

## Sett 5:

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 tiliggende 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.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$  og  $\text{CrO}_3$  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)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , (b)  $\text{KAlSiO}_4$  (både Al og Si har tetraederiske omgivelser av oksygen), (c)  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , (d)  $\text{MnSiO}_3$  (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  $\text{CdI}_2$ -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 kompendiet (1.8 (NaCl), 1.9 (sink blende), 1.10 (fluoritt), 1.12 (wurtzitt), 1.13 (NiAs) og 1.14 (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 representer for henholdsvis dominerende ionisk, kovalent, metallisk eller van der Waalsk binding.
- 2.2. Hvorledes vil du forklare at  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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?  
 $\text{Be}^{2+}$   $r = 0.41 \text{ \AA}$      $\text{O}^{2-}$   $r = 1.24 \text{ \AA}$   
 $\text{Ca}^{2+}$   $r = 1.14 \text{ \AA}$   
 $\text{Ba}^{2+}$   $r = 1.50 \text{ \AA}$
- 3.2. Betrakt et oktaederhull i en ccp anionstruktur. Bergn 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 tilsvarer et 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.)
- 3.5. 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 diagramet BeO, CaO, LiF og TiC opptrer. Angi i diagramet 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.

