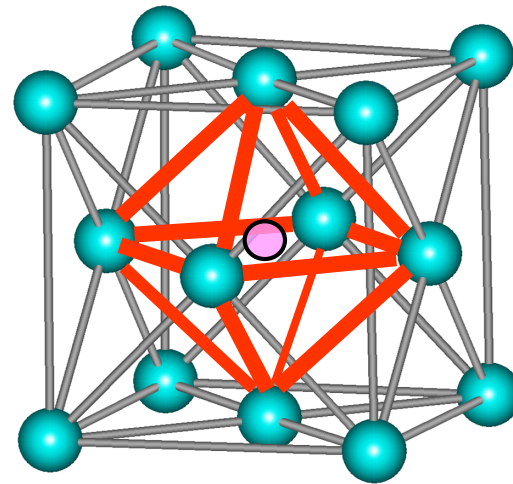
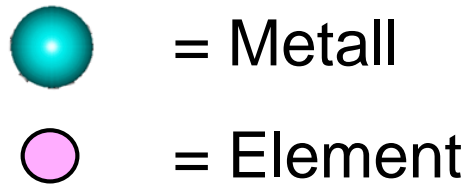
## Einlagerungsverbindungen:

Zwischengitterplätze des Metalls

werden durch Atome eines anderen Elements besetzt

- $r_{\text{Element}} \leq 0.23 \cdot r_{\text{Metall}}$  (Tetraederlücken)
- $r_{\text{Element}} \leq 0.41 \cdot r_{\text{Metall}}$  (Oktaederlücken)

*Beispiel für Besetzung einer Oktaederlücke:*



## Intermetallische Verbindungen

- können Metallgittertypen aufweisen, die nicht jenen der reinen Metalle entsprechen
- Zeigen eindeutige Stöchiometrien (z.B.  $A_5B_8$ ,  $A_2B_5$ , etc.)

# Legierungen und intermetallische Verbindungen

## Beispiele

### Zinn-Bronze (“Bronze“)

- Legierung aus Kupfer und Zinn
- härter als Kupfer (und als Zinn)
- niedrigerer Schmelzpunkt als Kupfer (leichter zu verarbeiten)



### (Kohlenstoff-)Stahl

- Einlagerungsverbindung aus Eisen und Kohlenstoff
- C-Atome besetzen Oktaederlücken in der Fe-Struktur
- C-Gehalt von 0.03-0.25%: kohlenstoffarmer Stahl formbar, auswalzbar (und damit leicht), Verwendung: Stahlbleche



# Legierungen und intermetallische Verbindungen

## Beispiele

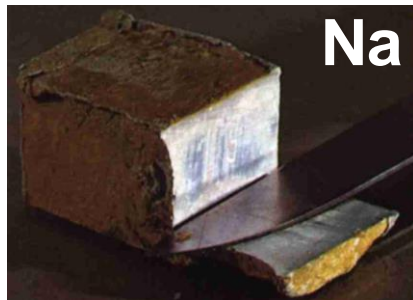
### Edelstahl

- Verbindung aus Eisen und Kohlenstoff und mindestens einem weiteren Übergangsmetall M
- C besetzt Oktaederlücken in Fe-Struktur
- M-Atome ersetzen einzelne Fe-Atome
- M = Cr: nichtrostender Edelstahl (stainless steel)



### Kalium-Natrium-Legierung

- Legierung aus Na und K
- flüssig bei Raumtemperatur bei K-Gehalten von 40-90%
- Verwendung: z. B. Entfernung von Wasserresten aus organischen Lösungsmitteln



+



### NaK-Legierung



# Ionische Bindung und ionische Verbindungen

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> edition, 2010

Kapitel 8.6 – 8.19, Seiten 291 – 315.

Online version:

Catherine Housecroft , Alan G. Sharpe

**Inorganic Chemistry**

Pearson Education UK, 2012

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/ethz/reader.action?docID=5138048>

Kapitel 6.10 – 6.17, Seiten 186 – 203.

Fragen an: **hgruetzmacher@ethz.ch**

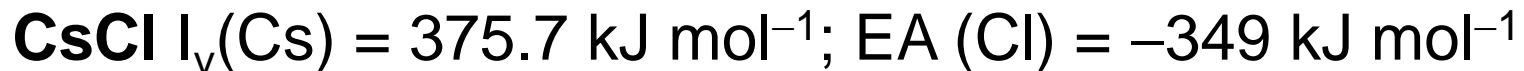
## Allgemeines

Ionische Verbindungen haben folgende Eigenschaften:

- **sehr geringe *elektronische Leitfähigkeit***
- **in Schmelze und in Lösung gute *Ionenleitung***
- **auch im Kristall kann die *elektrische Leitfähigkeit* gut sein  $\Rightarrow$  Ionenleitung**
- **hohe Schmelz- und Siedepunkte  $\Leftarrow$  starke chemische Bindung**
- **hohe Koordinationszahlen der Ionen  $\Leftarrow$  ungerichtete Bindungen**
- **sehr hart und spröde**
- **meist farblos oder farbig und transparent**
- **löslich in polaren Lösungsmitteln mit grosser Dielektrizitätskonstante**

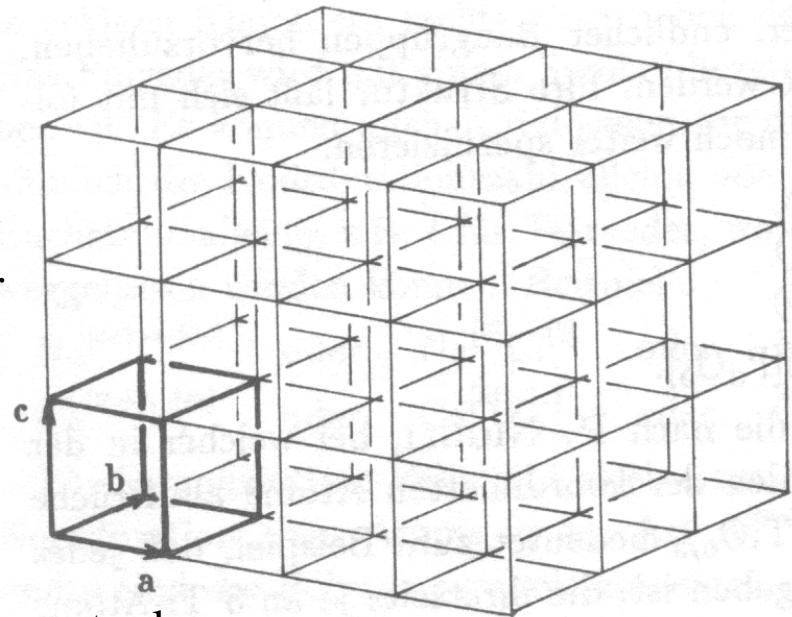
Ionische Verbindungen bilden sich unter folgenden Bedingungen:

- Ionisierungsenergie des Kation-bildenden Elements klein (Alkali/Erdalkalielemente)
- Elektronenaffinität des Anion-bildenden Elements möglichst gross (kleine Hauptquantenzahl, grosse Gruppennummer).



- Strukturen werden durch Angabe eines *Strukturtyps* charakterisiert.
- Die Natur der Bausteine und das *Kristallgitter* definieren die *Kristallstruktur*.
- Jeder *Gitterpunkt* ist völlig gleichartig.
- Die Lage der Bausteine fällt meist nicht auf einem Gitterpunkt.
- Die lückenlose Aneinanderreihung von *Elementarzellen* in allen Raumrichtungen erzeugt das Gitter.
- Die Elementarzelle wird durch drei Basisvektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  definiert, die die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  einschliessen.

Ein *kubisch-primitives Kristallgitter*  
mit einer *primitiven Elementarzelle*  
 $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Durch die Kombination unterschiedlicher Gitterparameter lassen sich insgesamt 14 verschiedene Kristallgitter (*Bravais-Gitter*) erzeugen (z.B.  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$   $\beta \neq 90^\circ$  (*monoklin*);  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  (*triklin*),  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (*orthorombisch*), etc.).



# Ionische Verbindungen: Allgemeines

## Mögliche Koordinationspolyeder:

l: kollinear (koplanar)

n: nicht kollinear (koplanar)

y: pyramidal

by: bipyramidal

t: tetraedrisch

s: quadratisch;

o: oktaedrisch

p: prismatisch

cb: kubisch

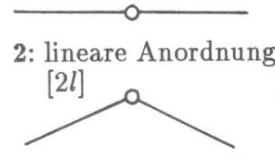
do: dodekaedrisch;

co: kuboktaedrisch

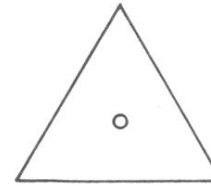
i: ikosadrisch;

c: überkappt

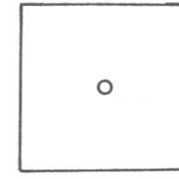
a: anti-



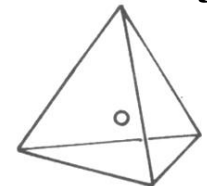
2: gewinkelte Anordnung [2n]



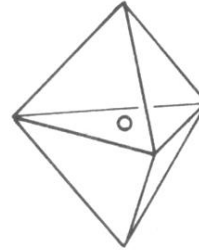
3: Dreieck [3l]



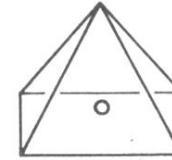
4: Quadrat [4l] oder [s]



4: Tetraeder [4t] oder [t]



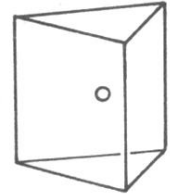
5: Trigonale Bipyramide [5by]



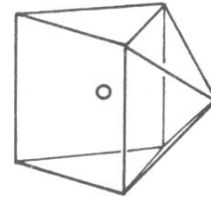
5: Tetragonale Pyramide [5y]



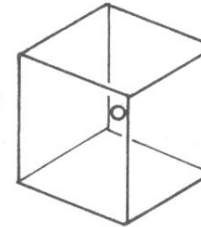
6: Oktaeder [6o] oder [o]



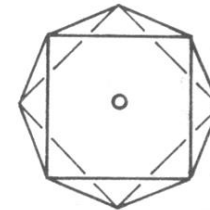
6: Trigonales Prisma [6p]



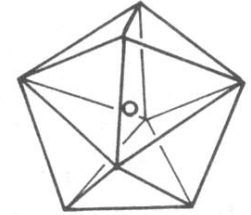
7: überkapptes trig. Prisma [6p1c]



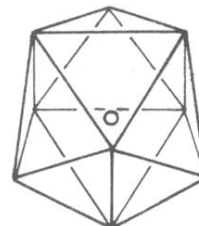
8: Würfel [8cb] oder [cb]



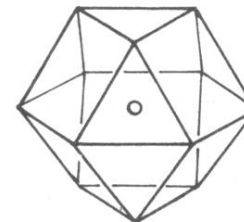
8: quadrat. Antiprisma [8acb]



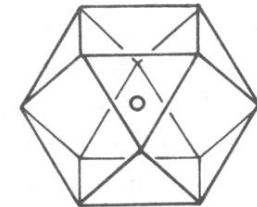
8: Dodekaeder [8do] oder [do]



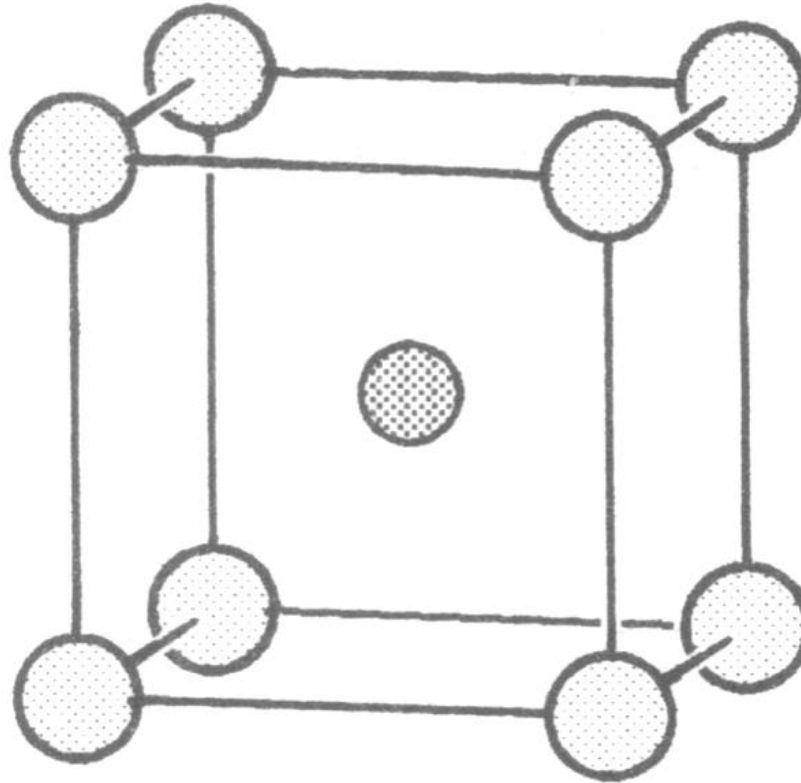
9: dreifach überkapptes trig. Prisma [6p3c]



12: Antikuboktaeder [12aco] oder [aco]



12: Kuboktaeder [12co] oder [co]



## ***CsCl-Struktur***

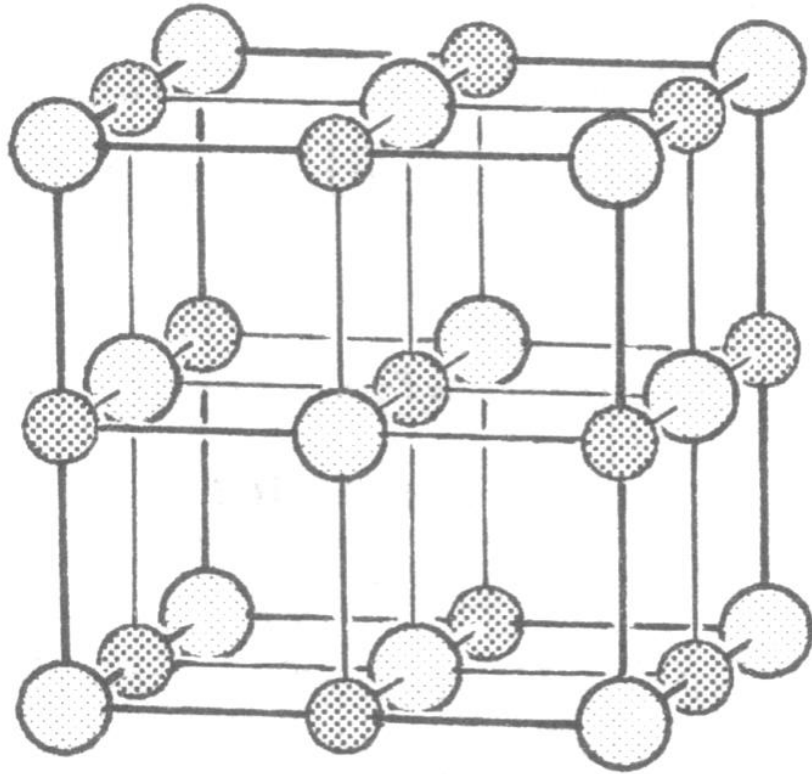
Kubisch-primitiv\*

Koordinationszahl (K.Z.) = 8

[8cb] für beide Ionen

\*Nicht kubisch-raumzentriert da Atome auf den Ecken  $\neq$  Atom im Zentrum!

## Einfache Kristallgitter & Strukturtypen: AB Strukturtypen



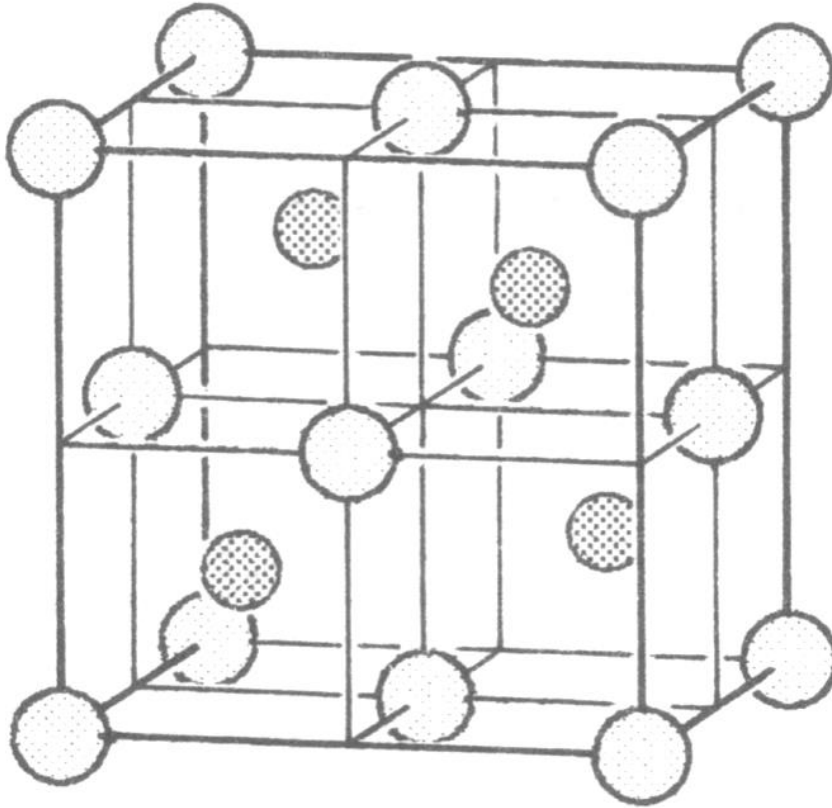
### ***NaCl-Struktur***

Kubisch-flächenzentriert

K.Z. = 6

[60] für beide Ionen

sehr häufige Struktur für binäre  $A^+B^-$  Verbindungen



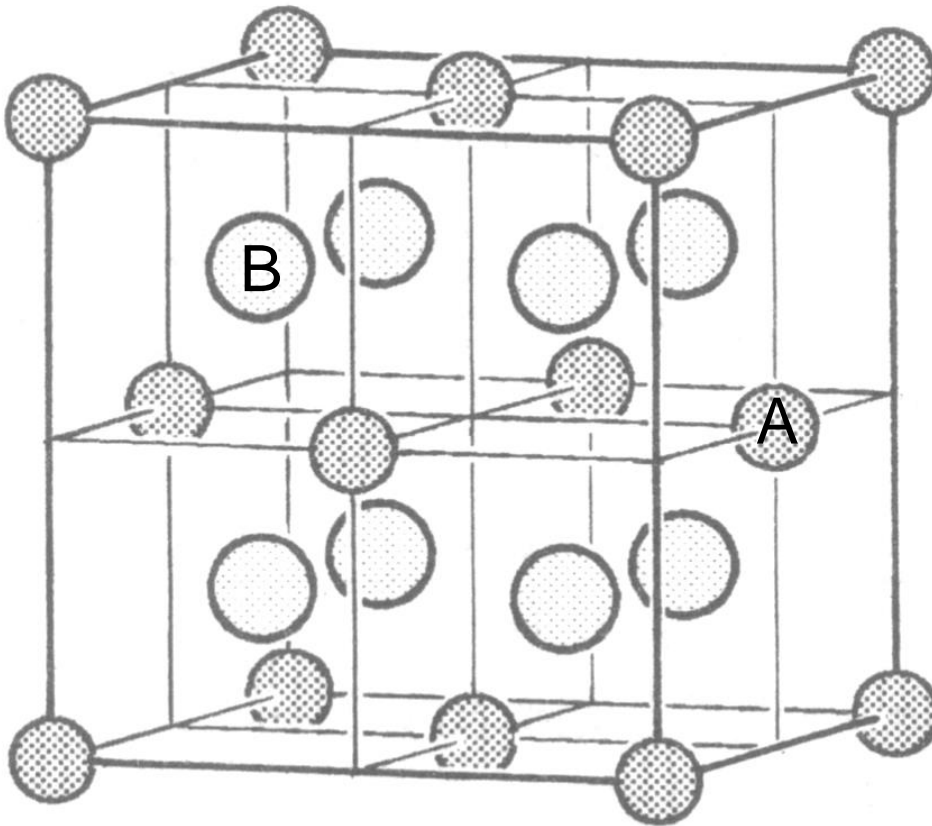
## **kubische *ZnS-Struktur (Zinkblende)***

(hexagonale Modifikation: Wurzit)

Kubisch-flächenzentriert

K.Z. = 4

[4t] für beide Ionen; sehr häufige Struktur für binäre  $A^{2+}B^{2-}$  Verbindungen



***Fluorit-Struktur* ( $CaF_2$ )**

kubisch

K.Z.( $A^+$ ) = 8; Ca im  $CaF_2$

K.Z.( $B^-$ ) = 4; F im  $CaF_2$

Häufig für Difluoride und -dioxide

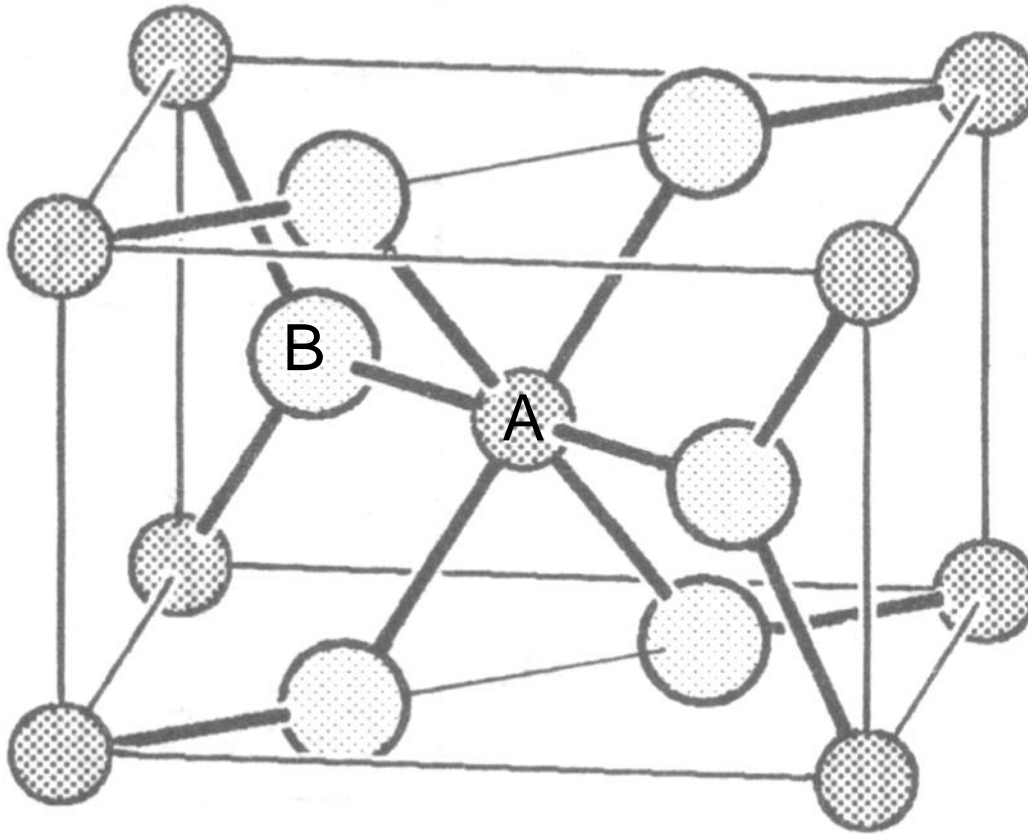
***Antifluorit-Struktur***

Tauschen von  $A^+$  und  $B^-$

Häufig für  $M_2O$  und  $M_2S$

( $M = Li - Rb$ )

## Einfache Kristallgitter & Strukturtypen: AB<sub>2</sub> Strukturtypen



### ***Rutil-Struktur (TiO<sub>2</sub>)***

tetragonal

K.Z.(A<sup>+</sup>) = 6; Ti im TiO<sub>2</sub>

K.Z.(B<sup>-</sup>) = 3; O im TiO<sub>2</sub>

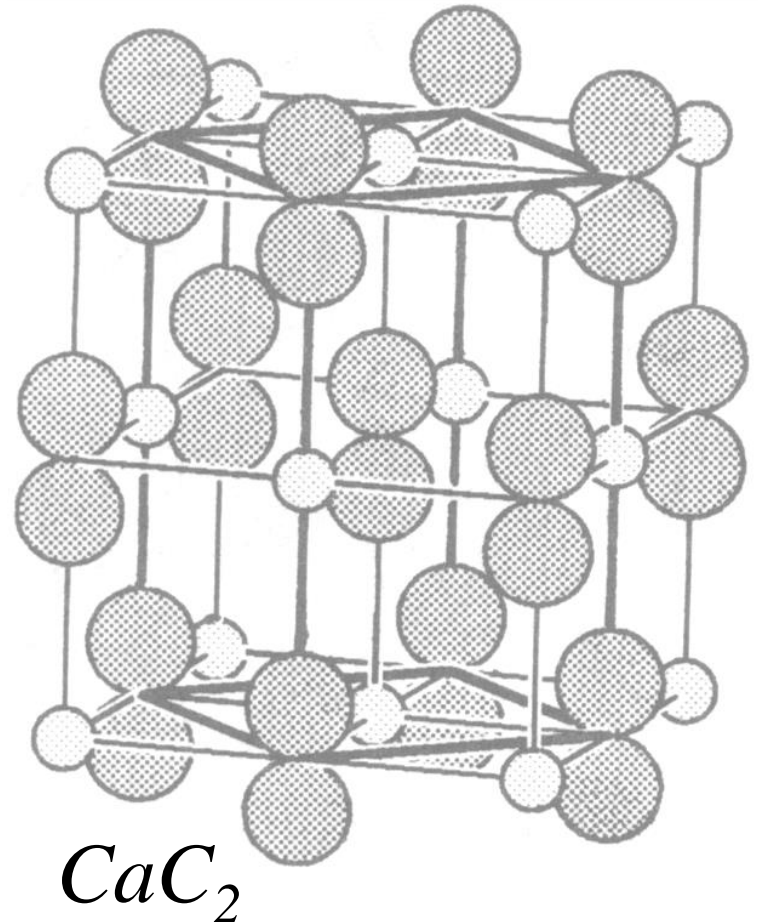
Häufig für Übergangsmetalldiooxide

Die Strukturen von Ionenverbindungen mit komplexen (mehratomigen) Ionen können meist aus einfachen Ionenstrukturen abgeleitet werden. Oft Verzerrung der einfachen Struktur.

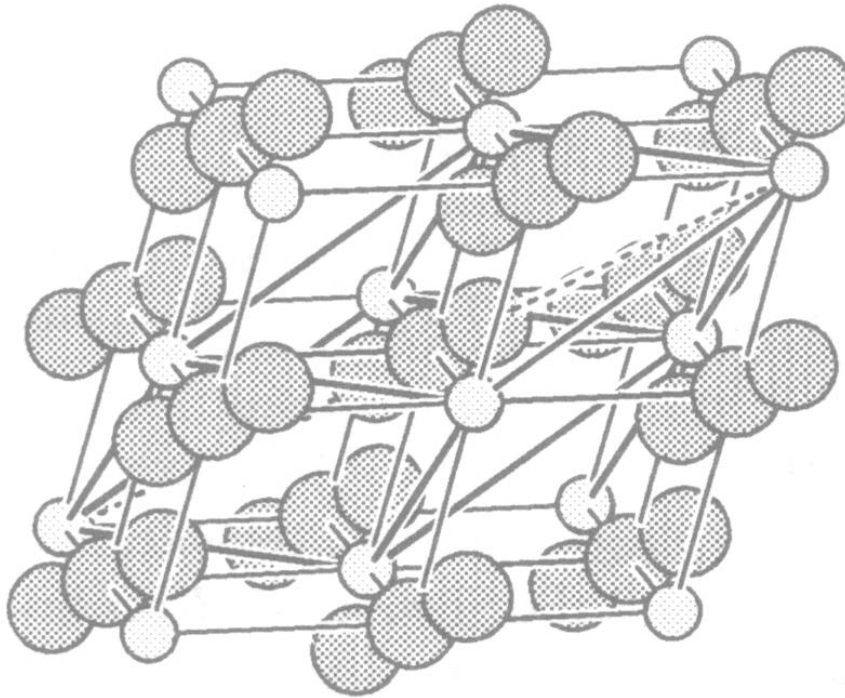
**CaC<sub>2</sub> / NaCN:**

stäbchenförmige C<sub>2</sub><sup>2-</sup> bzw. CN<sup>-</sup> Ionen  
parallel zur c-Achse.

Tetragonale Verzerrung  
der NaCl-Struktur.



## Verzerrungen



$\text{N}_3^-$  Ionen entlang der Raumdiagonalen.

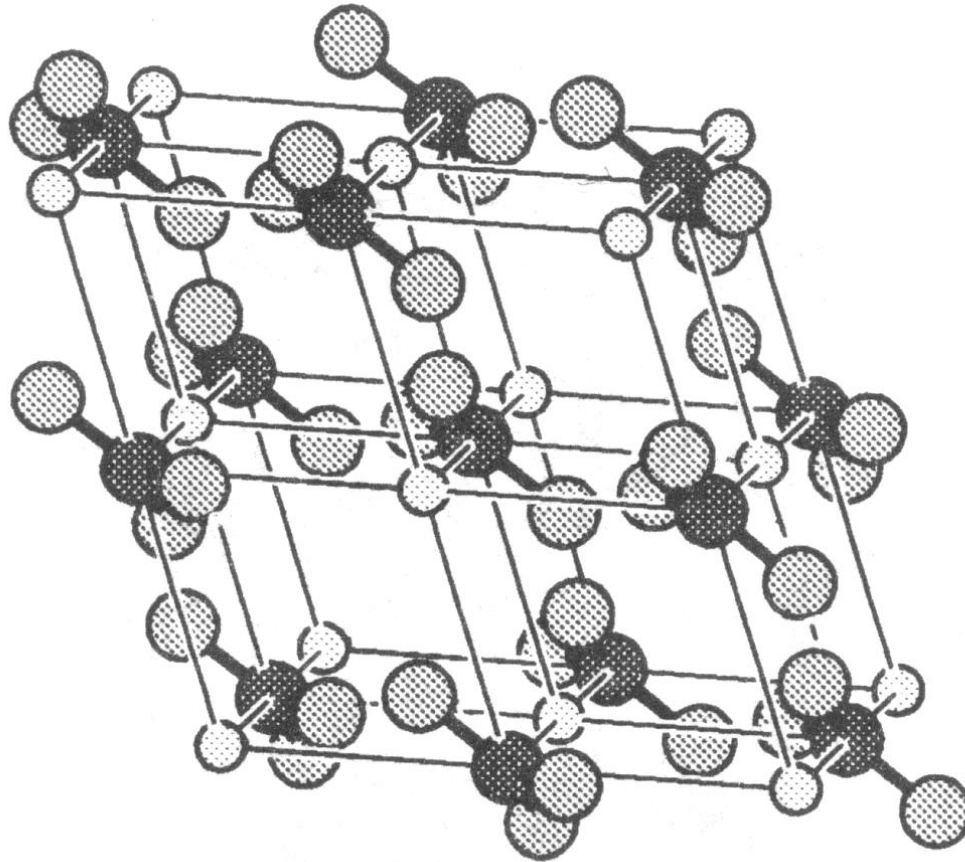
Rhomboedrische Verzerrung der NaCl-Struktur.

Viele Verbindungen  $\text{M}(\text{X}_2)$  bzw  $\text{M}(\text{XY})$  kristallisieren im  $\text{CaC}_2$ - oder  $\text{NaN}_3$ -Strukturtyp.

$\text{CaC}_2$ -Strukturtyp:  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$

$\text{NaN}_3$ -Strukturtyp:  $\text{CsCN}$





***CaCO<sub>3</sub>-Typ (Calcit, Kalkspat):***

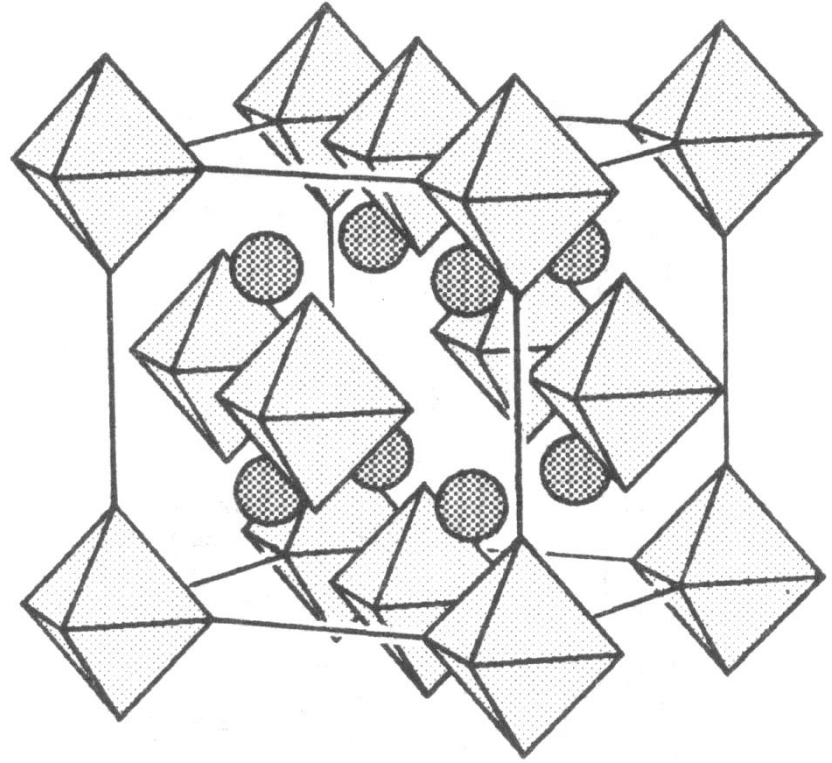
abgeleitet aus NaCl-Typ

Verzerrung entlang einer Flächendiagonalen

Auch bei Boraten (z.B. AlBO<sub>3</sub>) und Nitraten (z.B. NaNO<sub>3</sub>).

\*Es ist nicht die Elementarzelle gezeigt - erkennbar an der unterschiedlichen Anordnung der sich gegenüberliegenden CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

## Strukturen mit komplexen Ionen



### ***K<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)-Typ:***

abgeleitet aus CaF<sub>2</sub>-Typ

(PtCl<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> Ionen besetzen die Ca<sup>2+</sup> Plätze,

K<sup>+</sup>-Ionen F<sup>-</sup> Plätze.

Die K<sup>+</sup>-Ionen sind über den Flächenmitten von vier (PtCl<sub>6</sub>)-Oktaedern angeordnet;

K.Z. = 12 (Kuboktaeder).

Definition

Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die frei wird, wenn sich die Bausteine eines Mols einer kristallinen Verbindung bei  $T = 0 \text{ K}$  aus unendlicher Entfernung auf den Gleichgewichtsabstand im Kristall nähern.

Die Gitterenergie  $U$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] ist eine negative Grösse.

die Bausteine von Kristallen sind:

- a) bei Molekulkristallen die Moleküle (z.B.  $\text{H}_2$ , Fullerene,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$  etc.)
- a) bei Metallen die Atome
- a) bei Ionenverbindungen die Ionen
- a) bei reinen Elementen, die nicht aus Molekülen aufgebaut sind, die Atome.

Die Gitterenergie setzt sich aus folgenden Energien zusammen:

- a) Der anziehenden elektrostatischen Wechselwirkung  $E_C$  (Coulomb-Energie) zwischen permanenten Dipolen
- b) Der anziehenden Dispersionsenergie (London'sche Energie),  $E_D$
- c) Der repulsiven Wechselwirkung  $E_R$  zwischen den Elektronenhüllen benachbarter Atome
- d) Der quantenmechanisch definierten Nullpunktsenergie,  $E_0$

$$U = E_C + E_D + E_R + E_0$$

Kristalle polarer Verbindungen:  $E_C$  und  $E_R$  leisten die grössten Beiträge.

Kristalle aus unpolaren Molekülen:  $E_D$  liefert wesentlichen Beitrag (z.B. Kohlenwasserstoffe).

Kristalle aus Molekülen geringer Masse (z.B.  $H_2$ )/ mit Wasserstoffbrückenbindungen (Proteine):

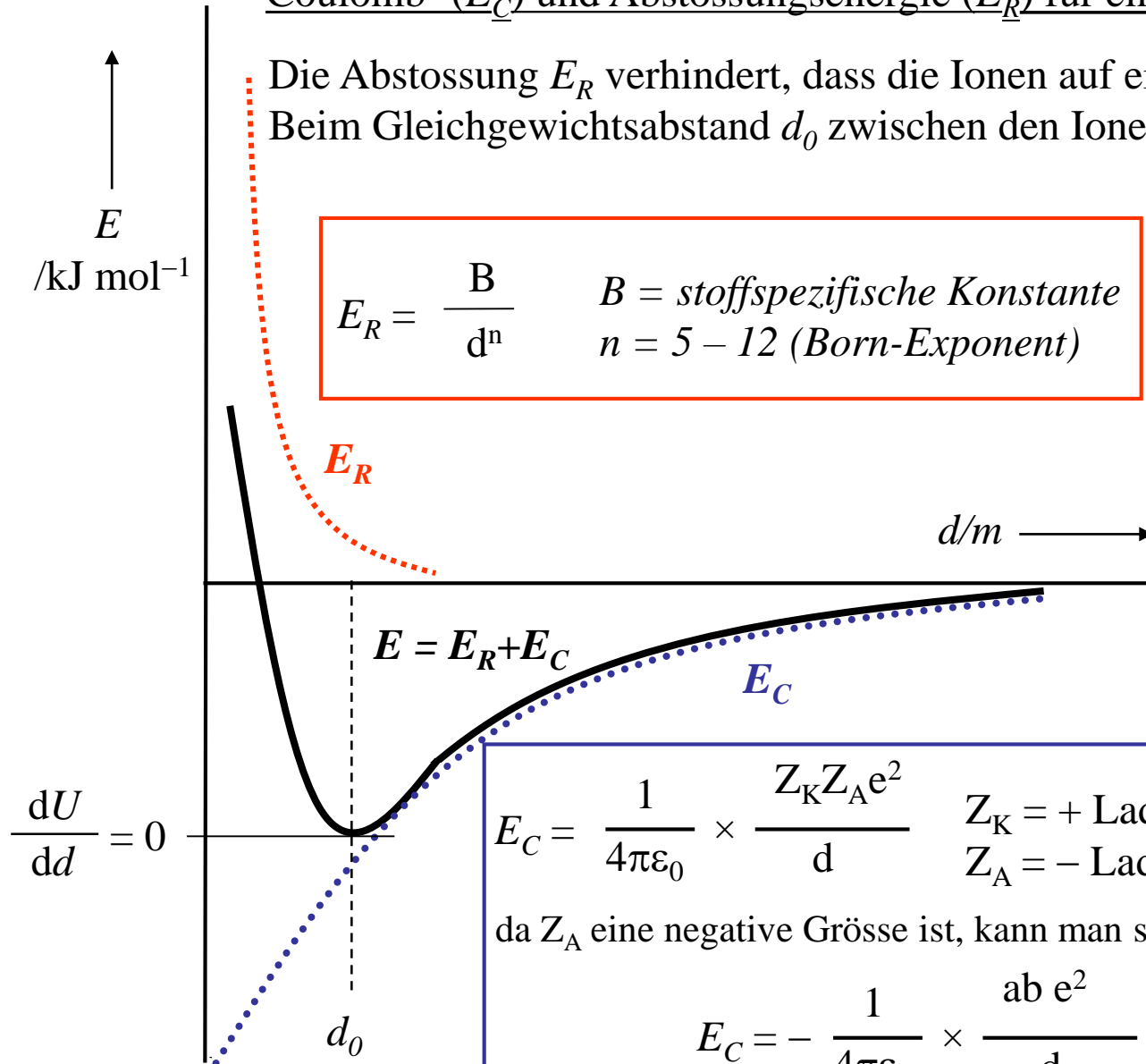
Die Nullpunktsenergie  $E_0$  liefert nennenswerten Beitrag zur Gitterenergie

In ionischen Verbindungen heben sich  $E_D$  und  $E_0$  näherungsweise gegenseitig auf.

Für Molekülkristalle gilt allgemein :

Die Gitterenergie eines Molekülkristalls ist umso grösser, je grösser die Moleküle, je schwerer die Atome und je polarer die Bindungen sind. Die Gitterenergie von Molekülkristallen kann nur mit erheblichem Aufwand numerisch berechnet werden.

Die Abstossung  $E_R$  verhindert, dass die Ionen auf einen Punkt zusammenfallen. Beim Gleichgewichtsabstand  $d_0$  zwischen den Ionen ist  $E_R \approx E_C$ .



$$E_R = \frac{B}{d^n} \quad B = \text{stoffspezifische Konstante} \\ n = 5 - 12 \text{ (Born-Exponent)}$$

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_K Z_A e^2}{d} \quad Z_K = + \text{Ladung des Kations} \\ Z_A = - \text{Ladung des Anions}$$

da  $Z_A$  eine negative Grösse ist, kann man schreiben:

$$E_C = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{ab e^2}{d}$$

wobei die Ladungen der Ionen als positive Vielfache  $a, b$  der Elementarladung  $e = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  angegeben werden.

Ca. 90% der Gitterenergie von Ionenkristallen besteht aus der Coulomb-Energie  $E_C$ :

$$U = E_C + E_D + E_R + E_0$$

$$E_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{ab e^2}{d}$$

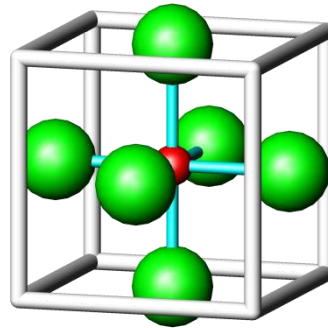
Die Formel für  $E_C$  (Coulombsches Gesetz) gilt in der angegebenen Form nur für ein Ionenpaar.

Zur Berechnung der Gitterenergie muss die dreidimensionale Struktur des Ionenkristalls berücksichtigt werden.

Für diesen einfachen Fall genügt es, die elektrostatischen Wechselwirkungen für eines der beiden Ionen ( $\text{Na}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ ) zu berechnen, da diese eine identische Umgebungen haben.

Für  $a = b = 1$  folgt:  $E_C = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$

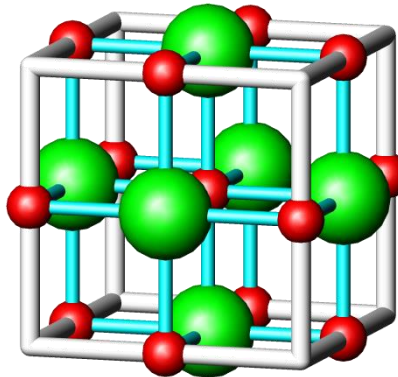
Im Abstand  $d_0$  wird ein  $\text{Na}^+$  Ion von sechs  $\text{Cl}^-$  Ionen umgeben.



Beitrag zu  $E_C$

$$E'_C = -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

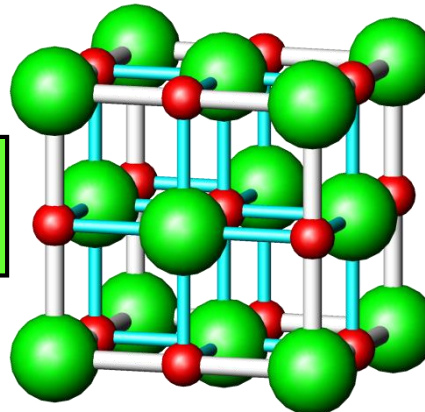
Im Abstand  $d_0\sqrt{2}$  wird ein  $\text{Na}^+$  Ion von 12  $\text{Na}^+$  Ionen umgeben.



$$E''_C = + \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

$d_0\sqrt{2}$  Flächendiagonale eines Kubus

Im Abstand  $d_0\sqrt{3}$  wird ein  $\text{Na}^+$  Ion von 8  $\text{Cl}^-$  Ionen umgeben.



$$E'''_C = - \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

$d_0\sqrt{3}$  Raumdiagonale eines Kubus

Diese Betrachtung lässt sich beliebig fortsetzen, jedoch nimmt mit zunehmender Entfernung auch die Stärke der Wechselwirkungen ab.

Die gesamte Coulombenergie  $E_C$  wird erhalten durch  $E_C = E' + E'' + E''' + \dots + E_\infty$ .

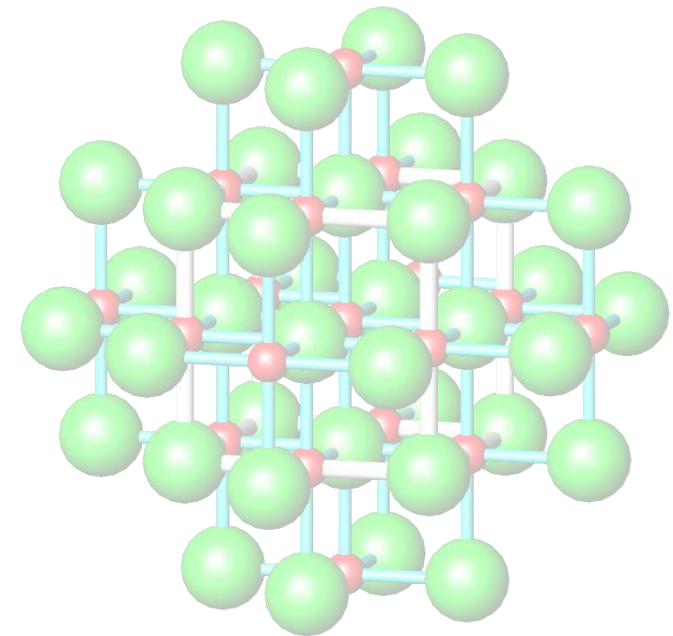
Die Energien  $E'$ ,  $E''$ ,  $E'''$  sind alternierend attraktiv und repulsiv.

Ausklammern des Terms  $-e^2/4\pi\epsilon_0 d$  ergibt:

$$E_C = - \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

In dieser Gleichung wird der Term:

$$A = \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$



als **Madelung Konstante** bezeichnet. Sie gibt an um wieviel Mal ein isoliertes Ionenpaar AB im Kristallgitter stabilisiert wird.



## Berechnung NaCl-Gitterenergie

Durch Multiplikation mit der Avogadro-Zahl  $N_A$  ergibt sich die Coulombenergie  $E_C$  für ein Mol eines Kristalls mit NaCl Strukturtyp ( $d_0 = 2.81 \times 10^{-10}$  m):

$$E_C = -A \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} = -863.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$A = 1.74756$$

$$\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} = 5.412 \times 10^{30} \text{ kJ C}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ Nm} = 1000 \text{ KJ}$$

Beachte:  $E_C$  hängt nur vom Gleichgewichtsabstand  $d_0$  ab ( $d_0$  in Meter angeben!)

Mit ähnlichen Überlegungen können für alle Gittertypen die Madelungkonstanten  $A$  berechnet werden. Sind Kationen und Anionen unterschiedlich koordiniert, so muss für jede Ionensorte getrennt eine Berechnung durchgeführt werden.

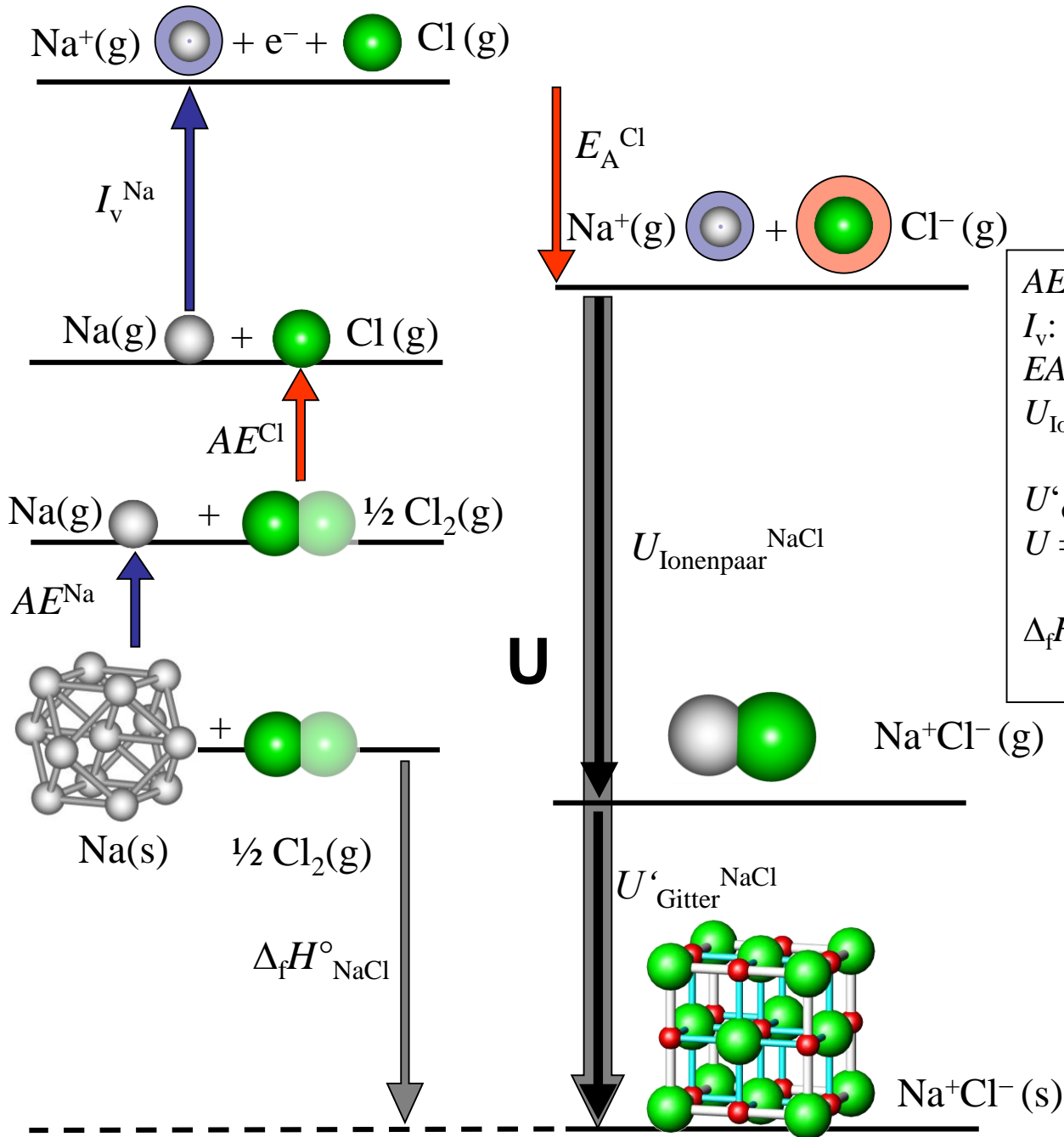
Die Madelung-Konstante  $A$  besitzt für jeden Strukturtyp einen bestimmten Wert, der unabhängig von der chemischen Zusammensetzung eines Kristalls ist

*Madelungkonstanten für einige Gittertypen*

Strukturtyp	A	Strukturtyp	A
CsCl	1.76267	CaF <sub>2</sub>	2.51939
NaCl	1.74756	TiO <sub>2</sub> (Rutil)	2.408
ZnS (Sphalerit)	1.63805		

Nach  $U = E_C + E_R + E_D + E_0$  berechnet sich die Gitterenergie  $U = -787 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
 ( $E_R = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_D = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_0 = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

Vergleiche mit Coulombenergie von  $E_C = -864 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ca. 10% Überschätzung .



$AE^{\text{Na}}, AE^{\text{Cl}}$ : Atomisierungsenergien  
 $I_v$ : Ionisationsenergie  
 $EA$ : Elektronenaffinität  
 $U_{\text{Ionenpaar}}$ : Bildungsenergie eines isolierten Ionenpaars  
 $U'_{\text{Gitter}}$ : Gitterenergie aus Ionenpaaren  
 $U = U_{\text{Ionenpaar}} + U'_{\text{Gitter}}$ : Standardgitterenergie  
 $\Delta_f H^\circ$ : Standardbildungsenthalpie

Beispiel: Abschätzung der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  von  $\text{NaCl}_2$

Verwendung von tabellierten Atomisierungsenergien, Ionisationsenergien, Elektronenaffinitäten ([webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)).

Abschätzung Gitterenergie (stark ionische Verbindung) unter Annahme eines Gittertyps, Madelungkonstante, tabellierte Ionenradien.

Beispiel: Wäre  $\text{Na}^{2+}(\text{Cl}^-)_2$  stabil?

Annahme:  $\text{NaCl}_2$  kristallisiert im  $\text{CaF}_2$ (Fluorit)-Gitter  $\Leftrightarrow A = 2.52, d_0 = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

Damit ergibt sich:

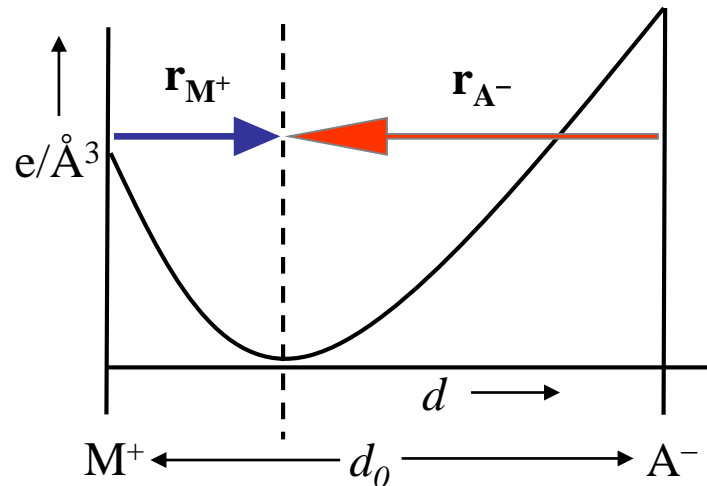
$$\begin{array}{rcl} U & = & -2180 \text{ kJ mol}^{-1} \\ AE^{\text{Na}} & = & +108 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 2 AE^{\text{Cl}} & = & +242 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 1. I_{\text{v}}^{\text{Na}} & = & +496 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 2. I_{\text{v}}^{\text{Na}} & = & +4562 \text{ kJ mol}^{-1} \\ 2 E_{\text{A}}^{\text{Cl}} & = & -698 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \hline \Delta_f H^\circ & = & +2530 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$

Ergebnis:  $\text{NaCl}_2$  ist eine stark endotherme Verbindung und kann nicht existieren!

Bestimmung durch hochgenaue *Elektronendichtebestimmungen*  
(Röntgenstrahl-Beugungsexperimente).

Der Abstand zwischen den Kernorten des Kations (Anions) zum Minimum der Elektronendichte auf der  $M^+A^-$  Verbindungslinie =  $r_{M^+}$  ( $r_{A^-}$ ).

Zweidimensionaler Schnitt durch die Elektronendichteverteilung ( $e/\text{\AA}^3$ ) entlang der  $M^+A^-$  Verbindungslinie. Beachte: Die Elektronendichte zeigt lokale Maxima an den Kernorten!



Ionenradien  $r$  sind keine fixen Größen. Hängen von der Koordinationszahl des jeweiligen Ions und seiner Ladung ab.

*Allgemein gilt:*

Hohe Koordinationszahl	⇒	grosser Radius
Hohe positive Kationenladung	⇒	kleiner Radius
Hohe negative Anionenladung	⇒	grosser Radius

Ionenradien für Hauptgruppenelemente [pm] basierend auf  $r(O^{2-}) = 140$  pm.

Zahlen mit Vorzeichen: formale Oxidationszahlen.

Alle Werte für die Koordinationszahl (K.Z.) 6 (Ausnahme  $N^{3-}$ , dort K.Z. 4)

Li +1 76	Be +2 45	B +3 27	C +4 16	N -3 146 +3 16	O -2 140	F -1 133
Na +1 102	Mg +2 72	Al +3 54	Si +4 40	P +3 44 +5 38	S -2 184 +6 29	Cl -1 181
K +1 138	Ca +2 100	Ga +3 62	Ge +2 73 +4 53	As +3 58 +5 46	Se -2 198 +4 50	Br -1 196
Rb +1 152	Sr +2 118	In +3 80	Sn +2 118 +4 69	Sb +3 76 +5 60	Te -2 221 +4 97 +6 56	I -1 220 +5 95 +7 53
Cs +1 167	Ba +2 135	Tl +1 150 +3 89	Pb +2 119 +4 78	Bi +3 103 +5 76	Po +4 94 +6 67	

## Bemerkungen

Die Kationenradien nehmen innerhalb einer Periode von links nach rechts stark ab (Radienkontraktion der Atome & Zunahme der +Ladung).

Dagegen unterscheiden sich die Radien der Dianionen der Gruppe 16 nur wenig von den Monoanionen der Gruppe 17.

Innerhalb einer Gruppe nehmen die Radien zu.

Beachte die starken Varianzen zwischen **formal** positiven und negativen Oxidationszahlen eines gegebenen Elements; z.B.  $S^{6+}$  (29 pm) und  $S^{2-}$  (184 pm).

Die Bestimmung der Radien von mehratomigen Ionen ( $NH_4^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ...) ist wesentlich schwieriger.

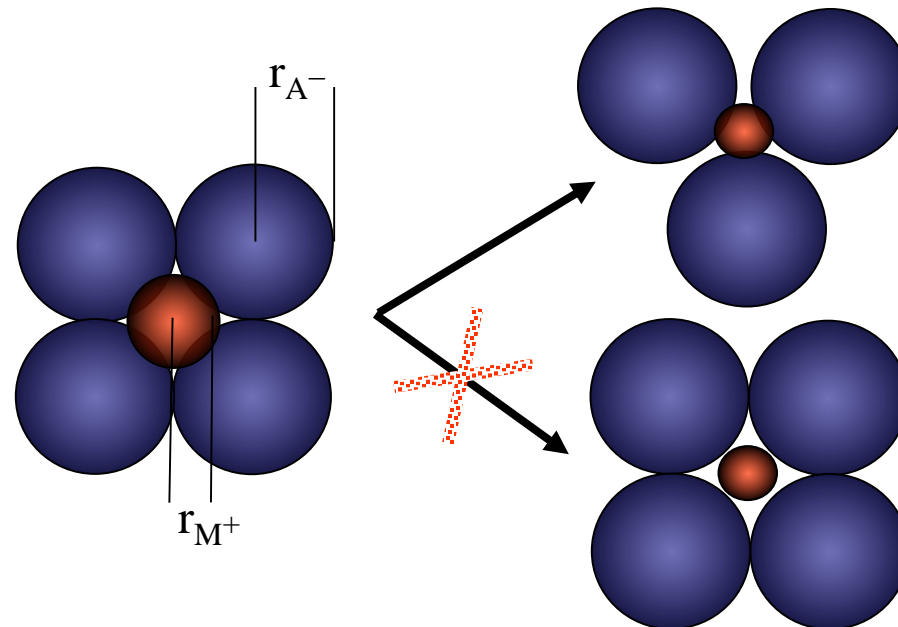
$$100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Madelung-Konstante  $A$  ist nicht allein strukturbestimmend (nicht alle  $AB$  oder  $AB_2$  Verbindungen kristallisieren im  $CsCl$ -Typ bzw.  $CaF_2$ -Typ).

Verhältnis der Radien  $r_{M^+}/r_{A^-}$  (Radienquotient) ist auch wichtig.

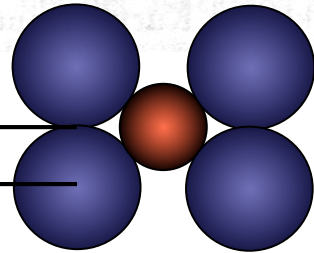
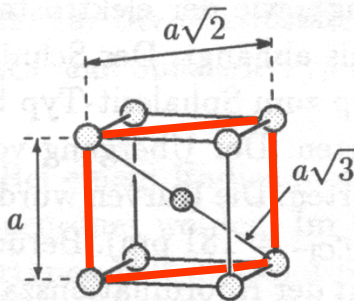
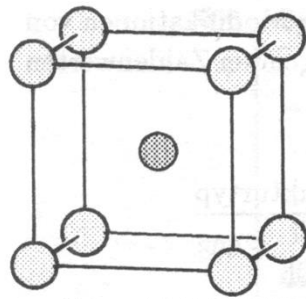
*Beachte:*

Das grössere beider Ionen bildet häufig eine dichteste Kugelpackung in der das kleinere entweder einen Teil der  $n$  Oktaederlücken oder  $2n$  Tetraederlücken besetzt



- Unterhalb eines bestimmten Quotienten  $r_{M^+}/r_{A^-}$  ist das Kation nicht mehr in Kontakt mit den Anionen.
- Die Anionen können nicht dichter gepackt werden, d.h. der günstigste Wert  $d_0$  kann nicht erreicht werden.
- Struktur mit einer niedrigeren K.Z. des Kations wird günstiger, weil ein kurzer Abstand  $d_0$  eingenommen werden kann, obwohl die Madelungkonstante für diesen Strukturtyp kleiner ist.

CsCl-Typ

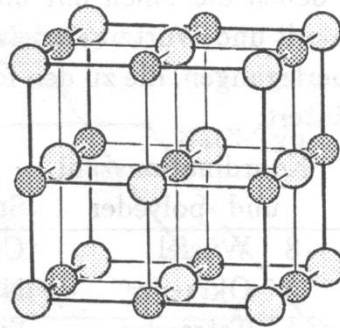


$$r_{M^+} + r_{A^-} = \frac{1}{2} a \sqrt{3}$$

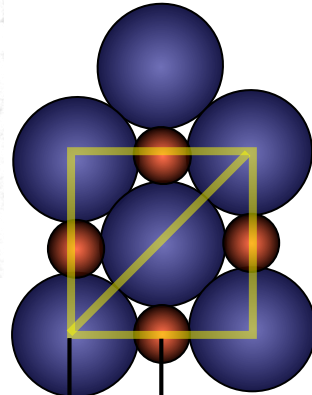
$$a = 2r_{A^-}$$

$$r_{M^+}/r_{A^-} = \sqrt{3} - 1 = \mathbf{0.732}$$

NaCl-Typ



Fläche der Elementarzelle



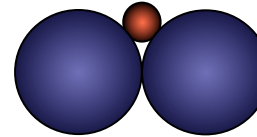
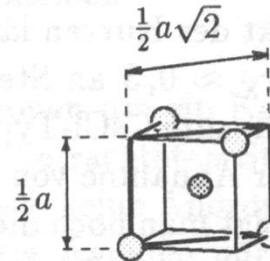
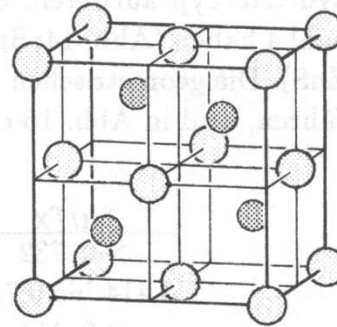
$$r_{M^+} + r_{A^-} = \frac{1}{2} a$$

$$4r_{A^-} = a\sqrt{2}$$

$$a = \frac{4r_{A^-}}{\sqrt{2}}$$

$$r_{M^+}/r_{A^-} = \frac{2}{\sqrt{2}} - 1 = \mathbf{0.414}$$

ZnS-(Sphalerit)Typ



$$r_{M^+} + r_{A^-} = \frac{1}{4} a \sqrt{3}$$

$$2r_{A^-} = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$$

$$a = \frac{4r_{A^-}}{\sqrt{2}}$$

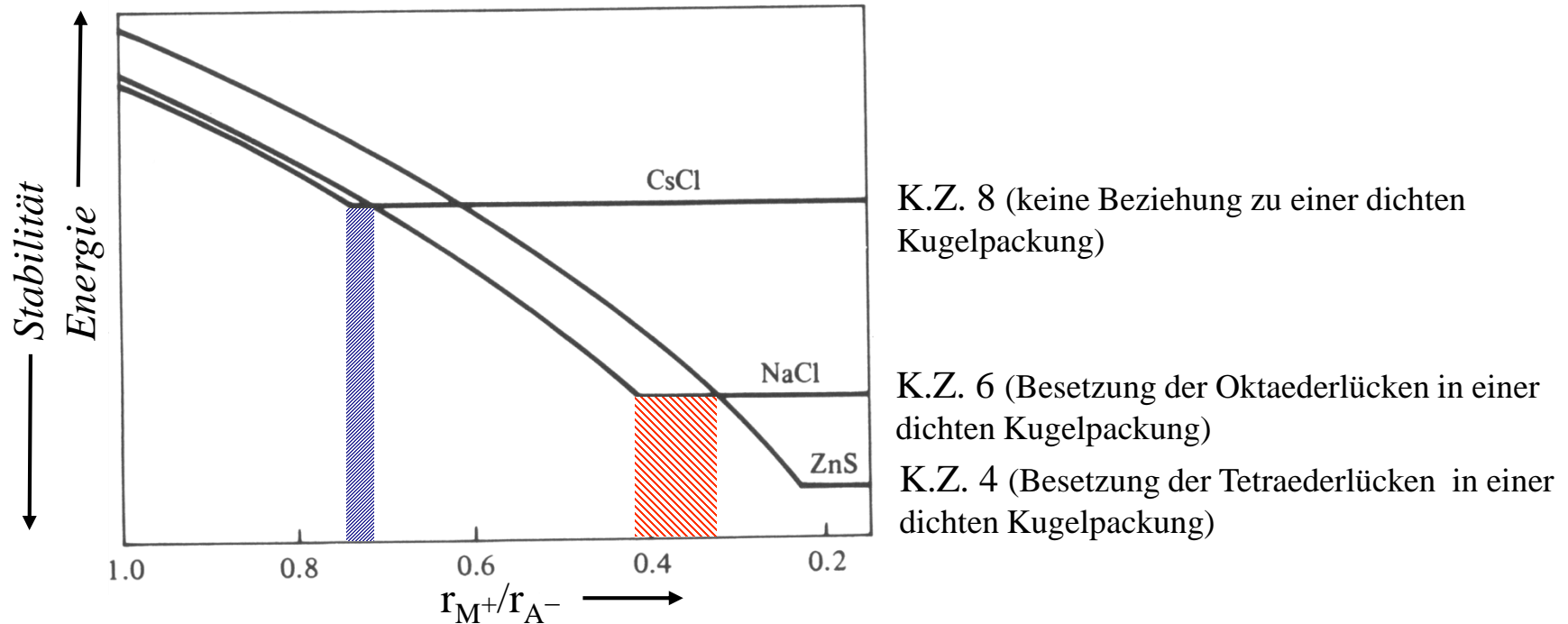
$$r_{M^+}/r_{A^-} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = \mathbf{0.225}$$

Bemerkungen

Die angegebenen Radienquotienten geben den unteren Grenzwert an; d.h. für  $r_{M^+}/r_{A^-} > 0.732$  wird der CsCl-Typ erwartet, für  $0.732 > r_{M^+}/r_{A^-} > 0.414$  wird der NaCl-Typ erwartet, und für  $0.414 > r_{M^+}/r_{A^-} > 0.225$  wird der ZnS-Typ erwartet.



Gesamtenergie eines Gitters aus dicht gepackten Anionen als Funktion von  $r_{M^+}/r_{A^-}$  bei konstantem  $r_{A^-}$ . Kationen und Anionen werden als starre Kugeln beschrieben.



- Die Stabilität nimmt generell mit abnehmendem Kationenradius zu.
- Die Stabilität von CsCl-Typ und NaCl-Typ unterscheiden sich nur wenig ( $\approx 1\%$ ).
- Mit abnehmendem Kationenradius nimmt die Stabilität bis zum Unterschreiten des *Grenzzadienquotienten* zu.
- Wechsel zu Gunsten eines Gittertyps mit niedrigerer K.Z. aber kürzeren  $K^+-A^-$  Abständen (Coulombenergie  $E_C \sim 1/d_0$ ).

Bei kovalenten Bindungsanteilen zwischen Kation und Anion versagt Vorhersage mit Radienquotienten (z.B in ZnS:  $r_{M^+}/r_{A^-} = 0.52 \rightarrow$  NaCl-Struktur).