

Ionenbindung

Salze

Metalle und Nichtmetalle

Metalle: linker und unterer Teil des Periodensystems ⇒ niedriges Ionisierungspotential
 ⇒ sind bestrebt unter Elektronenabgabe die Edelgaskonfiguration des vorhergehenden Edelgases zu erreichen ⇒ bilden gerne **Kationen**.

Nichtmetalle: rechter und oberer Teil des Periodensystems ⇒ hohe Elektronenaffinität
 ⇒ nehmen gerne Elektronen auf in dem Bestreben die Elektronenkonfiguration des nächsthöheren Edelgases zu erreichen ⇒ bilden gerne **Anionen**.

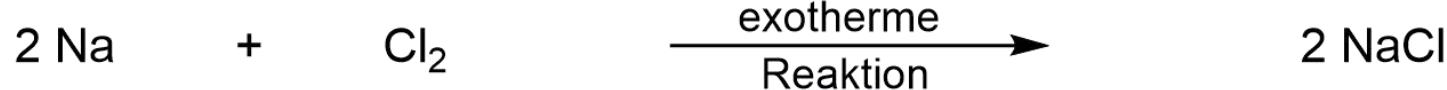
Periodic Table of the Elements

Main Group Representative Elements																			
1A ^a		8A																	
1	H	He																	
1.00794	2																		
1	Li	Be	Metals	Metalloids	Nonmetals	13	14	15	16	17	18	2	He	10	11	12	13		
6.941	9.012182	6.941	9.012182	10.811	12.0107	14.0067	15.9994	18.998403	20.1797	10.811	12.0107	14.0067	15.9994	18.998403	20.1797	10.811	12.0107	14.0067	
2	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9	10	1B	2B	13	14	15	16	17	18	
22.989770	24.3050	22.989770	24.3050	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	26.981538	28.0855	30.973761	32.065	35.453	39.948
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	30	31	32	33	34	35	
39.0983	40.078	40.078	44.955910	47.867	50.9415	51.9961	54.938049	55.845	58.933200	58.6934	63.546	65.39	69.723	72.64	74.92160	78.96	79.904	83.80	
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Ga	31	32	33	34	35	36	
85.4678	87.62	88.90585	91.224	92.90638	95.94	[98]	101.07	102.90550	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.760	127.60	126.90447	131.293	85.4678	
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	80	81	82	83	84	85	
132.90545	137.327	137.327	174.967	178.49	180.9479	183.84	186.207	190.23	192.217	195.078	196.96655	200.59	204.3833	207.2	208.98038	[208.98]	[209.99]	[222.02]	
6	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	112	113	114	115	116	117	
[223.02]	[226.03]	[226.03]	[262.11]	[261.11]	[262.11]	[266.12]	[264.12]	[269.13]	[268.14]	[281.15]	[272.15]	[285]	[284]	[289.2]	[288]	[293]	[294]	[294]	
Lanthanide series			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb			
			138.9055	140.116	140.90765	144.24	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92534	162.50	164.93032	167.259	168.93421	173.04			
Actinide series			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			
			[227.03]	[232.0381]	[231.03588]	[238.02891]	[237.05]	[244.06]	[243.06]	[247.07]	[247.07]	[251.08]	[252.08]	[257.10]	[258.10]	[259.10]			

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
138.9055	140.116	140.90765	144.24	[145]	150.36	151.964	157.25	158.92534	162.50	164.93032	167.259	168.93421	173.04
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
[227.03]	[232.0381]	[231.03588]	[238.02891]	[237.05]	[244.06]	[243.06]	[247.07]	[247.07]	[251.08]	[252.08]	[257.10]	[258.10]	[259.10]

Metalle + Nichtmetalle → Salze

Reaktion von Metallen mit Nichtmetallen: ⇒ Verbindungen aus positiv geladenen Ionen (**Kationen**) und negativ geladenen Ionen (**Anionen**) ⇒ **Ionenverbindungen** ⇒ **Salze**.



Der **entstehende** Stoff, **NaCl**, ein Salz, zeigt ganz **andere Eigenschaften** als die Ausgangsverbindungen.

Ionenbindung

In einem **Salz** kommt der **Zusammenhalt der Ionen - die Ionenbindung** - durch die **elektrostatische Anziehung** zwischen den **Kationen** und den **Anionen** zustande.

Die **Anziehungskraft F** wird durch das **Coulomb'sche Gesetz** beschrieben.

Für ein Ionenpaar:

$$F = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{z_K e z_A e}{r^2}$$

z_K = Ladung des Kations

z_A = Ladung des Anions

e = Elementarladung

ε_0 = elektrische Feldkonstante

r = Abstand zwischen Kation und Anion

Die **Anziehungskraft F** ist **proportional** dem **Produkt der Ionenladungen** und **umgekehrt proportional** dem **Quadrat des Abstandes**.

Die **Ionenbindung ist nicht gerichtet** - im Gegensatz zur kovalenten Bindung; sie wirkt nach allen Raumrichtungen.

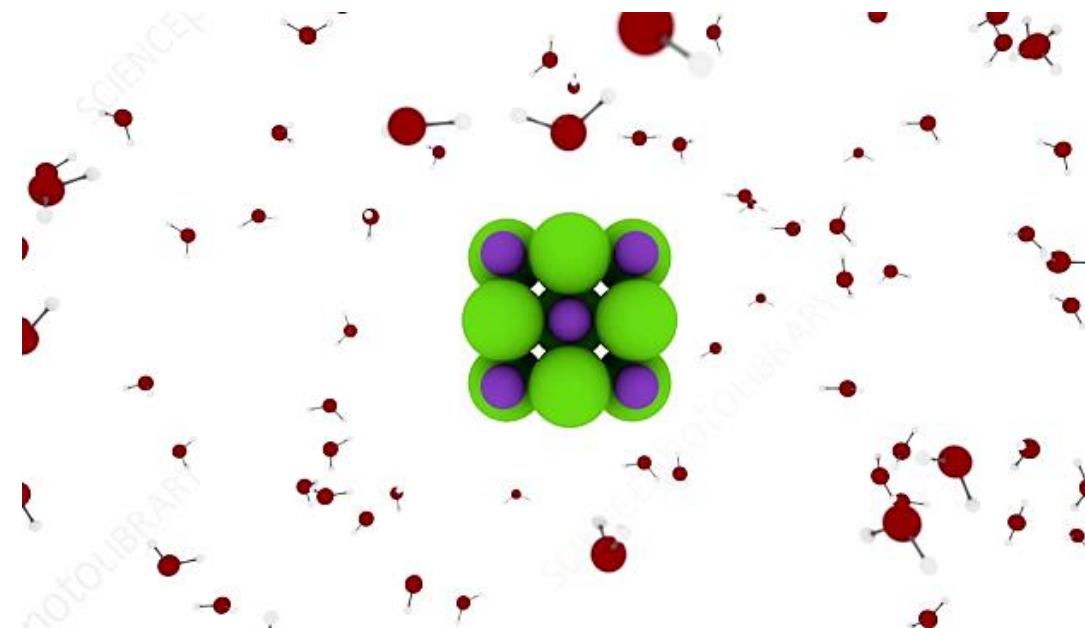
Salze bilden **Ionenkristalle**, in denen Kation und Anion in ein **regelmäßiges dreidimensionales Gitter** abwechselnd nebeneinander angeordnet sind.

Die **Formel eines Salzes** beschreibt nicht eine Einheit (wie ein Molekül), sondern die **Zusammensetzung eines Verbandes**, bestehend aus vielen Kationen und Anionen - eines **Ionenkristalls**.

Eigenschaften von Salzen

Der Aufbau der Salze aus **Ionen** prägt ihre **Eigenschaften**:

- ⇒ **Löslich** nur in **polaren** Lösemitteln (z. B. H_2O)
- ⇒ **Hohe Schmelzpunkte** (z. B. NaCl, Schmp. 801 °C)
- ⇒ **Hohe Siedepunkte** (z. B. NaCl, Sdp. 1413 °C)
- ⇒ **Leiten im festen** Zustand den elektrischen Strom **nicht** (**Isatoren**)
- ⇒ Die **Schmelze** oder die **Lösung** eines Salzes **leitet** den elektrischen Strom
- ⇒ **Meistens hart und spröde**; glatte Bruchkanten bei mechanischer Belastung



Beweglichkeit von Ionen in Lösung

In Lösung sind solvatisierte Ionen beweglich. bei Anlegen einer Spannung bewegen sich die Kationen (positiv geladen) zur Kathode (neg. Pol) und die Anionen (negativ geladen) zur Anode (pos. Pol).

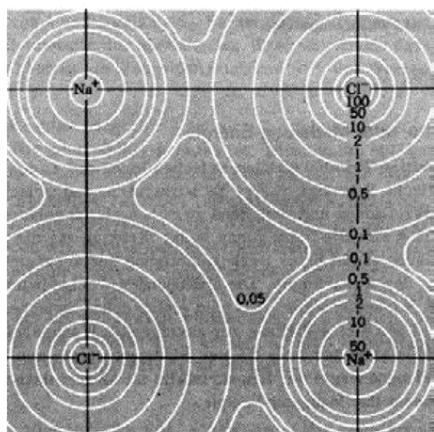
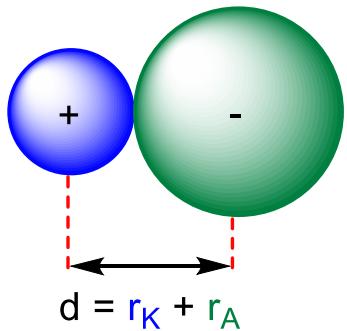
Beispiel: Kaliumpermanganat KMnO_4



KMnO_4 -Kristalle unter dem Mikroskop

Ionenradien

Bestimmung der Ionenradien:



- ⇒ Durch Röntgenbeugung $d = r_K + r_A$ experimentell bestimmbar.
 - ⇒ Elektronendichteverteilung, bestimmt durch Röntgenbeugung
 - ⇒ Minimum der Elektronendichte zwischen Kation und Anion als "Grenze" angenommen
 - ⇒ Wenn der Radius eines Ions bekannt ist, können aus den Abständen d von Salzen mit diesem Ion die Radien der Gegenionen ermittelt werden.
 - ⇒ Die Radien der Gegenionen können wiederum für die Bestimmung von den Radien weiterer Ionen nach der gleichen Methode verwendet werden.

R. D. Shannon und **C. T. Prewitt** (1969 und 1976): Ionenradien auf der Basis vom **Radius von F⁻** (1.19 Å):

Strukturen von ionischen Verbindungen

Salze bilden **Ionengitter**, Kristallgitter.

Im Kristallgitter können die **Ionen als starre Kugeln** mit einem bestimmten **Ionenradius** betrachtet werden.

Ionen **entgegengesetzter Ladung ziehen sich an** und nähern sich soweit aneinander, bis sich die **Elektronenhüllen** abstoßen \Rightarrow **Gleichgewichtsabstand**.

Die **räumliche Anordnung** der Ionen im Gitter (und damit die Zahl der nächsten Nachbarn, die **Koordinationszahl**) wird durch das **Verhältnis der Ionenradien r_K / r_A** bestimmt.

- \Rightarrow Drei wichtige Gittertypen von **ionischen AB-Verbindungen**:
 - \Rightarrow NaCl-Gitter
 - \Rightarrow CsCl-Gitter
 - \Rightarrow ZnS-Gitter
- \Rightarrow Drei wichtige Gittertypen von **ionischen AB_2 -Verbindungen**:
 - \Rightarrow SiO_2 -Gitter (Quarz)
 - \Rightarrow CaF_2 -Gitter (Fluorit)
 - \Rightarrow TiO_2 -Gitter (Rutil)

r^+/r^-	KZ des Kations ^b	Anionenanordnung um das Kation	Strukturtyp ^c	
			AB (r^+/r^-)	AB_2 (r^+/r^-)
> 0.732	8	kubisch	CsCl (1.13)	CaF_2 (1.06)
> 0.414	6	oktaedrisch	NaCl (0.70)	TiO_2 (0.45)
> 0.225	4	tetraedrisch	ZnS (0.44)	SiO_2 (0.33)
> 0.155	3	trigonal-planar	BN	

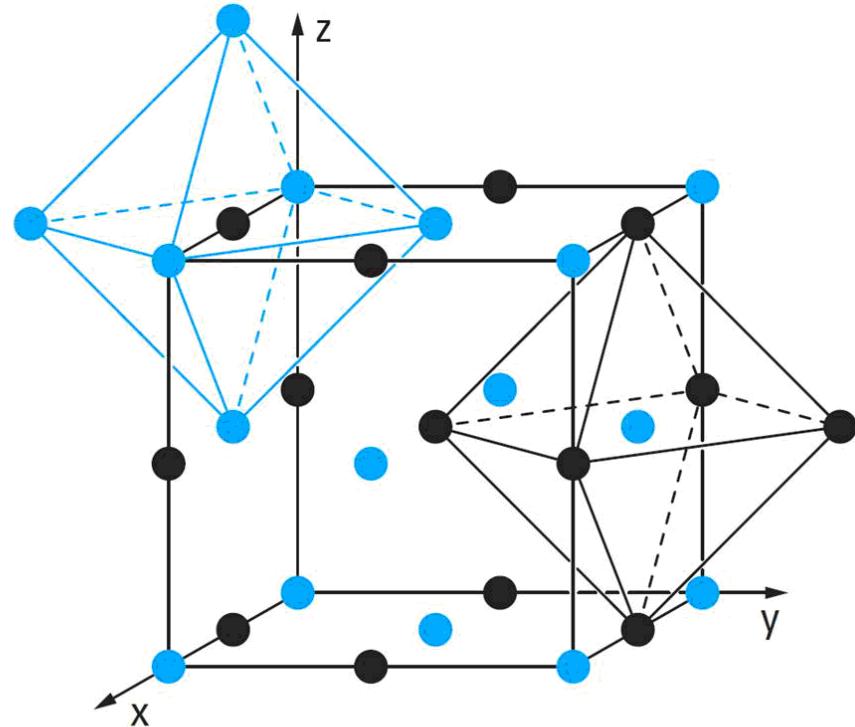
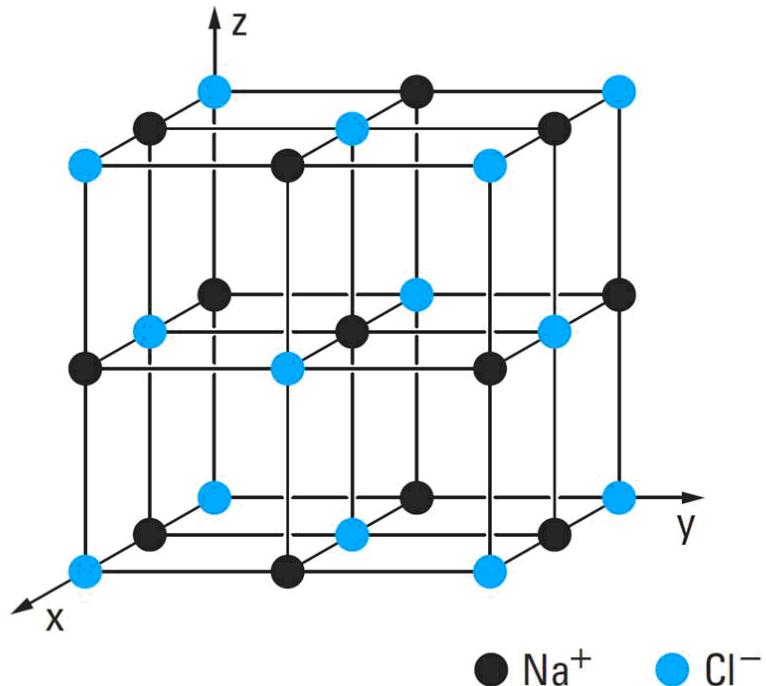
a Weitere Grenzradienverhältnisse: > 1.000 (KZ = 12, kuboktaedrisch), > 0.902 (KZ = 12, kuboktaedrisch), > 0.732 (KZ = 9, dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch neben kubisch), > 0.668 (KZ = 8, dodekaedrisch), > 0.645 (KZ = 8, antikubisch), > 0.592 (KZ = 7, überkappt-oktaedrisch), > 0.528 (KZ = 6, trigonal-prismatisch).

b Bei gegebener Salzformel AB_n und gegebener Kationenkoordinationszahl KZ_K berechnet sich die Anionenkoordinationszahl KZ_A wie folgt: $KZ_A = KZ_K/n$ (z. B. $Al_2O_3 \hat{=} AlO_{1.5}$ mit $KZ_K = 6 : KZ_A = 6 : 1.5 = 4$).

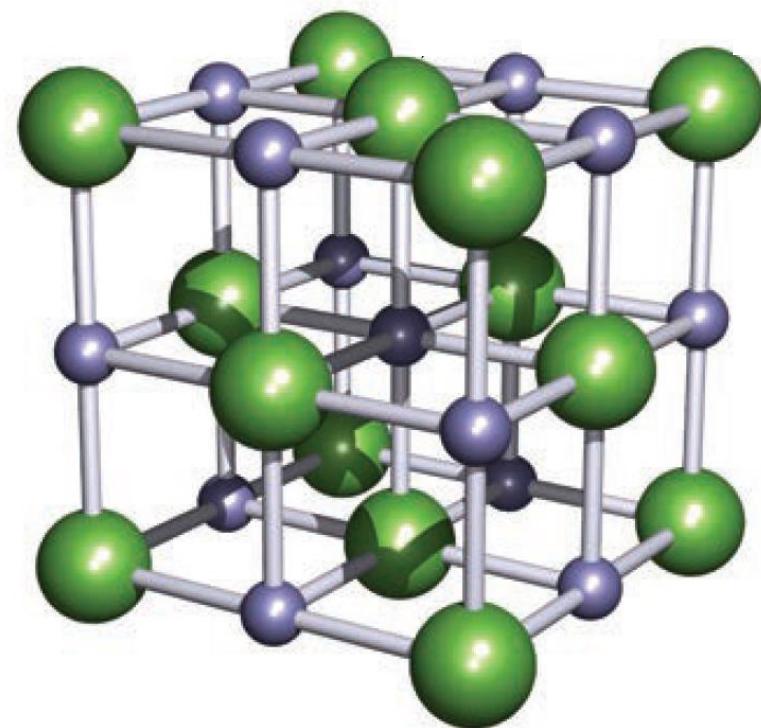
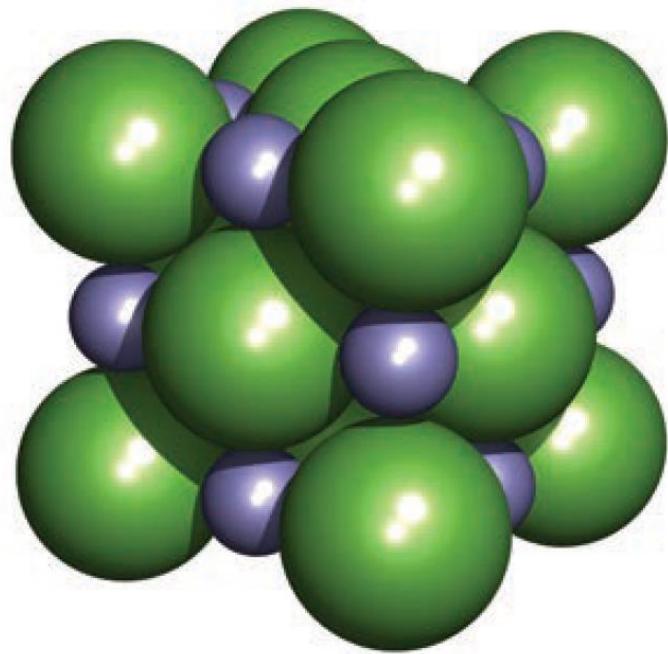
c In Klammern jeweils berechnetes Radienverhältnis bei Zugrundelegen der für die betreffende KZ gültigen Radien von Kation und Anion.

Struktur von NaCl

- ⇒ Kubisch dichteste Packung (ccp) der einen Ionensorte **A** (z. B. Cl⁻-ionen).
- ⇒ Die Ionen der zweiten Sorte **B** (Na⁺-ionen) besetzen **alle Oktaederlücken**.
- ⇒ Die beiden **Teilgitter** sind durch **Translation ineinander überführbar**.
- ⇒ **Na⁺: KZ = 6** (oktaedrisch umgeben von 6 Cl⁻-ionen).
- ⇒ **Cl⁻: KZ = 6** (oktaedrisch umgeben von 6 Na⁺-ionen).



Struktur von NaCl



Halit (NaCl) Kristalle

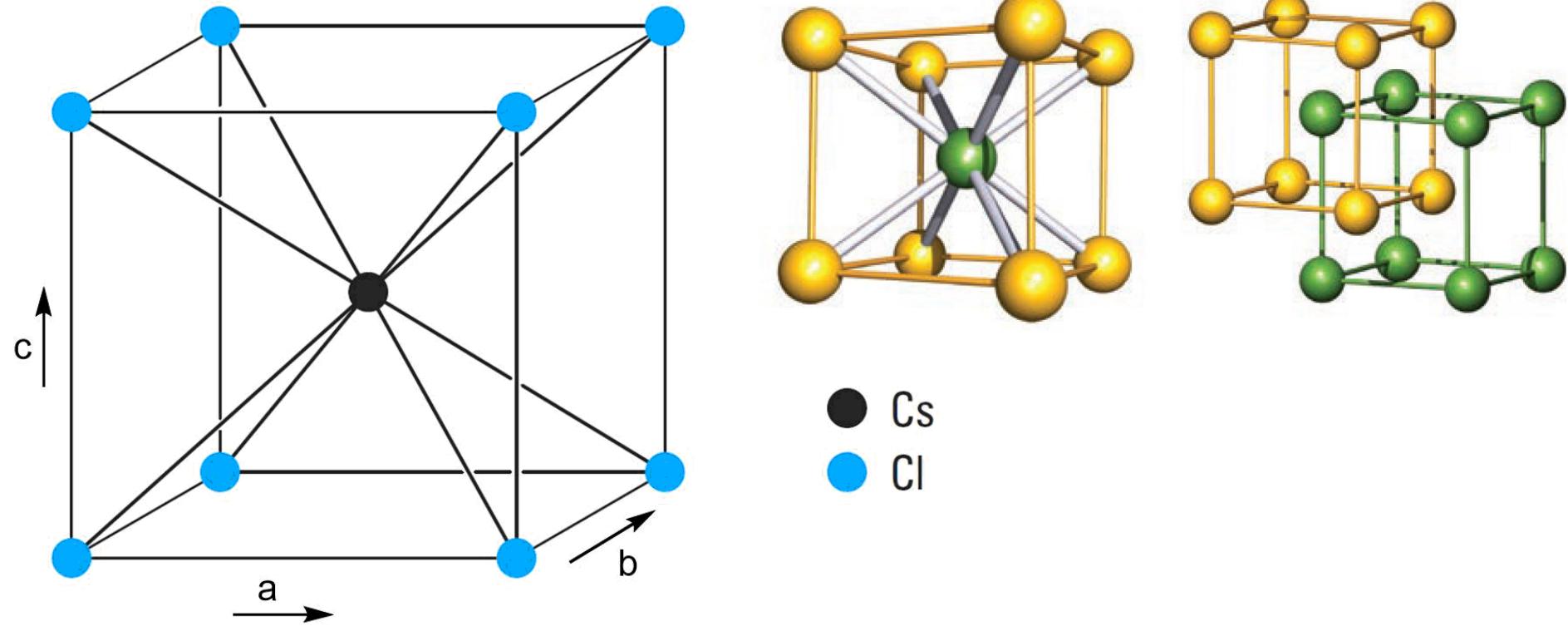


Halit (NaCl) Kristalle



Struktur von CsCl

- ⇒ Kubisch innenzentrierte Elementarzelle, Cl^- Ionen an den Ecken.
- ⇒ Cs^+ Kation in der Mitte der Zelle.
- ⇒ KZ von Cl^- : 8; KZ von Cs^+ : 8; Koordinationsgeometrie: kubisch.
- ⇒ Zwei ineinander geschobene kubisch primitive Gitter, versetzt zueinander um 0.5, 0.5, 0.5.
- ⇒ Analog kristallisieren CsBr , CsI , TlCl und TlBr .



CsCl Kristalle

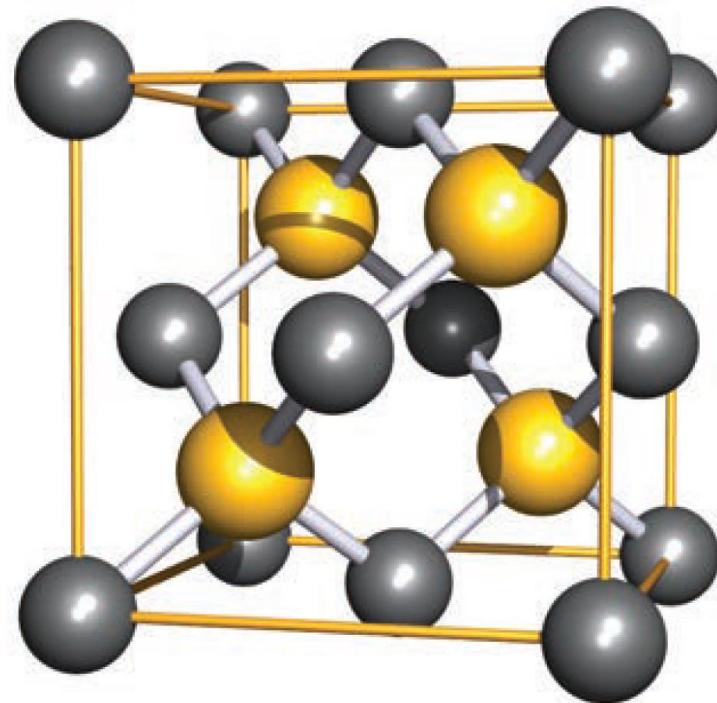
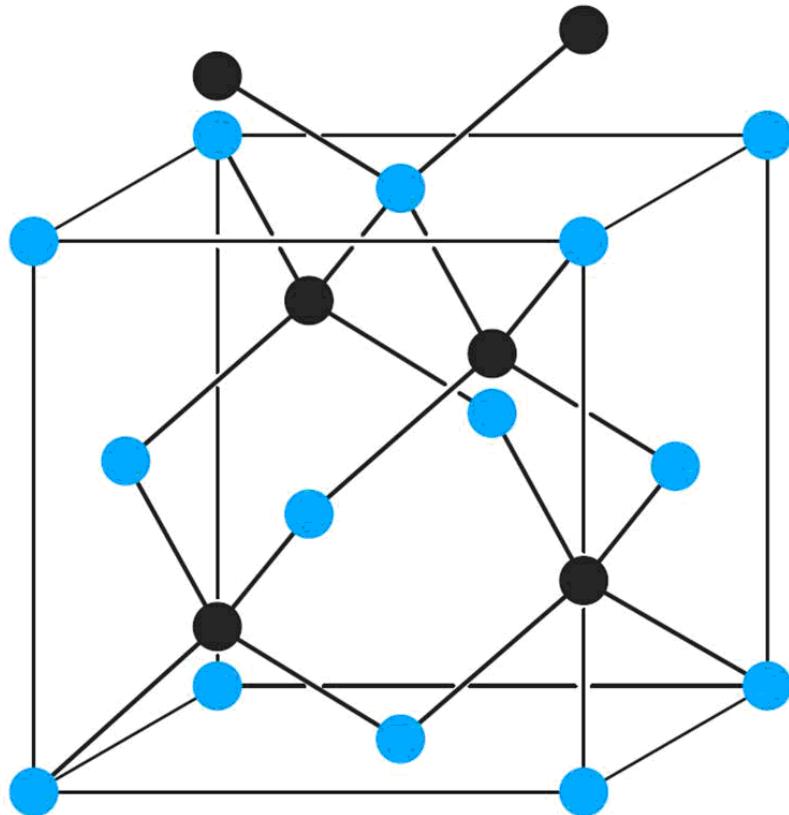


CsCl Kristalle



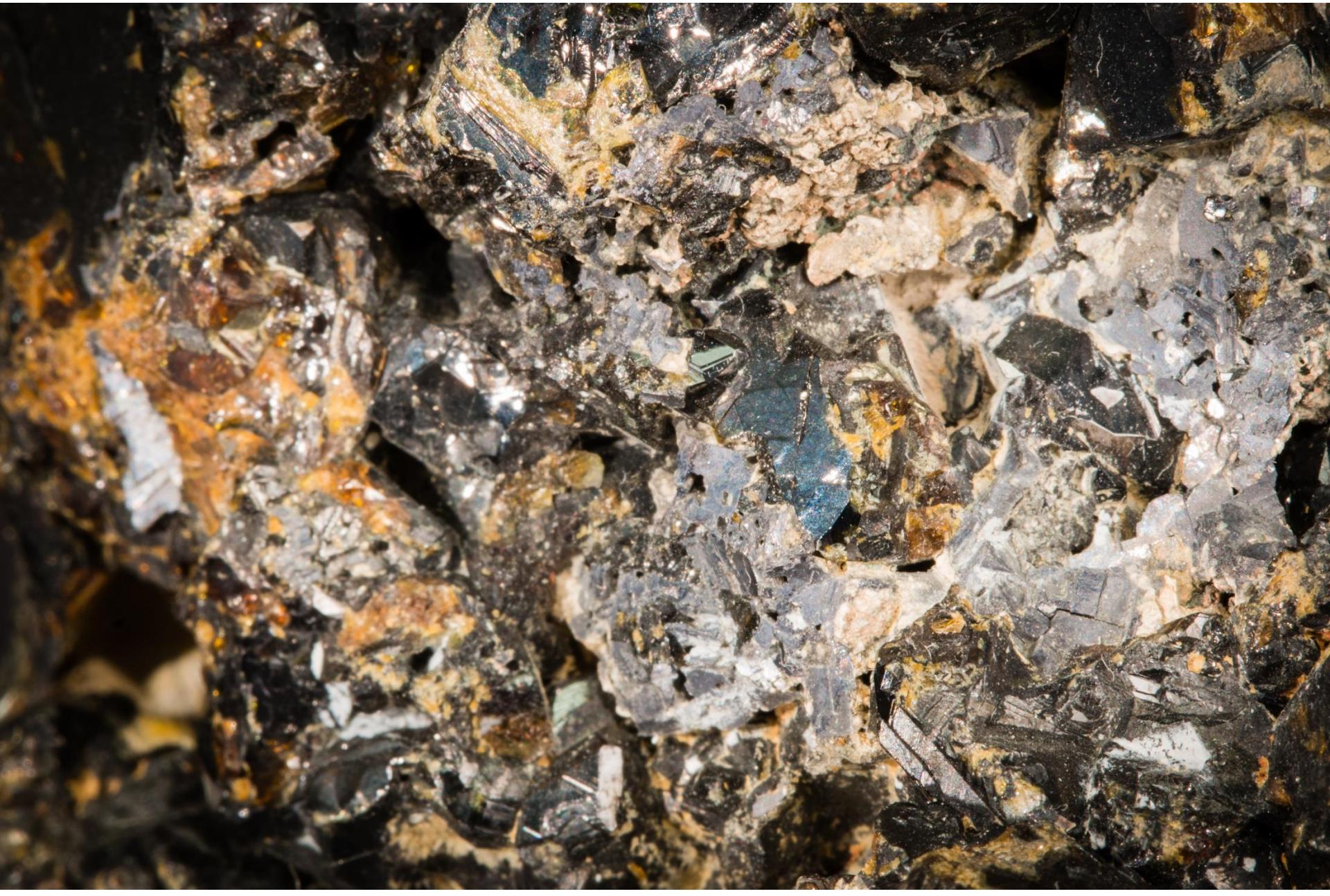
Struktur von ZnS (Zinkblende)

- ⇒ Kubisch dichteste Packung (ccp) aus S^{2-} Ionen.
- ⇒ Die **Hälfte der Tetraederlücken** besetzt durch Zn^{2+} Ionen.
- ⇒ KZ von S^{2-} : 4; KZ von Zn^{2+} : 4; Koordinationsgeometrie: **tetraedrisch**.



● Zn
● S

Sphalerit (Zinkblende, Creede, Colorado)



Sphalerit auf TiO₂ (Lengenbach, Schweiz)



Sphalerit mit SiO₂ (Daginegorsk, Russland)



Struktur von ZnS (Wurtzit)

⇒ Zinkblende und Wurtzit sind Polymorphe von ZnS.

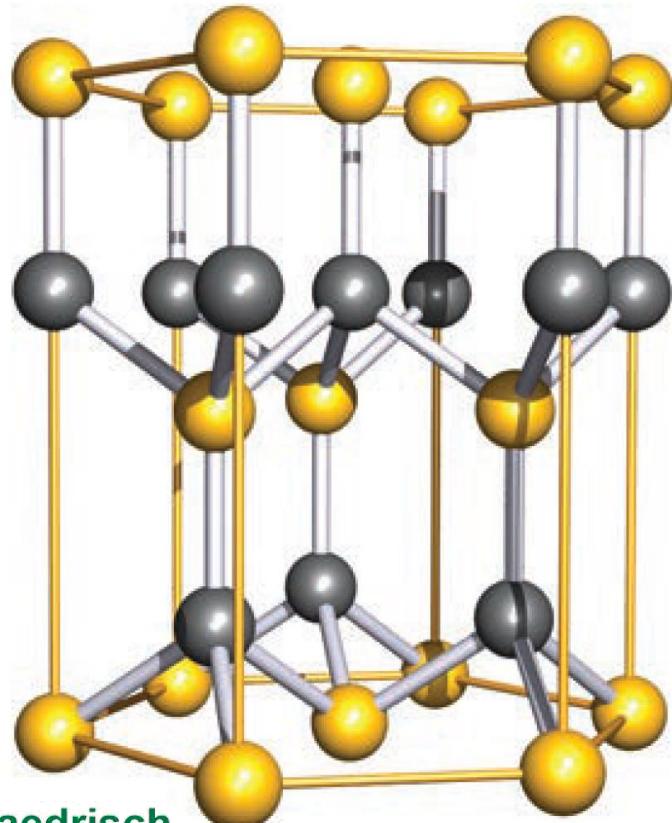


⇒ Übergang extrem langsam.

⇒ Hexagonal dichteste Packung (hcp) von S^{2-} Ionen.

⇒ Die Hälfte der Tetraederlücken besetzt durch Zn^{2+} Ionen.

⇒ KZ von S^{2-} : 4; KZ von Zn^{2+} : 4; Koordinationsgeometrie tetraedrisch.



Wurtzit (Val Pulita, Toscana, Italia)

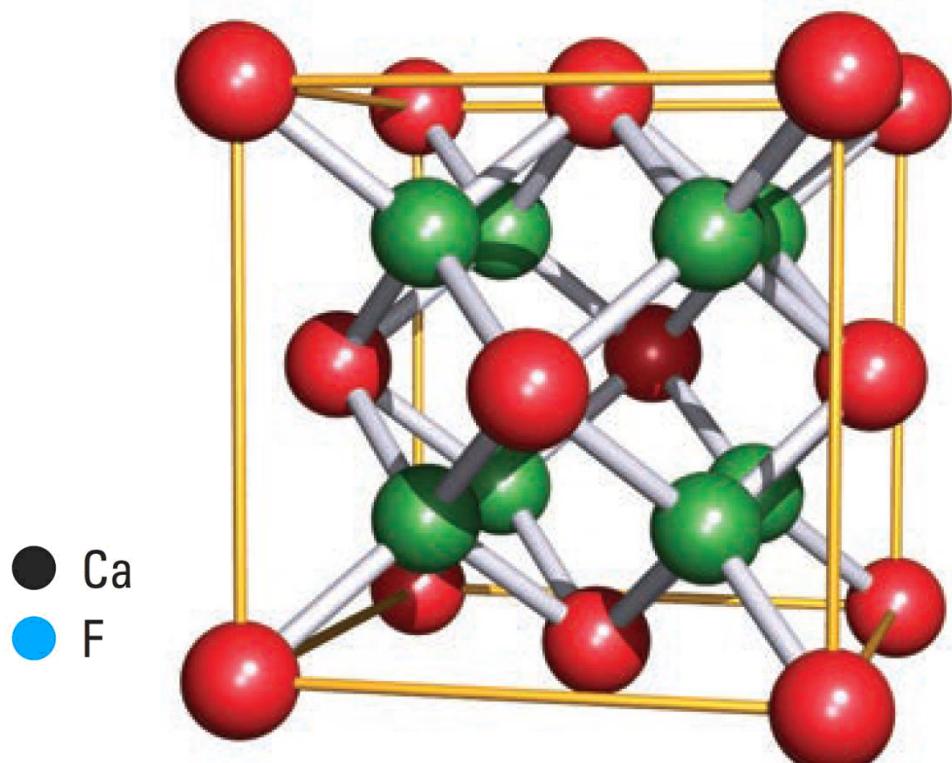
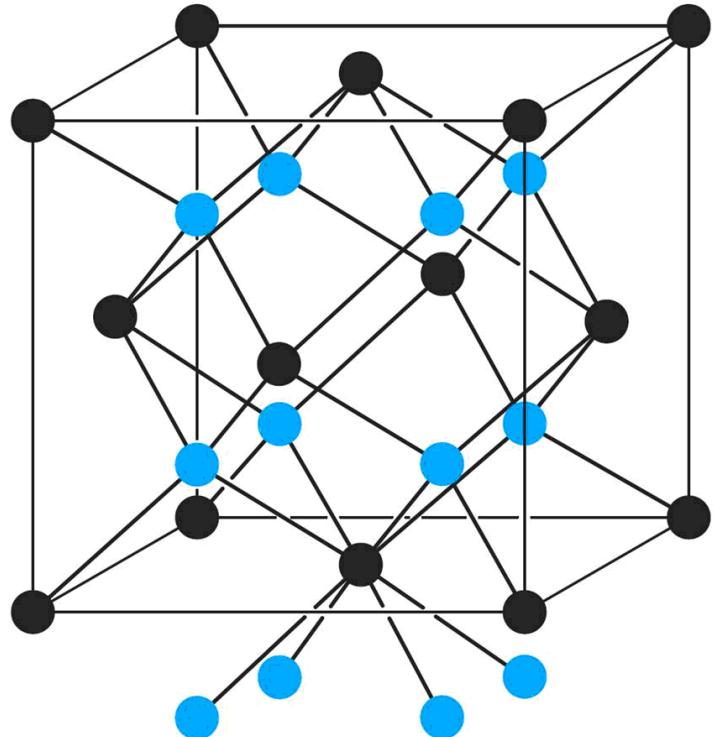


Wurtzit (Agios Philippos Mine, Griechenland)



Struktur von CaF_2 (Fluorit)

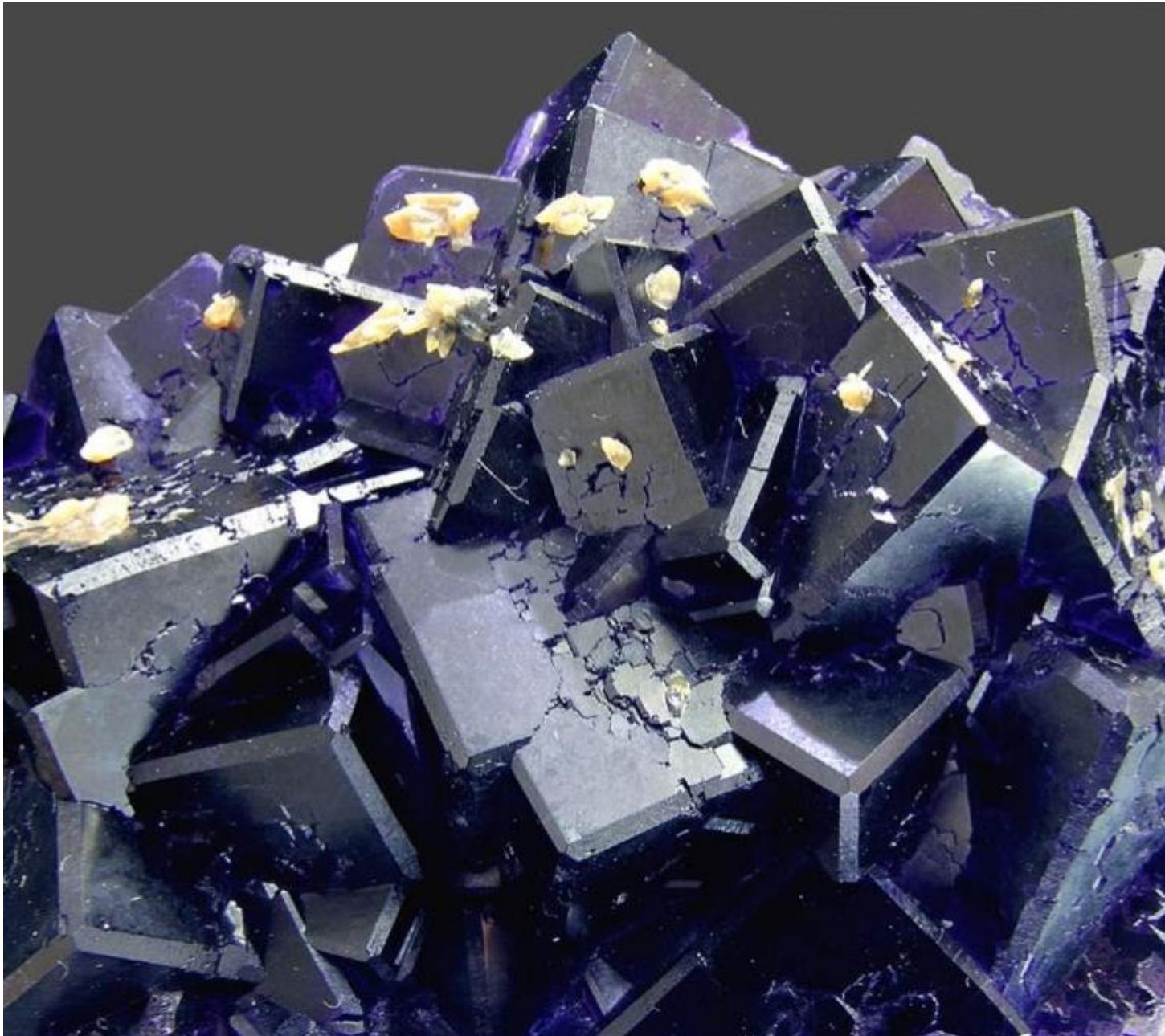
- ⇒ Kubisch dichteste Packung (ccp) von Ca^{2+} Ionen.
- ⇒ Die F^- Ionen besetzen **alle Tetraederlücken**.
- ⇒ KZ von F^- : **4**; Koordinationsgeometrie: **tetraedrisch**.
- ⇒ KZ von Ca^{2+} : **8**; Koordinationsgeometrie: **kubisch**.



Fluorit (Daginegorsk, Russland)

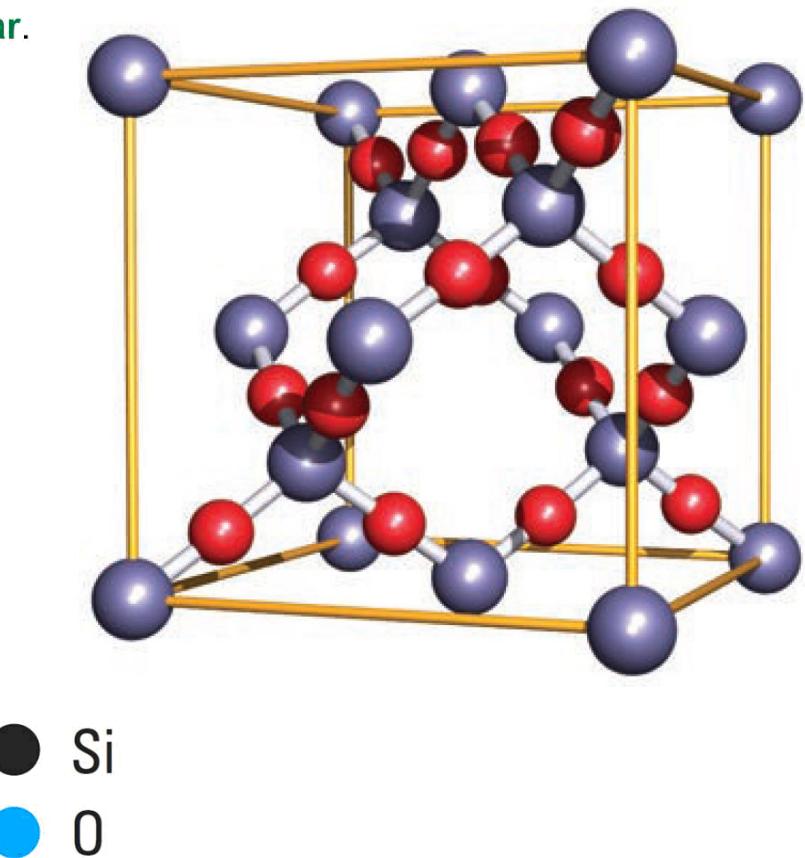
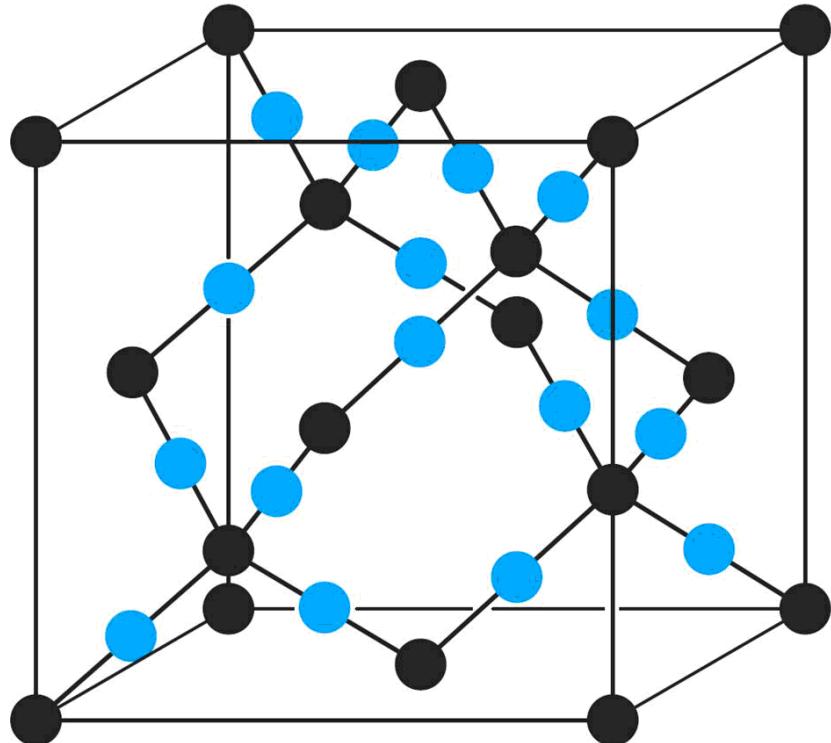


Fluorit (Midelt, Marokko)



Struktur von SiO₂ (β -Cristobalit)

- ⇒ Kubisch dichteste Packung (ccp) von Si-Atomen.
- ⇒ Die Hälften der Tetraederlücken werden durch weitere Si-Atome belegt.
- ⇒ Die O-Atome werden jeweils zwischen zwei Si-Atomen plaziert.
- ⇒ KZ von Si: 4; Koordinationsgeometrie: tetraedrisch.
- ⇒ KZ von O: 2; Koordinationsgeometrie: nahe linear.



Cristobalit (Vordereifel, Deutschland)

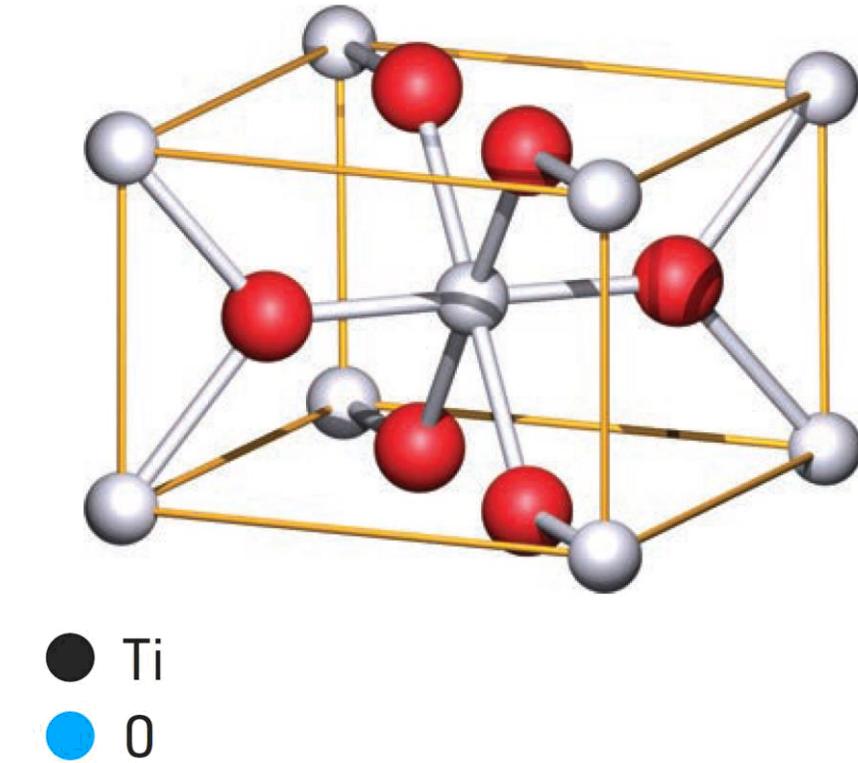
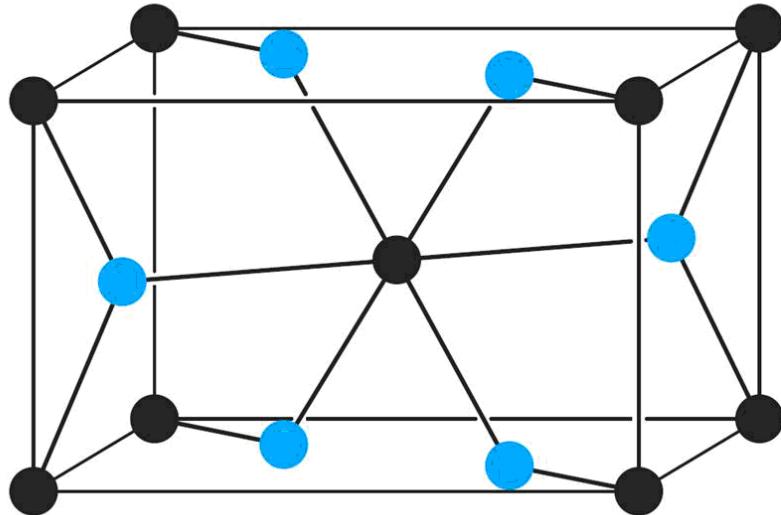


Cristobalit (Vordereifel, Deutschland)



Struktur von TiO_2 (Rutil)

- ⇒ Tetragonale Elementarzelle ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
- ⇒ Ecken und Mitte der Zelle mit Ti-Atomen besetzt.
- ⇒ O-Atome um das mittlere Ti-Atom oktaedrisch plazieren.
- ⇒ KZ von Ti: 6; Koordinationsgeometrie: verzerrt oktaedrisch.
- ⇒ KZ von O: 3; Koordinationsgeometrie: trigonal planar.
- ⇒ In Rutil-Struktur kristallisieren SnO_2 (Cassiterit), $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusit) und PbO_2 .



Rutil (Brasilien)



Rutil mit Hämatit (Fe_2O_3) (Brasilien)



Die Gitterenergie

Die **Bildung von NaCl** durch Verbrennung von Natrium in Chlorgas erfolgt **exotherm!**

Was ist der **Grund für die exotherme Bildung** von NaCl?

⇒ Das Erreichen der **Edelgaskonfiguration** in den Ionen **Na⁺** und **Cl⁻** reicht nicht aus:



⇒ Insgesamt muss man also für die Bildung von Ionen **Energie aufwenden!**

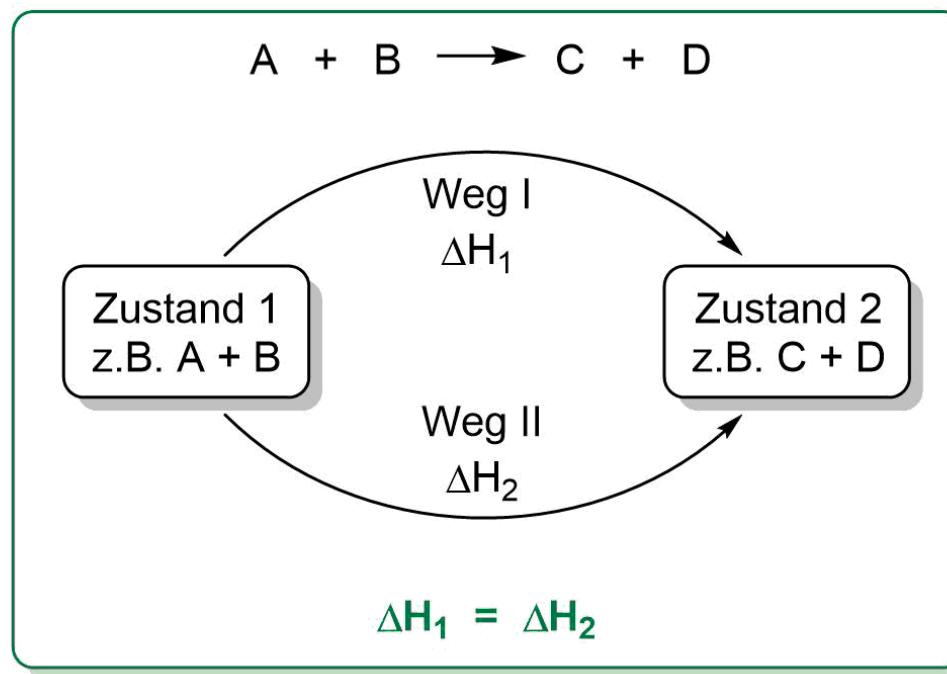
⇒ Ursache für den exothermen Verlauf der Bildung von NaCl aus den Elementen bzw. für das Zustandekommen von Ionenverbindungen allgemein ist eine **große Gitterenergie!**

Die Gitterenergie von Ionenkristallen ist die Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung einander nähern und zu einem Ionenkristall ordnen.

Born-Haberscher-Kreisprozess

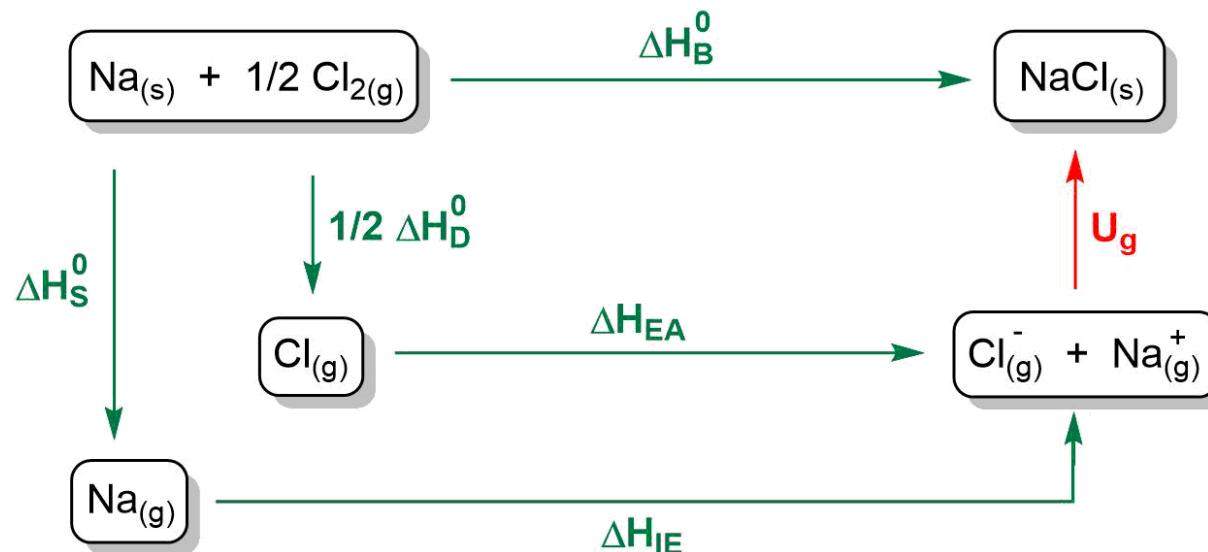
Die Gitterenergie kann berechnet werden mit Hilfe des **Born-Haberschen Kreisprozess** indem die Bildung des Salzes in **Teilschritten** zerlegt wird.

⇒ Beruht auf dem **Satz von Hess**:



Die Enthalpieänderung für eine Reaktion (oder Zustandsänderung) ist unabhängig vom Reaktionsweg und ergibt sich aus der Summe der Reaktionsenthalpien der einzelnen Teilreaktionen.

Gitterenergie von NaCl



- ⇒ Verbrennung von Na mit Cl₂ zu festem NaCl ⇒ **Standardbildungsenthalpie** ΔH_B^0 .
- ⇒ Sublimation von Natrium ⇒ **Sublimationsenthalpie** von Natrium ΔH_S^0 .
- ⇒ Dissoziation von Cl₂ in zwei Cl ⇒ halbe **Dissoziationsenthalpie** von Chlor ΔH_D^0 .
- ⇒ Überführung von Na in Na⁺ ⇒ **Ionisierungsenergie** von Na ΔH_{IE} .
- ⇒ Überführung von Cl in Cl⁻ ⇒ **Elektronenaffinität** von Cl ΔH_{EA} .
- ⇒ Außer der **Gitterenergie** U_g sind alle Größen **experimentell** zugänglich; daraus kann U_g nach dem **Satz von Hess** berechnet werden.

$$\Delta H_B^0 = \Delta H_S^0 + 1/2 \Delta H_D^0 + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U_g$$

Gitterenergie und physikalische Eigenschaften

Die Größe der Gitterenergie ist ein Ausdruck für die **Stärke der Bindungen** zwischen den Ionen im Kristall.

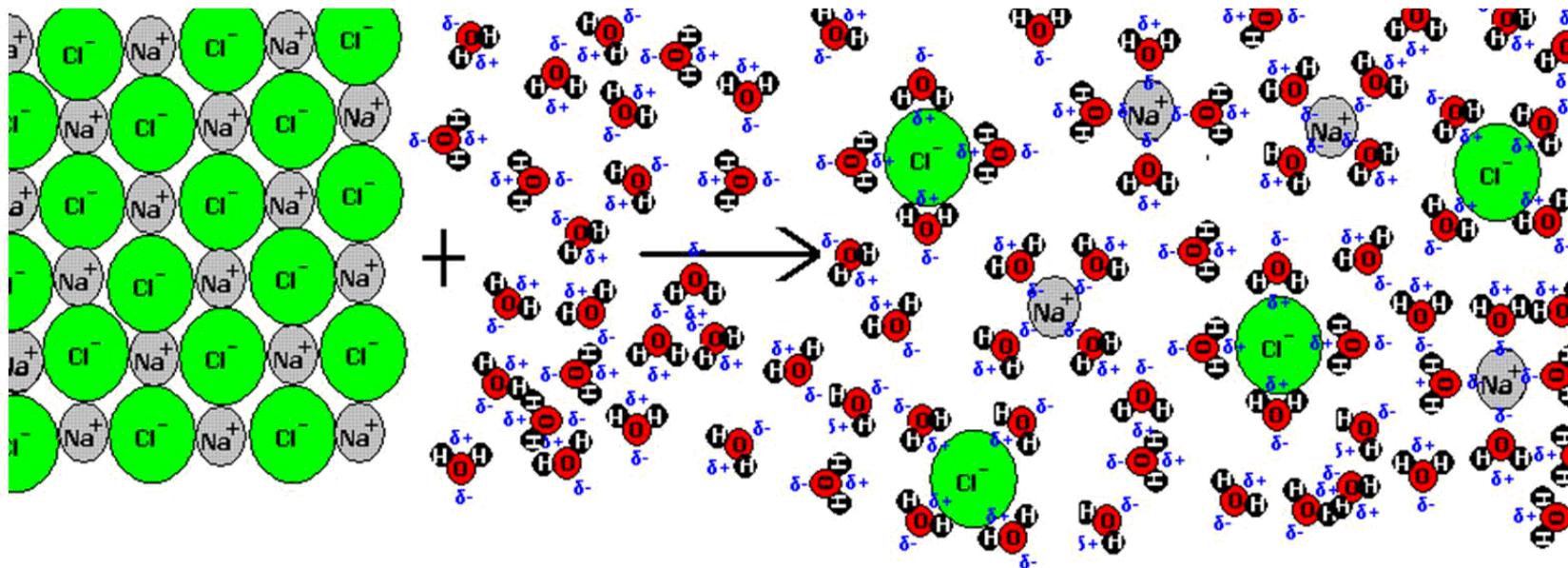
Die Gitterenergie von Ionenkristallen einer bestimmten Struktur **nimmt mit abnehmender Ionengröße und zunehmender Ionenzarge zu.**

Einige **physikalische Eigenschaften** von Ionenverbindungen hängen von der **Größe der Gitterenergie** ab.

Verbindung	Summe der Ionenradien in pm	Gitterenergie in kJ/mol	Schmelzpunkt in °C	Ritzhärte nach Mohs
NaF	235	– 913	992	3,2
NaCl	283	– 778	800	2–2,5
NaBr	297	– 737	747	2
NaI	318	– 695	662	–
KF	271	– 808	857	–
KCl	319	– 703	770	2,2
KBr	333	– 674	742	1,8
KI	354	– 636	682	1,3
MgO	212	–3920	2642	6
CaO	240	–3513	2570	4,5
SrO	253	–3283	2430	3,5
BaO	276	–3114	1925	3,3

Der Lösevorgang

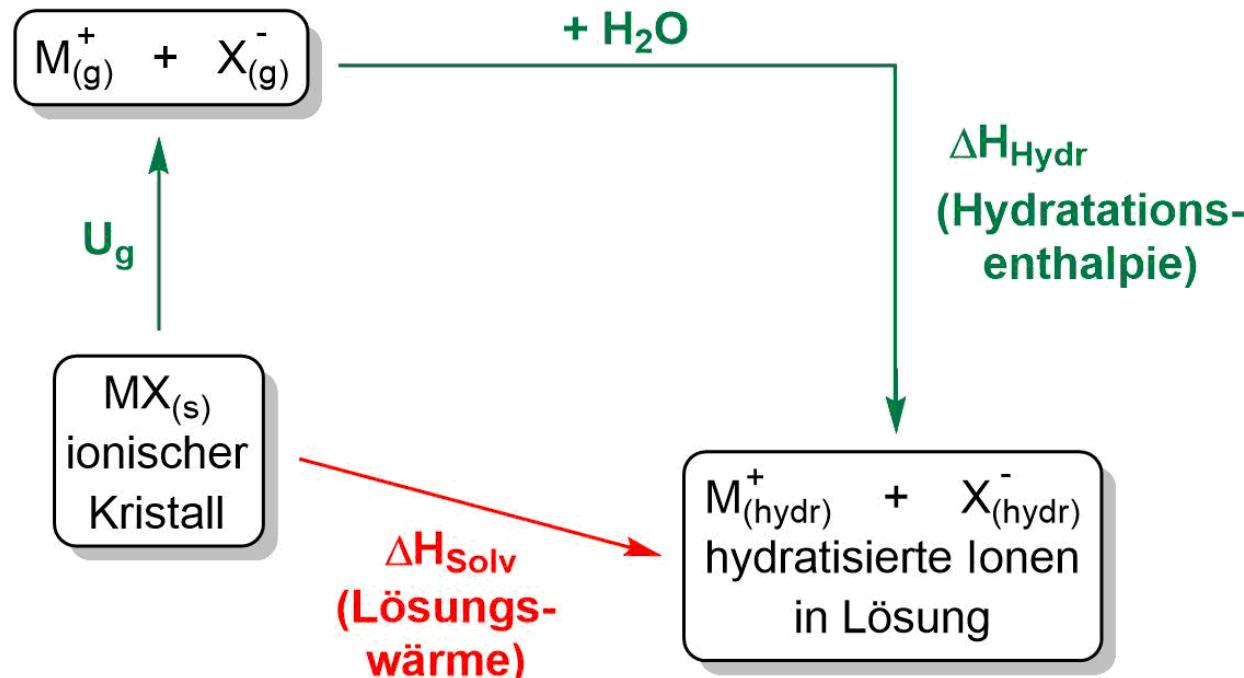
Vorgänge beim Auflösen einer ionischen Verbindung in Wasser:



- ⇒ Das **Ionengitter** wird **aufgebrochen** ⇒ **Gitterenergie** muss **aufgewendet** werden.
- ⇒ Die **Ionen** werden **hydratisiert** ⇒ die **Hydratationsenthalpie** wird **gewonnen**.
- ⇒ Die **Unordnung** im System **wird größer** ⇒ **Entropie** nimmt zu.
- ⇒ Die energetische Bilanz des Lösungsvorgangs - **die Lösungswärme** - wird hauptsächlich durch die **relative Größe** von **Gitterenergie** und **Hydratationsenthalpie** bestimmt.

Der Lösevorgang

Born-Haber-Kreisprozess für die Lösung eines Salzes MX in Wasser:



⇒ U_g < ΔH_{Hydr} ⇒ Salz löst sich **exotherm**.

⇒ U_g ~ ΔH_{Hydr} ⇒ **Entropie** entscheidend; Salz **löst sich** unter **Energieverbrauch**.

⇒ U_g >> ΔH_{Hydr} ⇒ Salz ist **unlöslich**.

Bindungstypen - Übersicht

Bindungstyp	Gittertyp	Eigenschaften	Beispiele
Kovalente Bindung <ul style="list-style-type: none">⇒ gerichtet⇒ unpolare ΔEN klein⇒ polare ΔEN groß	Molekülgitter	Nichtleiter Niedrige Schmelzpunkte Niedrige Siedepunkte	H_2 , CH_4 , I_2 , S_8 H_2O , HCl NH_3
Metallbindung Elektronengasmodell Bändermodell	Metallgitter Hohe KZ, dichteste Kugelpackungen	Hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, Verformbarkeit	Na , Fe , Al , Cu
Ionenbindung Elektrostatische Anziehung zwischen positiv und negativ geladenen Ionen	Ionengitter AB-Strukturen, AB ₂ -Strukturen	Hohe Schmelzpunkte, hohe Siedepunkte, spröde, Isolatoren, Lösungen und Schmelzen leitend	$NaCl$, CaF_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3

Fließende Übergänge

NaCl

MgCl₂

$$\text{AlCl}_3$$

SiCl₄

PCl₃

SCI₂

Cl₂

Ionenbindung

polare

kovalente Bindung

Na_x

Mg_x

Al_x

Si_x

P₄

S₈

Cl₂

Metalle
(Metallgitter)

Halbmetalle

Nichtmetalle (MolekÜlgitter)