

Grundlagen der Chemie

Ionenradien

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Ionenradien

- In einem Ionenkristall halten benachbarte Ionen einen Abstand ein, der mit Hilfe der Röntgenbeugung gemessen werden kann.
- Dieser Abstand kann als Summe der Radien zweier kugelförmiger Ionen interpretiert werden. Die Aufteilung des Abstandes in zwei Radienwerte ist nicht ohne weiteres möglich.
- Wir gehen davon aus, dass Ionenkristalle aus sehr kleinen Kationen und großen Anionen aufgebaut sind. Zum Beispiel, in einem Lithiumiodid LI-Kristall nimmt man einander berührende I^- -Ionen an. Die Hälfte des Abstands zwischen zwei I^- -Ionen ergibt dann den Radius r eines I^- -Ions:

$$r(I^-) = \frac{1}{2} d(I^- \cdots I^-) = \frac{432}{2} = 216 \text{ pm}$$

Ionenradien

- In den meisten Kristallen berühren die Anionen einander nicht, beispielsweise bei Kaliumiodid KI , wo die Kationen jetzt wesentlich größer sein müssen.
- Mit dem Wert für den Radius eines I^- -Ions berechnet aus den Daten von Lithiumiodid, kann der Radius eines K^+ -Ions aus dem gemessenen Abstand d' in einem KI -Kristall berechnet werden:

$$d' = r(K^+) + r(I^-)$$

$$349 \text{ pm} = r(K^+) + 216 \text{ pm}$$

$$r(K^+) = 133 \text{ pm}$$

Kristallgitter

- In einem Kristall sind Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle) in ***symmetrischer*** und ***geordneter*** Weise in einem sich wiederholenden Muster angeordnet.
- Diese räumliche Anordnung nennt man die ***Kristallstruktur***. Die Symmetrie des Kristalls kann mit Hilfe eines ***Kristallgitters*** beschrieben werden.

Ein Gitter ist eine dreidimensionale Anordnung von Punkten, die Orte gleicher Umgebung und Orientierung repräsentieren.

Jeder dieser Punkte ist völlig gleichwertig.

- Wenn man die Mittelpunkte der Teilchen durch Gitterpunkte ersetzt, kann man von der Kristallstruktur ein Kristallgitter ableiten. Die Gitterpunkte sind völlig gleichartig und haben jeweils die gleiche Umgebung.

Kristallgitter

- Das Gitter ist durch wiederholtes Aneinanderreihen von **Elementarzellen** in allen Raumrichtungen aufgebaut. Eine Kristallstruktur kann auch so beschrieben werden.
- Alle vorkommenden Teilchensorten nehmen bestimmte Plätze in einer Elementarzelle ein.
- Durch Wiederholung der Elementarzelle in drei Dimensionen stellt man sich den Aufbau des Kristalls vor.
- Die chemische Zusammensetzung in einer Elementarzelle muss exakt der Zusammensetzung der Substanz entsprechen.

Kristallgitter

Die Metrik der Elementarzelle wird durch sechs Gitterkonstante erfasst:

die drei Kantenlänge a , b , c

die drei Winkel α , β , γ

- Je nach ihrer Symmetrie können Kristallgitter in Kristallsysteme eingeteilt werden:

kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal / trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
rhombisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Ionenradien - Beispiele

- Bestimmung des Ionenabstandes in NaCl.
- Die Struktur ist bekannt. Dichte = $2,16 \text{ g cm}^{-3}$, 1 Mol NaCl = 58,5 g.

$$\text{Molvolumen} = \frac{58,5}{2,16} = 27 \text{ cm}^3$$

- 1 Mol enthält $6 * 10^{23}$ Formeleinheiten, 1 Formeleinheit NaCl beansprucht damit ein Volumen von

$$\frac{27 \text{ cm}^3}{6 * 10^{23}} = \frac{27 * 10^{30} \text{ pm}^3}{6 * 10^{23}} = 4,5 * 10^7 \text{ pm}^3$$

- Eine Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Diese benötigen ein Volumen von

$$4 * 4,5 * 10^7 \text{ pm}^3 = 18 * 10^7 \text{ pm}^3 = 180 * 10^6 \text{ pm}^3$$

Ionenradien - Beispiele

- Die Kantenlänge des Elementar-Würfels ist dann:

$$\sqrt[3]{180 * 10^6 \text{ pm}^3} = 565 \text{ pm}$$

- Der Abstand d' zwischen Na^+ und Cl^- -Ionen beträgt

$$\frac{565}{2} \approx 283 \text{ pm}$$

- Zur Ermittlung von Ionenradien aus solchen Abstandswerten muss der Radius eines Ions als Bezugsgröße festgelegt werden. Meist ist der Radius des Oxid-Ions verwendet (von Pauling eingeführt).
- Für $\text{KZ} = 6$ $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$
- Beachte die Angabe einer Koordinationszahl!

Ionenradien

- Je größer die KZ, desto mehr stoßen sich die koordinierenden Ionen ab und desto größer erscheint das Zentrale-Ion. d nimmt mit KZ zu und damit auch die aus d hergeleiteten Radien. Näherungsweise gilt:

$$r(\text{KZ } 4) : r(\text{KZ } 6) : r(\text{KZ } 8) = 0.8 : 1 : 1,1$$

- Aus Radientabellen lassen sich Regeln ableiten:
- Innerhalb einer Gruppe nimmt der Ionenradius im allgemeinen zu.

z.B.

	Be²⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺
pm	35	72	100	113	136

	F⁻	Cl	Br⁻	I⁻
pm	133	181	195	216

Ionenradien

- Für Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab. Dies passiert wegen der zunehmenden Kontraktion der Elektronenhülle durch die größer werdende Kernladung.

■ z.B.

	O^{2-}	F^{-}
pm	140	133

	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
pm	102	72	53

- Wenn bei einem Element mehrere Oxidationsstufen vorkommen, nimmt der Ionenradius mit der Ladung ab.

■ z.B.

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Pb^{4+}
pm	78	65	118	78