

4. Ionenkristalle

Erinnerungen an die Basics (AAC, PC-I)

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 18/19

2.2019, C. Röhr

Ionenbindung, elektronische Struktur von Salzen

Ionencharakter

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

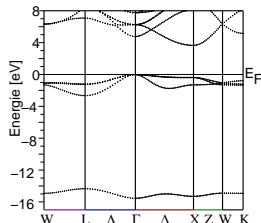
$$\text{Ionischer Charakter} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)}$$

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 Farbigeit

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:

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

Thermodynamik, Gitterenergie

- ▶ Anteile an U_L (je nach Festkörper)

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

E_R : elektrostatische Abstoßung der e^- -Hüllen

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

($n = 5-12$; B = Born'scher
Abstoßungsexponent)

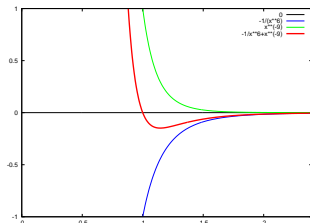
E_D : Dispersion (Anziehung der e^- -Hüllen)

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

$E_R + E_D$ (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

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

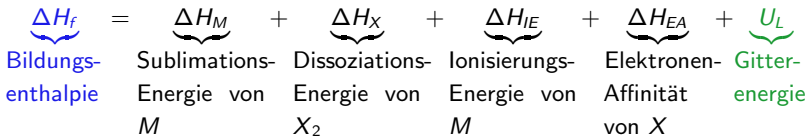
- ▶ z.B. für NaCl:

E_C	=	-878	E_R	=	92	(Werte in kJ/mol)
E_D	=	-18	E_0	=	6	

- ▶ damit Coulomb-Energien entscheidend, hängt ab von
 - ▶ Ionen-Abstand r
 - ▶ Ionen-Ladungen q
 - ▶ Strukturtyp A
- ▶ **qualitative Aussagen** zur maximalen Gitterenergie:
 - ▶ A umgeben K und umgekehrt
 - ▶ hohe Koordinationszahl (CN)
 - ▶ 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: $M + \frac{1}{2}X_2 \longrightarrow MX$



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

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