

## 1. IChO Montréal 1997 (*Prep. Prob.*)

A gold single crystal has a cubic shape and the dimension of the cube is  $a = 1.000$  cm. When irradiated with Cu  $K_{\alpha 1}$  X-rays ( $\lambda = 154.05$  pm) at the angle ( $\Theta$ ) of  $10.89^\circ$  it gives a well-defined first-order diffraction pattern.

- How many gold atoms are in the cube?
- What is the mass of the unit cell of gold?
- What is the density of gold?

## 2. IChO Montréal 1997 (*Prep. Prob.*)

A gold thin film is deposited on a square piece of mica having the dimension of  $a = 1.000$  cm. The gold film forms an ideal (100) surface structure. Such prepared gold layer and a gold wire are immersed in  $10.000 \text{ cm}^3$  of aqueous electrolyte containing  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; the molar concentrations of the salts are  $c(\text{CuSO}_4) = 0.100$  mM and  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.100$  M, respectively. A constant potential is applied between the two electrodes; the gold (100) layer acts as a cathode and the gold wire as an anode. An epitaxial layer of Cu having 100 atomic monolayers is deposited on the Au(100) substrate. Gold has the face centered cubic (fcc) crystallographic structure and its lattice constant equals  $4.077 \cdot 10^{-8}$  cm. What is the concentration of  $\text{CuSO}_4$  in the electrolyte after deposition of the Cu epitaxial layer?

## 3. IChO Montréal 1997

Iron metal melts at 1811 K. Between room temperature and its melting point, iron metal can exist in different allotropic or crystalline forms. From room temperature to 1185 K, the crystal structure of iron metal exists as a body-centered cubic (bcc) lattice known as  $\alpha$ -iron. From 1185 K to 1667 K, the structure becomes face-centered cubic (fcc) and is called  $\gamma$ -iron. Above 1667 K, and up to its melting point, iron reverts to a bcc structure similar to that of  $\alpha$ -iron. The latter phase is called  $\delta$ -iron. Given that the density of pure iron metal is  $7.874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  at 293 K,

- calculate the atomic radius of iron (expressed in cm).
- calculate its density (expressed in  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) at 1250 K.

*Notes:* Ignore the small effects due to the thermal expansion of the metal.

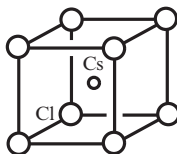
Clearly define any symbols which you use, e.g.  $r$  = atomic radius of Fe.

Steel is an alloy of iron and carbon in which some of the interstitial spaces (“holes” of the crystal lattice (iron) are occupied by small atoms (carbon). Its carbon content typically ranges from 0.1% to 4.0%. In a blast-furnace, the melting of iron is facilitated when it contains 4.3% of carbon by mass. If this mixture is cooled too rapidly the carbon atoms remain dispersed within the  $\alpha$ -iron phase. This new solid, called martensite, is extremely hard and brittle. Although it is slightly distorted, the size of the unit cell of this solid (martensite) is the same as that of  $\alpha$ -iron (bcc).

- c) Calculate the average number of carbon atoms per unit cell of  $\alpha$ -iron in martensite containing 4.3% C by mass.
- d) Calculate the density (expressed in  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) of this material.

#### 4. IChO Bangkok 1999 (*Prep. Prob.*)

- a) What type of Bravais lattices, P, I, F or C ( P – primitive , I – inner or body centered , C – end or side or C-centered) of the structure depicted in the Figure?

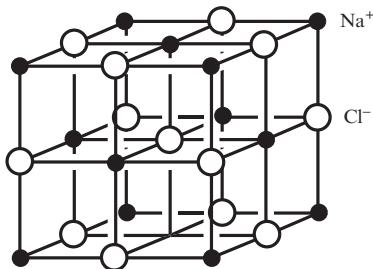


- b) What is the empirical formula of this structure?
- c) What is the coordination number of Cs ion?
- d) In an experiment using this compound it is found that the first order reflection from the (100) plane is detected when the planes are indicated at  $10.78^\circ$  to the X-ray beam of wavelength  $1.542 \text{ \AA}$ . Given that the unit cell is cubic, calculate the volume.
- e) Calculate the density of this solid.
- f) Calculate the ionic radius of  $\text{Cs}^+$ , assuming that the ion touch along a diagonal through the unit cell and the ion radius of  $\text{Cl}^-$  is  $1.81 \text{ \AA}$ .

#### 5. IChO Mumbai 2001 (*Prep. Prob.*)

Modern methods of structural analysis using X-rays provide valuable information about the three dimensional arrangement of atoms, molecules or ions in a given crystal structure.

I. Crystal structure of rock salt ( $\text{NaCl}$ ) is given below.

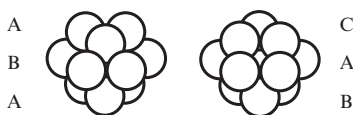


- What is the type of crystal lattice presented in the diagram?
- What is the coordination number of a sodium ion in this structure?
- What is the number of formula units of NaCl per unit cell?
- Calculate the  $r(\text{Na}^+)/r(\text{Cl}^-)$  limiting radius ratio for this structure.
- Why is the array of chloride ions slightly expanded, with the nearest Cl–Cl distance being 400 pm, compared to the close packed value of 362 pm?
- What happens when the cation radius in the structure shown above is progressively increased till the cation/anion radius ratio reaches a value of 0.732?
- What is the range of cation/anion radius ratio for which the structure like that of NaCl is stable?

**II.** The Cu  $K_\alpha$  X-ray ( $\lambda = 154$  pm) reflection from (200) planes of sodium chloride crystal is observed at  $15.8^\circ$ . Given that the radius of the chloride ion is 181 pm, calculate

- the separation between adjacent 200 planes of NaCl
- the length of the unit cell edge (lattice constant) of NaCl.
- the radius of the sodium ion.

**III.** The diagram of a cubic close packing (ccp) and a hexagonal close packing (hcp) lattice arrangement (assuming rigid sphere model) is given below.



- Describe the difference between the ccp and hcp lattice arrangements.
- Calculate the packing fraction for a ccp arrangement.
- Will the coordination number, and the packing fraction in a hcp arrangement be the same as that in a ccp arrangement?

**IV.** Nickel (at.wt. 58.69) crystallizes in the ccp structure. X-ray diffraction studies indicate that its unit cell edge length is 352.4 pm. Given that the density of Nickel is  $8.902 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , calculate

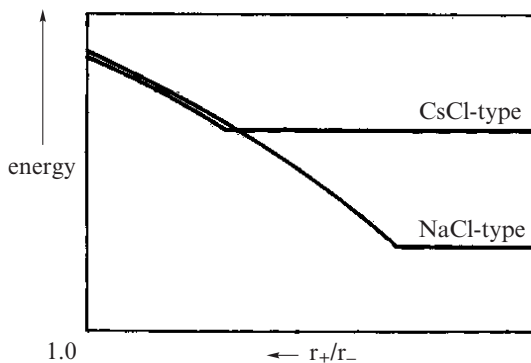
- the radius of the nickel atom.
- the volume of the unit cell.
- the Avogadro number.

## 6. IChO Mumbai 2001

### C. Alkali metal halides and X-ray crystallography

X-ray crystallography reveals many aspects of the structure of metal halides. The radius ratio ( $r_+/r_-$ ) is a useful parameter to rationalize their structure and stability. A table of radius ratio ( $r_+/r_-$ ) for some alkali halides is given below. The variation of the electrostatic component of lattice energy of alkali halides with radius ratio ( $r_-$  kept constant) is shown schematically for NaCl-type and CsCl-type crystal structures.

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br <sup>-</sup>	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I <sup>-</sup>	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78



- a) For a given anion, the graph for NaCl-type structure levels off at low  $r_+/r_-$  values because of
- cation-cation contact along the face diagonal.
  - anion-anion contact along the face diagonal.
  - cation-anion contact along the cell edge.
- b) Which among the halides LiBr, NaBr and RbBr is likely to undergo phase transition from NaCl-type to CsCl-type structure with change of temperature and/or pressure?
- c) Show by calculation the radius ratio ( $r_+/r_-$ ) at which the energy of CsCl-type structure levels off.
- d) Using Cu  $K_\alpha$  X-rays ( $\lambda = 154$  pm), diffraction by a KCl crystal (fcc structure) is observed at an angle ( $\Theta$ ) of  $14.2^\circ$ . Given that (i) diffraction takes place from the planes with  $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ , (ii) in a cubic crystal  $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , where 'd' is the distance between adjacent hkl planes and 'a' is the lattice parameter, and (iii) reflections in an fcc structure can occur only from planes

with ‘all odd’ or ‘all even’ hkl (Miller) indices, calculate the lattice parameter ‘a’ for KCl.

- e) Indicate in the table given below the required information for the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> nearest neighbours of a K<sup>+</sup> ion in the KCl lattice.

2 <sup>nd</sup> nearest neighbours			3 <sup>rd</sup> nearest neighbours		
number	sign of the charge	distance (pm)	number	sign of the charge	distance (pm)

- f) Determine the lowest value of diffraction angle  $\Theta$  possible for the KCl structure.

## 7. IChO Athen 2003 (*Prep. Prob.*)

The crystalline form of iron, known as  $\alpha$ -Fe, has a *body centered cubic* (bcc) unit cell with an edge length of 2.87 Å. Its density at 25°C is 7.86 g/cm<sup>3</sup>. Another – higher temperature – crystalline form, known as  $\gamma$ -Fe, has a *face centered cubic* (fcc) unit cell with an edge length of 3.59 Å.

- a) Calculate the atomic radius of iron in  $\alpha$ -Fe and use the above facts to estimate Avogadro’s number, assuming that the atoms in  $\alpha$ -Fe touch each other *along the body diagonal*.
- b) Calculate the atomic radius of iron in  $\gamma$ -Fe as well as the density of  $\alpha$ -Fe, assuming that the atoms touch each other *along the face diagonal*.
- c) Assume that an interstitial atom (other than Fe) fits perfectly *at the center of  $\alpha$ -Fe cube face* [i.e., a position with fractional coordinates  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ], hence it just touches the surface of an iron atom at the center of the unit cell. What is the radius of the interstitial atom?
- d) In a similar manner as in c), calculate the radius of a perfectly fitted interstitial atom *at the center of the  $\gamma$ -Fe unit cell*.
- e) How much oversize is a carbon atom, having a radius of 0.077 nm, as compared with the interstitial atoms in questions c) and d)?
- f) The (200) lattice planes of a cubic structure coincide with the faces of the unit cell as well as those planes that cut the axis at half of the cell edge. Suppose that a monochromatic X-ray beam, incident on a  $\alpha$ -Fe crystal, is diffracted on these planes at an angle of 32.6°. Calculate the wavelength of the X-ray beam.

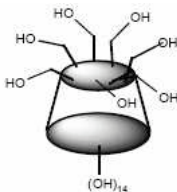
## 8. IChO Athen 2003 (*Prep. Prob.*)

Cyclodextrins are cyclic sugars commonly composed of 6,7 or 8 glucose units called  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -cyclodextrins respectively.



$\beta$ -cyclodextrin (O atoms are shown in red and C atoms in black)

Their shape resembles a truncated cone with a hydrophobic cavity and a hydrophilic exterior lined with hydroxyl groups.



A plethora of hydrophobic molecules can be encapsulated in the cavity forming inclusion complexes.



Structure of a cyclodextrin with the pheromone of *Dacus Oleae*

This property in combination with the fact that they are natural, water soluble compounds makes them suitable candidates for many applications, especially as carriers for pharmaceutical compounds.

Cyclodextrin inclusion complexes form crystals the molecular structure of which can be determined by X-ray crystallography. Consider a crystal of such an inclusion complex of  $\beta$ -cyclodextrin with the empirical formula  $C_{42}H_{70}O_{35} \cdot C_{12}H_{12}N_2 \cdot 12H_2O$ . It crystallizes in space group  $P2_1$ . Its unit cell dimensions (with uncertainties) are  $a = 15.394(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 31.995(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.621(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.738(15)^\circ$ , ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ). In this unit cell there are four molecules of the inclusion complex (2 molecules in the asymmetric unit). What is the molecular volume in  $\text{\AA}^3$  of the inclusion complex and what is the density of the crystal.

## 9. IChO Athen 2003

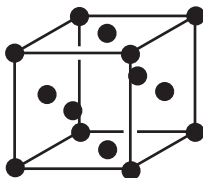
Silver metal exists as a face-centered cubic (fcc) packed solid.

- Draw an fcc unit cell.
- How many atoms are present in the fcc unit cell?
- The density of silver has been determined to be  $10.5 \text{ g/cm}^3$ . What is the length of each edge of the unit cell?
- What is the atomic radius of the silver atoms in the crystal?

## 10. FChO 1996

In einer Cu–Zn-Legierung betragen die Molenbrüche  $x(\text{Cu}) = 0.750$  und  $x(\text{Zn}) = 0.250$ . Die Legierung besitzt dieselbe Kristallstruktur wie reines Kupfer, nur ersetzen Zn-Atome einige der Cu-Atome nach einer Zufallsverteilung. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Cu-Atom oder ein Zn-Atom anzutreffen, proportional zur Zusammensetzung der Legierung ist. Man könnte sich also die Legierung aus hypothetischen Durchschnittsatomen  $\text{Cu}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}$  aufgebaut denken.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Legierung ein kubisch flächenzentriertes Gitter besitzt. Die Dichte beträgt:  $\rho = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



Berechnen Sie den Radius des hypothetischen Durchschnittsatoms  $\text{Cu}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}$  in der Legierung.

## 11. FChO 1999

Das Mineral Paragonit mit der Summenformel  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem. Für Paragonit ergab die Röntgenstrukturanalyse  $a = 5.13 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.00 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ$ . Die Dichte von Paragonit beträgt  $\rho = 2.9 \text{ g/cm}^3$ .

Die oben angegebenen Größen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind tatsächliche Längen zwischen verschiedenen symmetrieäquivalenten parallelen Ebenen von Anionen und/oder Kationen im Kristall. Die Röntgenquelle emittiert Strahlen der Wellenlänge  $1,54 \text{ \AA}$ .

- Unter welchem Winkel tritt für den Ebenenabstand  $a$  ( $5.13 \text{ \AA}$ ) Beugung 1. Ordnung auf?

- b) Leiten Sie eine Formel für das Volumen der monoklinen Zelle als Funktion der Grössen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  ab.
- c) Berechnen Sie unter Verwendung der obigen Daten die Anzahl der Aluminiumatome (bzw.-ionen) in einer Elementarzelle von Paragonit.

## 12. FChO 2001

Ein Kristall wurde mit Hilfe von Röntgenstrahlen analysiert. Er hat kubische Struktur, die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 403 pm.

In diesem Kristall bilden  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zusammen eine kubisch flächenzentrierte (kubisch dichteste) Packung. In den von den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gebildeten Oktaederlücken sitzen  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen.

- a) Zeichnen Sie eine Elementarzelle anschaulich.
- b) Geben Sie die Zusammensetzung der Verbindung (Summenformel) an.
- c) Bestimmen Sie die Koordinationszahlen von  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  bezüglich  $\text{O}^{2-}$ .
- d) Der Radius eines  $\text{O}^{2-}$ -Ions sei mit 140 pm gegeben.  
Berechnen Sie die Ionenradien von  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  in diesem Gitter.

## 13. FChO 2002

Handelt es sich um eine hexagonale Zelle, ist  $a = b \neq c$  und  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 120^\circ$ . In diesem System kristallisieren z.B. die Wasserstoff speichernden Legierungen  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaCo}_5$  und  $\text{CeCo}_5$ .

Die Elementarzelle von  $\text{LaNi}_5$  hat die Abmessungen  $a = 511$  pm und  $c = 397$  pm und enthält eine Formeleinheit  $\text{LaNi}_5$ .

- a) Berechnen Sie die Dichte der Legierung.

Die  $\text{LaNi}_5$ -Legierung kann Wasserstoff bei einem Druck von mehr als 4 bar aufnehmen, bei einem kleineren Druck wieder abgeben. In der Elementarzelle gibt es Oktaeder- und sechs Tetraederlücken. Normalerweise werden die sechs Tetraederlücken mit Wasserstoffatomen besetzt, die Zusammensetzung lautet dann  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . Nehmen Sie an, das Volumen der Einheitszelle ändere sich durch die Wasserstoffatome nicht.

- b) Berechnen Sie die Dichte von Wasserstoff in der Legierung und vergleichen Sie sie mit der von gasigem (bei Standardbedingungen) und flüssigem Wasserstoff ( $\rho = 70$  g/L bei 20 K).

Seltenerdmetallegierungen können als Wasserstoffspeicherelektroden in Nickel-Hydrid-Akkus verwendet werden.

Diese Elektroden bilden in solchen Zellen den negativen Pol. Die positive Elektrode besteht aus Nickelhydroxidoxid  $[\text{NiO}(\text{OH})]$ . Als Elektrolyt wird



Kaliumhydroxidlösung verwendet. Nach dem Entladevorgang liegt u.a. Nickel(II)-hydroxid als Feststoff vor.

- c) Geben Sie an, welcher Vorgang beim Entladen eines solchen Akkus an der Anode, welcher an der Kathode und welcher insgesamt abläuft.
- d) Berechnen Sie die Zellspannung unter folgenden Annahmen:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 13$ ,  $p(\text{H}_2) = 100.0 \text{ kPa}$ , Aktivitäten von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  = deren Konzentrationen. Weiterhin seien die Standardpotentiale gegeben:  $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$   
 $E^\circ[\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2] = 0.49 \text{ V}$ .
- e) Berechnen Sie  $\Delta G$  der Zellreaktion unter diesen Bedingungen.

#### 14. FChO 2003

Das Mineral Wüstit,  $\text{Fe}_x\text{O}$ , kristallisiert im Kochsalzgitter (Natriumionen kubisch flächenzentriert, jedes Natriumion oktaedrisch von Chloridionen umgeben).

In dem betrachteten Kristall ist  $x < 1$ , was auf Defekte im Kristallgitter zurückzuführen ist. Diese Defekte werden dadurch hervorgerufen, dass einzelne Eisenionen mit der Ladung +3 vorliegen und damit insgesamt weniger Eisenionen zum Ladungsausgleich nötig sind.

Die Dichte der Probe wurde mit  $\rho = 5.71 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.

Bei der Röntgenanalyse wurde der Winkel  $\theta$  für die Reflexion an der (200) Ebene mit  $\vartheta = 9.56^\circ$  gemessen. Dabei wurde  $\text{Mo } K_\alpha$  - Strahlung ( $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ ) benutzt.

Anmerkung: In einer Elementarzelle mit den Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  wird eine Ebene durch die reziproken Achsenabschnitte in der Reihenfolge *reziproker Achsenabschnitt auf der Achse a / reziproker Achsenabschnitt auf der Achse b / reziproker Achsenabschnitt auf der Achse c* bezeichnet. So bedeutet z.B. eine 0, dass die Ebene parallel zu der entsprechenden Achse verläuft.

- a) Zeichnen Sie die Elementarzelle des NaCl-Gitters.
- b) Berechnen Sie die Kantenlänge der Elementarzelle.
- c) Berechnen Sie  $x$ .
- d) Bestimmen Sie den molaren Anteil von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  bezogen auf den gesamten Eisengehalt.
- e) Geben Sie eine Formel für Wüstit an, die die unterschiedlichen Ladungen der Eisenionen berücksichtigt.
- f) Geben Sie an, für welches der drei Metalle Mn, Co, Ni, die ähnliche Verbindungen bilden,  $x$  am grössten bzw.  $x$  am kleinsten ist und begründen Sie Ihre Angabe.