

# ÜS 8 – Festkörperchemie II

Um nun einen educubed guess für die Kristallstruktur zu treffen muss vor allem die Stöchiometrie des Salzes und das **Ionenradienverhältnis**  $r_+/r_-$  betrachtet werden. Die Grundidee ist, dass Kationen Koordinationsumgebungen bevorzugen, in denen sich möglichst viele Anionen berühren, ohne dass diese sich gegenseitig abstossen.

Radienverhältnis $r_+/r_-$	Koordinationszahl	Geometrie	Darstellung
< 0.155	2	Linear	
0.155 – 0.225	3	Trigonal-planar	
0.225 – 0.414	4	Tetraedrisch	
0.414 – 0.732	6	Oktaedrisch	
0.732 – 1.000	8	Kubisch	

**Ergänzendes 3.4 — Grenzen des Radienverhältnis-Konzepts.** Die Radienverhältnis-Regeln bieten eine nützliche erste Orientierung, haben aber deutliche Grenzen:

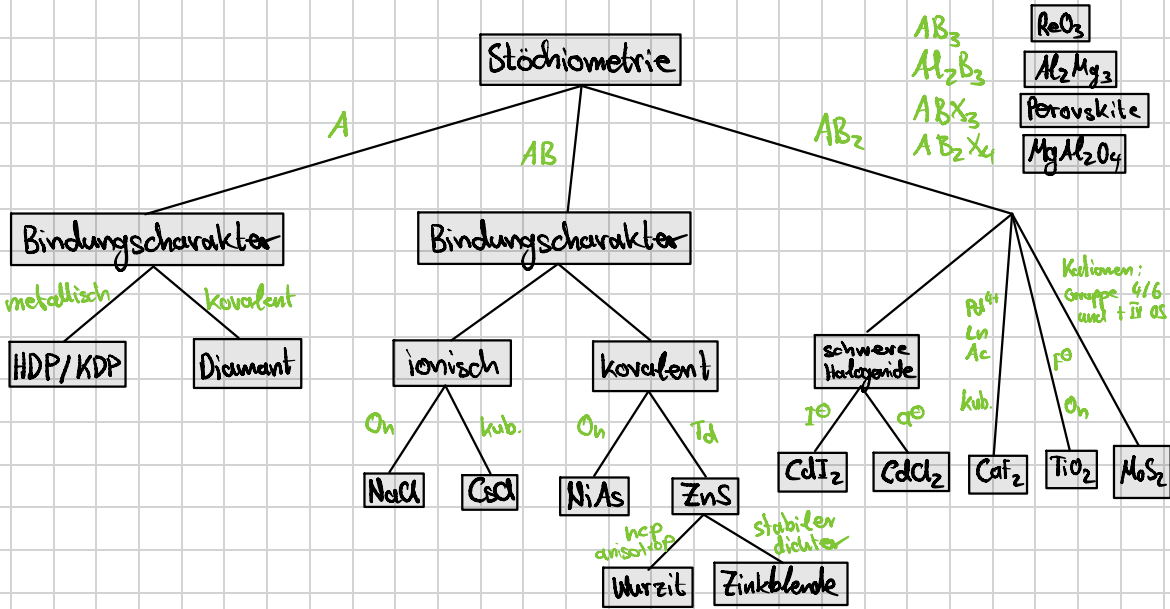
1. *Ionenradien sind nicht scharf definiert:* Die Elektronendichte fällt kontinuierlich ab; tabulierte Radien hängen von Koordinationszahl und Bindungscharakter ab.
2. *Kovalente Bindungsanteile:* Viele „Ionenkristalle“ haben erheblichen kovalenten Charakter, der die Struktur beeinflusst.
3. *Polarisation:* Grosse Anionen werden durch kleine, hochgeladene Kationen polarisiert (Fajans-Regeln), was die effektiven Radien verändert.
4. *Historische Statistik:* Empirisch werden die vorhergesagten Strukturen in etwa 2/3 der Fälle gefunden – besser als Zufall, aber keine zuverlässige Vorhersage.  
Dennoch bleibt das Konzept wertvoll als didaktisches Werkzeug und für qualitative Abschätzungen. Für quantitative Strukturvorhersagen werden heute computergestützte Methoden eingesetzt.

Die grosse Mehrheit der kristallinen Festkörper lassen sich einem Strukturtyp zuordnen. Diese sind zumeist nach der bekanntesten oder zuerst entdeckten Struktur benannt, die auch in diesem Kristallgitter auskristallisiert, wie Steinsalz (NaCl), Zinkblende (ZnS) oder Fluorit (CaF<sub>2</sub>).

Stöchiometrie	Strukturtyp	Packung	CN (Kat.)	CN (An.)	Beispiele
<i>Von ccp abgeleitet</i>					
AB	NaCl (Steinsalz)	ccp	6	6	NaCl, MgO
AB	Zinkblende	ccp	4	4	ZnS, GaAs
AB <sub>2</sub>	Fluorit	ccp (Kat.)	8	4	CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
A <sub>2</sub> B	Antifluorit	ccp (An.)	4	8	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S
AB <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	ccp	6	3	CdCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub>
–	Diamant	ccp	4	–	C, Si, Ge
<i>Von hcp abgeleitet</i>					
AB	Wurtzit	hcp	4	4	ZnO, AlN
AB	NiAs	hcp	6	6	NiAs, FeS
AB <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>	hcp	6	3	CdI <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
<i>Nicht-dichtgepackt</i>					
AB	CsCl	primitiv	8	8	CsCl, CsBr
AB <sub>2</sub>	MoSi <sub>2</sub>	–	10	–	MoSi <sub>2</sub> , WSi <sub>2</sub>
<i>Metalloxide</i>					
AB <sub>2</sub>	Rutil	–	6	3	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
AB <sub>3</sub>	ReO <sub>3</sub>	–	6	2	ReO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	Korund	hcp	6	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinell	ccp	4/6	4	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Bei all diesen Strukturen liegt eine Kugelpackung der Anionen vor, wobei je nach Stöchiometrie und Ionenradienverhältnis entsprechende Oktaeder- oder Tetraederlücken gefüllt sind. Für die opp-hergeleiteten Strukturen gilt:

Strukturtyp	Besetzte Lücken	Koordination	Beispiele
NaCl (Steinsalz)	alle Oktaederlücken	6:6	NaCl, MgO, TiO
Fluorit	alle Tetraederlücken (Kationen ccp)	8:4	CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
Antifluorit	alle Tetraederlücken (Anionen ccp)	4:8	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S
Zinkblende	$\frac{1}{2}$ Tetraederlücken	4:4	ZnS, GaAs
Diamant	alle Tetraederlücken (homoatomar)	4	C, Si, Ge
CdCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Oktaederlücken (Schichten)	6:3	CdCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub>



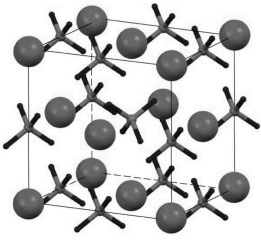
Welchen Gittertyp erwarten wir bei folgenden Verbindungen:

TlCl  $r_{Tl^+} = 150 \text{ pm}$   $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$   $r_+/r_- = 0.829 \Rightarrow$  kub. CsCl

MgO  $r_{Mg^{2+}} = 72 \text{ pm}$   $r_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$   $r_+/r_- = 0.514 \Rightarrow$  Oh NaCl

LiCl  $r_{Li^+} = 76 \text{ pm}$   $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$   $r_+/r_- = 0.419 \Rightarrow$  Td NaCl

CsF  $r_{Cs^+} = 167 \text{ pm}$   $r_{F^-} = 133 \text{ pm}$   $r_+/r_- = 1.256 \Rightarrow$  kub. CsCl



### $\alpha$ -NaBH<sub>4</sub>

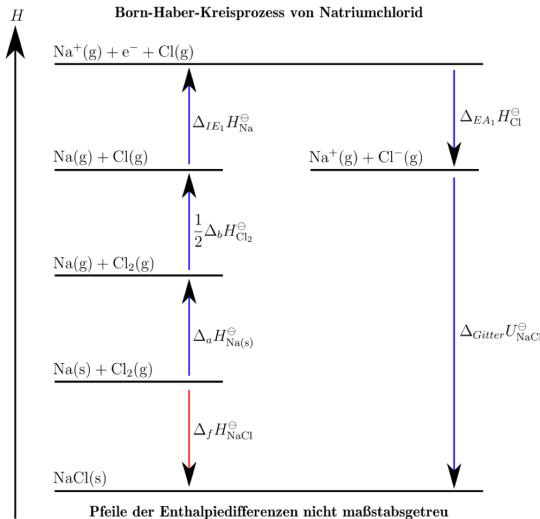
- kubisch flächenzentriert Na<sup>+</sup>-Gitter
- BH<sub>4</sub><sup>-</sup> liegt in den Oktaederlücken
- Oktaedrische Koordination (CN=6)
- Strukturtyp NaCl

Zuletzt schauen wir uns noch die zentralste thermodynamische Größe der Festkörperchemie an, die **Gitterenergie**. Diese ist diejenige Energie, die freigesetzt wird, wenn gasförmige Ionen aus unendlicher Entfernung zu einem Ionenkristall zusammengefügt werden. Physikalisch ist dafür vor allem die Coulombinteraktion verantwortlich.

Verbindung	Gitterenergie / kJ mol <sup>-1</sup>
LiF	1037
NaCl	786
KBr	682
CsI	600
MgO	3850
CaF <sub>2</sub>	2630
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15200

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Generell lassen sich Prozessgrößen in der Thermodynamik über Kreisprozesse ermitteln. Am Beispiel der Gitterenergie können wir alle beteiligten Reaktionen hinsichtlich ihrer Enthalpie vergleichen und so fehlende Werte ermitteln.



e) Berechnen Sie die Standardgitterenergie von Natriumhydrid  $U(\text{NaH})$ . Zur Verfügung stehen Ihnen die folgenden thermodynamischen Werte:

Atomisierungsenergie von Natrium (s)	$AE(\text{Na}) = +107.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
1. Ionisierungsenergie von Natrium	$1. I_f(\text{Na}) = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. Ionisierungsenergie von Natrium	$2. I_f(\text{Na}) = +4562 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. Ionisierungsenergie von Natrium	$3. I_f(\text{Na}) = +6910.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Elektronenaffinität von Natrium	$EA(\text{Na}) = -52.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
Atomisierungsenergie von Wasserstoff (g)	$AE(\text{H}_2) = +435.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
1. Ionisierungsenergie von Wasserstoff	$1. I_f(\text{H}) = +1312.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
Elektronenaffinität von Wasserstoff	$EA(\text{H}) = -72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
Standardbildungsenthalpie von NaH (s)	$\Delta_f H^\circ(\text{NaH}) = -60 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3)