



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Die Ionische Bindung, Salze

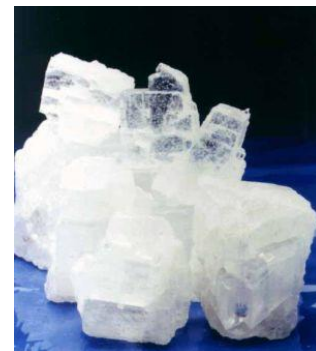
## ■ Inhalt

- **Polarität**
- **Dipolmoment**
- **Ionenkristall**
- **Gitterenergie**
- **Ionenradien**



Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

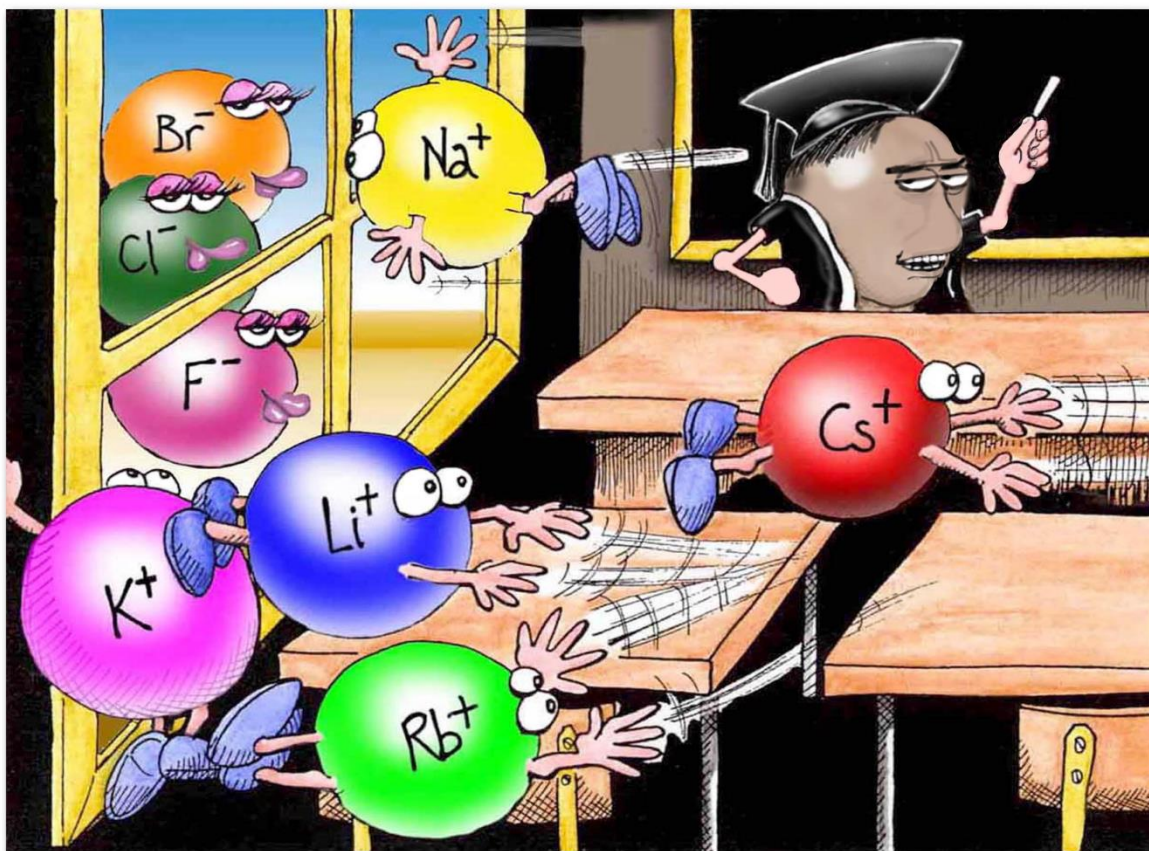
<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>





[ion] = „gehend“

[ano] =  
hoch



[kata] =  
runter

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



# Salz: „das Schmutziggraue“ (Bodensatz)

## Die Quintessenz: „Salze sind HEILIG“

**Salz**, N., »Salz«, mhd. salz, N., »Salz«, ahd. salz (8. Jh.?), N., »Salz«, as. salt, N., »Salz«, germ. \*salta, \*saltam, N., »Salz«, idg. \*sald, N., »Salz«, zu idg. \*sal- (1), \*səl-, N., »Bodensatz, Salz«, zu idg. \*sē-, \*sə-, V., »sich setzen, herausträufeln«, zu idg. \*sal-, Adj., »schmutzigrau«?

**keltisch:** „*salvos/salannos*“ (heil-machend)

**griechisch:** „*Halas*“ (Halogen = Salzbildner)

**biblisch:** „*Lots Weib*“ (ungehorsame Frau)



„zur Salzsäule erstarren“ - „Lots Weib“ (1. Moses 19):  
 “Und sein Weib sah hinter sich und ward zur Salzsäule.”



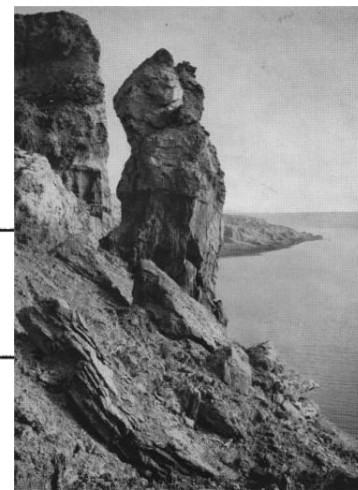
## The chemical death of Lot's wife: discussion paper

---

**I M Klotz** PhD *Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208, USA*

---

*Keywords:* Biblical diseases; Sodom; calcite; salt pillar



Thus by turning around in her direction of flight, Mrs Lot exposed herself instantly to stresses that generated immediate enormous escalations in concentrations of ( $\text{Ca}^{2+}$ ) and ( $\text{CO}_2$ ), so that the critical limits specified by equation (6) were exceeded overwhelmingly and instantaneously. Internal, massive, pervasive crystallization of calcite followed immediately. Mrs Lot died instantly of *rigor calcium carbonatus* and turned **into a rigid block of calcite**. Since the prevailing winds from the Dead Sea always carry along a spray of salt, which is accumulated on this pillar, succeeding generations, to modern times, have testified that the column is a block of salt.

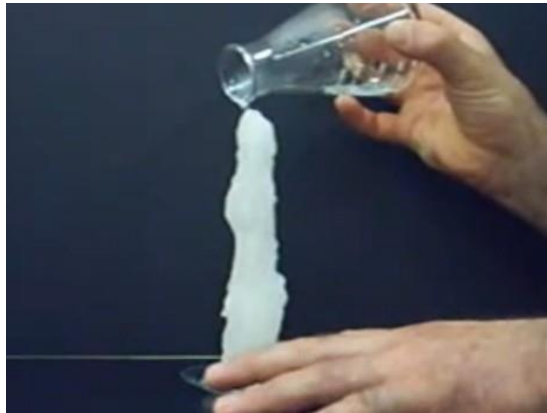
*Thus, once again, we see how modern science serves to corroborate and elucidate medical events described in the Bible.*



# Experiment

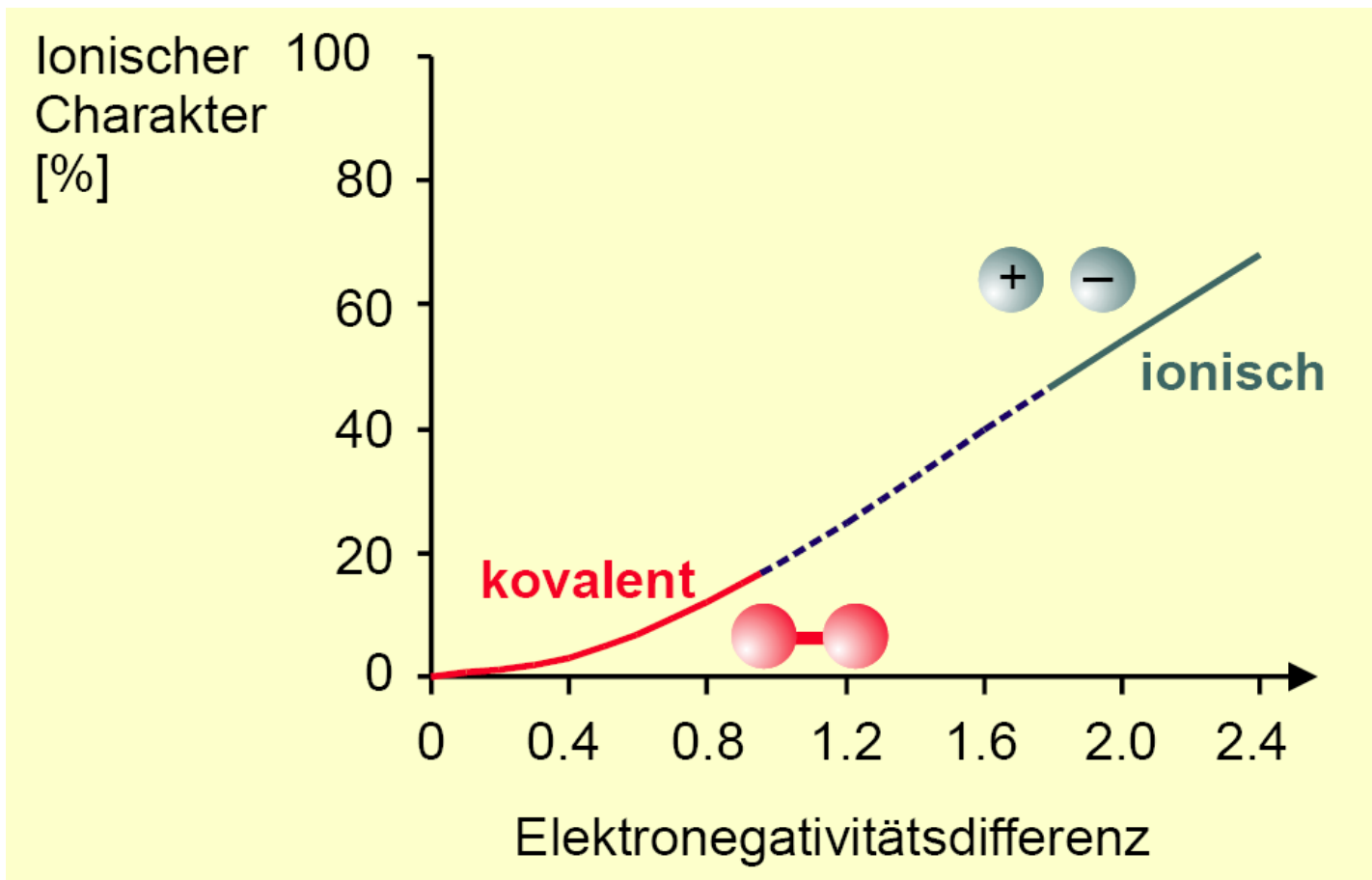
## ■ Lots-Frau

**Natriumacetat-Kristall** in eine Schale geben, der als Kristallisationspunkt dient, dann NaAc-Lösung darauf kippen. Es entsteht ein Eisberg-kerzenähnlicher Turm.



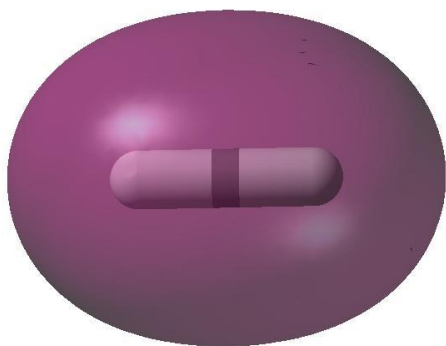


# Kovalenz vs. Ionische Bindung



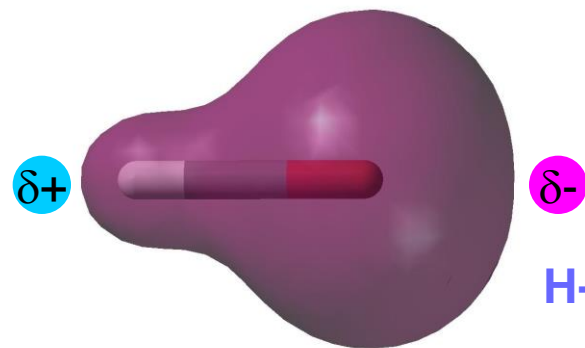


# Polarität einer Bindung



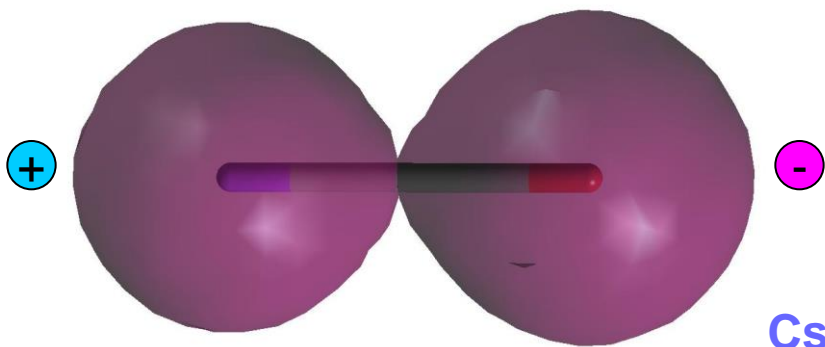
Kovalente Bindung

H-H



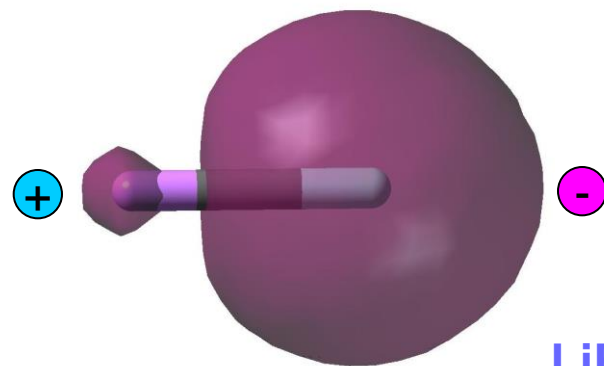
Polarisierte kovalente Bindung

H-Br



verzernte Ionen(bindung)

CsI



Ionenbindung

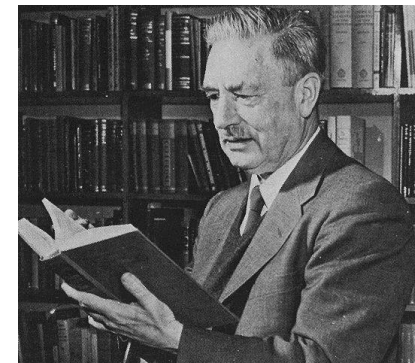
LiF



# Das Dipolmoment



$$\mu = \sum q_i \cdot r_i$$



Peter J. W. Debye  
(1884-1966)

Vollständige Ladungstrennung (Ionen):

$$|\mu| = e \cdot r \text{ mit } r = 1.602 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

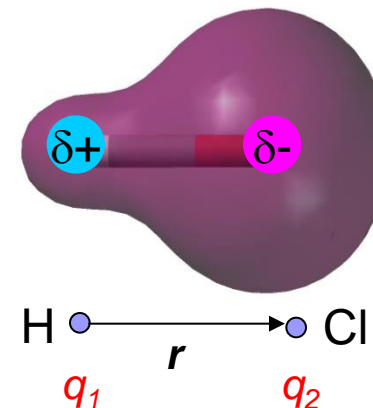
$$= 20.4 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Experimentell bestimmt für HCl:

$$|\mu_{\text{HCl}}| = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

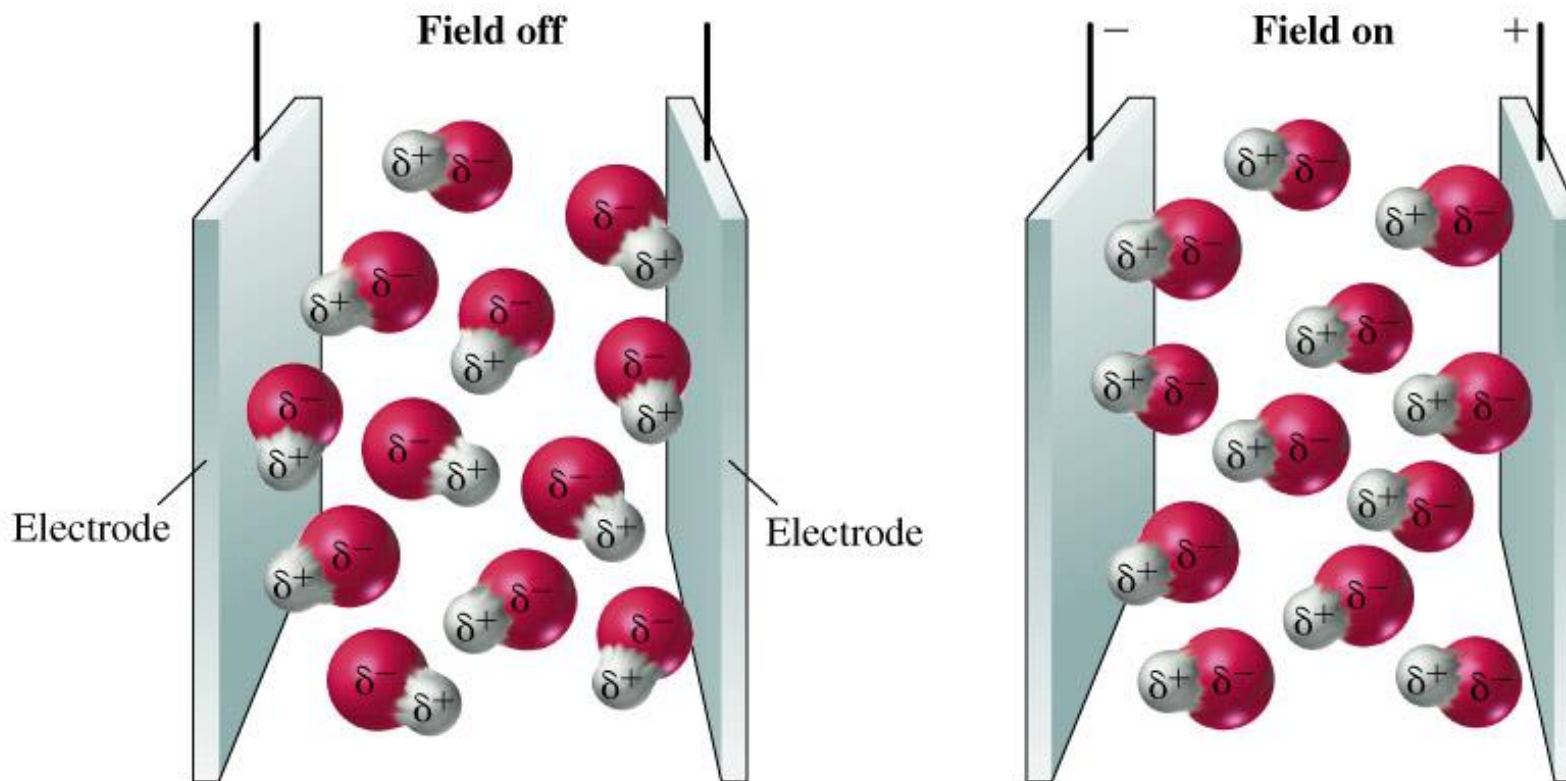
Bestimmung des Ionencharakters in H-Cl:

$$\frac{|\mu_{\text{HCl}}|}{|\mu|} = \frac{3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}}{20.4 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}} = 17\%$$



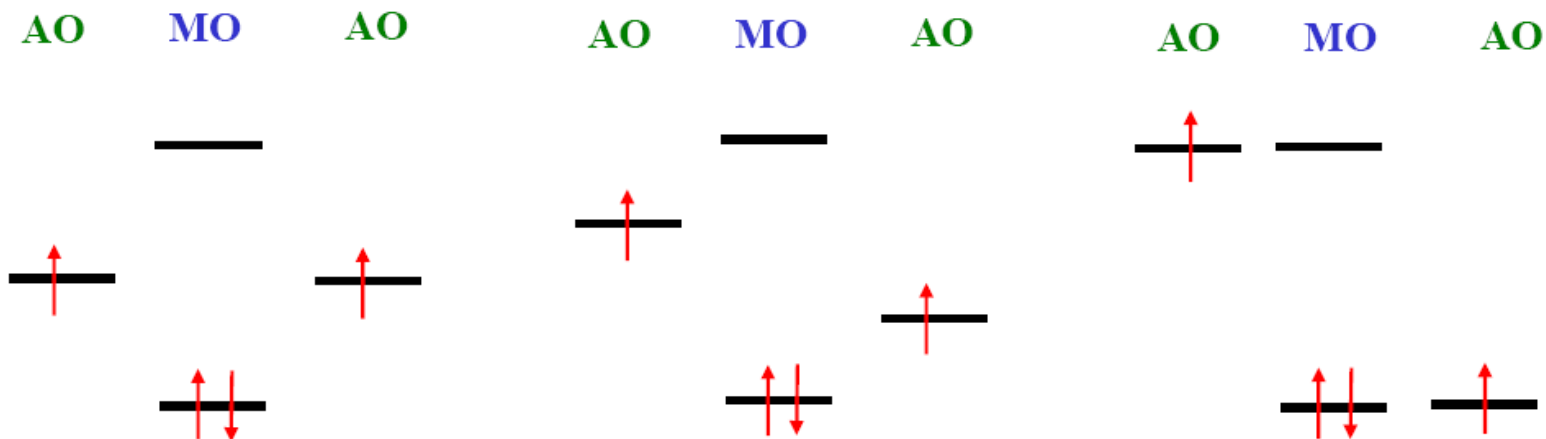


# Ausrichtung im elektrischen Feld





# Übergang von der kovalenten zur ionischen Bindung



**kovalent**

Elektronenpaar  
**zwischen** den  
beiden Atomen

**Atom-Orbital AO**

**polarisiert**

Elektronenpaar zu  
elektronegativeren  
Atomen **hingezogen**

**Molekül-Orbital MO**

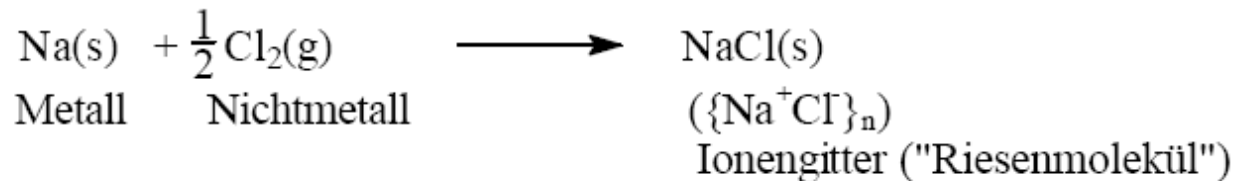
**ionisch**

Elektronenpaar  
**ganz** beim  
elektronegativeren  
Atom

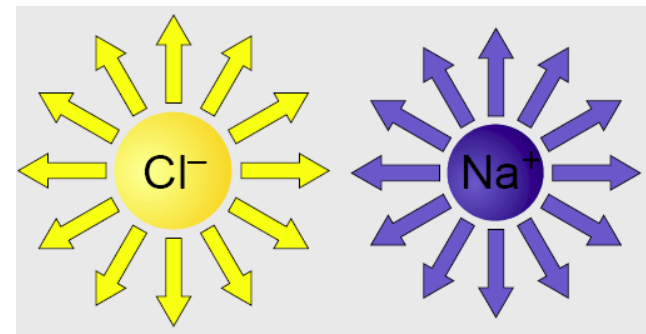


# Natriumchlorid der Klassiker

Elektrostatische Kräfte zwischen Kationen und Anionen (ungerichtet, stark)



Eine ionische Bindung entsteht dann, wenn ein Atom seine Valenzelektronen abgibt und ein zweites Atom diese aufnimmt. Auf diese Weise werden Kationen und Anionen gebildet die miteinander elektrostatisch wechselwirken, sie ziehen sich an. Elektrostatische Kräfte sind nicht gerichtet und wirken in alle Richtungen gleich stark, sie sind isotrop. Daher finden sich isolierte Ionenpaare nur unter extremsten Bedingungen, ansonsten bilden die entgegengerichteten Ionen immer zusammenhängende Verbände, die Salze, aus.



$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$



# Experiment

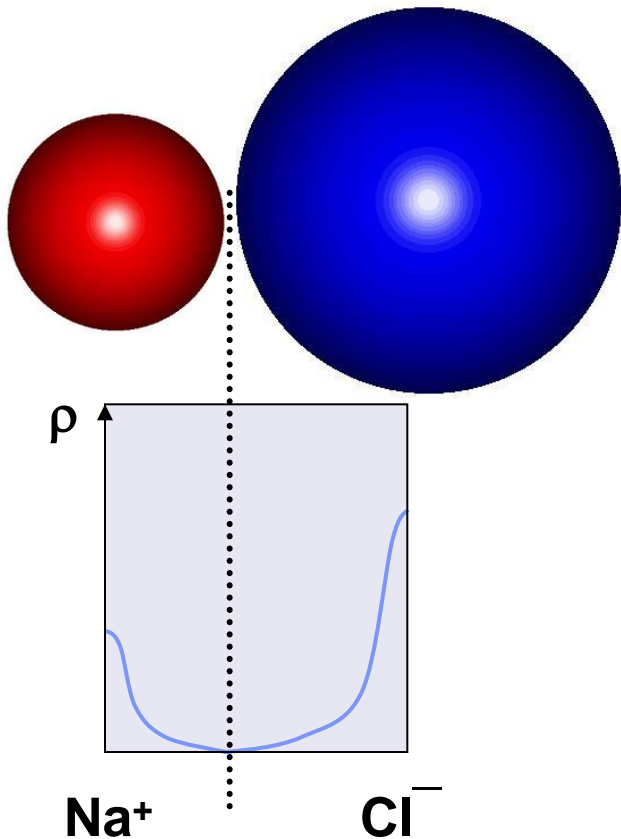
## ■ Darstellung von NaCl aus den Elementen

Der mit Chlorgas befüllte Kolbenprober wird waagrecht in ein Stativ eingespannt. Für den Versuch benötigt man ein Reagenzglas mit einer seitlichen Öffnung, die sich für die Zuleitung des Chlors ca. 3-4cm von unten befinden muß. Nun wird zwischen dem Reagenzglas und dem mit Chlorgas befüllten Kolbenprober ein kurzes Schlauchstück eingesetzt. Ein kleines Stück Natrium wird in das Reagenzglas gegeben. Man erhitzt das Reagenzglas kurz, das Natrium schmilzt. Das Ventil am Kolbenprober wird geöffnet und das Chlorgas wird in das RG gedrückt. Die Reaktion kommt in Gang. Natrium reagiert mit Chlor unter Feuererscheinung (gelbe Flamme) miteinander.



# Ionenbindung (heteropolare, elektrovalente Bindung)

## Elektronendichte



**Metallkation** + **Nichtmetallanion** = **Salz**

## Eigenschaften von Salzen

Spröde, stromleitend in der Schmelze unter Bildung von Ionen, hoher Schmelzpunkt, Bildung von Ionen in polaren Lösemitteln



# Experiment

## ■ Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Ionenbindung und Atombindung mit Hilfe der Leitfähigkeit

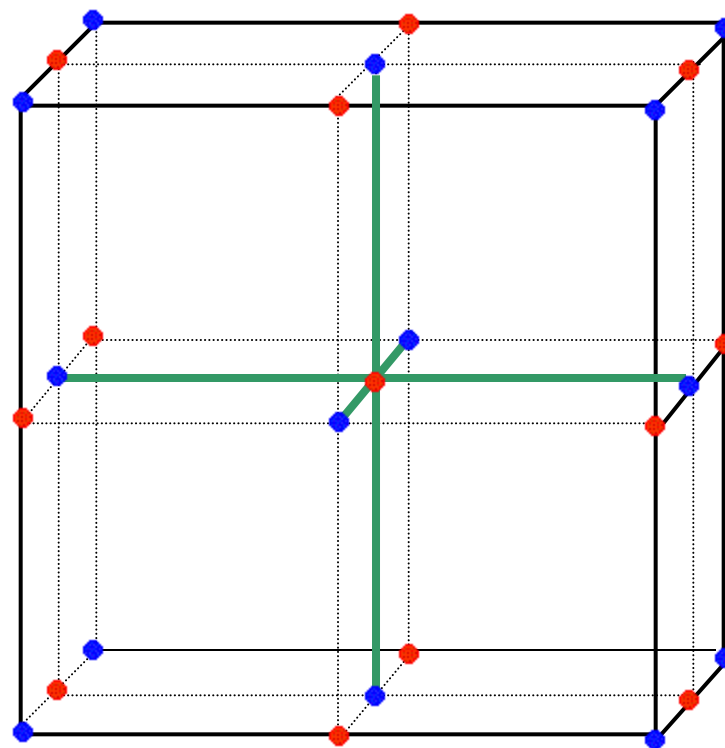
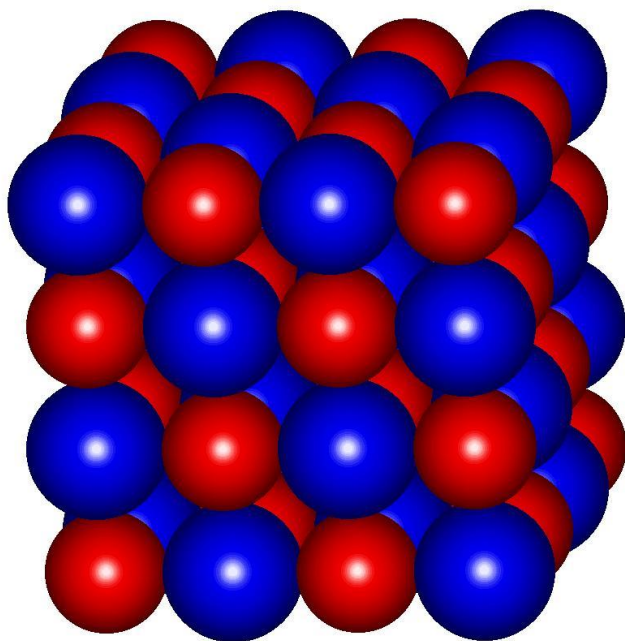
In ein Becherglas mit Wasser wird ein Leitfähigkeitsmessgerät gehalten. Es fließt kein Strom. (keine Leitfähigkeit). Fügt man jetzt festes Natriumchlorid hinzu, fließt ein elektrischer Strom. Es liegt eine Ionenbindung vor.

Wird in ein Becherglas mit Wasser Glucose gegeben, fließt kein elektrischer Strom. (keine Leitfähigkeit). In diesem Falle handelt es sich um eine Atombindung.



# Der Ionenkristall

Beispiel NaCl

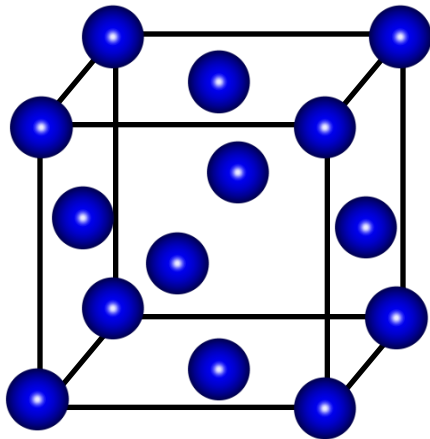


$\text{Cl}^-$ : kubisch flächenzentriert,  $\text{Na}^+$  auf Oktaederlücke oder *vice versa*

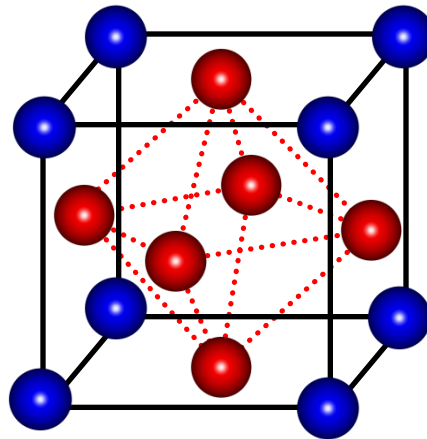


# Oktaeder- und Tetraederlücken

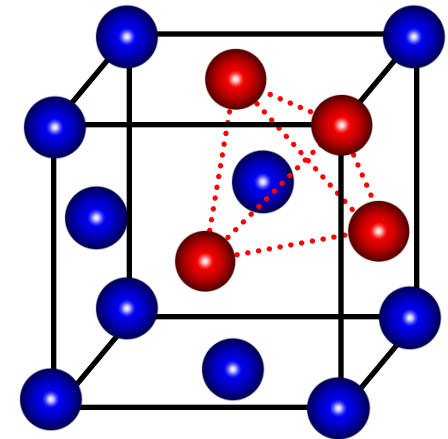
Ableitung der Struktur aus der dichtesten Anionenpackung



kubisch-  
flächenzentriert  
(dichtest)



Oktaederlücke  
pro Anion  
1 Oktaederlücke



Tetraederlücke  
pro Anion  
2 Tetraederlücken



# Bravais-Gitter



Auguste Bravais  
(1811-1863)

## CUBIC

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

## TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

## ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

## HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

## MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

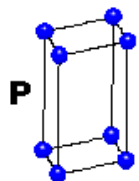
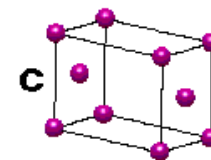
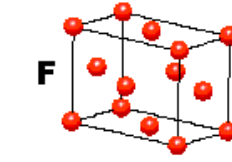
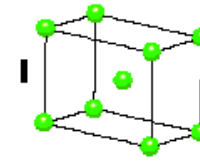
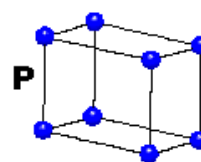
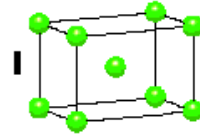
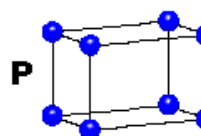
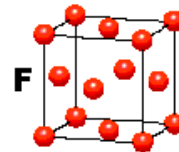
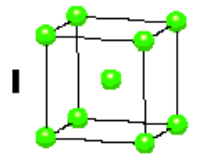
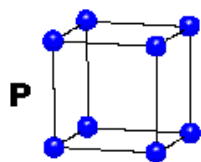
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$

## TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

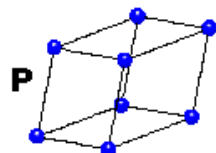
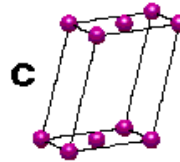
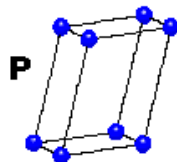
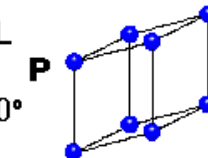
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



## TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



4 Elementarzellen :

P...primitiv

I...innenzentriert

F...flächenzentriert

C...seitenzentriert

+

7 Kristallklassen

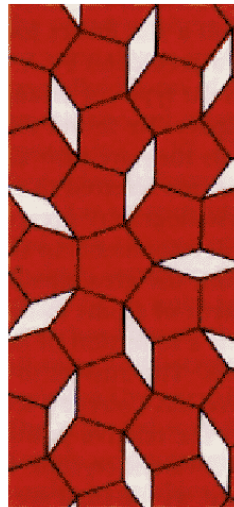
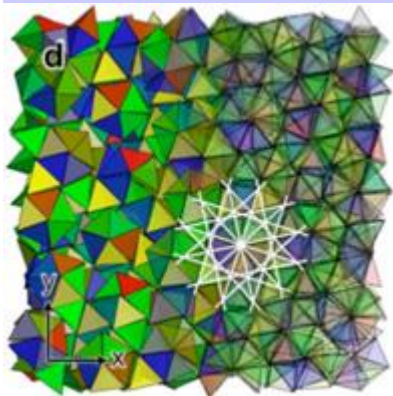
=

14 Bravais-Gitter

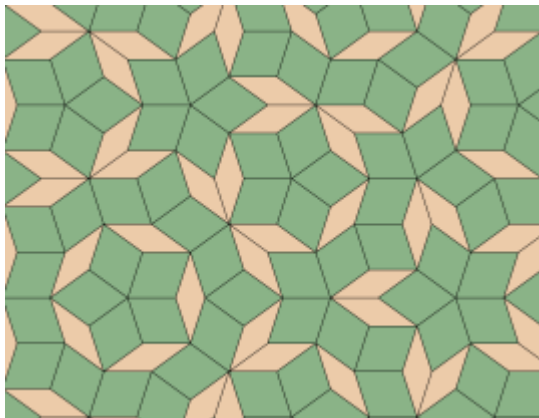


# Warum keine Fünfecke?

Mit Fünfecken lassen sich keine Flächen – ohne Löcher – bilden.

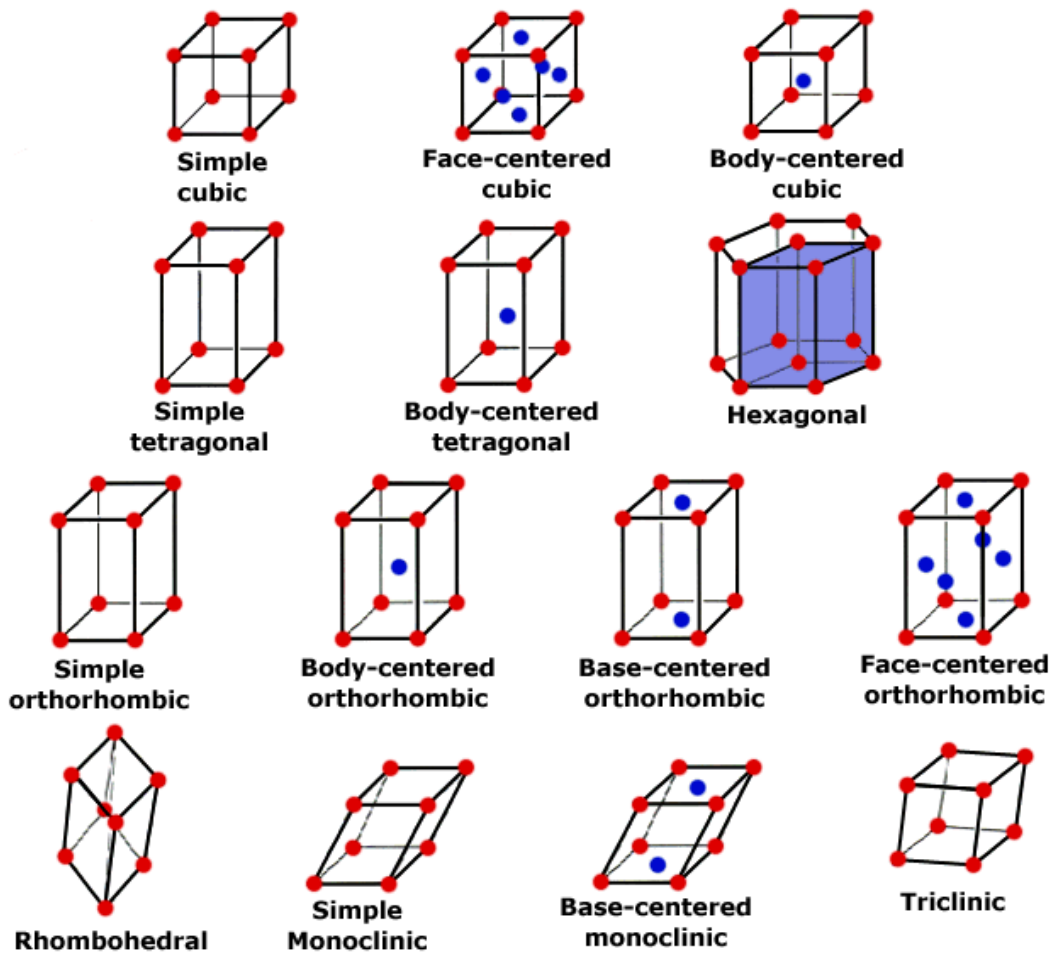


*Daniel Shechtman*  
1984 Quasikristalle  
**2011 Nobel-Preis**



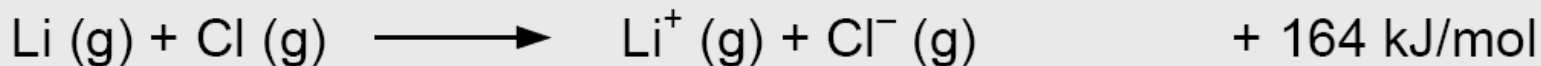
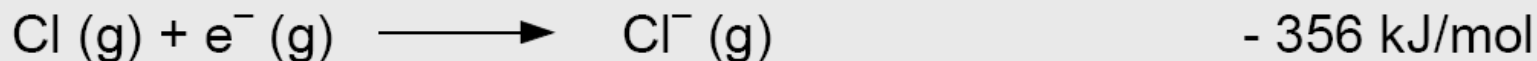
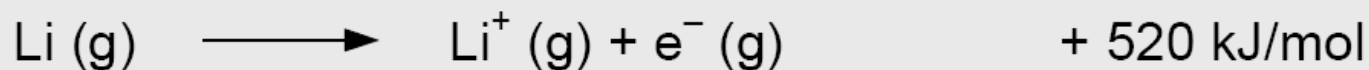


# Zusatz





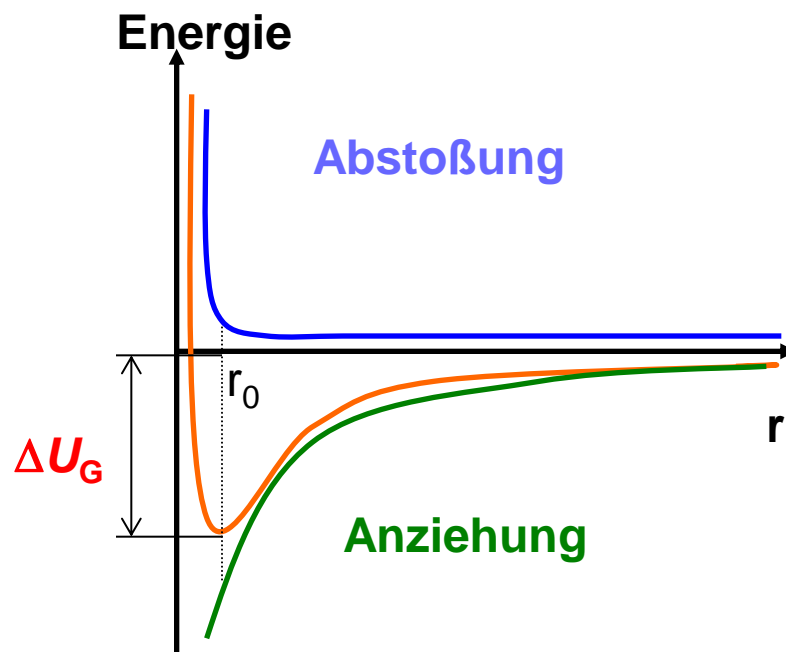
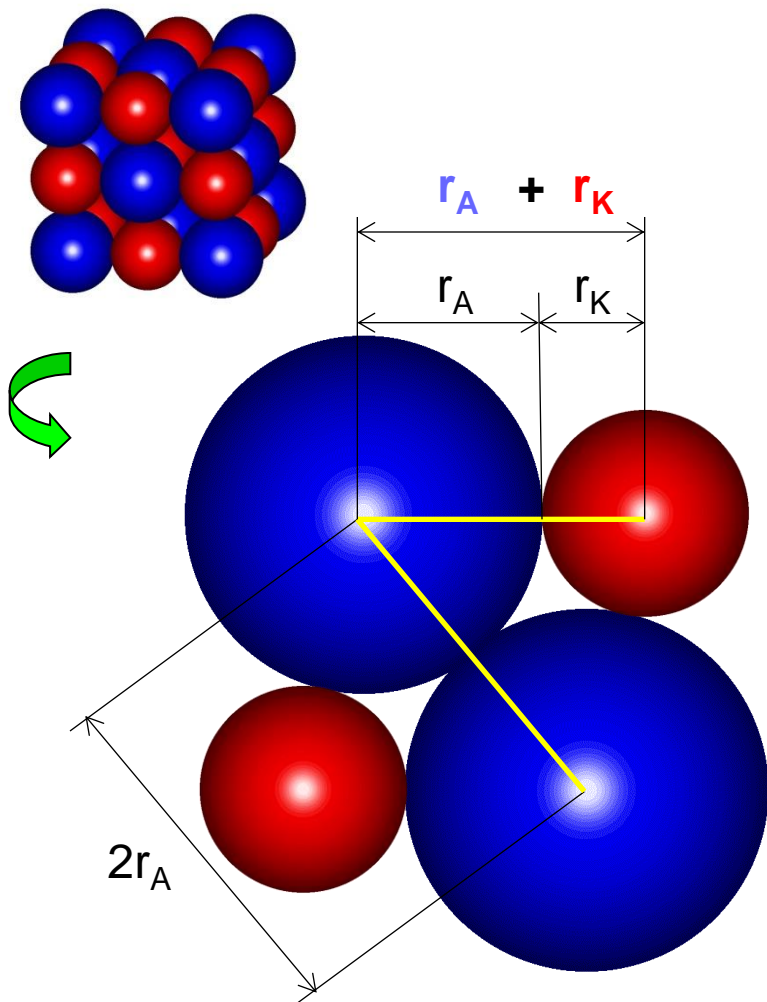
## Bildung von Ionen lohnt sich das ?



Die Bildung von 1 mol Lithium-Kationen und 1 mol Chlorid-Anionen kostet Energie. Das Erreichen der Edelgas-konfiguration kann somit nicht für die Bildung von Ionen ausschlaggebend sein.



# Coulomb-Kraft, Gitterenergie



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

## Radienquotient

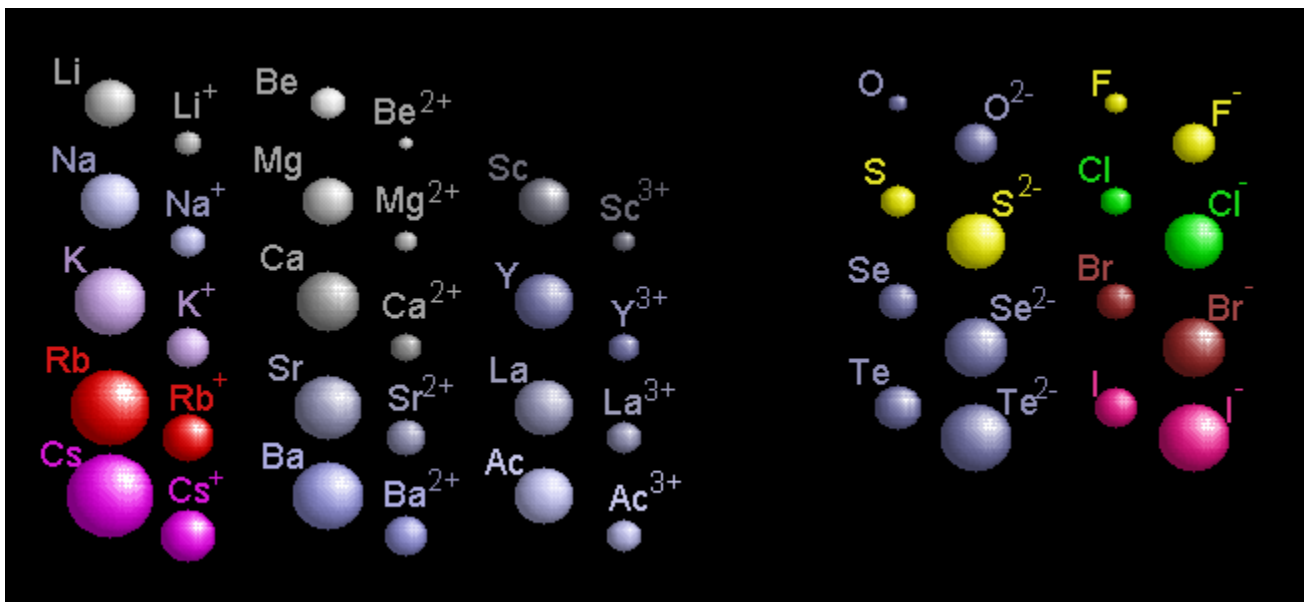
$$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}} \leftrightarrow \text{KZ}$$



# Ionenradien

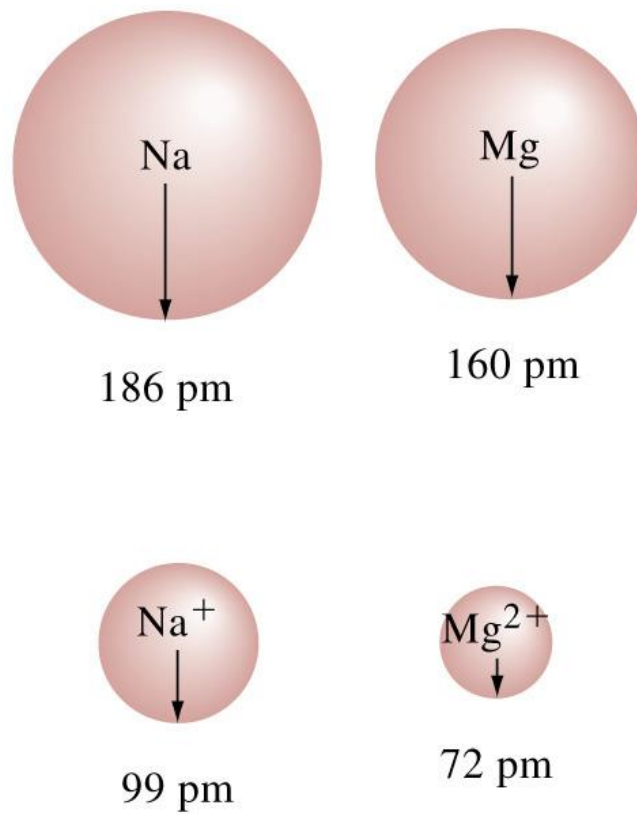
$$r_{\text{Atom}} > r_{\text{Kation}}$$

$$r_{\text{Atom}} < r_{\text{Anion}}$$



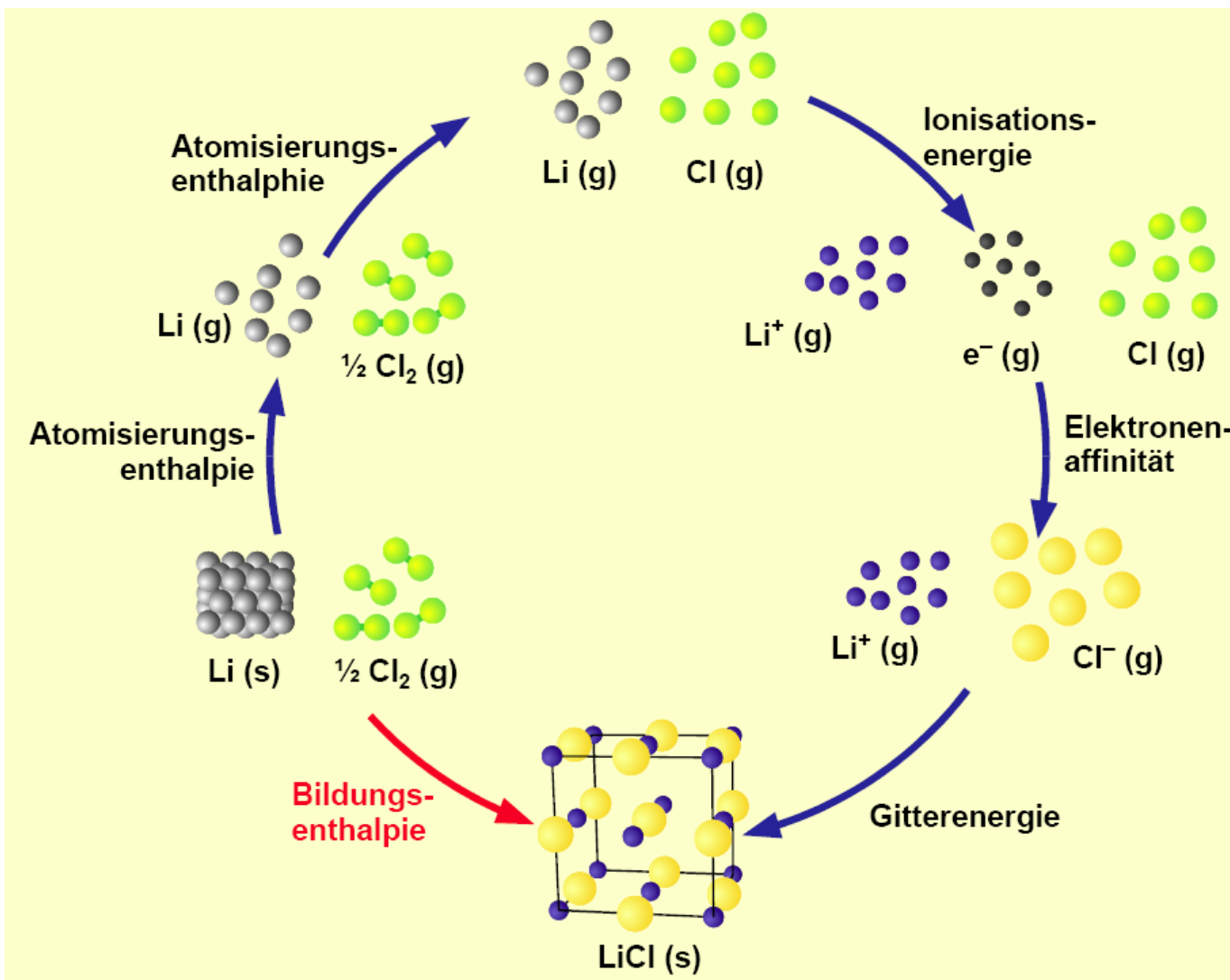


# Zusatz





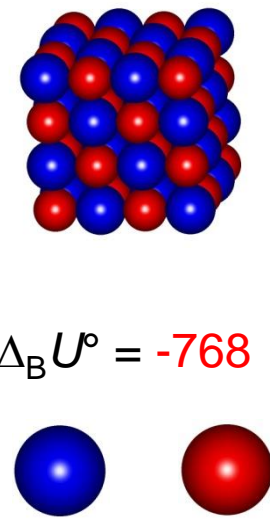
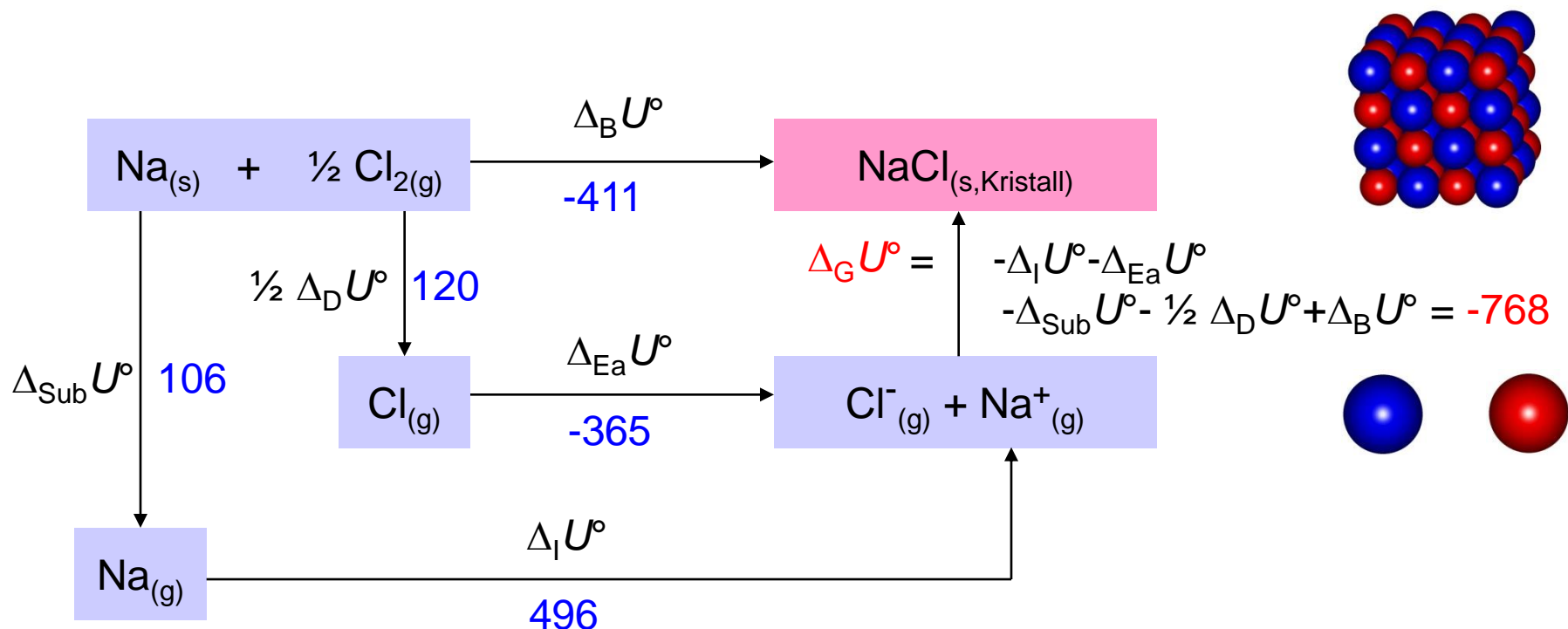
# Bildung von LiCl aus den Elementen





# Die Gitterenergie – Born-Haber-Kreisprozeß

**Kristallbildung:** Kristallbausteine im Zustand idealer Gase  $\longrightarrow$  **Kristall**



**Zu beachten:**  
 T-Abhängigkeit ( $E_a$ ,  $I$  und  $E_D$ )  
 Volumenarbeit für  $\Delta_G H^\circ$ : <1%



# Einfluß von Ionenradius\* und Ladung auf $\Delta_G U$

$\Delta_G U \sim 1/r$  (**NaCl** vs **CsCl**)

$\Delta_G U \sim ze$  (**MgCl<sub>2</sub>** vs **MgO**)

Li <sup>+</sup> 58	Be <sup>2+</sup> 27	B <sup>3+</sup> 12	C	N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133	Ne
Na <sup>+</sup> 102	Mg <sup>2+</sup> 72	Al <sup>3+</sup> 72	Si	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181	Ar
K <sup>+</sup> 138	Ca <sup>2+</sup> 100	Ga <sup>3+</sup> 100	Ge	As <sup>3-</sup> 222	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196	Kr
Rb <sup>+</sup> 149	Sr <sup>2+</sup> 116	In <sup>3+</sup> 116	Sn	Sb	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220	Xe
Cs <sup>+</sup> 170	Ba <sup>2+</sup> 136	Tl <sup>3+</sup> 136	Pb	Bi	Po	At	Rn

\*Ionenradius in pm



# Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids)



Paul Walden  
(1863-1957)



P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405–422.

**1914 Ethylammoniumnitrat mit Schmelzpunkt von 12 °C**

**Salze, die einen Schmelzpunkt < 100°C besitzen**

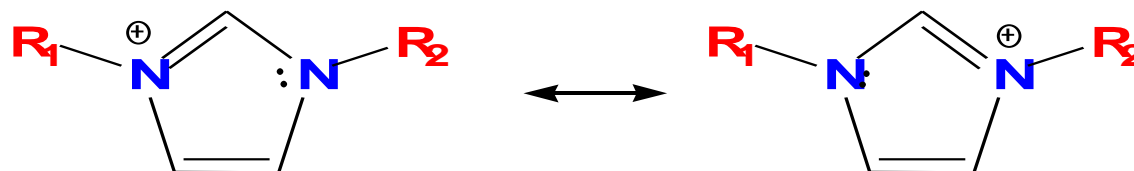
**RTILs mit Schmelzpunkt < 20°C  
(room temperature ionic liquids)**



# Beispiel für ILs

Schwach koordinierendes Kation + Anion

Kation z.B.:



$R_{1,2} = \text{Me, Et, Prop, But}$

Anion z.B.:



IL z.B.:



*Butyl-Methyl-Imidazolium-tetrafluorideborat*



# Eigenschaften von ILs

- Sie besitzen einen **sehr niedrigen, (kaum) nachweisbaren Dampfdruck**, sind in idealer Weise zu recyceln, keine Belastung für Umwelt
- Sie lassen sich als Reaktionsmedien in der Einphasenkatalyse und Biphasenkatalyse für neuartige **katalytische und biokatalytische Prozesse** einsetzen.
- Sie lassen sich einsetzen für **Trenntechniken**, die konventionelle Methoden ergänzen können, z. B. als stabile Flüssig-Membranen zur selektiven Stofftrennung.
- **Physikalisch-chemische Forschungsaufgaben** sind: molekulare Struktur und Wechselwirkung in flüssiger Phase, Grenzflächenspannungen von flüssig-flüssig Phasengleichgewichten, Löslichkeiten organischer Stoffe in IL's sowie Diffusion und elektrische Leitfähigkeiten.