

Laboratorium z Krystalografii

Podstawy krystalochemii – pierwiastki

Cel ćwiczenia: określenie pełnej charakterystyki wybranych struktur pierwiastków chemicznych.

Pomoce naukowe: modele sieci przestrzennych struktur A1, A2, A3, A4 i A9.

Wstęp teoretyczny:

Jednym z kryteriów klasyfikacji substancji krystalicznych jest ich skład chemiczny. Ciała krystaliczne są na tej podstawie dzielone na grupy, oznaczone odpowiednimi symbolami literowymi. Jest to podział formalny, ponieważ klasyfikuje on do jednej grupy substancje różniące się pod względem strukturalnym. Stąd dalszy podział tych grup na podgrupy w obrębie, których substancje mają już taki sam typ struktury.

Tabela 1.

Podział ciał krystalicznych na grupy na podstawie składu chemicznego i stosunków stechiometrycznych.

Lp.	Grupy	Symbol grupy
1	Pierwiastki	A
2	Związki AB	B
3	Związki AB ₂	C
4	Związki A _m B _n	D
5	Związki z więcej niż dwoma rodzajami atomów (bez kompleksów)	E
6	Związki z kompleksami BX i BX ₂	F
7	Związki z kompleksami BX ₃	G
8	Związki z kompleksami BX ₄	H
9	Związki z kompleksami BX ₆	I
10	Związki z kompleksami skomplikowanymi	K
11	Stopy	L
12	Związki organiczne	O
13	Krzemiany	S

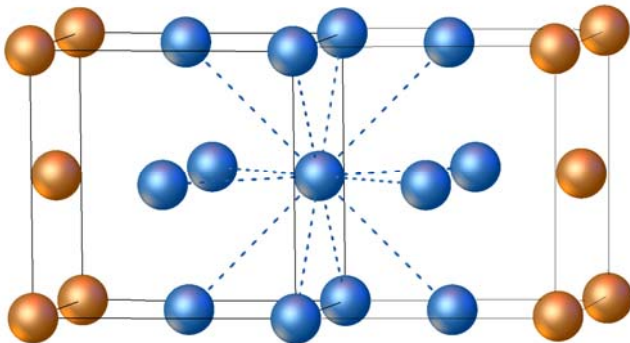
Tabela 2.
Podział grup A i B na typy struktur.

Grupa	Typ struktury symbol	Grupa	Typ struktury symbol
A - PIERWIASTKI	A1 – miedź, Cu	B – ZWIĄZKI AB	B1 – chlorek sodu, NaCl
	A2 – wolfram α , α -W		B2 – chlorek cezu, CsCl
	A3 – magnez, Mg		B3 – sfaleryt, ZnS
	A4 – diament, C		B4 – wurcyt, ZnS
	A5 – cyna biała, Sn		B5 – karborund III, SiC
	A6 – ind, In		B6 – karborund II, SiC
	A7 – arsen, As		B7 – karborund I, SiC
	A8 – selen, Se		B8 – arsenek niklu, NiAs
	A9 – grafit, C		B9 – cynober, HgS
	A10 – rtęć, Hg		B10 – jodek fosfoniowy, PH_4I
	A11 – gal, Ga		B11 – tlenek ołowiu (II), PbO
	A12 – mangan α , α -Mn		B12 – azotek boru, BN
	A13 – mangan β , β -Mn		B13 – milleryt, NiS
	A14 – jod, I		B14 – arsenek żelaza, FeAs
	A15 – wolfram β , β -W		B15 – borek żelaza, FeB
	A16 – siarka, S		B16 – siarczek germanu, GeS
	A17 – fosfor czarny, P		B17 – kuperyt, PtS
	A18 – chlor (-185 C°), Cl		B18 – kowelin, CuS
	A19 – polon, Po		B19 – złoto-kadm, AuCd
	A20 – uran α , α - U		B20 – krzemek żelaza, FeSi

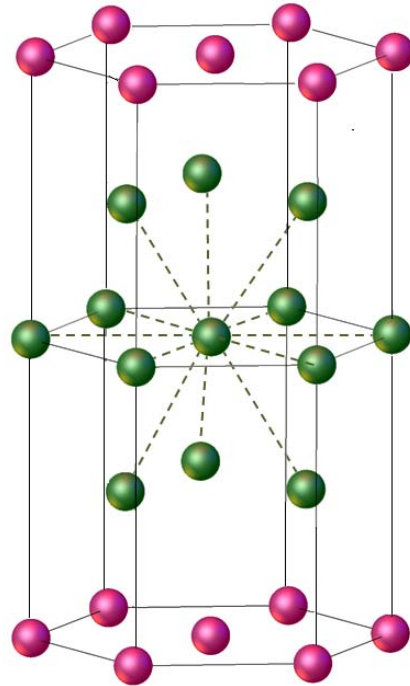
Charakteryzując typ struktury podajemy :

- symbol klasyfikacyjny oraz związek chemiczny charakterystyczny dla danego typu struktury,
- układ krystalograficzny, grupę punktową i przestrzenną,
- liczbę i wielościan koordynacyjny,
- liczbę i współrzędne atomów w komórce elementarnej,
- współczynnik upakowania (stopień wypełnienia przestrzeni).

LICZBA KOORDYNACYJNA (L.K.) – liczba jednakowych atomów lub jonów równoodległych od atomu (jonu) centralnego.

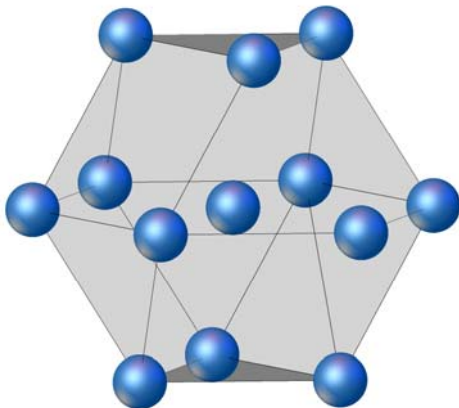


Liczba koordynacyjna: 12

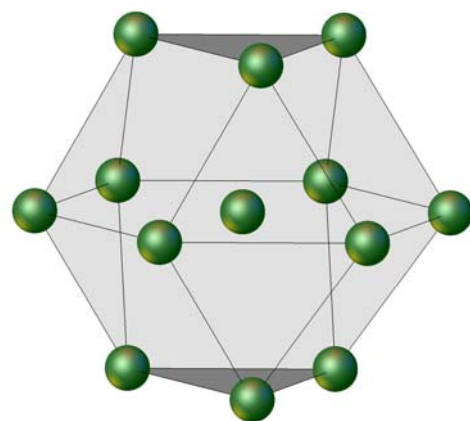


Liczba koordynacyjna: 12

WIELOŚCIAN KOORDYNACYJNY – tworzy jon (atom) centralny, który znajduje się w jego środku geometrycznym natomiast środki atomów skoordynowanych zajmują wierzchołki wielościanu. Liczba naroży wielościanu odpowiada liczbie koordynacyjnej.



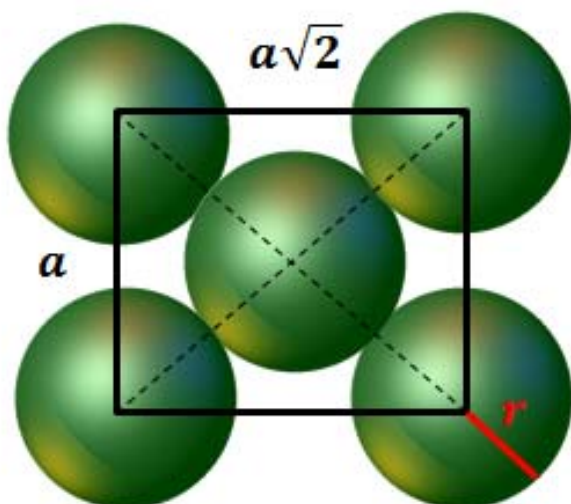
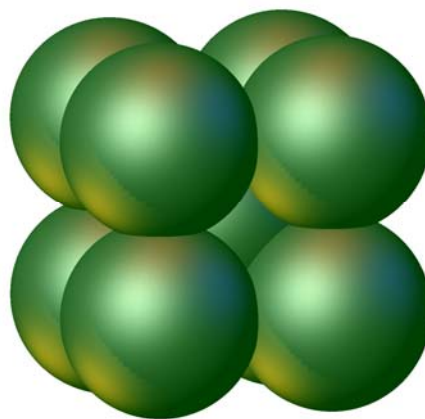
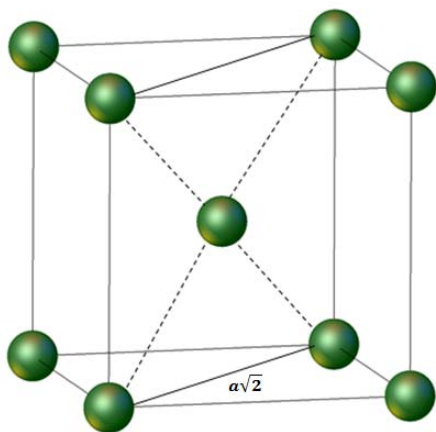
kubooktaedr regularny



kubooktaedr heksagonalny

STOPIEŃ WYPEŁNIENIA PRZESTRZENI – stopień wypełnienia przestrzeni sieci krystalicznej (W) jest to stosunek objętości zajętej przez atomy zawarte w komórce elementarnej do jej objętości.

Przykład: Obliczyć stopień wypełnienia przestrzeni dla sieci krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej (typ I).



$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$Z = 2$$

$$W = \frac{V_{at}}{V_{kom}} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{8}{3} \pi \left(\frac{r}{a}\right)^3 = \frac{8}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4a}\right)^3 = \frac{\pi}{8} \sqrt{3} \approx 68\%$$

Wykonanie ćwiczeń:

Ćwiczenie 1

Posługując się modelem sieci przestrzennej diamentu A4 i grafitu A9 określić:

- wielokąt koordynacyjny
- liczbę koordynacji
- hybrydyzację orbitali elektronowych

- stopień wypełnienia przestrzeni
- kierunki i płaszczyzny o najgęstszym obsadzeniu węzłami
- liczbę atomów przypadających na komórkę elementarną
- podobieństwa i różnice w budowie sieci krystalicznej diamentu i grafitu

Porównać właściwości fizykochemiczne diamentu i grafitu

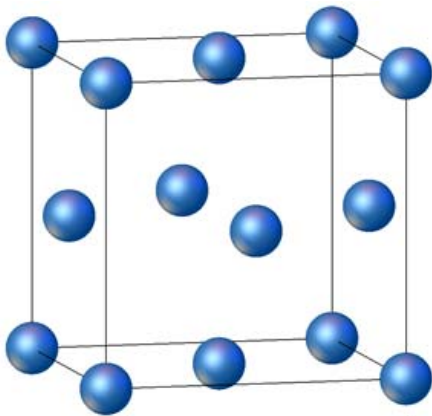
Ćwiczenie 2

Posługując się modelami sieci przestrzennych pierwiastków A1, A2 i A3, określić:

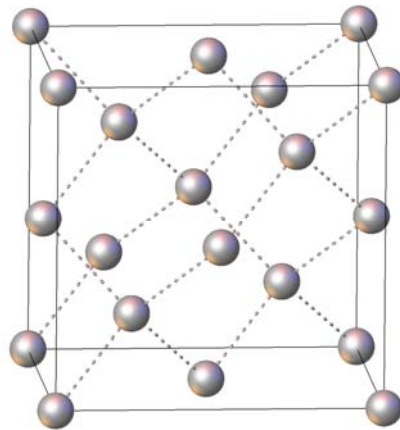
- wielościan koordynacyjny
- liczbę koordynacji
- stopień wypełnienia przestrzeni
- kierunki i płaszczyzny o najgęstszym obsadzeniu węzłami
- liczbę atomów przypadających na komórkę elementarną

Ćwiczenie 3

W oparciu o przedstawione rysunki 1 i 2 oraz modele sieci krystalicznej porównać strukturę A1 (miedzi) ze strukturą A4 (diamentu).



Rys. 1 Komórka elementarna miedzi



Rys. 2 Komórka elementarna diamentu

Zadanie 1.

Zakładając, że atomy są stykającymi się sztywnymi kulami o średnicy D i zajmują pozycje węzłów w komórkach regularnych typu P i F oblicz:

- objętość komórek wyrażoną wartością D ;
- liczbę atomów w komórce;
- gęstość wyrażoną liczbą atomów na objętość komórki.

Zadanie 2.

Wyrazić promienie atomowe poprzez krawędź komórki elementarnej a_0 dla struktur typu A1, A2, A3 i A4, a następnie wykorzystując wyprowadzone zależności obliczyć promienie atomowe dla następujących pierwiastków:

- złota ($a_0 = 4,0786 \text{ \AA}$),
- molibdenu ($a_0 = 3,1668 \text{ \AA}$),
- tytanu ($a_0 = 2,9504 \text{ \AA}$),
- germanu ($a_0 = 5,6576 \text{ \AA}$).

Zadanie 3.

Krystaliczna komórka elementarna złota należy do układu regularnego i jest to komórka typu F. Wiedząc, że parametr sieciowy jest równy $4,0786 \text{ \AA}$ wyznacz:

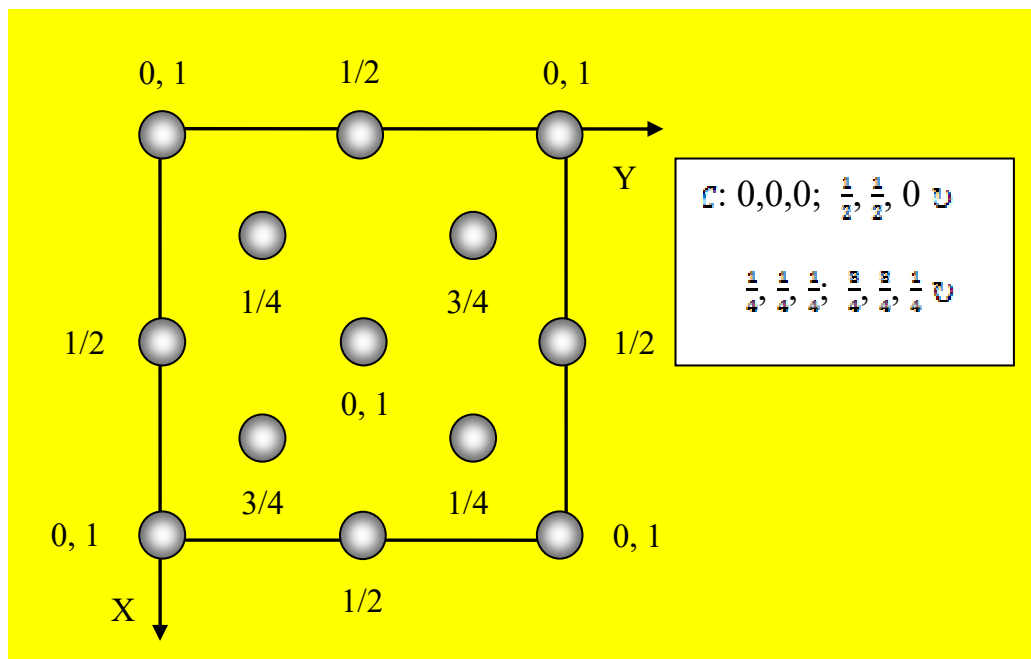
- bazę komórki elementarnej
- odległość między najbliższymi atomami leżącymi wzdłuż kierunku $[110]$ oraz $[111]$
- odległość międzypłaszczyznową $d_{(331)}$
- gęstość kryształu.

Zadanie 4.

Wykorzystując rzut komórki elementarnej diamentu (typ A4) na płaszczyznę XY:

- podaj typ komórki Bravais'go,
- oblicz objętość i gęstość kryształu,
- wyznacz odległość pomiędzy najbliższymi atomami węgla w strukturze diamentu,
- oblicz stopień wypełnienia przestrzeni przyjmując za promień atomu połowę odległości między najbliższymi atomami węgla.

Parametr sieci komórki elementarnej diamentu wynosi $a_0 = 3.557 \text{ \AA}$.



Zadanie 5.

Wiedząc, że podczas przemiany żelaza ze struktury A2 w strukturę A1 następuje zmiana gęstości o 1%, obliczyć stosunek promieni atomowych odmian polimorficznych żelaza.

Literatura:

- Z.Trzaska-Durski, H.Trzaska-Durska, „Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej”, PWN Warszawa 1994.
- Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, „Podstawy krystalografii”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003
- Z.Bojarski, M.Gigla, K.Stróż, M.Surowiec, „Materiały do nauki krystalografii – podręcznik wspomagany komputerowo”, PWN, Warszawa 1996.
- Z. Kosturkiewicz, „Metody krystalografii”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
- Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż i M. Surowiec, *Krystalografia*, PWN, Warszawa 2007.

6. M. Van Meerssche i J. Feneau-Dupont, „*Krystalografia i chemia strukturalna*“, PWN, Warszawa 1984.