



UNIVERSITÄT ROSTOCK



## **Vorlesung *Allgemeine Chemie* (CH01)**

**Für Studierende im B.Sc.-Studiengang Chemie**

**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie**

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie**



## **Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:**

### **Thema: Chemische Bindungen – Wasserstoffbrückenbindungen**

Wasserstoffbrückenbindungen, polare H-X-Bindungen, Wasser, Eigenschaften des Wassers, andere Vbg. mit H-Brücken

### **Thema heute: Ionenbindung**

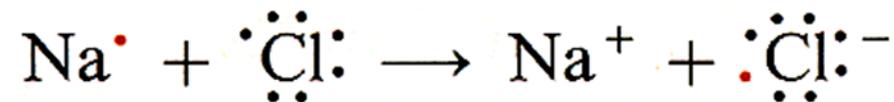
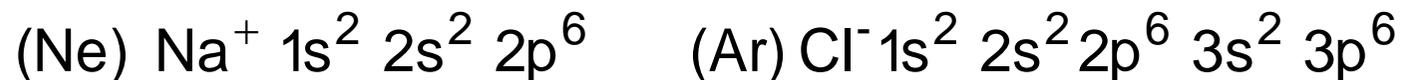


## Die Ionenbindung (heteropolare Bindung)

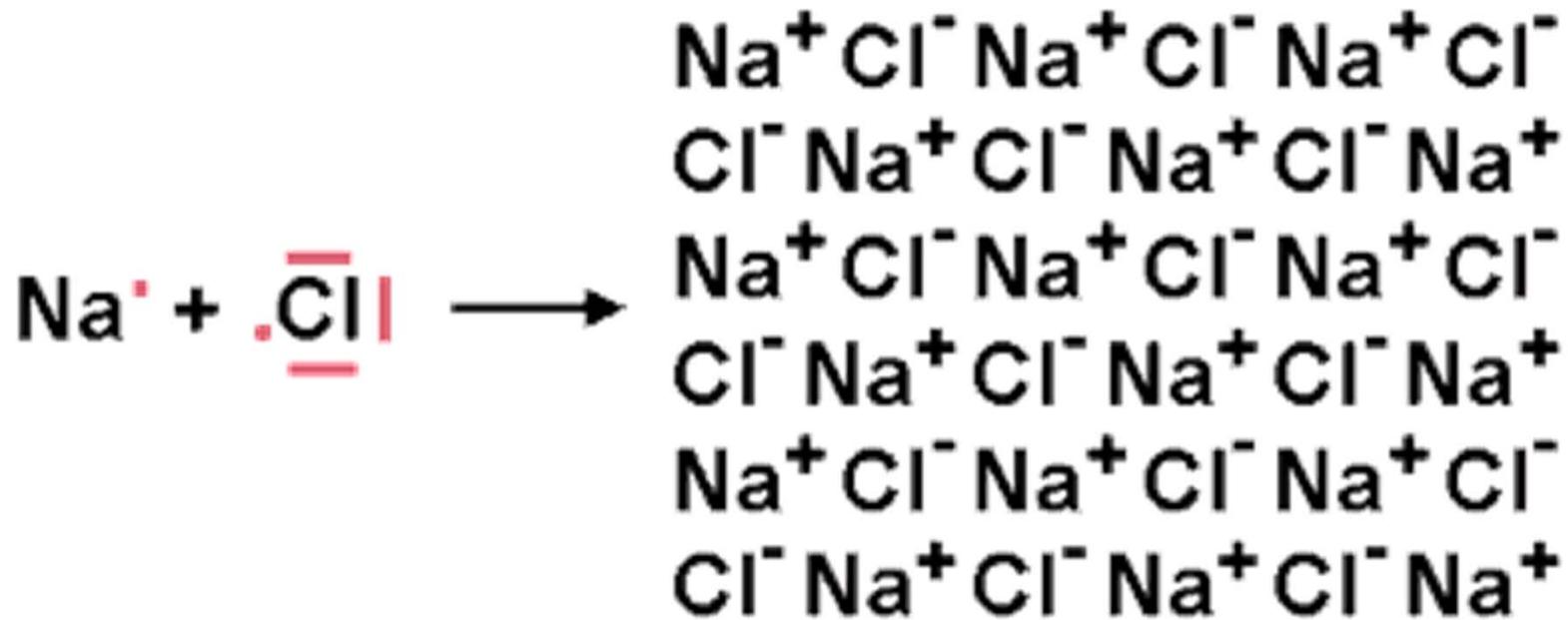
Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung typischer Metalle mit ausgeprägt nichtmetallischen Elementen.

Bei einem **Elektronegativitätsunterschied von ca. 1.8** (oder größer) kommt es zum (fast) vollständigen Übergang von Elektronen.

Bildung von **Kationen (positiv geladen)** und **Anionen (negativ geladen)** mit Edelgaskonfiguration.



Zwischen den Ionen wirken ungerichtete (!) Coulomb-Kräfte.





## Kristalle



Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$



Kochsalz,  $\text{NaCl}$



Alaun  
 $\{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



## Ionenkristall, Salze

Kationen und Anionen: Edelgaskonfiguration folgender Ionen:

$1s^2$	$H^-$ 152				He 93	$Li^+$ 60	$Be^{2+}$ 31
$2s^2p^6$		$N^{3-}$ 171	$O^{2-}$ 140	$F^-$ 136	Ne 112	$Na^+$ 95	$Mg^{2+}$ 65
$3s^2p^6$		$P^{3-}$ 212	$S^{2-}$ 184	$Cl^-$ 181	Ar 154	$K^+$ 133	$Ca^{2+}$ 99
$4s^2p^6$		$As^{3-}$ 222	$Se^{2-}$ 198	$Br^-$ 195	Kr 169	$Rb^+$ 148	$Sr^{2+}$ 113
$5s^2p^6$		$Sb^{3-}$ 245	$Tl^{2-}$ 221	$I^-$ 216	Xe 190	$Cs^+$ 169	$Ba^{2+}$ 135

Ionenradien in pm



## Die Anziehungskräfte der Ionen wirken in alle Richtungen

### Coulombsches Gesetz

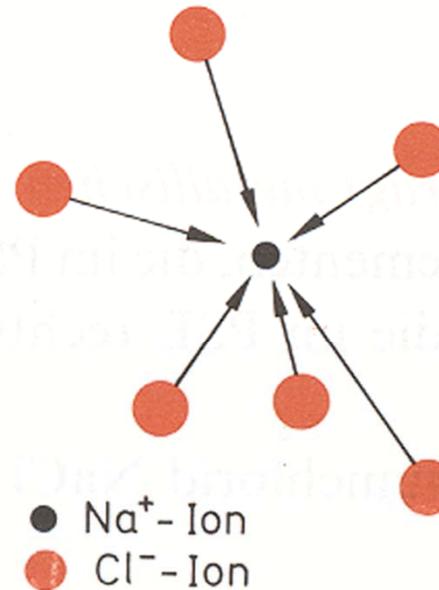
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_K e \cdot z_A e}{r^2}$$

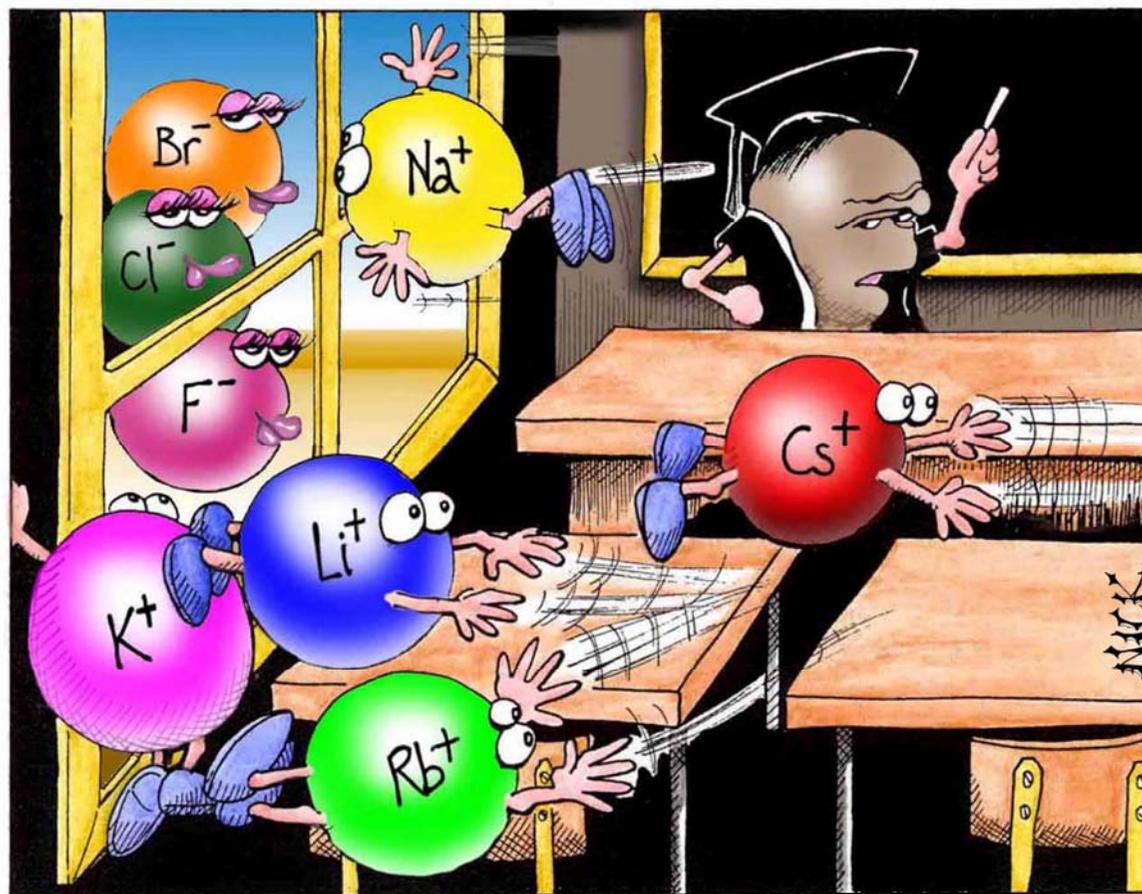
$z$  = Ladungszahl der Ionen

$e$  = Elementarladung

$\epsilon_0$  = elektrische Feldkonstante

An das  $\text{Na}^+$ -Ion lagern sich so viele  $\text{Cl}^-$ -Ionen an wie gerade Platz haben





*“Perhaps one of you gentlemen would mind telling me just what it is outside the window that you find so attractive..?”*



## Ionenbindung

Ionenverbindungen bestehen nicht aus einzelnen Molekülen, sondern sind aus Ionen aufgebaute Kristalle, in denen starke elektrostatische Bindungskräfte vorhanden sind. Ein Ionenkristall ist ein „Riesenmolekül“!

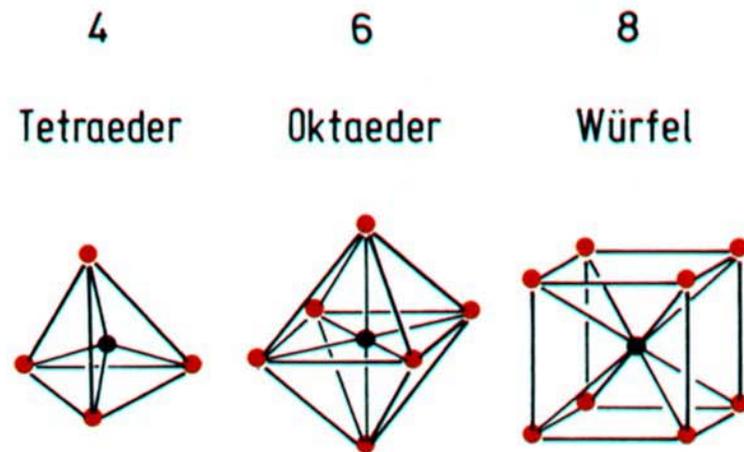
Eigenschaften von Ionenkristallen

- Festkörper mit hohen Schmelzpunkten; Härte; geringe Kompressibilität,
- geringe Ionenbeweglichkeit
- geringe elektrische Leitfähigkeit (im Festzustand)
- löslich in polaren Lösemitteln ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$  flüssig)
- Lösungen und Schmelzen sind „Ionenleiter“

Koordinationszahl = Anzahl der gleich entfernten Nachbarionen („Gegenionen“)  
d. h. gleiche KZ für Anion und Kation bei gleicher Ladung von Anion und Kation.



## Ionenkristalle - Koordinationszahlen und Geometrie (Koordinationspolyeder)



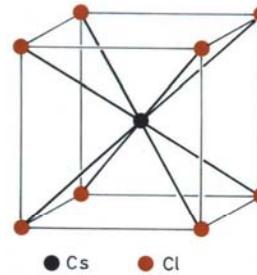
Koordinationszahlen und Geometrie der Anordnungen der Ionen in Ionenkristallen.



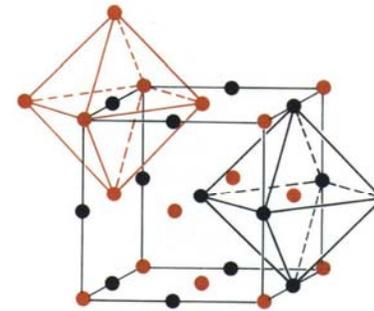
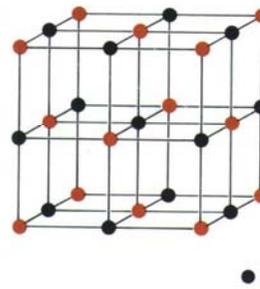
## Ionische Strukturen

AB-Strukturen

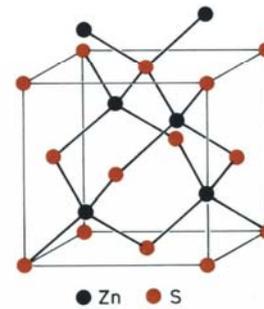
Caesiumchloridtyp KZ 8



NaCl-Typ KZ 6



Zinkblende-Typ KZ 4

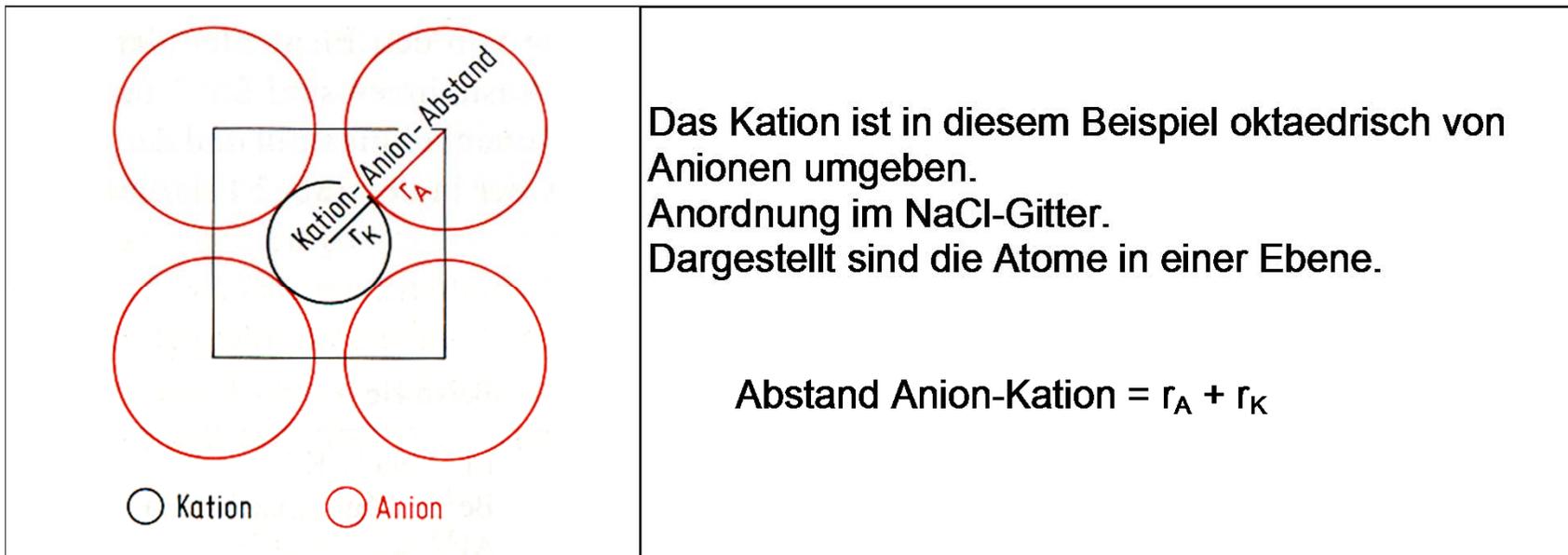


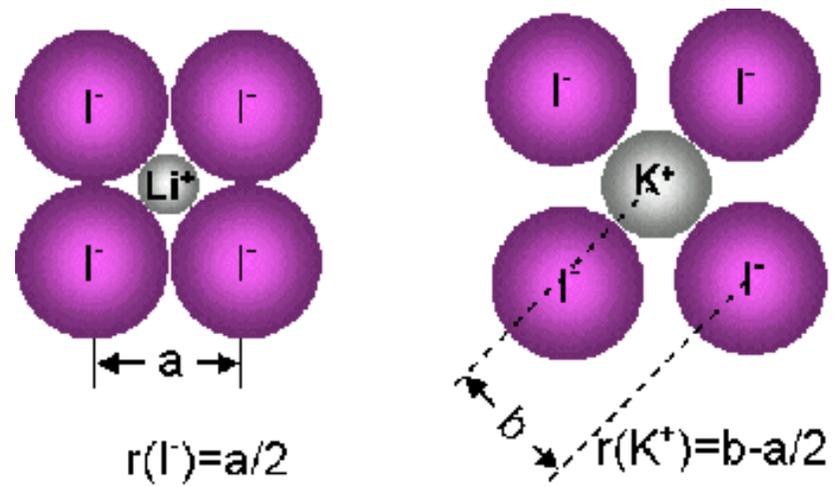


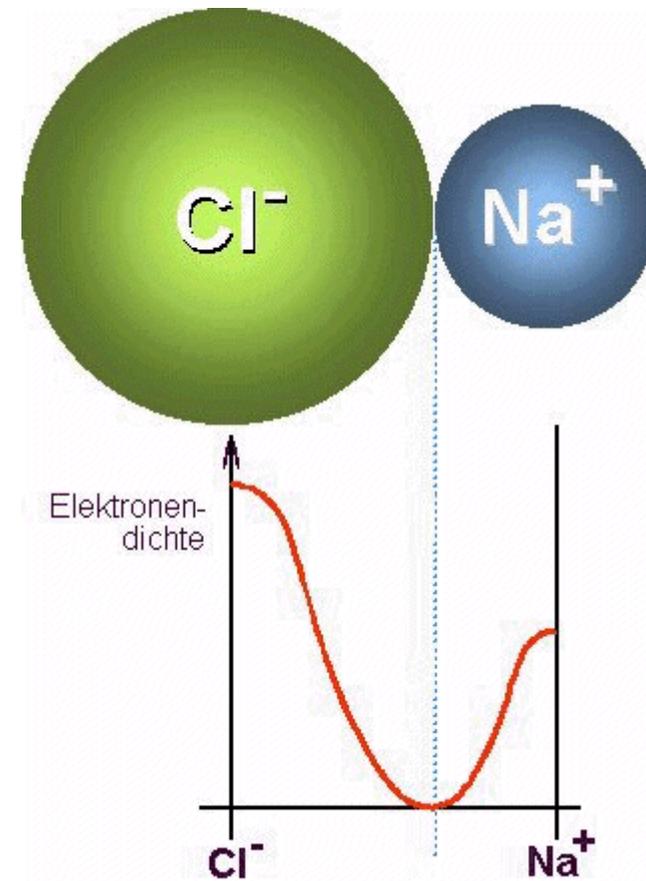
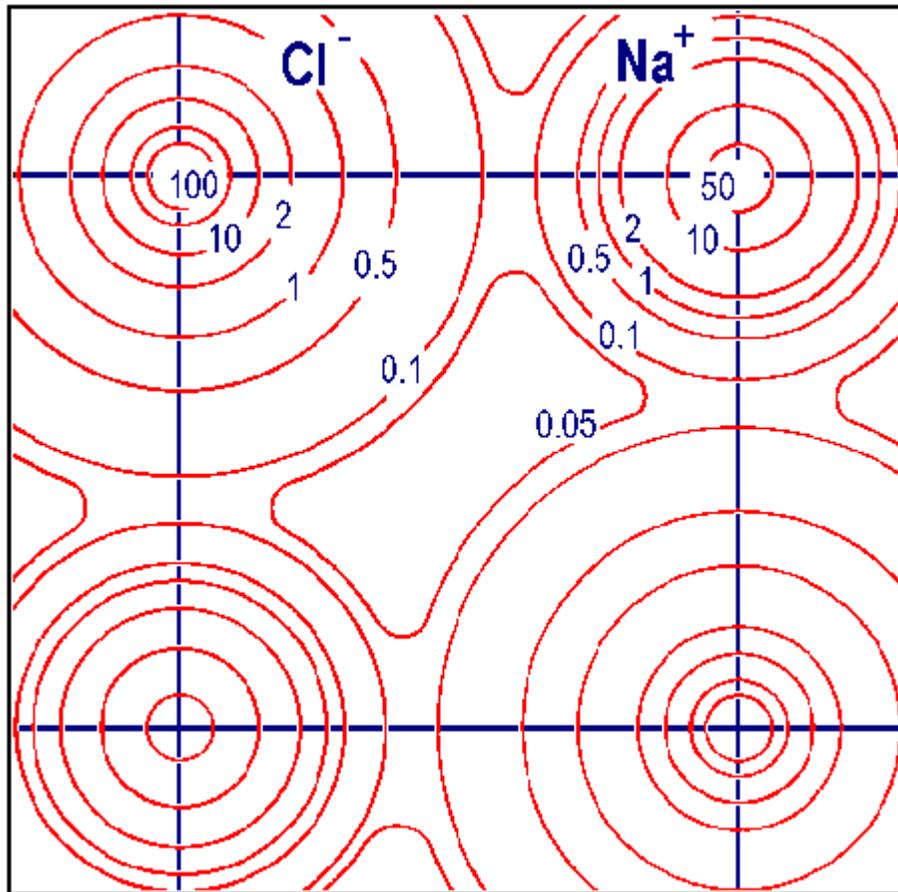
## Ionenradien

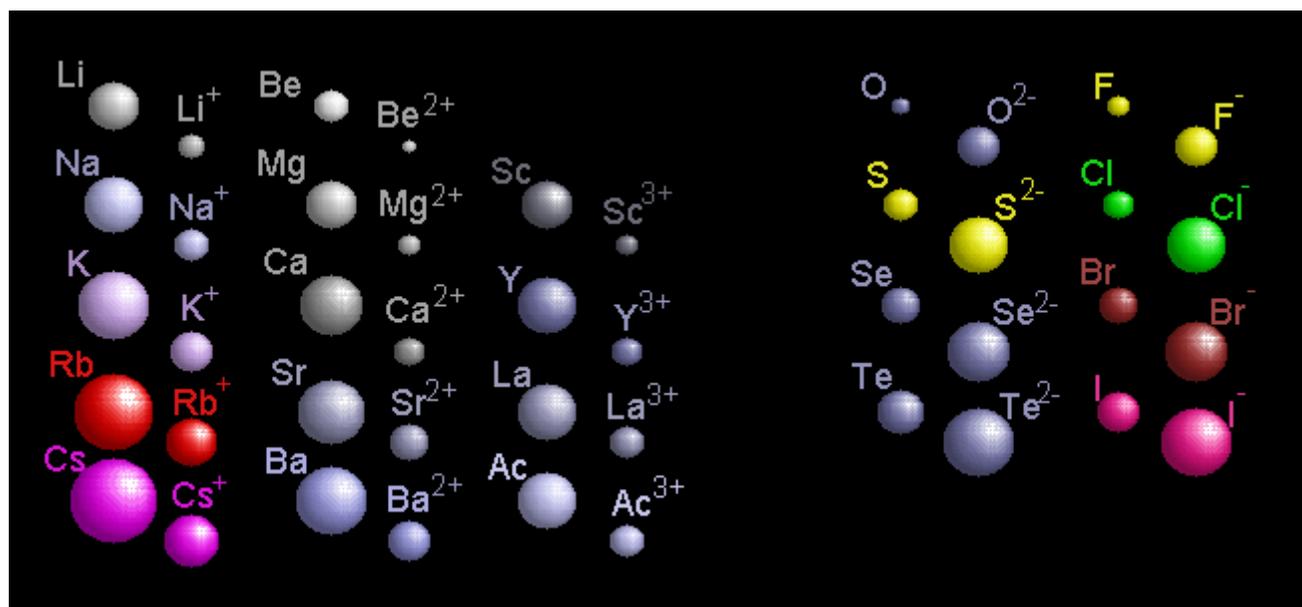
Ionenkristalle sind in erster Näherung als Packung starrer Kugeln aufzufassen.  
Keine Durchdringung der Elektronenhüllen!

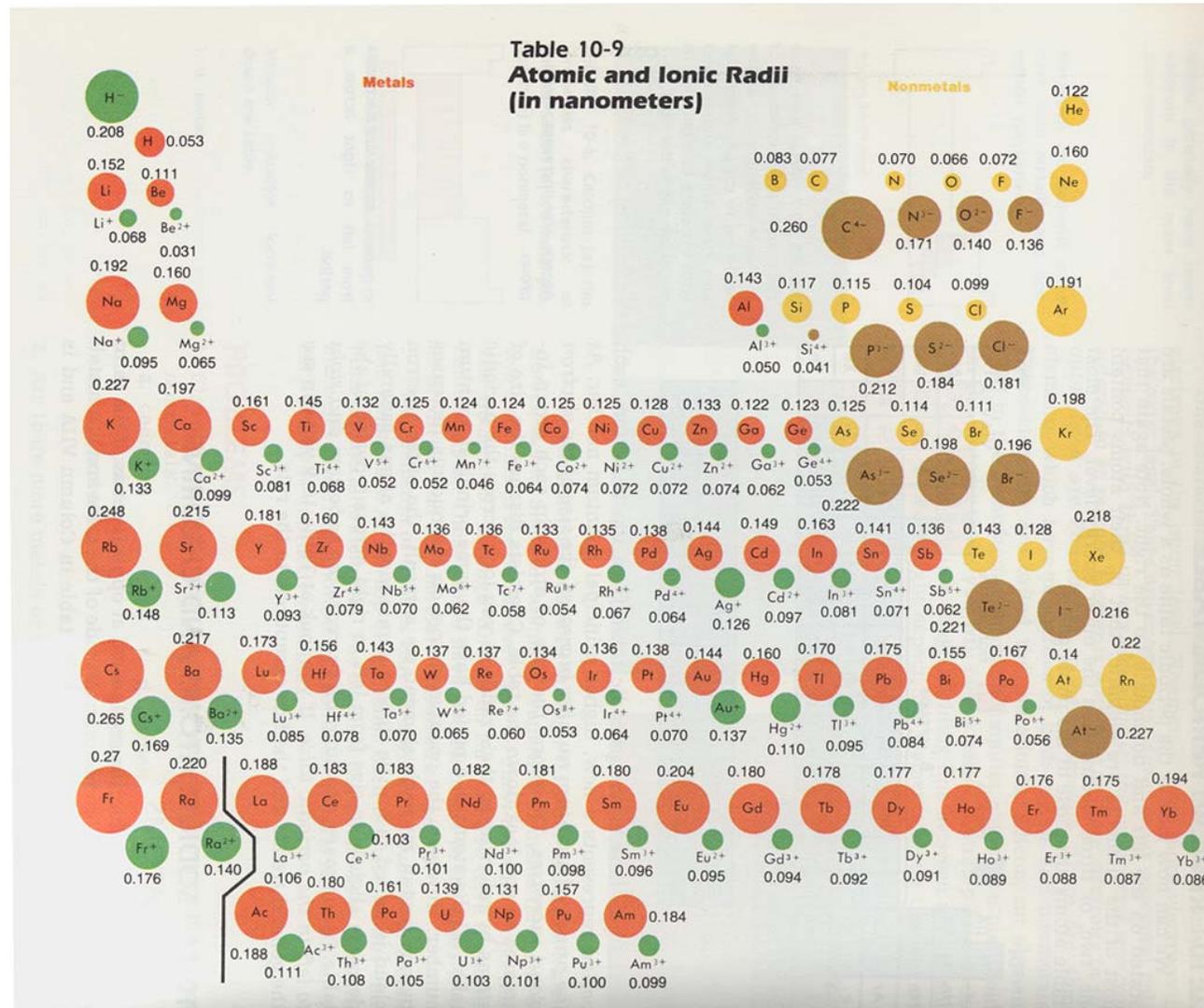
Abstand =  $r_{\text{Anion}} + r_{\text{Kation}}$        $\text{O}^{2-}$ -berechnet  $r = 140 \text{ pm}$       L. Pauling













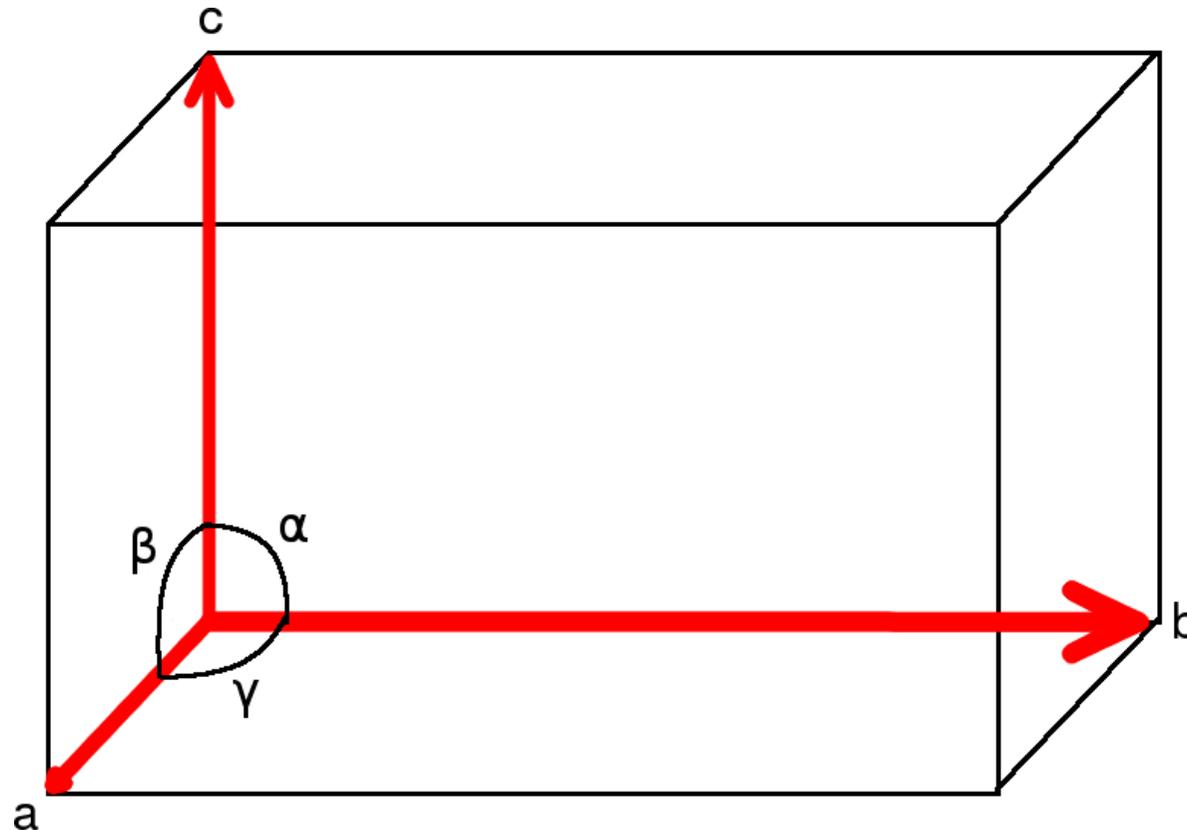
UNIVERSITÄT ROSTOCK

## Natriumchlorid, NaCl (Kochsalz, Steinsalz)



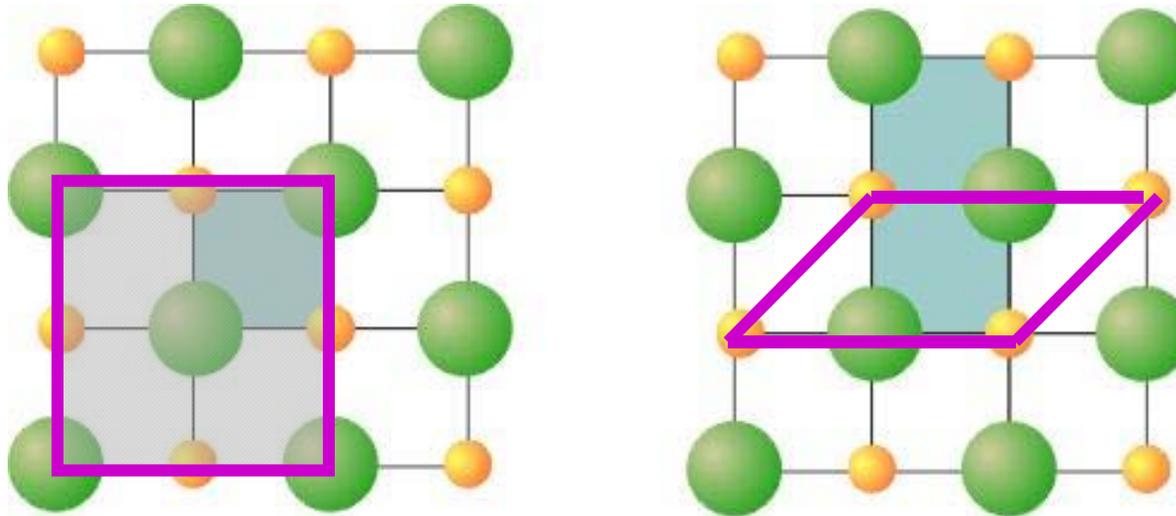


Elementarzelle:



Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Vektoren), Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Atompositionen werden durch Zahlentripel relativ zu den Gitterkonstanten angegeben ( $x, y, z$  Werte zwischen 0 und 1)

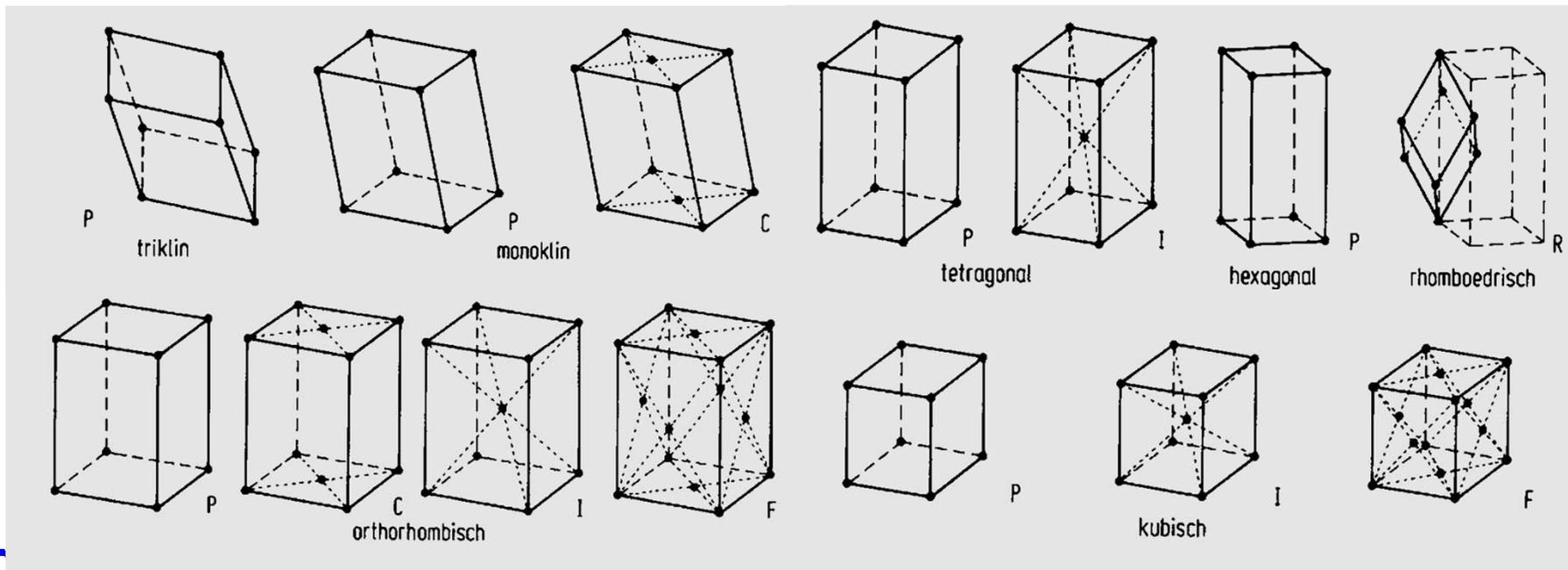


**Die Eckpunkte der Elementarzellen definieren ein mathematisches Gitter (Punktgitter, Raumgitter)**



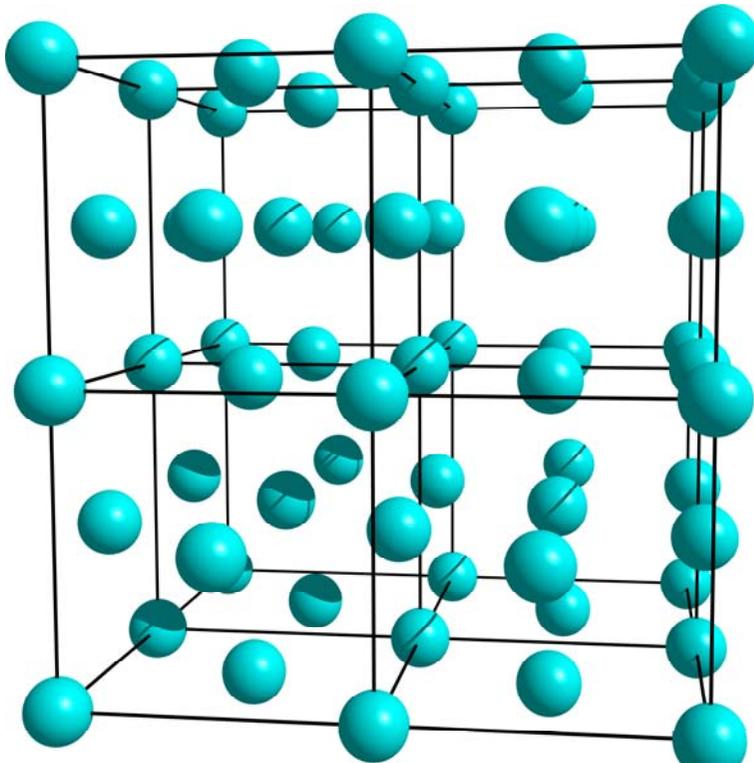
## 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

7 Kristallsysteme: kubisch, tetragonal, orthorhombisch, monoklin, triklin, hexagonal, rhomboedrisch (trigonal)

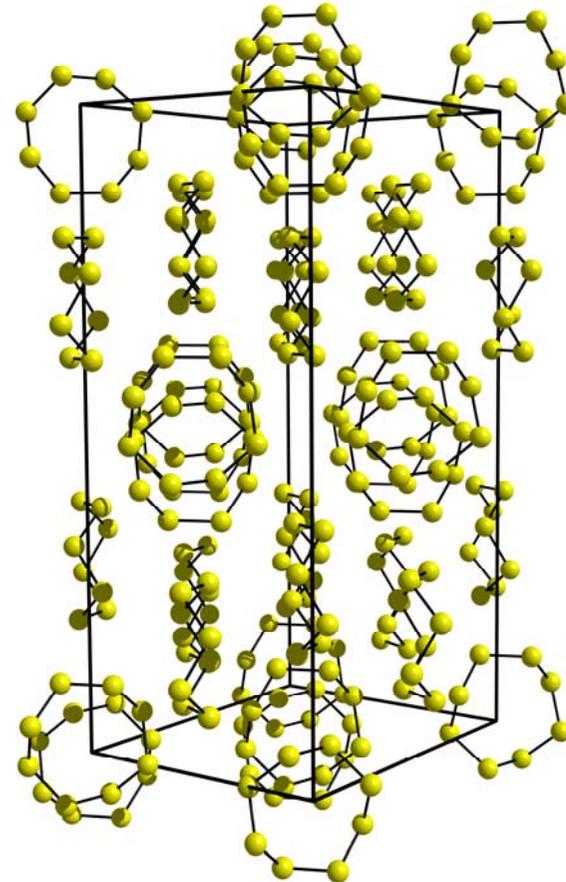




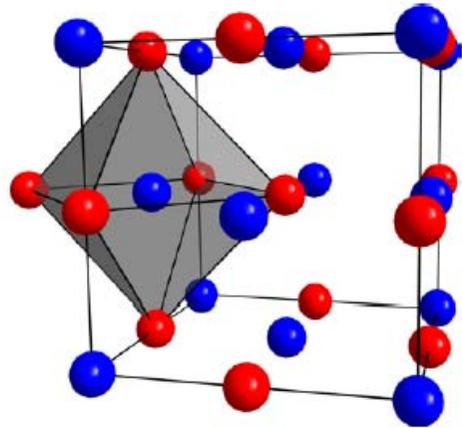
## Einige Beispiele für Elementarzellen



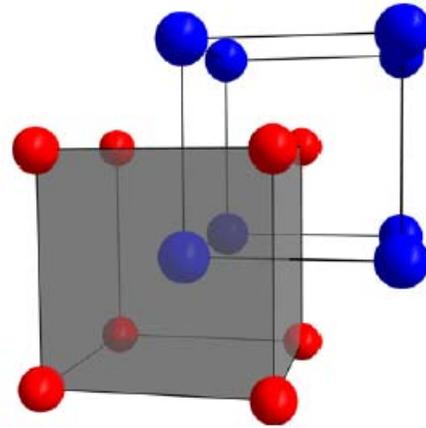
**Kupfer**  
**(8 Elementarzellen)**



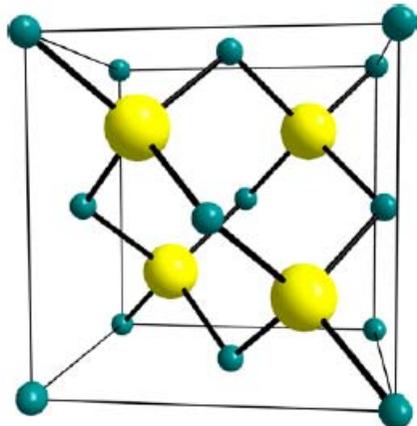
**Schwefel**  
**(S<sub>8</sub>-Ringe)**



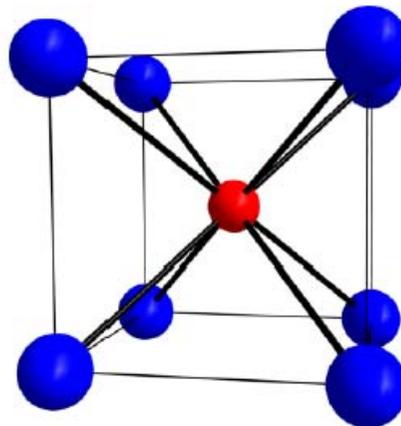
NaCl



CsCl



ZnS



CsCl

- Gitter,  
Elementarzelle
- 7 Gittertypen:
- kubisch
  - tetragonal
  - orthorhombisch
  - monoklin
  - triklin
  - hexagonal
  - rhomboedrisch

AB-Strukturen

	KZ	Umgebung	Koordinationpolyeder
Natriumchlorid	NaCl 6 : 6	Na <sup>+</sup> von 6 Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> von 6 Na <sup>+</sup>	Oktaeder Oktaeder
Cäsiumchlorid	CsCl 8 : 8	Cs <sup>+</sup> von 8 Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> von 8 Cs <sup>+</sup>	Würfel Würfel
Zinksulfid, Zinkblende	ZnS 4 : 4	Zn <sup>2+</sup> von 4 S <sup>2-</sup> S <sup>2-</sup> von 4 Zn <sup>2+</sup>	Tetraeder ITetraeder

AB<sub>2</sub>-Strukturen

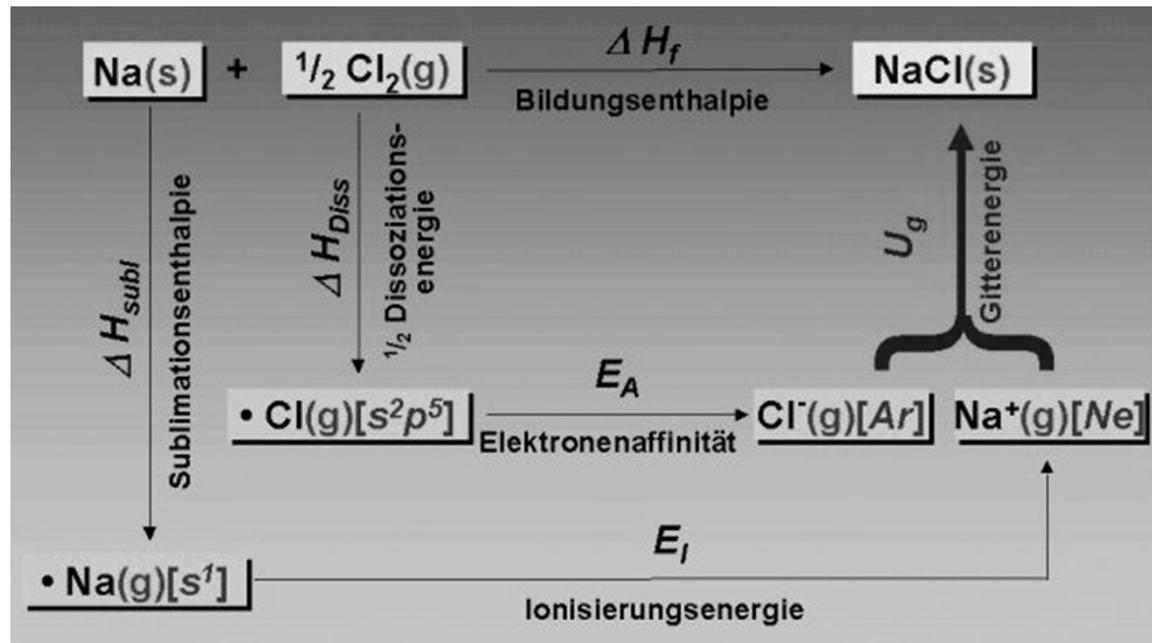
	KZ	Umgebung	Koordinationspolyeder
Fluorid-Typ	CaF <sub>2</sub> 8 : 4	Ca <sup>2+</sup> von 8 F <sup>-</sup> F <sup>-</sup> von 4 Ca <sup>2+</sup>	Würfel Tetraeder
Rutil-Typ	TiO <sub>2</sub> 6 : 3	Ti <sup>4+</sup> von 6 O <sup>2-</sup> O <sup>2-</sup> von 3 Ti <sup>4+</sup>	Oktaeder Gleichseitiges Dreieck
Cristobalit-Typ	SiO <sub>2</sub> 4 : 2	Si von 4 O O von 2 Si	Tetraeder Lineare Anordnung



## Der BORN-HABER-Kreisprozeß

Die Gitterenergie  $U_g$  eines Ionenkristalls kann nach dem BORN-HABER-Kreisprozeß berechnet werden.

Für NaCl beträgt die Gitterenergie:  $U_g = -770 \text{ kJ/mol}$ .



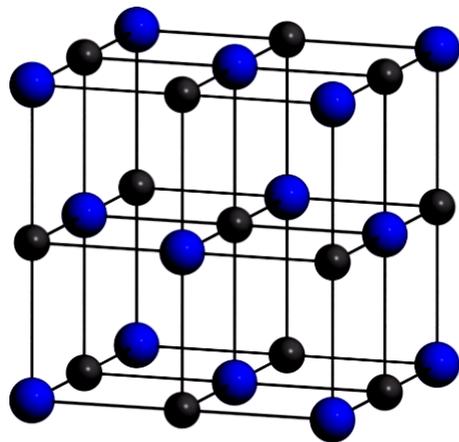


## Die MADELUNG-Konstante

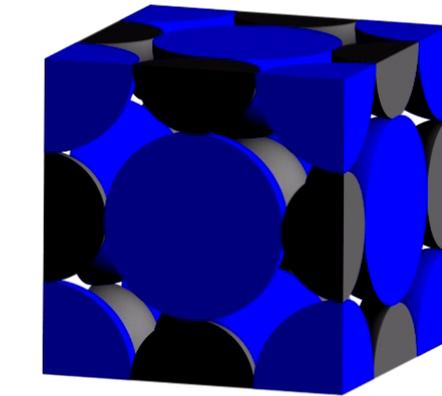
Die Ermittlung der Gitterenergie nach dem BORN-HABER-Kreisprozeß basiert auf experimentellen Daten. Eine theoretische Methode zur Berechnung von Gitterenergien beruht darauf, dass man für einen Ionenkristall bekannter Struktur die Summe der COULOMB-Anziehungsenergien entgegengesetzt geladener Ionen und der Abstoßungsenergien gleichartig geladener Ionen berechnet, wobei nicht nur die direkten Nachbarn, sondern auch die weiter entfernten Ionen berücksichtigt werden.

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{M \cdot N_L \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

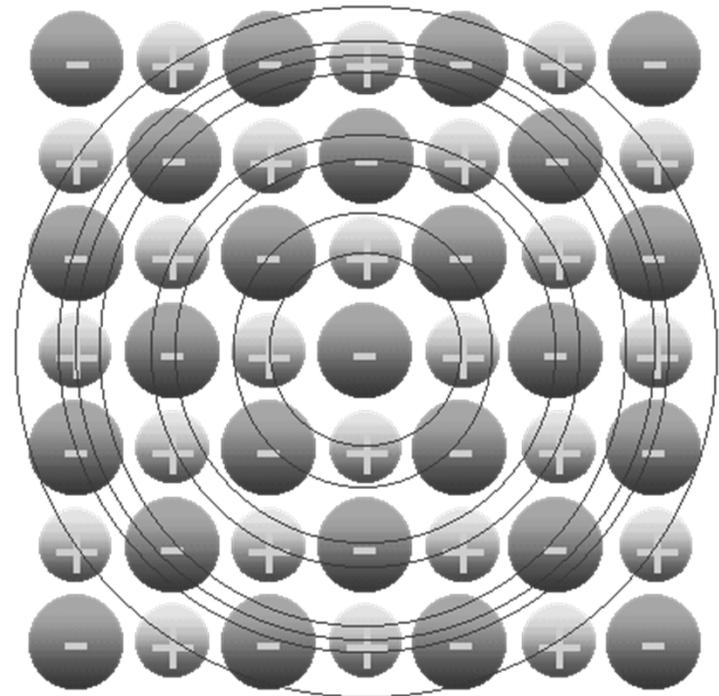
mit: M MADELUNG - Konstante  
N<sub>L</sub> LOSCHMIDT - Konstante  
z<sup>+</sup> Ladungszahl Kation  
z<sup>-</sup> Ladungszahl Anion  
e Elementarladung  
r kürzester Abstand Kation - Anion



● Na<sup>+</sup>



● Cl<sup>-</sup>





Für den MADELUNG-Faktor gilt dann entsprechend der Zahl der Nachbarn in der 1., 2., 3. usw. Koordinationssphäre:

$$M(\text{NaCl}) = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \pm \dots = 1,7476$$

Es gilt allgemein:

Die Gitterenergie beträgt tatsächlich nur ca. 90 % der COULOMB-Energie, denn eine verfeinerte Berechnung betrachtet die Ionen nicht als Kugeln mit der jeweiligen Ionenladung, sondern berücksichtigt zusätzlich die Abstoßung der Elektronenhüllen benachbarter Ionen auch entgegengesetzt geladener Ionen. Der MADELUNG-Faktor ist abhängig vom Gittertyp, d.h. von der geometrischen Anordnung der Ionen im Kristallgitter. So besitzt im kubischen NaCl-Gitter jedes Natriumion 6 oktaedrisch angeordnete Chloridionen als Nachbarn und umgekehrt:



Für andere Gittertypen (d.h. für andere räumliche Anordnungen der Ionen) berechnen sich andere MADELUNG-Faktoren:

Gittertyp	M
Caesiumchlorid	1,7627
Natriumchlorid	1,7476
Zinkblende	1,6381
Wurtzit	1,6413
Fluorit	2,5194
Rutil	2,4080

Der Betrag der Gitterenergie ist nach dem COULOMB'schen Gesetz um so größer, je höher geladen und je kleiner die Ionen sind, denn kleinere Ionen können sich einander weiter nähern, Die Gitterenergie hat Einfluß auf makroskopische physikalische Eigenschaften wie Härte, Schmelzpunkt, Siedepunkt und Kompressibilität von Kristallen.



Gitterenergien [kJ/mol] aus Meßwerten nach BORN-HABER ermittelt:

einfach geladene Ionen

Salz    Gitterenergie

LiF    -1019

LiCl   -838

LiBr   -798

LiI    -742

Salz    Gitterenergie

LiCl   -838

NaCl   -766

KCl    -703

RbCl   -655

CsCl   -623

zweifach geladene Ionen

Salz    Gitterenergie

CaF<sub>2</sub> -2611

CaCl<sub>2</sub> -2146

CaBr<sub>2</sub> -2025

CaI<sub>2</sub>   -1920

Salz    Gitterenergie

MgO   -3929

CaO   -3477

SrO   -3205

BaO   -3042

dreifach geladene Ionen

Salz    Gitterenergie

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -15100



Die wie beschrieben theoretisch berechneten und die auf experimentellen Daten nach BORN-HABER basierenden Gitterenergien stimmen recht gut überein solange es sich um Verbindungen mit weitgehender Ionenbindung handelt. Liegen auch stärker kovalente Bindungsanteile vor, so differieren die Werte deutlich, denn dann sind die Voraussetzungen für das einfache Ionen-Anziehungs-Abstoßungs-Modell nicht mehr erfüllt.

Gitterenergien [kJ/mol]			
Salz	berechnet	experimentell	CuCl -904
			-
950			
CuBr	-870	-929	
CuI	-833	-933	
LiF	-1.000	-1.019	
LiCl	-804	-838	
LiBr	-761	-798	
LiI	-709	-742	