

## Challenge i Almen kemi

Mogens Christensen

### 1) Krystal strukturen af FeS<sub>2</sub>:

Der findes to forskellige polymorfer af jern disulfide FeS<sub>2</sub> pyrite og marcasite. Pyrite er kendt som "Fool's gold" og Strukturen kan betragtes som en kubisk tættest pakning af jern atomerne, svovl atomerne er tetraedriske koordineret og danner S<sub>2</sub><sup>2-</sup> dimere. Enhedscellen er  $a = 5.42 \text{ \AA}$ . Marcasite er orthorombisk, hvilket betyder at enhedscelle akserne er forskellige  $a \neq b \neq c$  ( $a = 4.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.414 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.381 \text{ \AA}$ ). I marcasite strukturen danner jern atomerne en rum centret struktur, som er oktaederisk koordineret af svovl atomerne, som også her danner dimere.

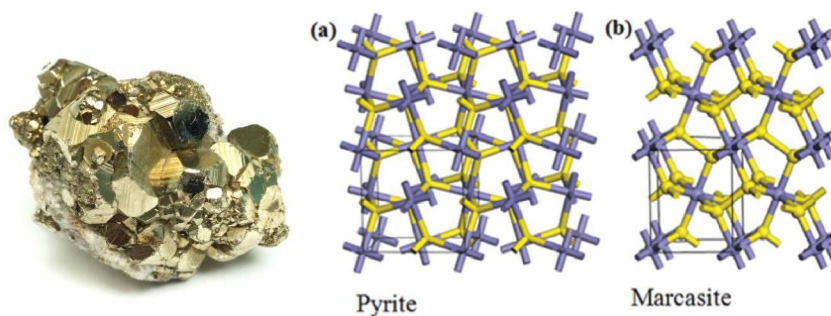


Figure: Krystal strukturen af pyrite (a) and marcasite (b) tegnet, som 2x1x2 enhedsceller, taget fra CrystEngComm, 2012, 14, 4188-4195.

- Hvad er valensen af jern atomerne i pyrite og marcasite?
- Pyrite er rapporteret til at være diamagnetisk og alle bindingsafstand mellem jern og svovl er rapporteret til at være ens. Tegn elektron konfigurationen for de oktaederisk koordinerede jern atomer ved brug af Aufbau princippet, Pauli's eksklusions princip og Hund's regler?
- I marcasite strukturen er afstandene mellem jern og svovl afhængig af koordineringen. To jern atomer er aksialt fundet i en kortere afstand til Fe ( $d(\text{Fe-S})_{\text{aksial}} = 2.253 \text{ \AA}$ ) i forhold til de fire plan koordinerede svovl, som har en længere afstand ( $d(\text{Fe-S})_{\text{plan}} = 2.263 \text{ \AA}$ ). Denne koordinering giver anledning til en Jahn-Teller opsplitting af orbitalerne (se Chap 20 i 'Descriptive Inorganic Chemistry' for mere information). Tegn elektron konfigurationen for marcasite?
- Beregn densiteten af pyrite og marcasite og Sammenlign den beregnede densitet med densiteten for Guld?
- I et pulver diffraktions diagram er det let at se forskel på guld og pyrite. Beregn  $2\theta$  værdien for (200) refleksionen for pyrite ved brug af Cu K $\alpha$  stråling  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .
- Beregn ligeledes  $2\theta$  værdien for (200) reflektionen i marcasite ved brug af Cu stråling.

## 2) Strukturen af Aluminium halogenider:

Aluminium er industrielt et meget vigtigt element, både, som rent metal, men også i legeringer. Aluminium bruges også som katalysatorer ved fremstilling af organiske forbindelser og polymerer. For eksempel aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) er en katalysator i Friedel - Crafts alkyleringer. Organoaluminium forbindelser, såsom  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  og  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ , anvendes i organisk syntese og som komponenter i Ziegler-Natta- polymerisationskatalysatorer

- I fast tilstand har aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$  en gitter struktur med seks koordineret aluminiumslag, (smeltepunktet er  $192^\circ\text{C}$  ; men det sublimerer allerede ved  $180^\circ\text{C}$ ). Aluminiumchlorid på gas form er en dimer ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  . Tegn Lewis struktur for dimeren og beskrive bindingen i denne forbindelse anvendelse af Lewis og VSEPR (valence shell electron pair repulsion) teorier.
- Aluminiumbromid,  $\text{AlBr}_3$ , er et lavt smeltende faststof (smeltepunkt  $98^\circ\text{C}$  , mens det sublimerer ved  $255^\circ\text{C}$ ), hvorimod aluminiumfluorid,  $\text{AlF}_3$ , har et meget højt smeltepunkt ( $T_{\text{melt}} = 1291^\circ\text{C}$ ) . Er det sandsynligt at strukturen og bindingskarakteren er ens i aluminiumfluorid, aluminiumbromid og aluminiumchlorid.
- Behandles  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$  med  $\text{NaF}$  , dannes  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ , som kan forekomme som monomer, dimer, trimer, tetramer osv. Molarmassen af  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$  kan bestemmes ud fra en frysepunktets måling af opløsning i benzenen. En prøve med  $1.097\text{ g}$   $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$  opløst i  $65,26\text{ g}$  benzen havde et frysepunkt på  $5,276^\circ\text{C}$ . Ren benzen er bestemt til have en frysepunkt på  $5.500^\circ\text{C}$ . Den kalibrerede frysepunktsreduktionskonstant er  $K_{FP} = -5.57^\circ\text{C/M}$ . ( $\Delta T = K_{FP} \cdot C$ ) Hvad er værdien af  $x$  i  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ ?
- Tegn en mulig Lewis struktur for  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$  forbindelsen?

## 3) Ligevægtsberegninger i Blychromat:

Blychromat har været meget anvendt som malingpigment, selvom brugen har været mistænkt for at være miljøskadelig. Begge komponenter af denne forbindelse er farlige for menneskers sundhed. Chromat er særligt bekymrende, fordi det er yderst mobilt i grundvandet. Mennesker kan derfor udsættes for chromat når de drikker vand, også selvom brønden findes langt fra industrielle chrom kilder.

- Antag, at  $\text{PbCrO}_{4(s)}$  har bredt sig til grundvandet. Grundvandet i ligevægt har opået en  $\text{pH} = 6.000$ . Ved hjælp af nedenstående ligevægtskonstanter skal, ligevægtskoncentrationerne i  $[\text{mol/L}]$  af følgende forbindelse beregnes:  $[\text{Pb}^{2+}]$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{HCrO}_4^-]$  og  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ .

Ligevægtskonstanter:

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 2.82 \cdot 10^{-13}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 3.34 \cdot 10^{-7}$$

$$K_D = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2} = 3.13 \cdot 10^{14}$$

$$K_{sp} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

- En toksikolog ønsker at kende den totale chrom koncentration  $\text{Cr}_{\text{total}}$  i maven på et menneske. Ligevægtskoncentration af  $\text{HCrO}_4^-$  er lig ligevægtskoncentrationen af  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , antag at maven kan betragtes som en fortyndet opløsning med  $\text{pH} = 3,00$ . Beregn  $\text{Cr}_{\text{total}}$ ?