

2. Isolatoren - Ionenkristalle

2.1. Der Born-Haber-Kreisprozeß

Die *Gitterenthalpie* ΔH_G ist die Änderung der Standardenthalpie bei der Bildung eines Festkörpers aus dem entsprechenden Ionengas, wobei die einzelnen Ionen nicht miteinander wechselwirken sollen (unendliche Verdünnung, ideales Gas). Die Gitterenthalpie ist daher experimentell nicht zugänglich.



(Gelegentlich wird ΔH_G mit positivem Vorzeichen definiert)

Die Gitterenthalpie kann mit Hilfe des (thermodynamischen) Born-Haber-Kreisprozesses aus bekannten Enthalpiedaten berechnet werden. Im Falle von NaCl sind dies die ...

Sublimationsenthalpie	ΔH_{Subl}	$\text{Na}_{(s)}$	\rightarrow	$\text{Na}_{(g)}$	+108,4kJ/mol
Dissoziationsenthalpie	$\frac{1}{2}\Delta H_{\text{Diss}}$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)}$	\rightarrow	$\text{Cl}_{(g)}$	+121kJ/mol
Ionisierungsenthalpie	ΔH_{IE}	$\text{Na}_{(g)}$	\rightarrow	$\text{Na}^+_{(g)} + e^-$	+495,8kJ/mol+RT
Elektronenaffinität	ΔH_{EA}	$\text{Cl}_{(g)} + e^-$	\rightarrow	$\text{Cl}^-_{(g)}$	-348,6kJ/mol-RT
Bildungsenthalpie	ΔH_B	$\text{Na}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	\rightarrow	$\text{NaCl}_{(s)}$	-411,2kJ/mol
Gitterenthalpie	ΔH_G	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	\rightarrow	$\text{NaCl}_{(s)}$	-787kJ/mol

(Die Werte stammen aus P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 1990, S. 96)

Für die Gitterenthalpie ΔH_G von Kochsalz erhält man also unter Berücksichtigung des Satzes von Hess den folgenden Ausdruck:

$$\Delta H_G = \Delta H_B - \Delta H_{\text{Subl}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Diss}} - \Delta H_{\text{IE}} - \Delta H_{\text{EA}} \quad \text{Gl. 0.1}$$

Bei AgCl ist die Standardbildungsenthalpie aufgrund der höheren Verdampfungs- (284,6 kJ/mol) und Ionisierungsenergie (732 kJ/mol) von Silber im Vergleich zu Natrium deutlich geringer (-127,1 kJ/mol statt -411,2 kJ/mol). Dabei ist die Gitterenthalpie von AgCl sogar noch um 130 kJ/mol größer (-917 kJ/mol) als von NaCl. Ähnliches gilt für Silberoxid Ag_2O .

Der Betrag der Gitterenergie $|\Delta U_G|$ von NaCl ist um 2 RT kleiner als die Gitterenthalpie ΔH_G , da bei der Reaktion zwei Mol Gas (je ein mol Natriumionen- und Chloridionen-Gas) verschwinden. Da per Definition zwischen den Gasionen keine Wechselwirkung stattfinden soll (quasi unendliche Verdünnung), stellt das Gas ein ideales Gas dar, d.h. es gilt $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

Andererseits gilt $\Delta H = \Delta U_G + p \cdot \Delta V = \Delta U_G + n \cdot R \cdot T$. (T: Temperatur in Kelvin, R: allgemeine Gaskonstante 8,3144 J/K·mol)

$$\Delta U_G = \Delta H_G + 2 RT \quad \text{aber:} \quad |\Delta U_G| = |\Delta H_G| - 2 RT \quad \text{Gl. 0.2}$$

Abb. 2.1-1

Die Bildung eines *Moleküls* NaCl aus den Elementen ist nur gering exotherm; der eigentliche Energiegewinn liegt in der Bildung des Ionenkristalls. Die Bildung eines festen NaCl Gitters erklärt daher die hohe (negative) Standardbildungsenthalpie.

Verallgemeinerung auf eine Verbindung MX_n , wobei X ein unter Standardbedingungen gasförmiges Halogen ist (Fluor oder Chlor):

$$\Delta H_G = \Delta H_B - \Delta H_{\text{Subl}} - \frac{n}{2} \Delta H_{\text{Diss}} - \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{IE}} - n \cdot \Delta H_{\text{EA}} \quad \text{Gl. 0.3}$$

2.1.1. Anwendungen des Born-Haber-Kreisprozesses

- Früheste Anwendung (~1918): Bestimmung von Elektronenaffinitäten, wobei die Gitterenthalpie berechnet wurde (siehe Kapitel 2.2)
- Vorabbestimmung von ΔH_B einer unbekanntenen Verbindung. Falls $\Delta H_B \gg 0$ gilt, ist die Verbindung bezüglich ihrer Elemente sicher instabil (auch kinetisch).
- Vergleich von theoretisch berechneten und aus dem Born-Haber-Kreisprozeß bestimmten Gitterenthalpien. Abweichungen weisen auf kovalente Bindungsanteile wie etwa bei den Silberhalogeniden hin. Solche kovalenten Bindungsanteile führen z.B. beim AgI dazu, daß es anders als AgCl und AgBr keine Natriumchloridstruktur besitzt.
- Bestimmung von Hydrationsenthalpien von Ionen in wäßriger Lösung:

Abb. 2.1-2

2.2 Berechnung von Gitterenergien

Die (erste) Elektronenaffinität EA ist definiert als die Energieänderung bei der Reaktion



oft wird aber auch die Energieänderung bei der Rückreaktion als Elektronenaffinität bezeichnet (s.o.). Die (genaue) experimentelle Bestimmung von Elektronenaffinitäten EA ist erst seit Ende der 60er Anfang der 70er Jahre mittels optischer (laser photoelectron spectroscopy oder laser photodetachment spectroscopy) oder chemischer (charge transfer, collisional ionization) Molekularstrahl-Methoden möglich. Die direkte Bestimmung von Elektronenaffinitäten, bei Elementen bzw. Molekülen A, bei denen das Anion A^- gegenüber dem Zerfall in A und e^- instabil ist ($\text{EA} < 0$ nach obiger Definition) ist

experimentell schwierig. Alle zweiten und höheren Elektronenaffinitäten (von Elementen) sind negativ, dazu manche erste Elektronenaffinitäten z.B. von He, Be, N, Ne, Mg und Ar.

Die (zweite) Elektronenaffinität von O^{2-} , welche für die Berechnung von Gitterenergien von Oxiden bekannt sein muß, ist also experimentell direkt nicht bestimmbar; zumindest die zweite Elektronenaffinität muß also indirekt d.h. über den Born-Haberschen Kreisprozeß ermittelt werden. Dazu muß aber die Gitterenergie eines Oxids bekannt sein, d.h. man muß in der Lage sein, die Gitterenthalpie einer Verbindung berechnen zu können!

Ionenkristalle kann man sich als reguläre dreidimensionale Anordnung von Punktladungen vorstellen (Punktladungsmodell). Gegeben seien zwei entgegengesetzt geladene Ionen mit den Ladungszahlen z_1 bzw z_2 . Zwischen diesen beiden Ionen wirkt *zum einen* aufgrund der entgegengesetzten elektrischen Ladungen die langreichweitige Coulombanziehung (Attraktion) mit zugehöriger Coulombenergie E_C :

Gl. 0.4

$$E_C = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \quad \text{Gl. 0.5}$$

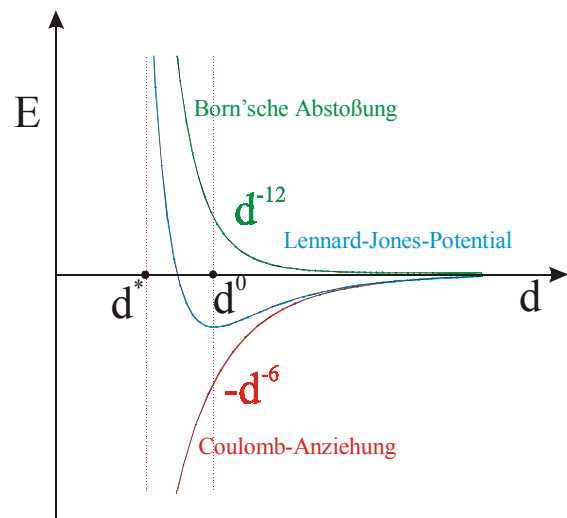
Diese Gleichung gilt, wenn man in SI Einheiten rechnet. In cgs Einheiten fällt der Term " $4\pi\epsilon_0$ " im Nenner weg, so daß dort nur noch der Abstand d zwischen den beiden Ladungen steht. Dies gilt analog auch für alle folgenden Gleichungen. Hier soll aber weiterhin in SI Einheiten gerechnet werden.

Zum anderen kommt es bei Überlappung der Elektronenhüllen der Ionen bei kleinen Abständen zu einer kurzreichweitigen Repulsion mit zugehöriger Energie E_R . Born schlug für E_R folgende analytische Form vor (n zwischen 5 und 12, b : Konstante; der Born'sche Ausdruck entspricht dem Abstoßungsterm im Lennard-Jones-Potential):

$$E_R = \frac{b}{d^n} \quad \text{Gl. 0.6}$$

Da die Wellenfunktion ψ eines Ions für große Abstände exponentiell gegen Null geht und damit auch die Überlappung der Elektronenhüllen der Ionen, wird für E_R allerdings besser ein exponentieller Ansatz gemacht:

$$E_R = b \cdot e^{-\frac{d}{\rho}} \quad \text{Gl. 0.7}$$



Die Parameter b und ρ lassen sich aus der Gitterkonstanten und den elastischen Daten (Kompressibilität κ bzw. Kompressionsmodul $B = 1/\kappa$) des betreffenden Kristalls berechnen (s.u.). b ist ein Maß für die Stärke der abstoßenden Wechselwirkung und ρ kennzeichnet die Reichweite der abstoßenden Kräfte.

Abb. 2.2-1

Für die Energie E eines solchen isolierten Ionenpaars¹⁾ erhält man:

$$E = E_C + E_R \quad \text{Gl. 0.8}$$

$$E = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + b \cdot e^{-\frac{d}{\rho}} \quad \text{Gl. 0.9}$$

Am Gleichgewichtsabstand d_0 gilt: $\left. \frac{dE}{dd} \right|_{d=d_0} = 0$

$$\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} - \frac{b}{\rho} \cdot e^{-\frac{d_0}{\rho}} = 0 \quad \text{Gl. 0.10}$$

und daraus

$$b = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} \rho e^{\frac{d_0}{\rho}} \quad \text{Gl. 0.11}$$

(das ist eine der beiden Bestimmungsgleichungen für b und ρ)

Setzt man (2.2-7) in (2.2-5) ein, so folgt für die Energie E

$$E = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{\rho}{d_0} \right) \quad \text{Gl. 0.12}$$

Eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man für $\rho = 0,345 \text{ \AA}$. Der Gleichgewichtsabstand d_0 zwischen zwei Ionen liegt im allgemeinen zwischen 2 und 4 \AA . Damit folgt, daß $\frac{\rho}{d_0} \approx 0,1$ (s.o.) ist, was bedeutet, daß am Gleichgewichtsabstand d_0 die Coulombanziehung ca 90 % ausmacht und der Abstoßungsanteil lediglich ca 10% beträgt. Die Born-Abstoßung ist dennoch essentiell, weil ohne ihre Berücksichtigung die günstigste Anordnung einen Gleichgewichtsabstand $d_0 = 0$ besäße !

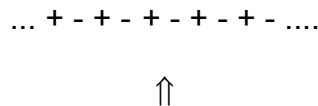
¹⁾ Statt von einem Ionenpaar redet man besser von einem Ionenassoziat, denn mit diesem Begriff sind auch Teilchen wie CaF_2 oder Al_2O_3 abgedeckt.

Man kann einen analytischen Zusammenhang zwischen der Kompressibilität κ des Kristalls (Meßgröße!) und der Konstante ρ ableiten - dies soll aber erst dann geschehen, wenn für die Gitterenergie U_G eines *dreidimensionalen* Kristalls ein Ausdruck abgeleitet wurde.

2.2.1. Betrachtung eines hypothetischen eindimensionalen Kristalls

Es soll $z_1 = z_2 = z$ sein (also eine MX Verbindung)

eindimensionaler Kristall:



E_C eines herausgegriffenen Ions ("↑") berechnet sich aufgrund der Langreichweitigkeit der Coulombschen Wechselwirkungen zu:

$$E_C = -2 \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + 2 \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 2d} - 2 \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 3d} \pm \dots \quad \text{Gl. 0.13}$$

die beiden
die beiden
die beiden
nächsten
zweitnächsten
drittnächsten
Nachbarn
Nachbarn
Nachbarn

Mit $z_1 = z_2 = z$ folgt:

$$E_C = -2 \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \pm \dots \right) \quad \text{Gl. 0.14}$$

$$E_C = -2 \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \ln 2 \quad \text{Gl. 0.15}$$

$$E_C = -1,38 \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \text{Gl. 0.16}$$

Die Born'sche Abstoßung muß dagegen aufgrund des exponentiellen Abfalls mit dem Abstand nur von den beiden unmittelbaren Nachbarn links und rechts vom betrachteten Ion berücksichtigt werden (b als Konstante enthalte den Faktor 2) :

$$E_R = b \cdot e^{-\frac{d}{\rho}} \quad \text{Gl. 0.17}$$

$$E = E_C + E_R \quad \text{Gl. 0.18}$$

Am Gleichgewichtsabstand $d = d_0$ ist $(dE / d) = 0$. Löst man diese Gleichung nach b auf, wie es weiter oben für ein isoliertes Ionenpaar bereits durchgeführt wurde, und

setzt den erhaltenen Ausdruck für b in obenstehende Gleichung für E ein, so erhält man:

$$E = -1,38 \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right) \quad \text{Gl. 0.19}$$

wobei b hier aber bereits einen Faktor 2 enthält, der berücksichtigt, daß in einer Ionenkette jedes Ion *zwei* nächste Nachbarn besitzt.

Für ein Ion in einem isolierten Ionenpaar mit $z_1 = z_2 = z$ erhält man dagegen:

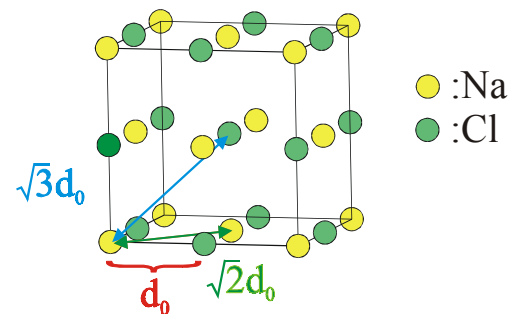
$$E_{\text{iso}} = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right) \quad \text{Gl. 0.20}$$

Beim Übergang vom isolierten Ionenpaar zu einem eindimensionalen Kristall erhöht sich also die Bindungsenergie eines Ions um 38 %, wenn man sich auf den gleichen Abstand d_0 bezieht.

2.2.2. Dreidimensionale Kristalle - Madelungfaktoren (Madelung - Konstanten)

Beispiel: NaCl - Typ

Nachbar	Art	Anzahl	Abstand
nächste	Gegenion	6	d_0
übernächste	gleiches Ion	12	$\sqrt{2} d_0$
drittnächste	Gegenion	8	$\sqrt{3} d_0$
viertnächste	gleiches Ion	6	$\sqrt{4} d_0$
fünftnächste	Gegenion	24	$\sqrt{5} d_0$



$$E_C = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \mp \dots\right) \quad \text{Gl. 0.21}$$

$$E_C = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} A \quad \text{Gl. 0.22}$$

$A = 1,748$ Madelung - Konstante, nur abhängig von der Anordnung der Ionen im Kristall, nicht aber von Gitterabmessungen und Ionenladungen.

Madelungfaktoren einfacher Strukturtypen

Verbindung	Strukturtyp	A	A'
Zinkblende	ZnS (kubisch, Sphalerit)	1,63805	1,63805
Wurtzit	ZnS (hexagonal)	1,64132	1,64132
Kochsalz	NaCl	1,74756	1,74756
Flußspat	CaF ₂ (Fluorit)	2,5194	5,03879
Rutil	TiO ₂	2,408	4,816
Cäsiumchlorid	CsCl	1,76267	1,76267
Korund	Al ₂ O ₃	4,1719	25,0312

Manchmal wird in der Literatur statt dem Madelungfaktor A der Madelungfaktor A' angegeben. In A' sind die relativen Ladungszahlen der Ionen bereits in dem Sinne berücksichtigt, daß A' bei einer Verbindung M_a X_b aus A durch Multiplikation mit a·b hervorgeht:

$$A' = a \cdot b \cdot A$$

Die gesamte Coulombenergie E_{C,ges} eines Mols NaCl ergibt sich durch Multiplikation mit der Zahl der Ionen in einem Mol NaCl also mit 2 N_A (Es wird dabei nicht berücksichtigt, daß Kristalloberflächen und oberflächennahe Bereiche eine etwas andere Umgebung besitzen; dies ist aber in sehr guter Näherung möglich). Da so aber jede Ionenpaarwechselwirkung doppelt gezählt werden würde, muß anschließend wieder durch 2 geteilt werden, und es folgt:

$$E_{C,ges} = N_A \cdot E_C \quad \text{Gl. 0.23}$$

Für die gesamte Repulsionsenergie E_{R,ges} erhält man

$$E_{R,ges} = N \cdot E_R = N \cdot b \cdot e^{-\frac{d}{\rho}} \quad \text{Gl. 0.24}$$

wobei b jetzt die Zahl der nächsten Nachbarn (bei NaCl 6) enthält.

Die Gesamtenergie ergibt sich zu

$$E_{ges} = E_{C,ges} + E_{R,ges} \quad \text{Gl. 0.25}$$

Setzt man wieder $\left(\frac{dE}{dd}\right)_{d=d_0} = 0$ und setzt den so erhaltenen Ausdruck für b in die Gleichung für $E_{\text{ges}} = U_G$ ein, so erhält man die sogenannte *Born-Mayer-Gleichung* für die Gitterenergie U_G :

$$U_G = -N_A \cdot A \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right) \quad \text{Gl. 0.26}$$

Vergleicht man die Energie eines Ions in einem isolierten Ionenpaar E_{iso} mit der Energie im Kristallverband E_{ges} , so stellt man fest, daß E_{ges} gerade um den Madelungfaktor A größer ist (wenn man gleiches d_0 im isolierten Ionenpaar und im Kristallverband voraussetzt, tatsächlich ist d_0 im Ionenpaar etwas kleiner als im Kristallverband)

$$A = \frac{E_{\text{ges}}}{E_{\text{iso}}} \quad \text{Gl. 0.27}$$

Dennoch muß ein größerer Madelungfaktor nicht unbedingt einem stabileren Strukturtyp entsprechen, da in U_G auch der Gleichgewichtsabstand d_0 eingeht: Ein Strukturtyp B mit kleinerem Madelungfaktor als A kann dennoch stabiler sein, wenn sein Gleichgewichtsabstand hinreichend viel kleiner als der von A ist. Außerdem können kovalente Bindungsanteile, die in diesem völlig ionischen Modell nicht berücksichtigt werden, eine Rolle spielen. Damit läßt sich z.B. die Stabilität der Zinkblende-Struktur ($A = 1,63805$) im Vergleich zur Kochsalzstruktur ($A = 1,74756$) erklären.

Setzt man für das Repulsionspotential statt Gl (2.2-3) die Gl (2.2-2) an, so erhält man die Born-Landé Gleichung:

$$U_G = -N_A \cdot A \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Gl. 0.28}$$

[Nachtrag zur Kompressibilität](#)



2.2.3. Berechnung der Gitterenergie U_G von NaCl

In SI Einheiten lautet die Born-Mayer-Gleichung:

$$U_G = -N_A \cdot A \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right) \quad (2.2-22)$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$A = 1,74756$$

$$z_1 = 1$$

$$z_2 = 1$$

$$\begin{aligned}
e &= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\
\varepsilon_0 &= 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm} \\
d_0 &= 2,820 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\
\rho &= 0,345 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\
U_G &= -755,66 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

Vergleich mit der mit Hilfe des Born-Haber-Kreisprozesses experimentell ermittelten Gitterenergie U_G (exp):

$$U_G \text{ (exp)} = -766,2 \text{ kJ/mol}$$

Bei genauen Untersuchungen müssen noch die Nullpunktsenergie der Schwingung sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt werden:

- Nullpunktsenergie eines Debye-Festkörpers: $2 N_A \frac{9}{8} h \nu_{\max} \approx -6 \text{ kJ/mol}$ (NaCl)
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen: $N_A \frac{C}{d_0^6} \approx 18 \text{ kJ/mol}$ (C : Konstante)

Als genaueren theoretischen Wert erhält man für NaCl $U_G = -767 \text{ kJ/mol}$ in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Bei AgCl erhält man dagegen mit der Born-Mayer-Gleichung $U_G = 704 \text{ kJ/mol}$ während man experimentell 912 kJ/mol erhält. Auch bei einer genaueren Rechnung erhält man nur $U_G = 833 \text{ kJ/mol}$. Dies weist auf stark kovalente Bindungsanteile hin.¹ Nullpunktsenergie und Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie tragen im allgemeinen nur zu jeweils ca 1 % zur Gesamtenergie bei und heben sich dabei gegenseitig zum Teil noch auf. Daher genügt für die meisten Zwecke die Born-Mayer-Gleichung.

Zwischen einigen Madelungfaktoren existieren einfache Zusammenhänge, so gilt z.B. die Beziehung

$$\begin{aligned}
A(\text{CaF}_2) &= A(\text{CsCl}) + 2 A(\text{ZnS}) \\
A(\text{NaAlO}_2) &= \frac{1}{2} A(\text{Na}_2\text{O}) + \frac{1}{2} A(\text{Al}_2\text{O}_3)
\end{aligned}$$

Für jede Struktur gibt es unendlich viele derartige Beziehungen, da der Madelungfaktor die Summe aller anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen der Ionen im Kristall repräsentiert, wobei diese Summe auf unendlich viele Weisen in Teilsummen zerlegt werden kann. Dies läuft dann wohl auf das sogenannte MAPLE - Konzept hinaus.

Ausführliche Diskussion partieller Madelungfaktoren: *R. Hoppe [Angew. Chem., 78 (1966), 52-63]*

¹ Die angegebenen Werte unterscheiden sich je nach Quelle deutlich. In West, Basic Solid State Chemistry findet man für die Nullpunktsenergie von NaCl $7,1 \text{ kJ/mol}$ und für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie $-12,1 \text{ kJ/mol}$. Die obigen Werte stammen aus U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner Verlag.

Die Berechnung von Madelungfaktoren ist trickreich, da die zugehörige Summe in der einfachen Art und Weise, wie sie oben für NaCl exemplarisch aufgestellt wurde, nur sehr langsam konvergiert. Durch geeignete Umstellungen innerhalb der Summe [H.M. Evjen, Phys. Rev., **39** (1932), 675] bzw durch eine von Ewald eingeführte Methode, die über das reziproke Gitter²⁾ läuft [P.P. Ewald, Ann. Physik, **64** (1921), 253], können mit Hilfe eines Computers die Madelungfaktoren heutzutage leicht berechnet werden.

2.2.4. Die Kapustinskii – Gleichung

Kapustinskii stellte fest, daß die Madelungfaktoren mit zunehmender Koordinationszahl zunehmen und daß für eine gegebene Koordinationszahl der Quotient aus Madelungfaktor A und Anzahl der Ionen pro Formeleinheit ν in etwa konstant ist. Da sich der Gleichgewichtsabstand d_0 als Summe der Ionenradien von Kation und Anion ergibt und der Radius eines Ions mit zunehmender

Koordinationszahl zunimmt, sollte $\frac{A}{\nu \cdot (r_K + r_A)}$ in guter Näherung eine strukturunabhängige Konstante sein. Die Zunahme von A mit steigender Koordinationszahl sollte sich also gegen die entsprechende Zunahme der Ionenradien kompensieren. [A.F. Kapustinskii, Q. Rev. Chem. Soc., **20** (1956), 203].

Nach Born und Mayer gilt für die Gitterenergie in SI Einheiten:

$$U_G = -N_A \cdot A \cdot \frac{z_K z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{\rho}{d_0}\right) \quad (2.2-22)$$

Eine Umformung dieses Ausdruckes mit der Angabe der Ionenradien r_i in Ångström statt in Meter und mit $\rho = 0,345 \text{ \AA}$ ergibt:

$$U_G = -10^7 \cdot \frac{N_A \cdot A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \nu} \cdot \frac{\nu \cdot z_K \cdot z_A}{r_K + r_A} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A}\right) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad (2.2-44)$$

Kapustinskii postulierte nun, daß es eine hypothetische Kochsalzstruktur gibt, die dieselbe Gitterenergie wie die wirkliche Struktur eines jeden *ionischen* Festkörpers besitzt. NaCl besitzt als Madelungfaktor $A = 1,74756$ und $\nu = 2$ Ionen pro Formeleinheit. Damit erhält man aus der Born-Mayer Gleichung die *Kapustinskii-Gleichung*:

$$U_G = W \cdot \frac{\nu \cdot z_K \cdot z_A}{r_K + r_A} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A}\right) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

mit dem Faktor $W = 1202.5$.

²⁾ Das reziproke Gitter wird im Kapitel 3.5 besprochen

(Für NaCl (KZ = 6) erhält man mit den aktuellen Ionenradien von Na⁺ und Cl⁻ 1214,0 statt 1202,5 als Vorfaktor)

- v: Zahl der Ionen pro Formeleinheit
- z_K: Ladung des Kations
- z_A: Ladung des Anions
- r_K: Radius des Kations bei Koordinationszahl KZ = 6 in Å
- r_A: Radius des Anions bei Koordinationszahl KZ = 6 in Å

Man ist damit in der Lage, die Gitterenergie einer Verbindung mit *unbekannter* Struktur zu berechnen! Bei bekannter Gitterenergie kann man auf diese Weise andererseits Ionenradien bestimmen. Dies ist besonders bei komplexen Ionen wie SO₄²⁻ oder PO₄³⁻ nützlich, wo der effektive Radius auf andere Weise nur schwierig bestimmt werden kann. Solcherart bestimmte Radien nennt man *thermodynamische Radien*. Auch für nichtsphärische Anionen wie CN⁻ können thermodynamische Radien bestimmt werden. Dies stellt dann aber eine große Vereinfachung dar und solche Radien sollten dann auch nur zur Berechnung von Gitterenergien anderer Verbindungen benützt werden.

Bsp: Flußspat CaF₂

$$U_G = 1202,5 \cdot \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{0,99 + 1,36} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{0,99 + 1,36} \right) \frac{kJ}{mol} = 2619 \text{ kJ/mol}$$

Experiment: U_G = 2612,6 kJ/mol

Bsp: Magnesiumoxid MgO

$$U_G = 1202,5 \cdot \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{0,65 + 1,40} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{0,65 + 1,40} \right) \frac{kJ}{mol} = 3903 \text{ kJ/mol}$$

Experiment: U_G = 3931,4 kJ/mol

Bsp: Korund Al₂O₃

$$U_G = 1202,5 \cdot \frac{5 \cdot 3 \cdot 2}{0,50 + 1,40} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{0,50 + 1,40} \right) \frac{kJ}{mol} = 15539 \text{ kJ/mol}$$

Experiment: U_G = 15110,2 kJ/mol

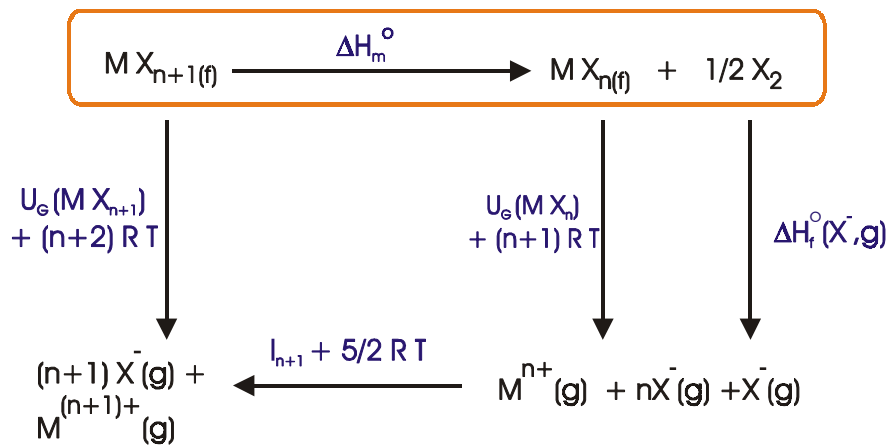
Allgemein stimmt das so berechnete Ergebnis mit dem Experiment bei ionischen Verbindungen gut überein (Abweichung kleiner ca 5 %)

Bei den beiden Modifikationen von Zinksulfid - Zinkblende (Sphalerit) und Wurtzit - erhält man mit der Kapustinskii - Gleichung den gleichen Wert für die Gitterenergie, da im Unterschied zur Born-Mayer-Gleichung hier der Madelungfaktor nicht eingeht.

2.2.5. Gitterenergie und Stabilität von Verbindungen

2.2.5.1. Stabilisierung hoher Oxidationsstufen durch Fluor und Sauerstoff

Halogenide von Metallen in höheren Oxidationsstufen sind eher bei Fluoriden als bei Chloriden, Bromiden oder Jodiden (in dieser Abstufung) zu finden. Zur Erklärung sei die Zersetzung eines Salzes MX_{n+1} eines höherwertigen Elementes M in ein Salz mit der um 1 erniedrigten Oxidationsstufe MX_n und Halogen(X_2) herangezogen.



daraus ergibt sich

$$\Delta H_m^\circ = U_G(MX_{n+1}) - U_G(MX_n) - I_{n+1} - \Delta H_f^\circ(X^-,g)$$

mit dem Ansatz von Kapustinskii (s. oben) erhält man

$$\Delta H_m^\circ = \left[\frac{W(n+1)(n+2)}{r(M^{(n+1)+}) + r(X^-)} - \frac{Wn(n+1)}{r(M^{n+}) + r(X^-)} \right] - I_{n+1} - \Delta H_f^\circ(X^-,g) \quad \text{Gl. 2.2-45}$$

Die nachstehende Tabelle zeigt, dass der Term $\Delta H_f^\circ(X^-,g)$ die Stabilisierung der Halogenide in der Reihenfolge $F > Cl > Br > I$ begünstigt, wobei bei Fluoriden insbesondere die geringe Dissoziationsenergie $D(X_2)$ ins Gewicht fällt.

Tabelle 2.5 Beiträge zu Standardbildungsenthalpien [kJ/mol] gasförmiger Halogenidionen und des gasförmigen O²⁻ ions bei 298 K .

	F	Cl	Br	I	½ O ₂
1/2 ΔH _f ^o (X ₂ ,g)	0	0	15.5	31.2	0
1/2 D(X ₂)	79.0	121.7	96.4	75.6	498
-E _a (X ₂)	-343.5	-361.5	-339.6	-297.2	702
					[-142 (1.) 844 (2.)]
-5/2 RT	-6.2	-6.2	-6.2	-6.2	-6.2
ΔH _f ^o (X ⁻ ,g)	-270.7	-246.0	-233.9	-196.6	1200

Setzt man ferner den Ausdruck in der Klammer [] in Gl. 2.2-45 als x , hält ferner n und den Kationenradius konstant, so erhält man die Änderung der Gitterenergien U_G mit dem Anionenradius

$$\frac{\partial x}{\partial r(X^-)} = -W(n+1) \left[\frac{(n+2)}{[r(M^{(n+1)+}) + r(X^-)]^2} - \frac{n}{[r(M^{n+}) + r(X^-)]^2} \right]$$

Natürlich ist in der Regel der Radius eines höhergeladenen Kations kleiner als der eines niedriger geladenen und da n positiv ist, wird $\partial x / \partial r(X^-)$ kleiner als Null und mit zunehmendem Anionenradius erhält man für x einen immer größeren negativen Wert.³

Die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen in der Reihenfolge F > Cl > Br > I erfolgt also im Wesentlichen durch zwei Faktoren, zum einen durch ΔH_f^o(X⁻,g) und zum anderen durch die größeren Unterschiede in den Gitterenergien von Verbindungen mit höheren und niederen Oxidationsstufen bei kleinen Anionen.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen dies:

Man kennt nur die Fluoride mit zweiwertigem Silber, dreiwertigem Kobalt oder Mangan, vierwertigem Mangan, Cer, Praseodym oder Terbium, während die entsprechenden Salze mit den höheren Homologen des Fluors unbekannt sind. Die relative Instabilität der hohen Oxidationsstufen bei Iodiden zeigt sich darin, dass CuI₂ und FeI₃ immer noch unbekannt sind, während man alle anderen Halogenide mit zweiwertigem Cu bzw. dreiwertigem Fe kennt.

Das einzige Element, welches bez. der hohen Oxidationsstufen mit F konkurrieren kann ist O. Vergleicht man die Stabilitäten der Verbindungen MF_n und MO_{n/2} (also mit dem Metall in gleicher Oxidationsstufe) bez. ihres Zerfalls in die Elemente so erhält man näherungsweise

$$\begin{aligned} \Delta H_f^o(MF_n, s) &= \Delta H_f^o(M^{n+}, g) + n \Delta H_f^o(F^-, g) - U_G(MF_n) - (n+1)RT \\ \Delta H_f^o(MO_{n/2}, s) &= \Delta H_f^o(M^{n+}, g) + n/2 \Delta H_f^o(O^{2-}, g) - U_G(MO_{n/2}) - (n/2 + 1)RT \end{aligned}$$

und durch Subtraktion

³ Bei dieser Betrachtung wurden Entropieeffekte vernachlässigt, da die Änderungen bei Halogenen sehr klein sind.

$$\Delta H_f^\circ(\text{MF}_{n,\text{s}}) - \Delta H_f^\circ(\text{MO}_{n/2,\text{s}}) = n \Delta H_f^\circ(\text{F}^-, \text{g}) - n/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}^{2-}, \text{g}) - U_G(\text{MF}_n) + U_G(\text{MO}_{n/2})$$

Einsetzen der Werte aus Tabelle 2.5 ergibt

$$\Delta H_f^\circ(\text{MF}_{n,\text{s}}) - \Delta H_f^\circ(\text{MO}_{n/2,\text{s}}) = U_G(\text{MO}_{n/2}) - U_G(\text{MF}_n) - 1010 n \text{ kJ/mol}$$

Mit dem Ansatz von Kapustinskii ergibt sich dann

$$\Delta H_f^\circ(\text{MF}_{n,\text{s}}) - \Delta H_f^\circ(\text{MO}_{n/2,\text{s}}) = \frac{Wn}{r(M^+) + 140 \text{ pm}} - 1010 n \text{ kJ/mol}$$

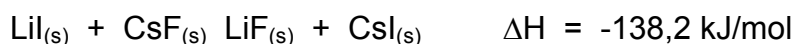
Setzt man den Wert für W ein (s.oben) so ergibt sich aus der Gleichung, daß $\Delta H_f^\circ(\text{MO}_{n/2,\text{s}})$ nur dann kleiner als $\Delta H_f^\circ(\text{MF}_{n,\text{s}})$ ist, wenn der Radius $r(M^+)$ kleiner als 10 pm ist, also praktisch nie.

Tabell 2.6 Standardbildungsenthalpien [kJ/mol] von Oxiden und Fluoriden bei 298 K

AgF	-205	LiF	-617	HgF ₂	-418	AlF ₃	-1504
½ Ag ₂ O	-15.5	½ Li ₂ O	-299	HgO	-91	½ Al ₂ O ₃	-838
PbF ₄	-942						
PbO ₂	-277						

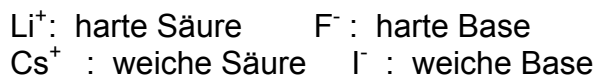
Die leichte Zersetzung der Edelmetalloxide⁴ lässt sich damit genauso verstehen wie das stärkere Oxidationspotential von PbO₂ verglichen mit PbF₄.

1) Reaktion von Lithiumiodid mit Cäsiumfluorid



Bei Feststoffreaktionen sind Entropieänderungen vernachlässigbar klein: $\Delta S \approx 0$

Lewis-Säure-Base-Konzept nach Pearson sagt Richtung der Reaktion richtig voraus:



Bei LiF ist der Gleichgewichtsabstand sehr klein, was eine hohe Gitterenergie bedingt, d.h. Coulombanteil zieht Reaktion nach rechts.

Elektronegativitätsbetrachtungen nach Pauling würden eine Reaktion in die andere Richtung voraussagen, da Fluor das elektronegativste und Cäsium das elektropositivste der vier Elemente ist.

⁴ Die niedrigere Stabilität der Edelmetalloxide im Vergleich mit den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen resultiert aus den deutlich höheren Verdampfungsenthalpien der Edelmetalle.

(2) Stabilisierung von hohen Oxidationsstufen

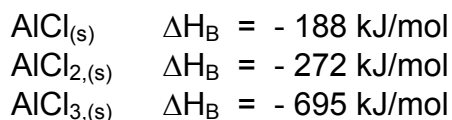
Nach dem Born-Haber-Kreisprozeß geht, abgesehen von der ersten Elektronenaffinität des Anions, als einziger exothermer Beitrag zur Bildungsenthalpie ΔH_B die Gitterenergie U_G ein. Aufgrund der kleinen Ionenradien ist die Gitterenergie bei kleinen Anionen, nämlich F^- und O^{2-} , am größten. Daraus folgt, daß man Kationen in hohen Oxidationsstufen am besten als Fluoride oder Oxide stabilisiert.

Bsp: $BaFeO_4$ Eisen in der Oxidationsstufe + VI
 $CsAuF_6$ Gold in der Oxidationsstufe + V

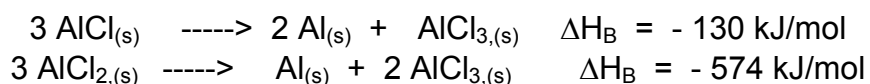
(3) Darstellbarkeit von "exotischen" Verbindungen

(i) Subhalogenide

Mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung kann man die Gitterenergie abschätzen und damit die Bildungsenthalpien berechnen. Für die Chloride des Aluminiums findet man:



Demnach sollten alle drei Festkörper aus den Elementen darstellbar sein. Allerdings muß man bei solchen Betrachtungen immer Konkurrenzreaktionen berücksichtigen, hier die Disproportionierung der Subhalogenide in $AlCl_3$ und Al .



In der Gasphase sind die Subhalogenide dagegen aufgrund von Entropieeffekten stabil. Dies wird technisch dazu ausgenützt, Oberflächen mit Aluminium zu verspiegeln. $AlCl$ ist auch in Lösung einige Stunden stabil.

2.2.6. Edelgasverbindungen

1923 stellten Grimm und Herzfeld Überlegungen zur Existenz eines $NeCl$ als Ne^+Cl^- mit Kochsalzstruktur an. Wenn man für den Radius von Ne^+ ungefähr den Radius von Ne ansetzt und berücksichtigt, daß Ne isoelektronisch zu F^- ($r = 1,36 \text{ \AA}$) und Na^+ ($r = 0,95 \text{ \AA}$) ist, so wird man für Ne^+ einen Radius von $r \approx 1,00 \text{ \AA}$ annehmen können. Tatsächlich liegt der Radius von Ne^+ allerdings zwischen dem von Na^+ und dem von Na^{2+} . Das Cl^- -ion besitzt einen Radius von $r = 1,81 \text{ \AA}$, so daß für ein Abstand d_{Ne-Cl} von $2,8 \text{ \AA}$ in „ $NeCl$ “ ergibt.

Mit diesen Werten erhielt man eine Gitterenergie $U_G = - 753,6 \text{ kJ/mol}$. Für die Bildungsenergie ΔU_B erhält man somit

$\frac{1}{2}$ Dissoziationsenergie von Chlor :	+ 121,4	kJ/mol
Ionisierungsenergie von Neon :	+ 2081,6	kJ/mol
Elektronenaffinität von Chlor :	- 358,0	kJ/mol
Gitterenergie von NeCl :	- 753,6	kJ/mol

$$+ 1091,4 \text{ kJ/mol} \quad (+ 260 \text{ kcal/mol})$$

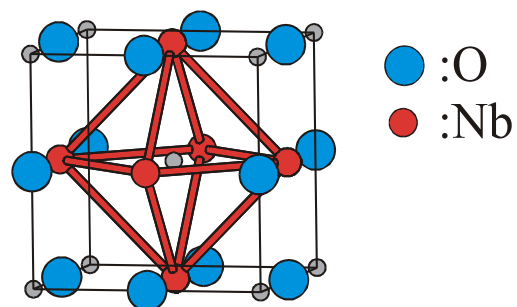
Selbst bei $d_0 = r(\text{Cl}^-)$ erhalte man noch eine positive Bildungsenergie. Allerdings wurde der Radius von Ne^+ zu groß angenommen, so daß sich ein stark überhöhter positiver Wert der Bildungsenthalpie von hypothetischem „NeCl“ ergab, der andere Experimentatoren davon abschreckte, das Gebiet der Edelgasverbindungen lange Zeit weiter zu bearbeiten, zumal die Oktettregel von Lewis ja voraussagte, daß Edelgase chemisch inert sein müßten. Bis 1962 gab es daher keine Veröffentlichungen zu Experimenten auf diesem Gebiet.

Da das Fluoridion einen kleineren Radius als Cl^- besitzt, waren Pauling, Hoppe und andere Forscher allerdings der Meinung, daß zumindest Edelgasfluoride existieren müßten. Dennoch fanden erst in den fünfziger Jahren wieder Untersuchungen zu Edelgasverbindungen statt. Rudolf Hoppe hatte XeF_2 aus den Elementen durch eine elektrische Entladung dargestellt und die Ergebnisse konnten aber erst nach einer letztendlichen Charakterisierung 1962 publiziert werden.

Im gleichen Jahr fand Neil Bartlett, daß PtF_6 durch Luft zu Dioxygenylhexafluoroplatinat O_2PtF_6 oxidiert werden kann. Da Xenon und Sauerstoff praktisch dieselben Ionisierungsenergien besitzen (Xe: 12,13 eV, O_2 : 12,08 eV), untersuchte er die Reaktion von Xenon mit PtF_6 (dunkelrot). Es fand eine augenblickliche Reaktion zu einer ockergelben Substanz statt, wobei allerdings kein XePtF_6 vorliegt, sondern ein komplexes Gemisch, welches unter anderem $(\text{XeF})^+(\text{PtF}_6)^-$ und $(\text{XeF})^+(\text{Pt}_2\text{F}_{11})^-$ enthält.

2.2.7. Der Madelunganteil der Gitterenergie von NbO

Die Kristallstruktur von NbO leitet sich vom NaCl-Typ ab. In der würfelförmigen Elementarzelle sitzen die Niobatome auf den Flächenmitten und die Sauerstoffatome auf den Kantenmitten (allgemeines Bauprinzip von M_6X_{12} Clustern). Da keine Niobatome auf den Ecken und kein Sauerstoffatom in der Würfelmitte sitzen, liegen im Vergleich zur Kochsalzstruktur 25 % Leerstellen (\odot) vor, die hochgeordnet sind. Nb^{2+} besitzt drei überschüssige Valenzelektronen, die zur Ausbildung von Nb-Nb-Bindungen führen und NbO läßt sich als Kondensat von Nb_6O_{12} Clustern beschreiben. Der Madelungfaktor liegt mit $A = 1,504$ deutlich unter dem von Kochsalz $A = 1,748$. Somit ist die Struktur des NbO elektrostatisch gesehen weit ungünstiger als die der Kochsalzstruktur.



Ein Vergleich der mittels verschiedener Methoden bestimmten Gitterenergien zeigt einen großen Unterschied zwischen der mit Hilfe der Born-Mayer Gleichung berechneten Gitterenergie U_G (BM) und der mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung berechneten Gitterenergie U_G (K). Die Kapustinskii-Gleichung liefert einen 565 kJ/mol höheren Wert als die Born-Mayer-Gleichung und liegt damit ganz in der Nähe des experimentell bestimmten Wertes (Born-Haber-Kreisprozeß) von 4103 kJ/mol. Der kovalente Anteil zur Gitterenergie aufgrund von Nb-Nb Bindungen wird von der Kapustinskii-Gleichung also offensichtlich mit erfasst. Er steckt in der Annahme, daß

$$\frac{A}{v \cdot (r_K + r_A)} \approx \text{const sein soll, wobei } r_K \text{ und } r_A \text{ hier die Ionenradien im NbO und nicht}$$

in der oktaedrischen Standard-Umgebung sind, wie in der Kapustinskii-Gleichung selbst. (vgl auch den oben erwähnten Artikel über Madelungfaktoren von Hoppe S.57)

$$\left. \begin{array}{l} U_G(BM) = 3579,7 \text{ kJ/mol} \\ U_G(K) = 4144,9 \text{ kJ/mol} \end{array} \right\} \Delta U = 565,2 \text{ kJ/mol}$$

$$U_G(BH) = 4103 \text{ kJ/mol}$$

Die kovalenten Niob-Niob Bindungen wurden später durch Bandstrukturrechnungen bestätigt. Das Bauprinzip ausgehend von M_6X_{12} Clustern wurde bereits 1964 (Angew.Chemie) von Schäfer und von Schnering aufgezeigt.

Anmerkung: Bei M_6X_8 Clustern sitzen die Metallatome M auf den Flächenmitten und die Gegenionen X auf den Würfecken. Wie bei den M_6X_{12} Clustern ist jedes Metallatom quadratisch planar von 4 X umgeben.

Ergebnis:

Bei ionischen Verbindungen läßt sich die Gitterenergie mit Hilfe der Born-Mayer-Gleichung oder - insbesondere bei unbekannter Struktur - mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung ermitteln. Sobald aber merkliche kovalente Bindungsanteile auftreten, wird der Unterschied zwischen berechneter (Born-Mayer-Gleichung) und mit Hilfe des Born-Haber-Kreisprozesses experimentell bestimmter Gitterenergie beträchtlich. Dies kann aber andererseits gerade zum Nachweis von kovalenten Bindungsanteilen ausgenützt werden.