

# Kemi for tiden

## Krystalstruktur og egenskaber

Af lektor Rasmus Fehrmann, lektor Kenny Ståhl og docent Niels Thorup, Institut for Kemi, DTU

Studier af sammenhænge mellem struktur og egenskaber indgår i store dele af kemisk forskning i dag. Det gælder f.eks. i forbindelse med udvikling af nye lægemidler og ved undersøgelser af proteiners struktur og funktion. Også inden for uorganisk kemi er det vigtigt at have et detaljeret kendskab til den rumlige struktur af forbindelser for at opnå en forståelse af deres kemiske og fysiske egenskaber. Denne artikel omhandler anvendelser af moderne krystalstrukturanalyse baseret på diffraktion af røntgenstråling fra en enkelt krystal eller fra et polykrystallinsk pulver. Der er i de seneste år sket en kraftig udvikling af apparatur og metoder til krystalstrukturanalyse, hvilket har gjort det muligt i detaljer og på kort tid at studere de involverede stoffers struktur. Anvendelserne belyses ved eksempler fra forskningsprojekter, hvor strukturbestemmelse har spillet en afgørende rolle.

### Katalytisk oxidation af $\text{SO}_2$ til $\text{SO}_3$

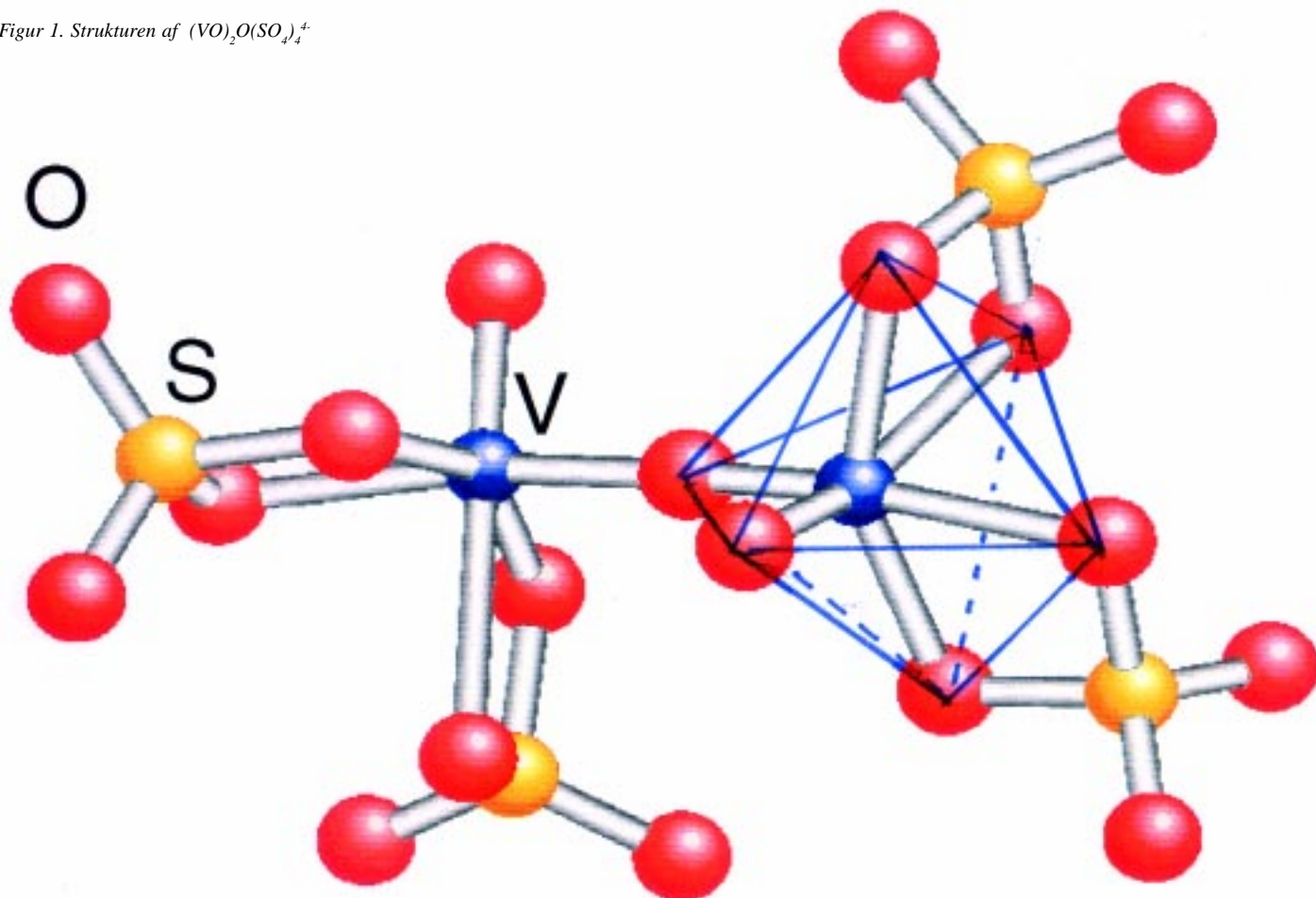
Denne proces har betydning for fremstilling af svovlsyre, verdens vigtigste kemikalie tonnagemæssigt set, samt kataly-

tisk rensning af røggasser for  $\text{SO}_2$ , for at forhindre »sur regn«. Totalprocessen er:  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

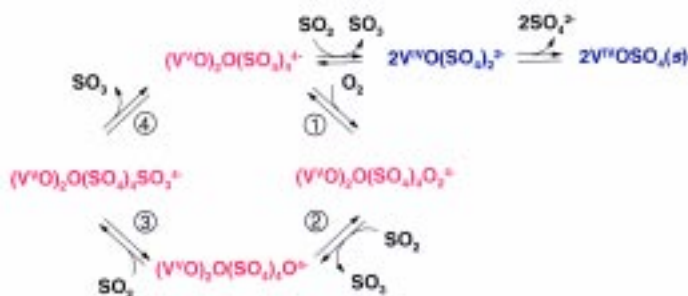
Der sker ingen nævneværdig omdannelse uden katalysator. De mest anvendte katalysatorer er baseret på  $\text{V}_2\text{O}_5$  (vanadium(V)oxid) med alkalisaltes som promotorer (aktivitetsfremmere), fordelt på en bærer af kiselgur.

Modellsystem for katalysatoren ved reaktionsbetingelserne er smeltet  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5$  i kontakt med  $\text{SO}_2$  -  $\text{O}_2$  -  $\text{SO}_3$  -  $\text{N}_2$  gasblandinger ved 400-500°C, evt. med  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{CO}_2$  gas, hvis der er tale om røggasser. Nye forskningsresultater tyder på at der dannes vanadium(V)oxosulfatkomplekser af typen  $\text{VO}_2\text{SO}_4^-$  og  $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$  i smelten og at især det sidstnævnte dimere kompleks spiller en væsentlig rolle for omdannelsen af  $\text{SO}_2$  med  $\text{O}_2$  til  $\text{SO}_3$ . Komplekset dannes i pyrosulfatsmelten ved reaktionen  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow (\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ . Det er lykkedes at isolere enkeltkrystaller af alkalisaltes af typen  $\text{M}_4(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  og  $\text{Cs}$ ) og at bestemme strukturen af den komplekse anion ved røntgendiffraktion. Resultatet ses på Figur 1.

Figur 1. Strukturen af  $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$



Strukturen viser, at vanadium(V) er omgivet af seks oxidationer i en forvredet oktaederisk koordinat, ikke usædvanligt for vanadiumkomplekser. Sulfatgrupperne har O - S - O vinkler på under 100°, dvs. et godt stykke fra 109°, der er den ideelle tetraedervinkel. De »stressede« sulfatgrupper formodes derfor at »åbne op« (slippe bindingen til vanadiumatomet) i smelten ved reaktionsbetingelserne og gøre komplekset i stand til at koordinere reaktantmolekylerne SO<sub>2</sub> og O<sub>2</sub> samt produktet SO<sub>3</sub>. Det menes, at koordinationen af O<sub>2</sub> indleder den katalytiske omdannelse (katalytiske cyklus), som er vist nedenfor. Derved aktiveres det ellers ikke så reaktive O<sub>2</sub> molekyle ved påvirkning af elektronerne i O<sub>2</sub> molekylets orbitaler, og reaktion med, SO<sub>2</sub> molekyler kan finde sted.



Figur 2. Foreslået reaktionsmekanisme

Det dannede SO<sub>3</sub> - kompleks fraspalter SO<sub>3</sub>, hvorved det koordinativt umættede vanadium(V) dimere kompleks gendannes og en ny omsætning af reaktanter kan finde sted. Hvis SO<sub>2</sub> derimod koordineres til vanadium(V), sker der en hurtig reduktion til vanadium(IV) (eller vanadium(III)). Hvis koncentrationen af vanadium(IV) derved bliver så stor, at opløseligheden for et vanadium(IV) salt (her VOSO<sub>4</sub>, (vanadysulfat)) overskrides, udfældes saltet og smelten drænes for aktivt materiale, hvorved katalysatoren deaktiveres. Strukturen af adskillige mulige vanadium(IV) og vanadium(III) deaktiveringsprodukter er blevet bestemt de seneste år.

## Zeolitter

Zeolitter har været kendt som naturlige mineraler siden midten af 1700-tallet. Fra længe at have været betragtet som en mineralogisk kuriositet, »kogende sten« afledt af græsk *zeo* (kogende) og *lithos* (sten), udgør de i dag en af de mest benyttede kemikaliegrupper i verden, og langt størstedelen af dem er syntetiske. Eksempelvis passerer 98 % af al råolie over en syntetisk zeolit-katalysator for ved krakning at omdannes til lettere fraktioner. Et endnu større forbrug knytter sig til fremstilling af fosfatfrie vaskemidler, hvor syntetiske zeolitter virker som ionbyttere efter ligningen: Ca<sup>2+</sup>(aq) + Na<sub>2</sub>-Z → Ca-Z + 2Na<sup>+</sup>(aq). Alene disse to anvendelser forbruger 5 · 10<sup>8</sup> kg zeolitter per år. Baggrunden for zeolitternes store anvendelse er deres struktur, eller rettere deres mangfoldighed af strukturer. Byggestenen i en zeolit er et tetraeder, bestående af et Si, et Al eller et P atom omgivet af fire oxygenatomer. Ved sammenkobling af tetraedrene fås en tredimensional netværksstruktur, hvis sammensætning kan angives således:



Netværk med negativ ladning ( $x > 0$ ) vil også indeholde kationer (hydratiserede, dvs. ledsagede af vandmolekyler). Der er næsten et uendeligt antal muligheder mht. at sammenkoble tetraedrene i et netværk. Men alle zeolitstrukturer har det fællestræk, at de indeholder hulrum, og at de

gennemkrydses af kanaler i forskellige retninger. Fig. 3, 4 og 5 viser sammenkobling af tetraedre til nogle forskellige zeolitstrukturer. I dag er flere hundrede strukturtyper blevet identificeret og karakteriseret ved diffraktionsmetoder. Vi kan påvirke netværksstrukturen under syntesen gennem valget af kation M<sup>n+</sup>, Al/Si/P forholdet, pH (> 10) og temperatur (100-200°C). Desuden kan man anvende en skabelon (template), som her er en organisk kation, f.eks. tetramethyl- eller tetraethylammoniumionen. De negativt ladede Al/Si/PO<sub>4</sub> tetraedre vil naturligt koncentrere sig og kobles sammen omkring den organiske kation. Efter syntesen nedbrydes og fjernes skabelonen ved en opvarmning til 700-800°C, en såkaldt kalcinerings. Den resulterende netværksstruktur er bestemmende for en zeolits grundlæggende egenskaber:

A. Kanalernes mindste dimensioner, porestørrelsen, sætter grænsen for hvor store molekyler, der overhovedet kan komme ind i zeolitten, såvel som for diffusionshastigheden. Disse faktorer er afgørende for de katalytiske egenskaber. Porestørrelsen varierer fra 3 Å til ca. 12 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m), når man regner med en atomradius for oxygen på 1,35 Å. Porestørrelsen udnyttes også direkte i en såkaldt molekylsi til rensning og separation af gasser og til absorption af f.eks. vand eller ethanol fra organiske opløsningsmidler.

B. Zeolitternes kanal- og hulrumsgeometrier passer forskelligt til forskellige kationer. Linde A binder f.eks. stærkere til Ca<sup>2+</sup> end til Na<sup>+</sup>, hvilket er baggrunden for anvendelsen som afkalker i vaskemidler. Andre zeolitter binder selektivt til Sr<sup>2+</sup> og Cs<sup>+</sup>, hvilket kan udnyttes til at fjerne disse ioner fra reaktoraffald. Klinoptilolit, den eneste naturligt forekommende zeolit, der benyttes kommercielt i større skala, har stor selektivitet for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, hvilket udnyttes ved vandrensning.

C. Den kemiske sammensætning af netværket kan modificeres ved at variere Al/Si-forholdet. Derved vil antallet af kationer, M<sup>n+</sup>, også variere. For  $x = 0$  bliver netværket neutralt, og sammensætningen reduceres til SiO<sub>2</sub>. Netværkets ladning kan også varieres ved at udskifte Si med P. Neutrale netværk giver hydrofobe (vandafvisende) zeolitter, som i stort omfang bruges i katalysatorer til krakning af råolie. Hydrofobe zeolitter er også velegnede til absorption af organiske opløsningsmidler i afløbsvand og industrispild, Fig.6. Når zeolitten er mættet med opløsningsmiddel, kan dette frigøres ved opvarmning, og zeolitten kan genanvendes.

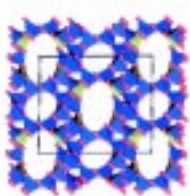
Foruden selve netværket kan vi også påvirke indholdet i kanaler og hulrum for at opnå ønskede egenskaber.

D. Ved ionbytning kan der indføres specielle ioner. Kationen kan også påvirke den effektive porestørrelse. Zeolit Linde A får med K<sup>+</sup> en effektiv porestørrelse på 3 Å, med Na<sup>+</sup> 4 Å og med Ca<sup>2+</sup> 5 Å, afhængig af de forskellige kationers radier og placering i kanalerne.

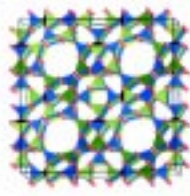
E. Når zeolitter opvarmes til mellem 300 og 800 °C afgives vandindholdet. Processen kan være ganske voldsom (jf. navnet »kogende sten«). Dehydrerede zeolitter har stor tilbøjelighed til vand-optagelse og anvendes som tørremidler i industrielle processer og i pakker til forsendelser. Vandoptagelsen er reversibel, så zeolitten kan genanvendes. I rammen til termoruder benyttes også en dehydreret zeolit, som sørger for at absorbere det vand, der evt. ellers ville kondensere på ruderne ved lave udetemperaturer.



Figur 3:



Figur 4:



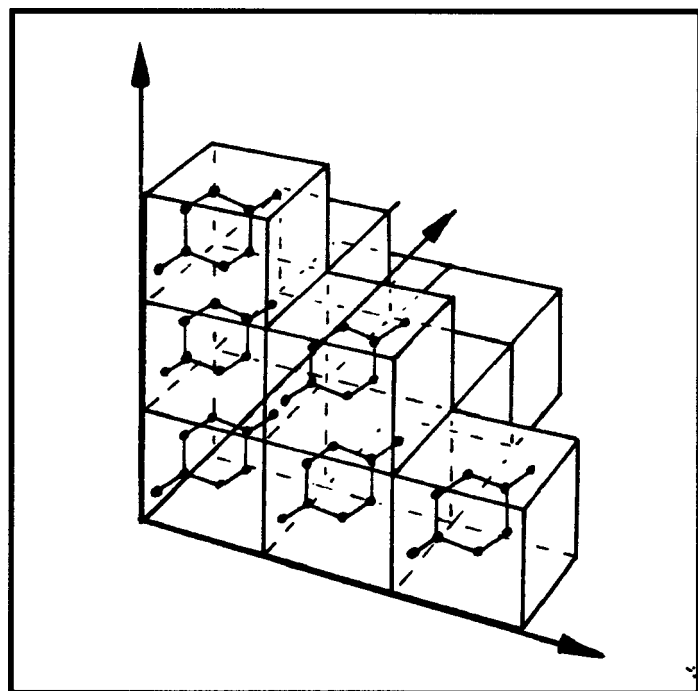
Figur 5:

Den zeolittiske netværksstruktur af henholdsvis VPI-5, klinoptilolit og Linde-A. Strukturerne er baseret på tetraederiske byggesten, hvor der i centrum af hvert tetraeder findes enten et Si atom (blåt), et Al atom (grønt) eller et P atom (gult), medens hjørnepunkterne repræsenterer O atomer (røde). Disse tre strukturer er afbildet i samme skala, og de indeholder henholdsvis én-, to- og tredimensionale kanalsystemer. De fuldt optrukne linier angiver den krystallografiske enhedscelle i hver af strukturernes.

## Krystalstrukturanalyse

En krystal er af ydre karakteriseret ved at være begrænset af plane flader, men defineres i dag på basis af den indre struktur. Krystallen er opbygget af små identiske enheder indeholdende nogle få molekyler, og disse enheder gentages regelmæssigt i tre dimensioner (fig. 7).

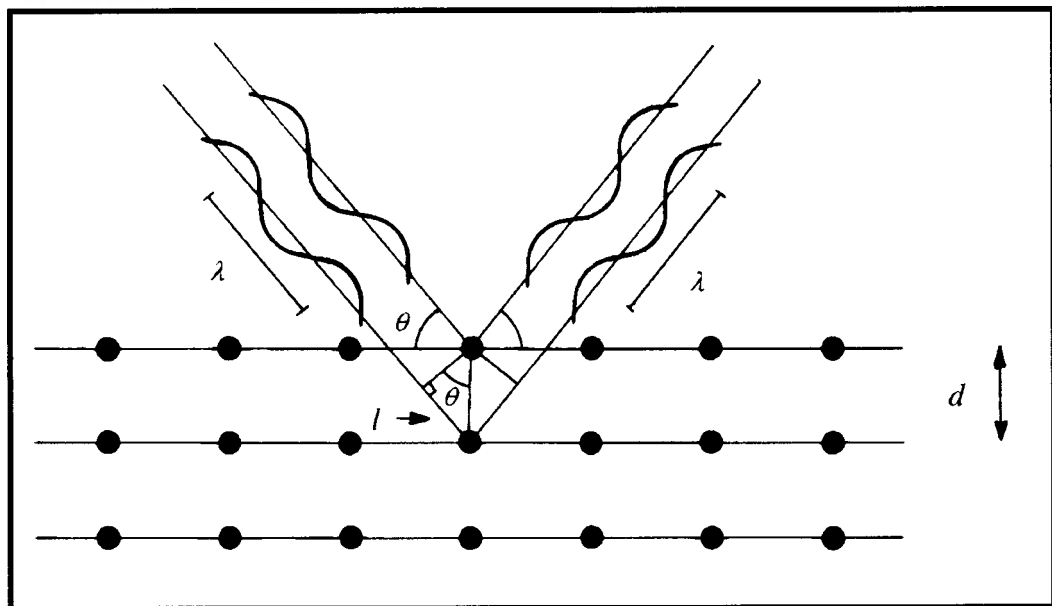
Den rumlige struktur af en krystallinsk forbindelse kan fastlægges ved røntgendiffraktionsmetoder. Røntgenstråling har en bølgelængde på omkring 1 Å (100 pm). Dette er af samme størrelsesorden som de interatomare afstande i krystaller, og de regelmæssige periodiske atomarrangementer giver anledning til interferens mellem de diffrakterede (spredte) stråler. Vekselvirkningen mellem en krystal og røntgenstråling kan forenklet beskrives ved Braggs konstruktion, hvor røntgenstrålingen reflekteres fra et sæt af parallelle atomplaner med den indbyrdes afstand  $d$ . Der vil kun kunne registreres diffrakteret stråling, såfremt Braggs lov er opfyldt, dvs. kun for bestemte værdier af Bragg-vinklen  $\theta$  (fig. 8).



Figur 7. Periodisk, 3-dimensionalt arrangement af identiske enhedsceller.

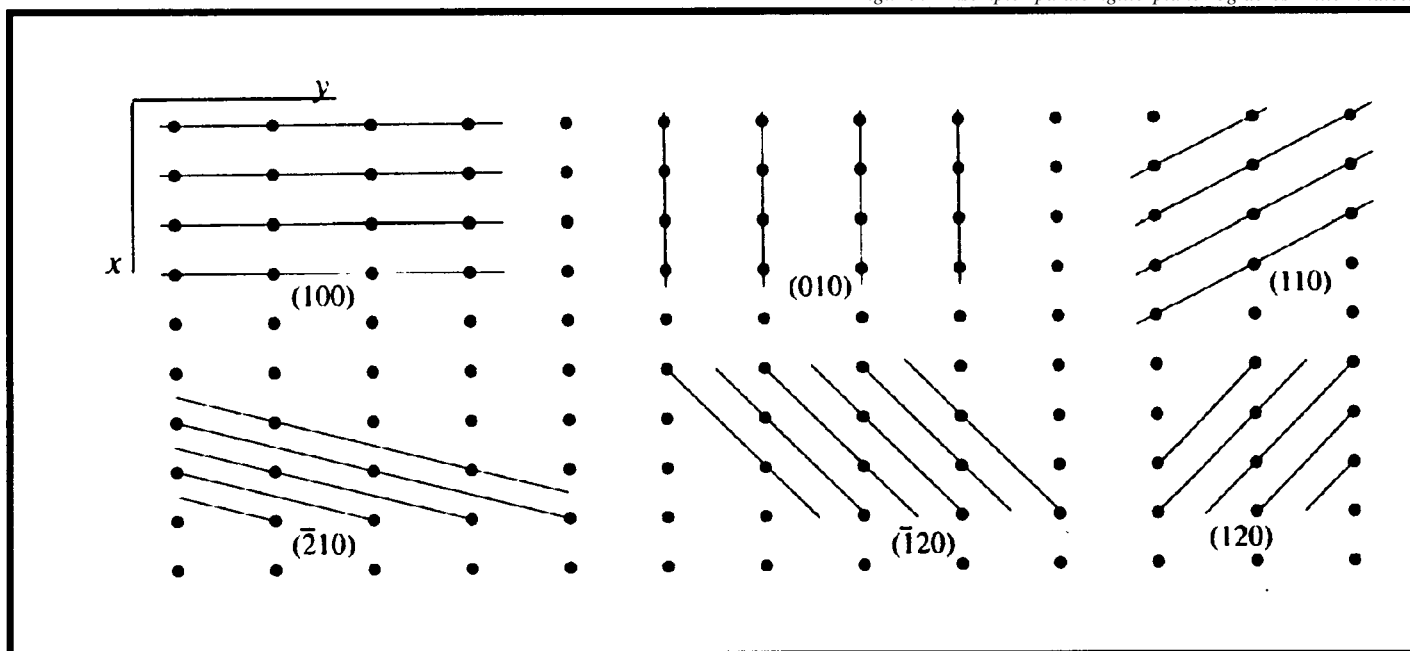
Figur 6. Zeolitten Silica ZSM-22 med absorberede ethanmolekyler.

Figur 8. Illustration af Braggs lov :  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Refleksioner fra naboplaner vil kun være i fase, hvis vejlængde forskellen er et multiplum af bølgelængden.





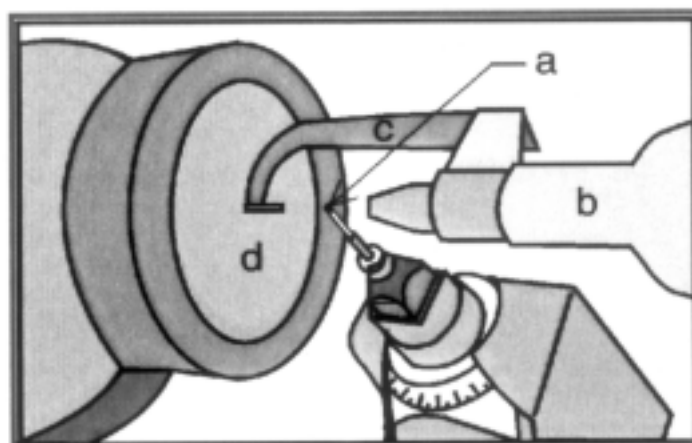
Figur 9. Eksempler på atomgitterplaner og deres Miller indices.



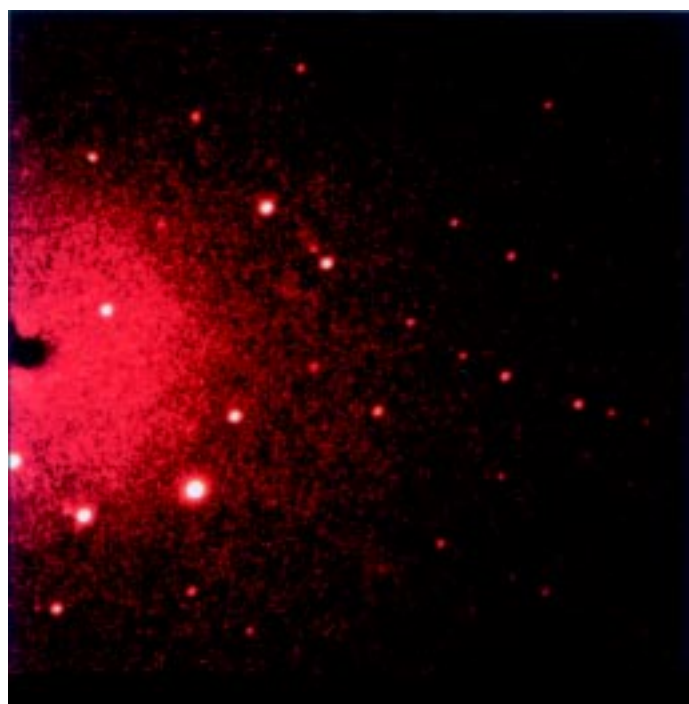
Ud fra de observerede  $q$  værdier beregnes den interplanare afstand  $d$ , og ved at dreje krystallen kan forskellige sæt af planer bringes i diffrakterende position, hvorefter man kan fastlægge dimensionerne af krystalstrukturens enhedscelle. Hvert sæt af planer karakteriseres ved de såkaldte Miller-indices  $hkl$ , der angiver orienteringen i forhold til enhedscellens koordinataks  $a$ ,  $b$  og  $c$ , idet akseafskæringerne er henholdsvis  $1/h$ ,  $1/k$  og  $1/l$  (fig.9). Intensiteten af den spredte stråling afhænger af de enkelte atomers placering i enhedscellen, idet enhedscellen er proportional med kvadratet på (den numeriske værdi af) den såkaldte struktur-faktor  $F(hkl)$  (en kompleks størrelse):

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

Ud fra atomkoordinaterne ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) kan man dermed beregne intensiteten af hver enkelt refleksion. I de sidste trin af en strukturbestemmelse flytter man lidt på alle atomerne, indtil man får den bedst mulige overensstemmelse mellem observerede og beregnede intensiteter. Arbejdet med at finde en første, tilnærmet strukturmodel er i princippet en meget vanskelig proces, men i praksis er det i mange tilfælde næsten en rutinesag takket være kraftfulde matematiske metoder (jf. Nobelprisen i Kemi i 1985, Dansk Kemi 67, januar, 1986, s.5) og hurtige computere med gode grafiske faciliteter. En rivende udvikling af krystalstrukturanalyse gennem de senere år hænger også sammen med udvikling af effektive arealdetektorer (bl.a. af typen CCD, kendt fra videokameraer), som gør det muligt at måle intensiteterne af 10,000 til 100,000 refleksioner i løbet af nogle timer. Fig. 10 viser den del af et diffraktometer, hvor en lille krystal (typisk omkring 0,1 - 0,3 mm) er monteret til dataindsamling. Fig. 11 er en gengivelse af et diffraktionsmønster, af hvilke der typisk registreres 1000-2000 til en strukturbestemmelse. På lidt ældre diffraktometre udmåles en enkelt refleksion ad gangen, hvilket medfører dataindsamlingstider på 1-2 uger per strukturbestemmelse. Endelig skal det nævnes, at de meget intense synkrotronrøngenstrålingskilder (f.eks. i Grenoble, Hamburg og Lund) har muliggjort målinger på meget små krystaller og meget hurtige målinger på reaktionsdeltagere in situ.



Figur 10. Udsnit af diffraktometeropstilling med krystal (a), røntgenstrålekollimator (b), strålefanger til direkte stråle(c) og arealdetektor af CCD-typen (d).



Figur 11. Diffraktionsmønster fra en enkelt krystal registreret med arealdetektor.

Baggrundsgruppen for »Kemi for tiden«: Lars Bank, Kemiingeniørgruppen; Poul Erik Hansen, Kemisk Forening, Jørn Kofod, H. Lundbeck A/S, og Preben Albertsen, Kemilærerforeningen.

En Kopi af denne artikel er tilgængelig på Kemisk Forenings hjemmeside:  
<http://www.rub.ruc.dk/dis/chem/kemfor/>