

Uniwersytet Śląski – Instytut Chemii – Zakład Krystalografii

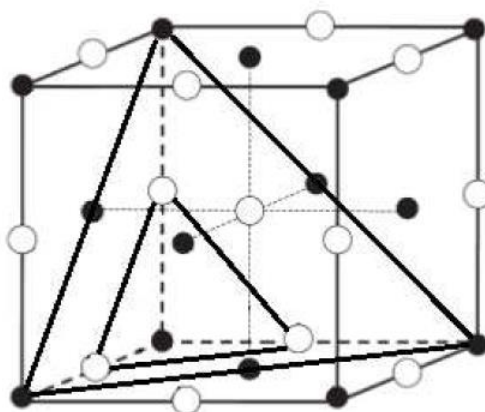
Laboratorium z Krystalochemii

2 godz.

Badanie struktury monokryształów NaCl o różnych orientacjach

Wstęp teoretyczny:

NaCl krystalizuje w układzie regularnym, w grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$. Komórka elementarna chlorku sodu zawiera cztery kationy i cztery aniony o współrzędnych 000 i $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ dla jonów Na^+ oraz $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ i $00\frac{1}{2}$ dla jonów Cl^- .



Rys 1. Struktura krystaliczna chlorku sodu z wyróżnionymi płaszczyznami (111) oraz (222).

Jony Na^+ = ● Jony Cl^- = ○

Każdy kation jest otoczony sześcioma anionami, a każdy anion – sześcioma kationami, które tworzą wielościan koordynacyjny – oktaedr. Chlorek sodu należy do struktur typu B1, którą można rozpatrywać jako regularny zwarty układ anionów, w którym wszystkie luki oktaedryczne są zajęte przez kationy.

Siły elektrostatycznego przyciągania między jonami przeciwnego znaku utrzymują spójność sieci krystalicznej i są równoważone przez siły odpychania pomiędzy jonami o tym samym znaku oraz siły odpychania bliskiego zasięgu między jonami o przeciwnym znaku. Stosunek promieni jonów, który powinien być utrzymany, by zapewnić stabilność struktury, oblicza się z geometrycznych zależności w wielościanie koordynacyjnym. Przy założeniu, że promień anionu jest większy od promienia kationu ($R_B > R_A$) oraz że w granicznym przypadku aniony B stykają się ze sobą, a lukę między nimi wypełnia kation A, można zapisać że:

$$R_A + R_B = R_B \sqrt{2}$$

$$R_A/R_B = \sqrt{2} - 1 = 0,41$$

Dlatego też, rozpatrzone ułożenie jonów w wielościanie jest stabilne, gdy :

$$R_A/R_B \geq 0,41.$$

W strukturach w których liczba koordynacji wynosi 6, stosunek promieni jonów powinien leżeć w granicach 0,41 – 0,73.

W tabeli poniżej przedstawiono niektóre związki o strukturze B1. Wśród nich są również takie, dla których R_A/R_B przekracza podany zakres, co może wskazywać na składową wiązań atomowych lub metalicznych.

L.p	Związek		Parametr komórki elementarnej	Temperatura pomiaru [°C]	R_A/R_B
	symbol	nazwa	a_0 [Å]		
1	BaS	siarczek baru	6,3875	21	0,82
2	RbBr	bromek rubidu	6,8890	25	0,75
3	KCl	chlerek potasu	6,2930	25	0,73
4	LiF	fluorek litu	4,0262	25	0,59
5	NaCl	chlerek sodu	5,6402	26	0,54
6	FeO	tlenek żelaza(II)	4,2920	26	0,53

Część eksperymentalna:

Sprzęt i odczynniki:

- dyfraktometr PHYWE z lampą miedziową,
- uniwersalny uchwyt do kryształów
- zestaw monokryształów chlorku sodu

Wykonanie ćwiczenia

Część I. Przygotowanie dyfraktometru do pracy.

- 1.1 Zamontować przesłonę o grubości 2mm na wyjściu promieniowania rentgenowskiego.
- 1.2 Ustawić goniometr w pozycji 4.
- 1.3 Zamocować kryształ NaCl o odpowiedniej orientacji w komorze eksperymentalnej.
- 1.4 Wprowadzić następujące dane do programu:
 - napięcie anodowe – 35kV
 - prąd anodowy – 1mA
 - czas zliczania – 2s
 - krok kątowy – 0,1°
 - kąt początkowy – 3°
 - kąt końcowy – 55°

Część II. Rejestracja widma

- 2.1. Naciśnąć klawisz „continue” i rozpocząć pomiar.
- 2.2. Zarejestrować widmo (zmierzyć zależności i intensywności promieniowania X od kąta Bragga w zadanym przedziale kąta θ).

2.3. Po zarejestrowaniu widma zapisać widmo w pamięci komputera i w pamięciach przenośnych np. pendrive.

Część III. Zadania dodatkowe

1. Korzystając z bazy *Crystallography Open Database* ściągnij plik .cif dla NaCl. Następnie za pomocą programu *Mercury*:

- wygeneruj komórkę elementarną chlorku sodu,
- określ liczbę koordynacji i wielościan koordynacyjny anionów Cl^- i kationów Na^+ ,
- wyznacz odległość pomiędzy jonami Na^+ i Cl^- , zaznacz ją na rysunku za pomocą komendy *Picking Mode/Measure Distance*,
- uzyskany obraz zapisz i dołącz do sprawozdania,
- oblicz długość wiązania między jonami Na^+ i Cl^- w kryształce NaCl wykorzystując następujące dane: 1 mol cząsteczek NaCl ma masę $\mu = 58,5$ g/mol, a gęstość wynosi $d = 2,16$ g/cm³. Porównaj z wartością odczytaną w programie *Mercury*.
- wykorzystując wyliczoną w punkcie e) długość wiązania między jonami Na^+ i Cl^- oblicz promienie jonowe Cl^- i Na^+ wiedząc, że stosunek tych promieni $R_A/R_B = 0,54$.

2. Wyprowadzić wzór na czynnik struktury F_{hkl} dla struktury NaCl, a następnie obliczyć wartości czynników struktury dla kilkunastu refleksów podanych w Tabeli 1.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hu + kv + lw)}$$

Tabela 1.

hkl	czynnik struktury dla NaCl
100	
110	
111	
200	
210	
211	
220	
300	
221	
310	
311	
222	

3. Wyprowadzić wzór na czynnik struktury F_{hkl} dla struktur typu A1 i A2, A3 i A4.