

Sett 3:

Tema: Sammenknytting av polyedra. Faktorer som påvirker valg av strukturtype.

De beskrivelse av strukturer kan man ta utgangspunkt i kulepakking eller i sammenknytting av koordinasjonspolyedre. I første rekke skal vi betrakte tetraedre og oktaedre som byggesteiner for isolerte enheter og tre-dimensjonale strukturer. Koordinasjonspolyedrene har hjørner, kanter og flater som kan deles med tilliggende polyedre. Avstandsbetraktninger viser hvilke sammenknytningsformer som er lite gunstige it fra repulsjon mellom sentralatomer i polyedrene. Sammenknytningsprinsippet reflekteres i stor grad i den kjemiske formel for forbindelsen.

- 1.1. Betrakt de isolerte enhetene av sammenknyttede oktaedre i figur 1. Hvilken sammensetning har enhetene (a) – (e)?
- 1.2. Al_2Cl_6 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Mn_2O_7 , SO_3 og CrO_3 har alle sammen tetraedre som byggesteiner. Skisser strukturen for enhetene/forbindelsene og angi sammenknytningsprinsipp.
- 1.3. Betrakt først et isolert oktaeder. Lag deretter en stadig lengre en-dimensjonal kjede ved at oktaedre polymeriseres gjennom deling av to hjørner med nabooktaedre. Hva er grenseverdien for en slik uendelig kjede av sammenknyttede oktaedre?
- 1.4. Hva slags sammenknytning av tetraedre forveter du for silikatene (a) Ca_2SiO_4 , (b) KAlSiO_4 (både Al og Si har tetraederiske omgivelser av oksygen), (c) $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (d) MnSiO_3 (e) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, (f) $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}$?
- 1.5. Silikatmineralene klasifiseres på bakgrunn av deres strukturelementer. Sett opp generelle formler for silikatstrukturer som er basert på (a) separate tetraedergrupper (enkelt-, neosilikater), (b) dimere tetraedergrupper (dobbel-, sorosilikater), (c) ringformede strukturer (ring-, syklosilikater), (d) enkeltkjeder av tetraedre (kjede-, inosilikater), (e) to-dimensjonale nettverk av tetraedre som deler tre hjørner (sjiktgitter-, fyllosilikater), (f) tre-dimensjonale nettverk av tetraedre som deler fire hjørner (nettverk-, tektosilikater).
- 1.6. Hvorledes vil du beskrive CdI₂-type strukturen ut fra sammenknytting av polyedra? (Hint: betrakt et AB-lag i projeksjon på ab-planet og tegn opp koordinasjonspolyedrene.)

Ta for deg tabellene i West (1.8 s 37(NaCl), 1.9 s 38 (sink blende), 1.10 s 38 (fluoritt), 1.12 s 44 (wurtzitt), 1.13 s 46 (NiAs) og 1.14 s 47 (CsCl)) over hvilke forbindelser som krystalliserer med henholdsvis NaCl-, NiAs-, CsCl-, og würtzitt-type struktur.

- 2.1. Diskuter for hvilke av disse strukturtypene du finner forbindelser som er typiske representanter for henholdsvis dominerende ionisk, kovalent, metallisk eller van der Waalsk binding.
 - 2.2. Hvorledes vil du forklare at NH_4Cl kan ta CsCl-type struktur?
 - 2.3. Diskuter forskjellen i c/a verdi (spredning og avvik fra ideell verdi) for würtzitt-, og NiAs-type faser.
-
- 3.1. Hvilke koordinasjonsforhold forventes i BeO, CaO og BaO ut fra relativ størrelse mellom anion og kation?
 Be^{2+} $r = 0.41 \text{ \AA}$ O^{2-} $r = 1.24 \text{ \AA}$
 Ca^{2+} $r = 1.14 \text{ \AA}$
 Ba^{2+} $r = 1.50 \text{ \AA}$

- 3.2. Betrakt et oktaederhull i en ccp anionstruktur. Bestem forholdstallet mellom radius på anion og kation (i oktaederhullet) under antagelse av at de kan beskrives som kuler som er i kontakt med hverandre. Vil det være gunstig om kationet er større eller mindre enn det som tilsvarende ionene er i berøring? Gjør tilsvarende betraktning for CN = 8 og kube som koordinasjonspolyeder. (Hint: anionkulene berører hverandre. Finn ut hvilken retning som kationkule og anionkule ligger stablet som perler på en snor.)
- 3.3. Benytt Sandersons modell til å beregne partielle ladninger i BaO. Bruk data i West sin lærebok.
- 3.4. For BeO er deladningen på oksygen -0.36, for MgO -0.50, for CaO -0.56 og for SrO -0.60. Hvorledes vurderer du denne variasjonen ut fra kjennskap til trender i det periodiske system?
- 3.5. LiF, MgO, ScN og TiC har alle NaCl-type struktur. Vurder grad av ionisk vs. kovalent bindingskarakter i disse.
- 3.6. Skisser et Mooser-Pearson diagram. Angi hvor i diagrammet BeO, CaO, LiF og TiC opptrer. Angi i diagrammet hvor ionisk binding dominerer og hvor retningsavhengig binding dominerer.
- 3.7. Monoksidene av 3d-elementene har som regel normal NaCl-type struktur. Forklar hvorfor strukturen for CuO er deformert. Sammenhold dette med følgende strukturdata for CuO:
 $a = 4.95, b = 3.41, c = 5.11 \text{ \AA}$ $\beta = 99.5^\circ$
 Romgruppe $C2/c$ [C gitter har ekvivalente punkter: $(0,0,0)$ og $(1/2,1/2,0)$].
 Sentrosymmetri er tilstede.
 Cu i $(1/4,1/4,0)$ og $(3/4,1/4,1/2)$; O i $(0,y,1/4)$ med $y = 0.416$.
 Tegn opp strukturen i form av projeksjon på ac -planet. Beregn Cu-O avstander.
 Tegn inn koordinasjonspolyedre.
- 3.8. NiO har normal NaCl-type struktur. For PtO (i samme bigruppe) er strukturen deformert og Pt har tilnærmet plankvadratiske omgivelser av oksygen. Forklar.
- 3.9. Angi sannsynlig årsak til avvik fra ideell NaCl-type struktur for SnS.

Fig. 1.

