

Методы исследования в неорганической химии

Материалы **d edpf** \ **dmjk_ghj]zbb dhc** **obfbb**

А.В. Шевельков

2007

Методы исследования в неорганической химии

Характеризация соединений – неотъемлемая часть **всех** исследований в неорганической химии

Различают (условно) методы исследования:

1. химические:
хим. анализ, реакционная способность
2. физические:
идентификация индивидуальных соединений и измерение их свойств
3. физико-химические:
получение диаграмм "состав–свойство" в системах соединений

Информация, получаемая из различных методов исследования

1. Состав соединения
2. Идентификация соединения и фазовый анализ
3. Строение молекул
4. Кристаллическая структура соединений
5. Строение электронных оболочек и энергия электронов
6. Распределение зарядов в молекуле и кристалле
7. Особенности химической связи в молекуле и твердом теле
8. Динамика атомов и молекул в соединении
9. Термодинамические характеристики соединения
10. Реакционная способность соединений
11. Кинетика образования и распада соединений

Основные группы методов

Химический анализ

Дифракционные методы

рентгенография, нейтронография, электронография

Спектральные методы

колебательная спектроскопия (ИК, КР), резонансная спектроскопия (ЯМР, ЯКР, ЭПР, ЯГР), электронная спектроскопия (УФ-вид., ФЭС, РЭС, Оже)

Термические методы

термография (ДТА, ДТГ), калориметрия (ДСК)

Микроскопия

электронная микроскопия (ПЭМВС, АСМ, СЭМ), оптическая микроскопия

Электрофизические и магнитные методы

резистивные измерения, магнетохимия

Дифракционные методы исследования

□ _____:

1. **bnjzpygl]ghkdbo emq**
2. **bnjzpyadljhgh**
3. **bnjzpygcljhgh**

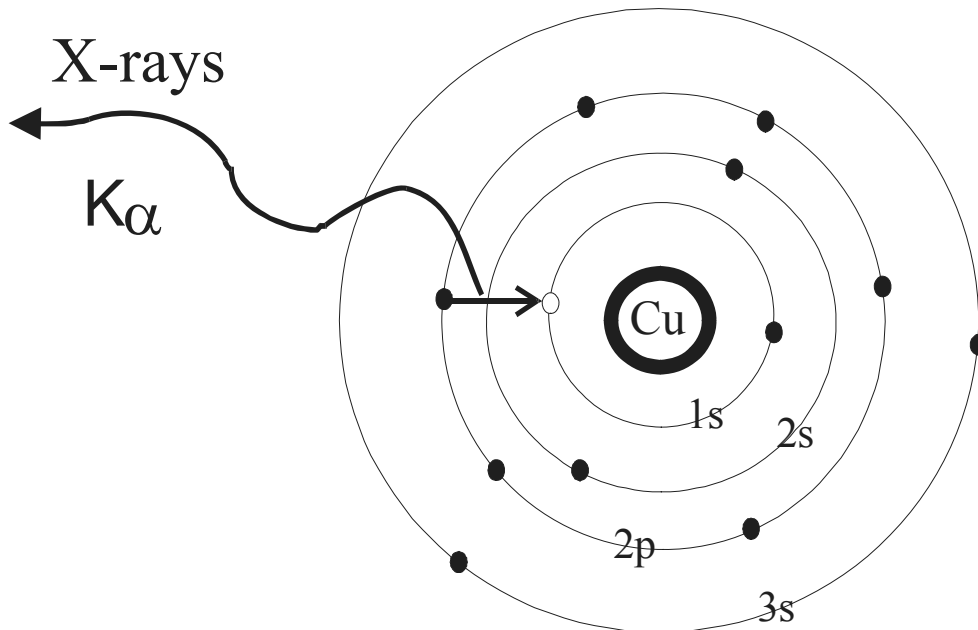
Имензбognhjfpy _____:

1. **nzhuc khklzfkfb** (ijhmdlh\jzpb)
2. **bglnbndpyjto le**
3. **ijzju ofgljghc qdb**
4. **jz fj albp kligvzhjnbafb**
5. **djbklzebndzkljmdlmjzh]h leZ**

Рентгеновское излучение



, bkimkdzjb ijoh ^gl]ghkdb_emq



Cr 0.22909 nm

Fe 0.19373 nm

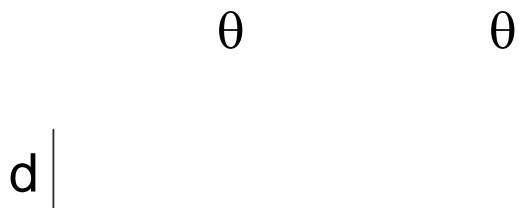
Cu 0.15418 nm

Mo 0.07107 nm

Ag 0.05608 nm

Дифракция

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.



Закон Брэгга:
 $2d \sin \theta = n\lambda$

Идентификация соединений

Идентификация $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

l j h n b e v : ~~o~~ k i j b f g l z g u _ g g u _

: l h j l b q d h _ i h e h g b _ i b d h \

Фазовый анализ – 1

Фазы с разным составом,
но одинаковой структурой

bglgkbbghklv

NaCl

d(Å)

bglgkbbghklv

KCl

d(Å)

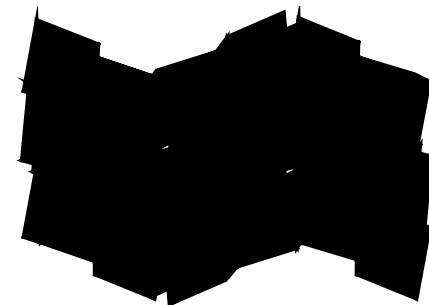
Фазовый анализ – 2

bglgkbbghkiv

TiO₂ – [jmdbl

Nzu k h**g**zuf
 khklzf , gh
 jzgufb kljmdlmjzb

d(Å)



bglgkbbghkiv

TiO₂ – gz

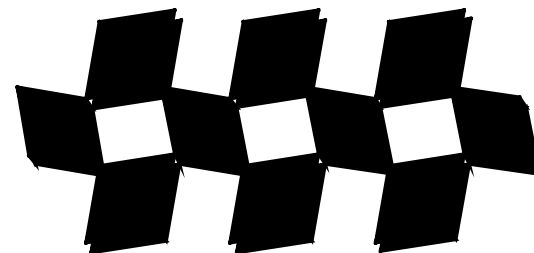
d(Å)



bglgkbbghkiv

TiO₂ – jmlbe

d(Å)



Размеры элементарных ячеек

Формулировка закона Брэгга с учетом особенностей кристаллического строения:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

h, k, l – индексы Миллера, определяющие, на сколько частей соответствующая их набору плоскость делит элементарную ячейку.

Для *ортогональных* ячеек: $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$

(в частности для *кубической* ячейки)

Для *гексагональной* ячейки: $1/d^2 = (4/3)([h^2 + k^2 + hk]/a^2) + l^2/c^2$

Процедура присвоения индексов Миллера каждому межплоскостному расстоянию для данного вещества называется индицированием. В результате процесса определяются параметры элементарной ячейки.

Как индексировать рентгенограмму?

lpf_j - jgl]gh]jZ NaBr
D[bqdykbffljby :

Параметры элементарной ячейки

Индексирование рентгенограммы и параметры элементарной ячейки
кубической фазы $(\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3})\text{I}_6\text{Br}_2$ $a = 10.9141 \pm 0.0015 \text{ \AA}$

N	2 θ	d	I/I ⁰	10 ⁴ /d ² (obs)	h	k	l	10 ⁴ /d ² (calc)	ΔQ
1	16.24	5.4591	20	335.6	0	0	2	335.8	-0.3
2	18.19	4.8781	5	420.2	0	1	2	419.8	0.5
3	19.93	4.4543	10	504.0	1	1	2	503.7	0.3
4	23.06	3.8570	20	672.2	0	2	2	671.6	0.6
5	25.83	3.4494	10	840.5	0	1	3	839.5	1.0
6	28.34	3.1493	15	1008.3	2	2	2	1007.4	0.9
7	29.52	3.0260	100	1092.1	0	2	3	1091.4	0.7
8	30.65	2.9167	90	1175.5	1	2	3	1175.3	0.2
9	32.84	2.7270	20	1344.7	0	0	4	1343.2	1.5
10	33.88	2.6458	20	1428.5	0	1	4	1427.2	1.4
11	37.79	2.3803	50	1765.0	1	2	4	1763.0	2.0
12	38.75	2.3237	20	1852.0	2	3	3	1846.9	5.1
13	40.5	2.2274	40	2015.6	2	2	4	2014.8	0.8
14	41.38	2.1820	20	2100.3	0	0	5	2098.8	1.6
15	42.23	2.1401	30	2183.4	0	1	5	2182.7	0.7
16	44.71	2.0267	10	2434.6	0	2	5	2434.6	0
17	50.15	1.8191	50	3021.9	0	0	6	3022.2	-0.3
18	50.16	1.8187	30	3023.3	2	4	4	3022.2	1.1
19	51.64	1.7699	50	3192.3	1	1	6	3190.1	2.2
20	55.85	1.6462	20	3690.1	2	2	6	3693.8	-3.7
21	56.57	1.6269	10	3778.1	2	4	5	3777.8	0.4
22	57.26	1.6089	20	3863.2	1	3	6	3861.7	1.4
23	58.57	1.5760	10	4026.1	4	4	4	4029.6	-3.5
24	59.22	1.5601	10	4108.6	0	0	7	4113.6	-4.9
25	61.89	1.4992	30	4449.2	0	2	7	4449.4	-0.2
26	62.55	1.4850	10	4534.7	1	2	7	4533.3	1.4
27	65.04	1.4339	5	4863.6	0	3	7	4869.1	-5.5
28	67.58	1.3861	5	5204.9	1	5	6	5204.9	0
29	68.86	1.3634	1	5379.6	0	0	8	5372.8	6.8
30	69.42	1.3538	1	5456.2	0	1	8	5456.8	-0.6
31	70.02	1.3436	5	5539.4	1	1	8	5540.7	-1.3

Решение кристаллической структуры

eh\mrdZ

bnjZbjhZguc imbd

bkoH\$bc

imbd

djbklZe

ldlhj

Основные ijZju

djbklZe**eb**dhc

kljmdlmju :

1. Kbg]hgby b ijZju

afglZghc

gdb

2. D Zfh\ , ebgu kyc

b ebqgu

Zglguo

m]eh\

3. NZlhj ghklh]ghklb

Определение электронной плотности

Другие дифракционные методы

Особенности дифракции нейтронов

1. Нейтроны очень дороги – требуются реакторы для их получения
2. Используется для анализа кристаллических структур, содержащих легкие атомы – H, Li, B
3. Единственный метод для анализа магнитной структуры

Особенности электронной дифракции

1. Можно использовать для очень малого количества вещества
2. Используется для анализа особенностей кристаллической структуры на очень тонких образцах

Магнетохимия

При наличии неспаренного электрона возникает

Соединения с неспаренным электроном

Соединения без неспаренных электронов диамагнитны

вещества

магнитным полем,

Диамагнитные вещества выталкиваются магнитным полем

В веществе, $M = \chi H$,

χ —

χ —

весы

образец
магнит

χ — магнитная восприимчивость.

χ

χ

а также

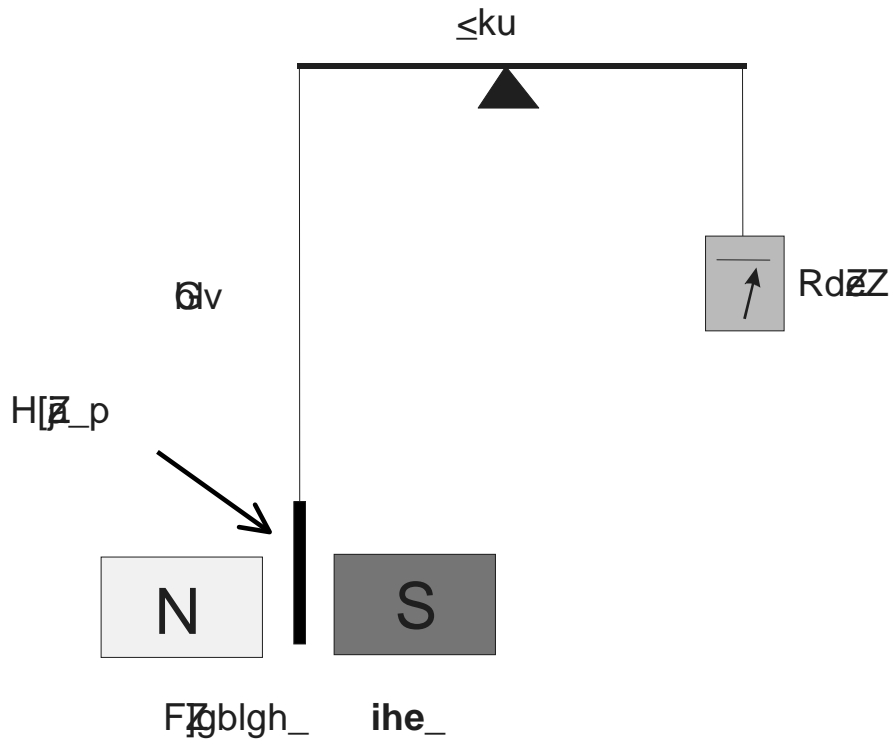
χ

ферромагнетиков

χ

сверхпроводников

Магнитные измерения



Важно отметить, что магнитная восприимчивость зависит от температуры и концентрации вещества.

$$\mu = \frac{\sqrt{3R}}{N_A} \sqrt{\chi T}$$

Магнитная восприимчивость χ (в э.с.в.)

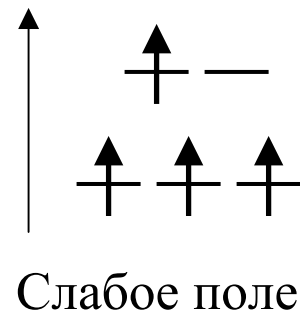
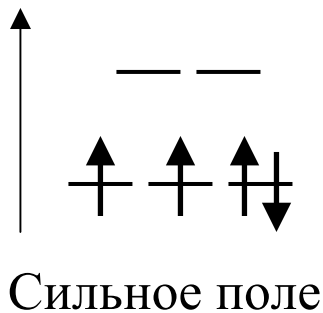
Схема измерения магнитной восприимчивости

Для парамагнетиков справедливо:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 4 \sqrt{S(S+1)}$$

n – число неспаренных электронов; S – суммарный спин

Магнитные моменты октаэдрических комплексов

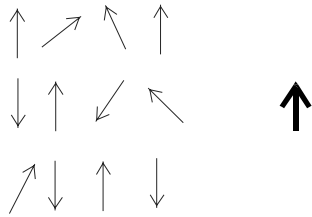


– $t_{2g}^3 e_g^0$ $t_{2g}^3 e_g^0$
 – $t_{2g}^3 e_g^0$ $t_{2g}^3 e_g^0$

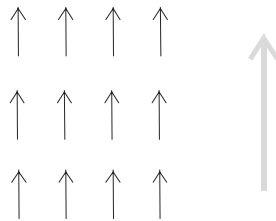
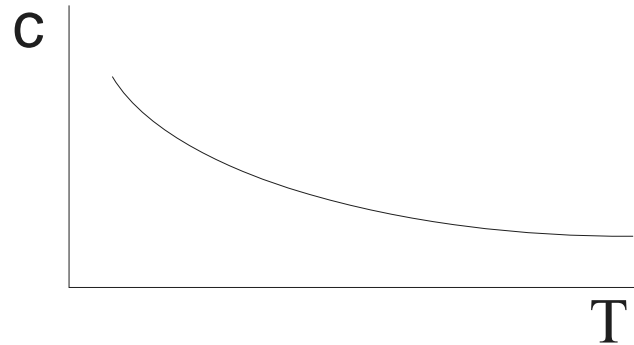
$t_{2g}^3 e_g^2$ $t_{2g}^3 e_g^2$
 (kbe_g e_y 4d b 5d)

Вклад парамагнитной составляющей

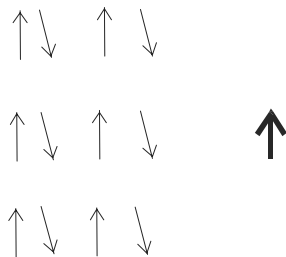
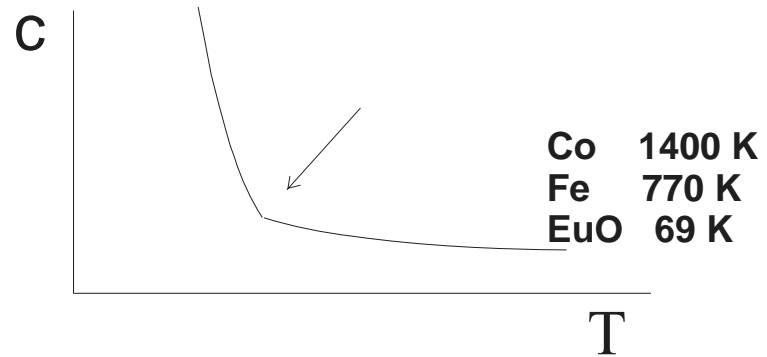
Кооперативный магнетизм



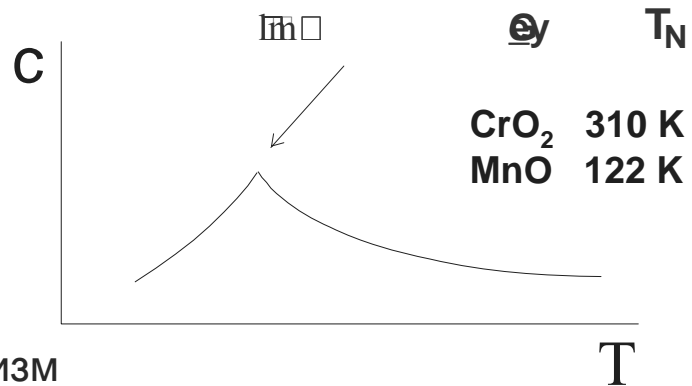
Парамагнетизм
Кюри-Вейса



Ферромагнетизм



Антиферромагнетизм



Спектральные методы исследования

1) $K_b k l f \dots$, $d h l h j u f$
 $k h h l \dots$

2) $l j o h \dots$, $i j b \dots$
 $b k i m k d \dots$

– $i h k l h \dots$, $6.626 \cdot 10^{-34} > \dots$

– $h l h \dots$ ($k^{-1}, =p$)

– $k d h j h k l \dots$, $2.997 \cdot 10^8 f / k$

– $e b g \dots$ ($f, k f, g f$)

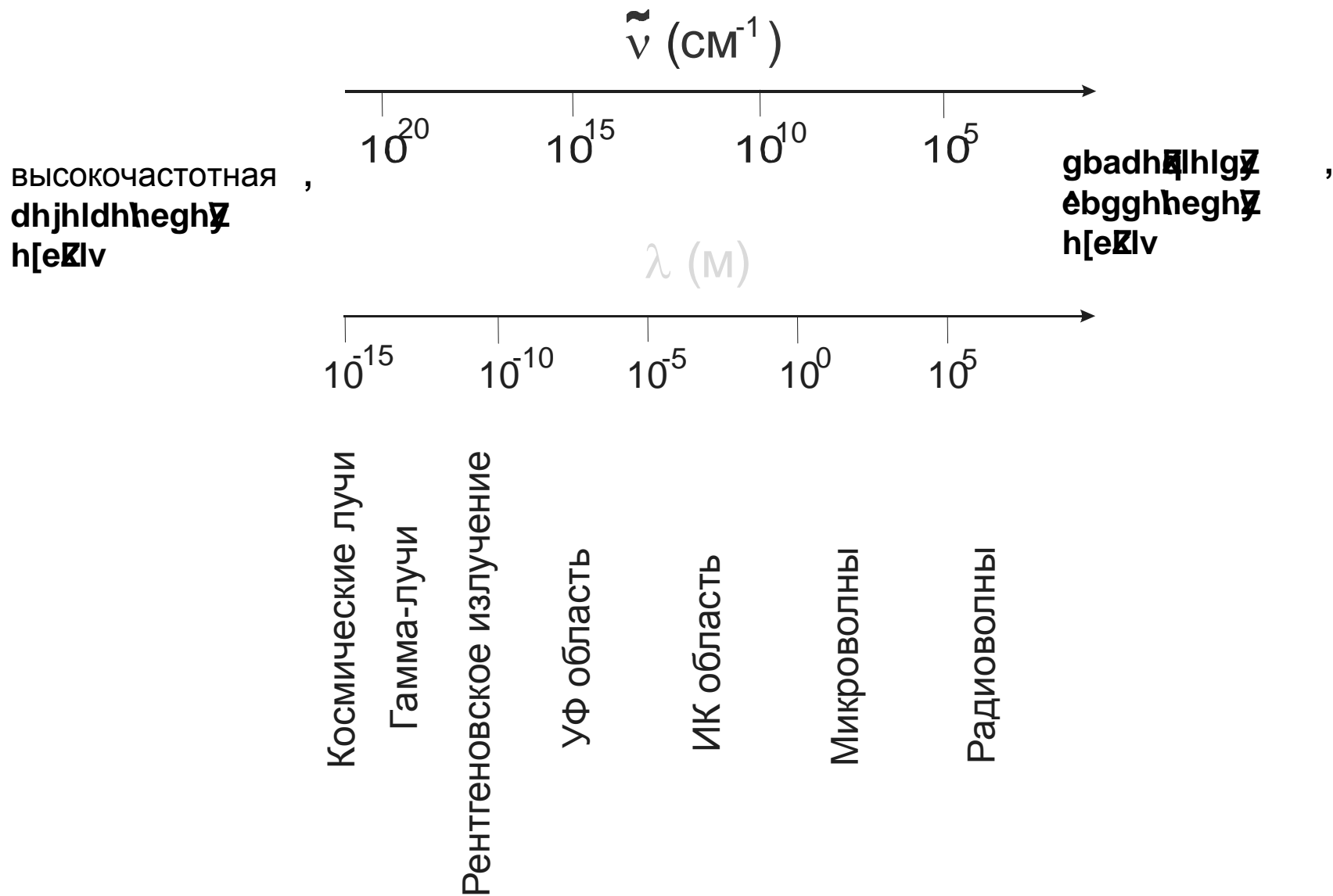
– $h e g h \dots$ ($k f^{-1}$)

– $d h g k l \dots$, $1.381 \cdot 10^{-23} > \dots$

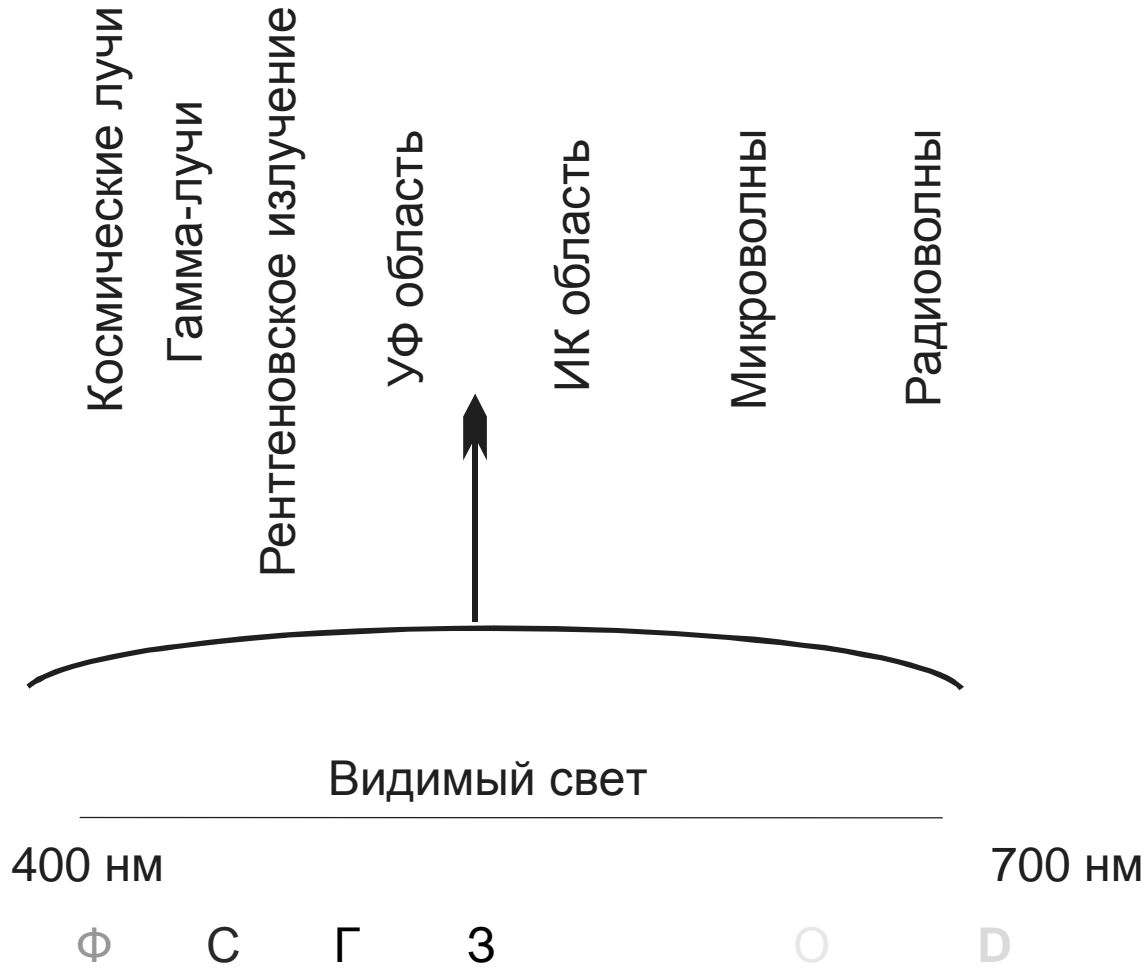
– $k h e x l g \dots$ (D)

3) $a j \dots$, $g Z \dots$, $g \dots$

Шкала частот и длин волн



Видимый свет



Электромагнитные волны и спектроскопия

Электронные спектры (УФ-вид. спектроскопия)

Ультрафиолетовая спектроскопия — это метод исследования электронных спектров веществ, основанный на измерении поглощения света в ультрафиолетовой области спектра.

Чем определяются электронные спектры?

□ □

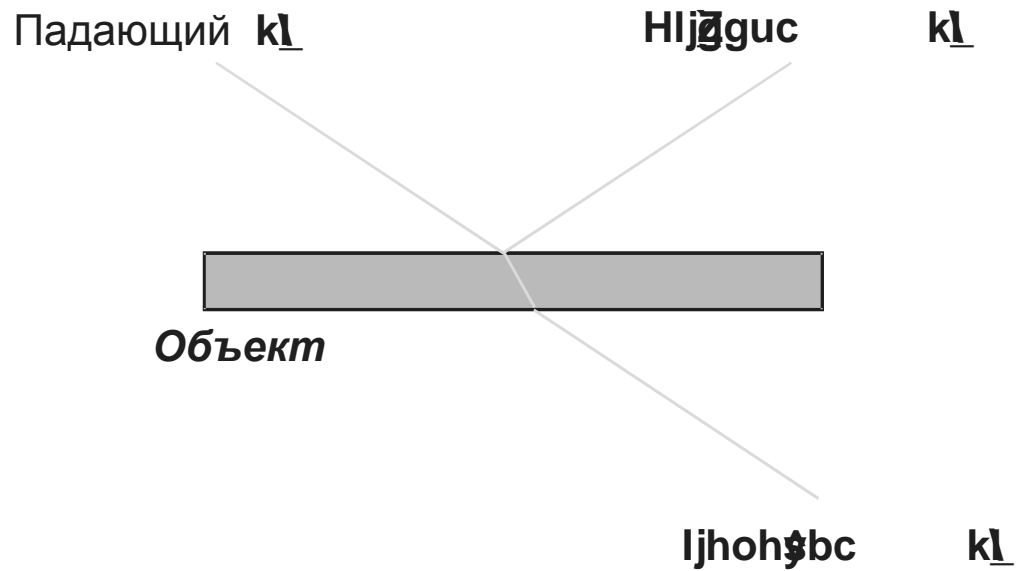
– электронные спектры определяются

>еу

– электронные спектры определяются

Ультрафиолетовая спектроскопия — это метод исследования электронных спектров веществ, основанный на измерении поглощения света в ультрафиолетовой области спектра.

Дополнительность цвета



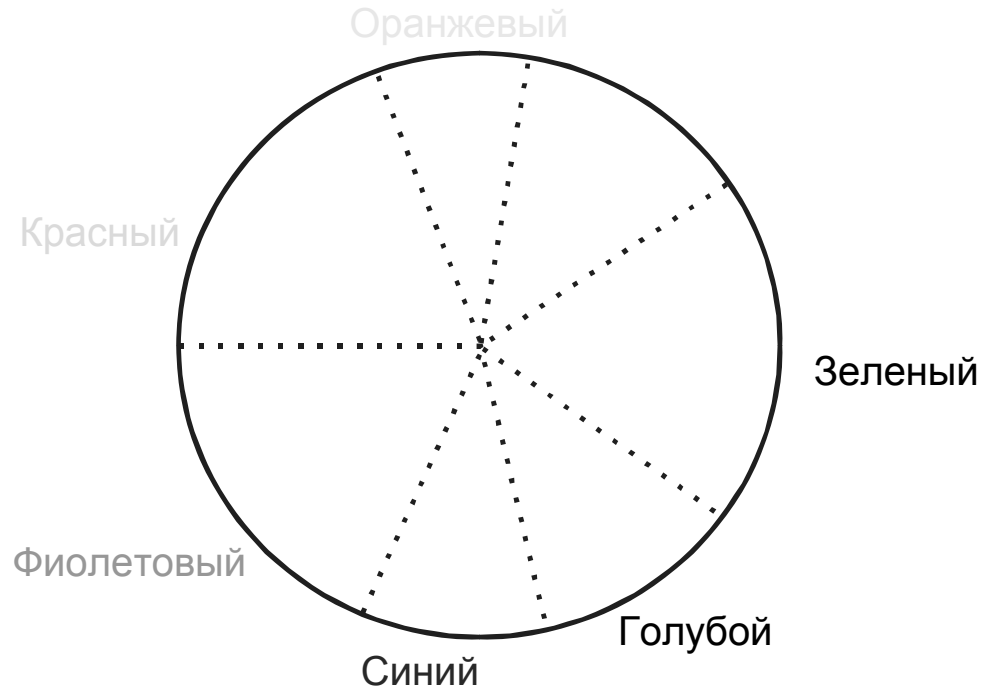
Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете

Окраска комплексов

“Колесо Ньютона”

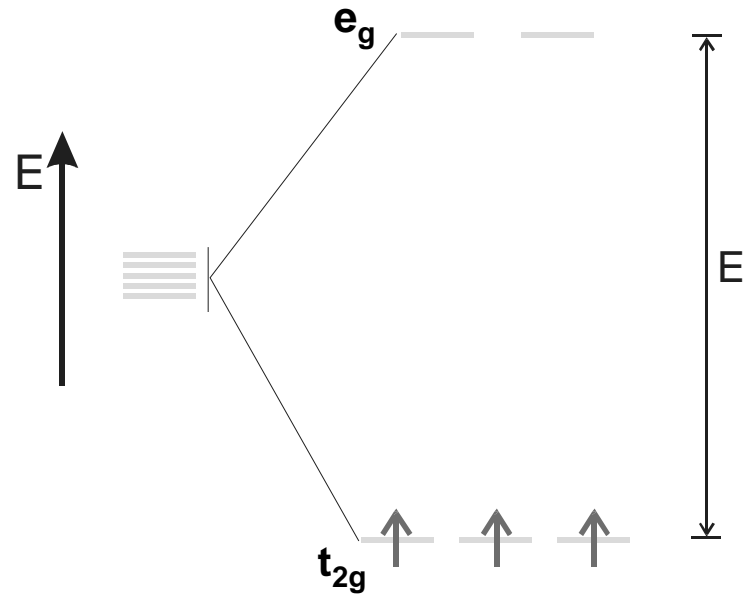
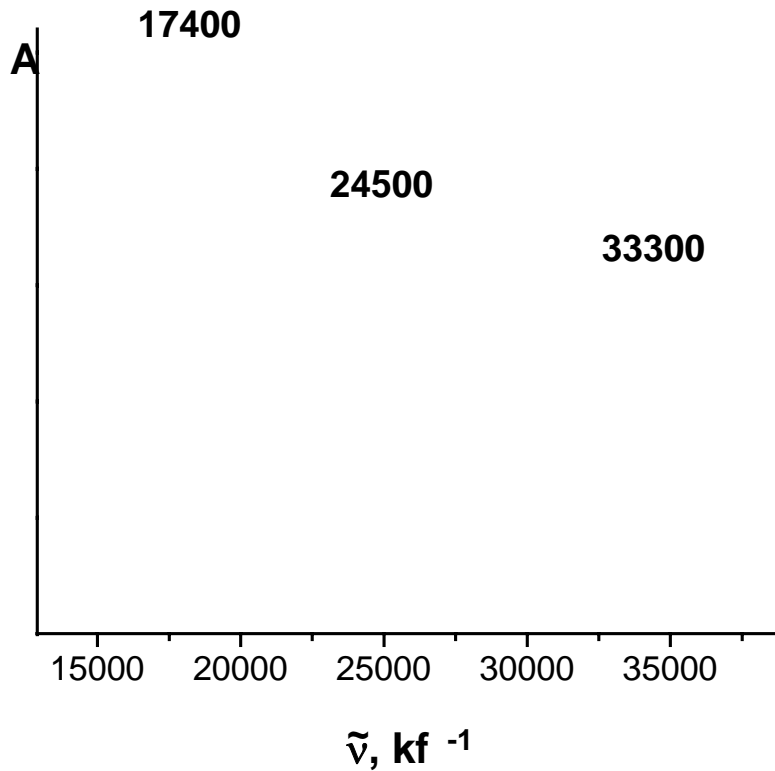
$\epsilon_{\text{лuc}}$; $h\nu_{\text{hegbleguc}}$ – n_{bhelhuc}

поглощение



$$E = ch\nu_{\text{max}} N_A \text{ (кДж/моль)}$$

УФ-видимый спектр $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



l_hq_fn 3 e_bg_bb \ k_id_lj_ ?

f_u f_h\ !

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

1. :lhfg h bfl kibg
2. :lhfg h bfl dmiheguc fhfgl , keb
3. Khckl hfg h hfgl kyhl bke gcljgh\
(bahliguc wndl)

>e y J -kidljhkdhbb ij]hgu z , dhlju bfxl :

1. I > 0
2. fuc dmiheguc fhfgl
3. [hemx hkijbbf hklv (ijhmdl qklbleghklb z
jikhkljggghklb bahliZ)

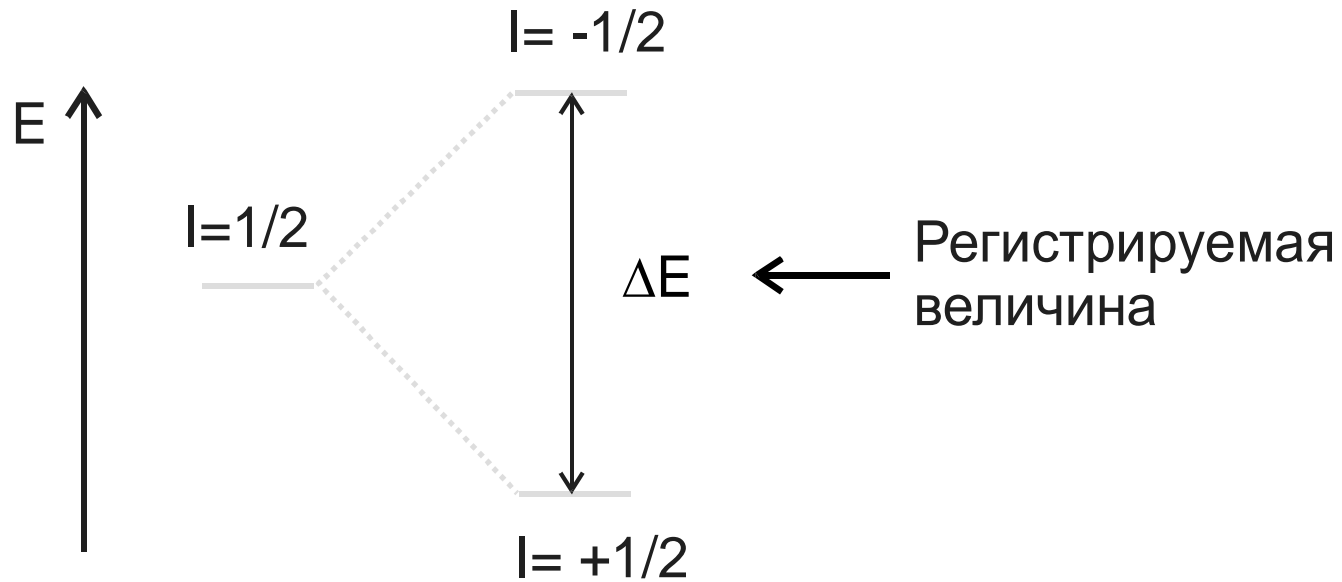
< Y J-kidljhkdhbb ijhkyzfhcklb_ k

Спектр ЯМР

Ядро с

$I = 1/2$

Ядро с $I = 1/2$ в магнитном поле



Энергия E и магнитное квантовое число m

Состояния $I = 1/2$ и $I = -1/2$ соответствуют магнитным квантовым числам $m = +1/2$ и $m = -1/2$ соответственно.

Основные параметры ЯМР-спектра

Химический сдвиг

– δ_{ref}

– δ_{ref}

– δ_{ref} (указано .^.)

δ_{ref}

$(^1\text{H}) = \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ $(^{31}\text{P}) = \text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)

?кеб < 0, lh yh δ_{ref}

?кеб > 0, lh yh δ_{ref}

δ_{ref} , \ k i _ d l j _ ^1G:

< 0 δ_{ref} H–Co(CO)₄ > 0 δ_{ref} H₂SO₄

Часто используемые в ЯМР-спектроскопии ядра

Спин-спиновое взаимодействие – 1

Расположенные близко друг от друга ядерные спины взаимодействуют

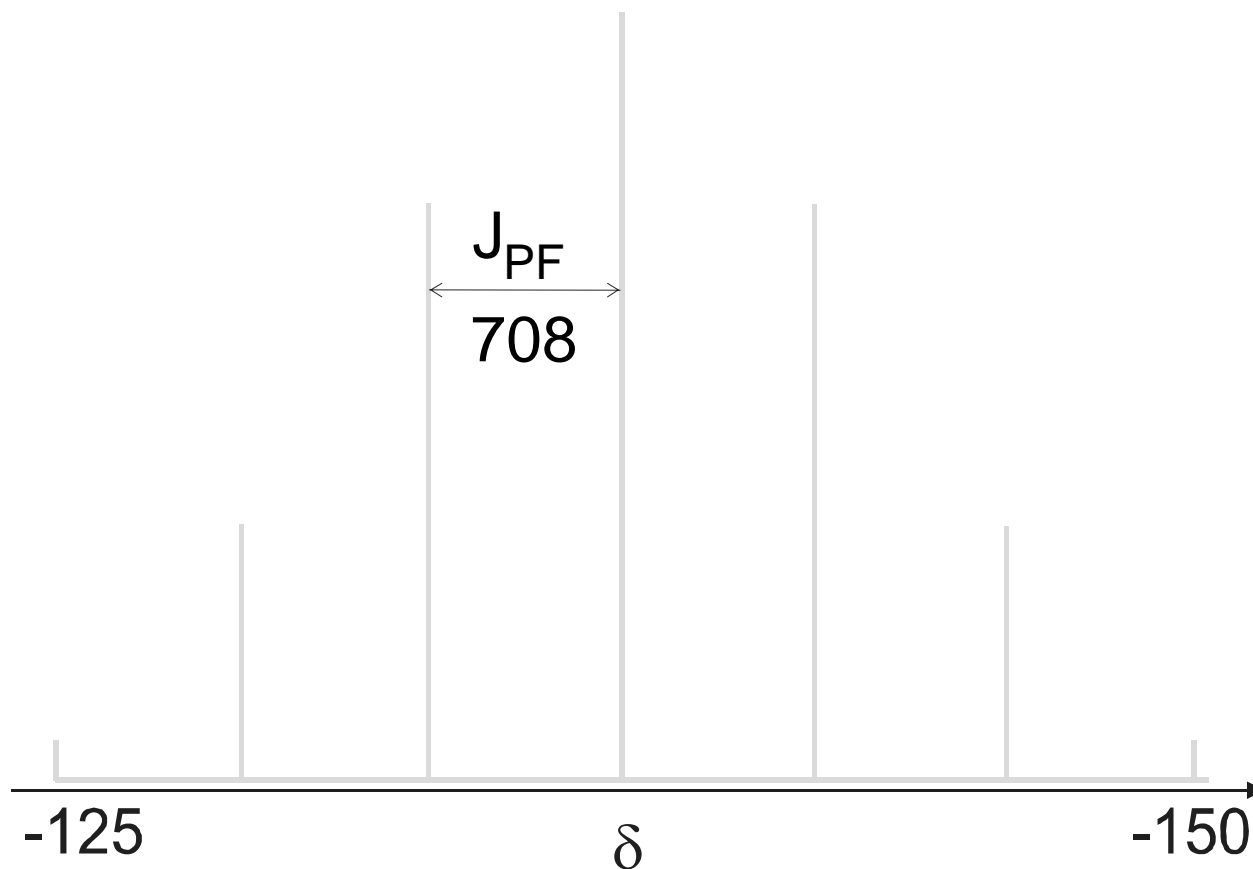
Число и спин взаимодействующих ядер определяют *мультиплетность* спектра M

$$M = 2nI + 1$$

Интенсивность компонент спектра определяют по треугольнику Паскаля

Спин-спиновое взаимодействие – 2

Сила взаимодействия выражается через константу спин-спинового взаимодействия J (Гц)



^{31}P ЯМР спектр аниона PF_6^{1-} в растворе

Колебательная спектроскопия (ИК, КР)

∅ fhedmeZ ijk~~l~~ky dā g~~h~~j шариков (Vfu) в пружин (k~~u~~b f~~m~~ gbfb)

ljbfg~~l~~kyfhe~~v~~]~~h~~gb~~u~~dh]h hkpee~~h~~jZ :

ljb hld~~e~~hg~~g~~bb hl j~~h~~kg~~h~~]h iheh~~g~~by~~h~~agbd~~Z~~ha~~j~~z~~s~~z~~k~~beZ :

– kbe~~h~~g~~h~~kl~~g~~IZ , – i~~h~~j kfs~~g~~by .

W]bydhe[~~g~~by]~~h~~gb~~u~~dh]h hkpee~~h~~jZ :

(– ~~w~~nd~~l~~bg~~z~~kZ)

De[~~g~~by]h~~g~~ylkyb~~z~~hg_

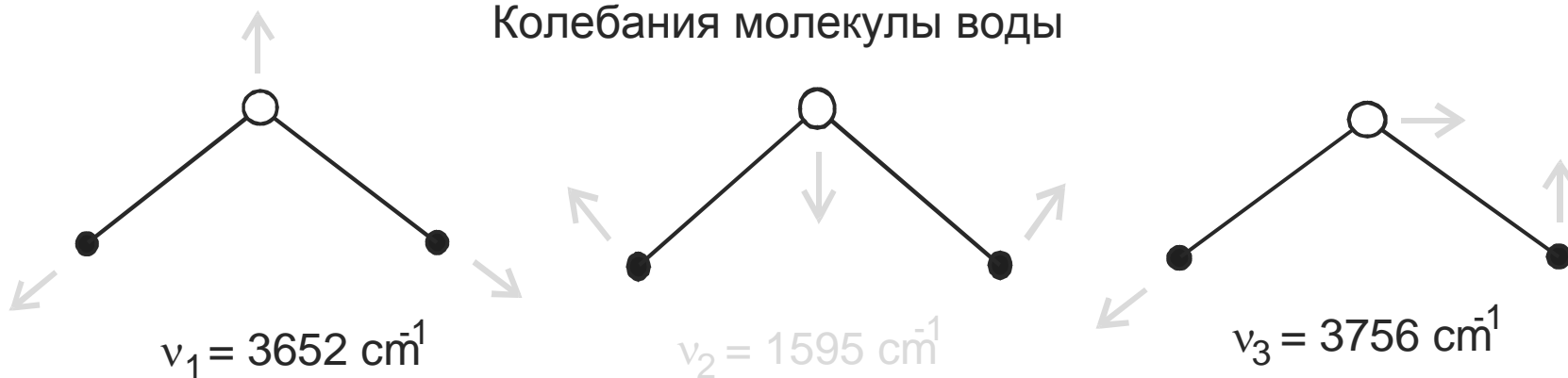
khh~~l~~kl~~m~~l_ BD-h[e~~z~~lb

Колебания молекул

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами

Их число определяется формулой $3N-6$ или $3N-5$ для линейных молекул

Колебания молекулы воды



Число колебаний, характерных для молекулы воды:

1) ν_1	ν_3	3600 - 3320
2) ν_2		1650 - 1600

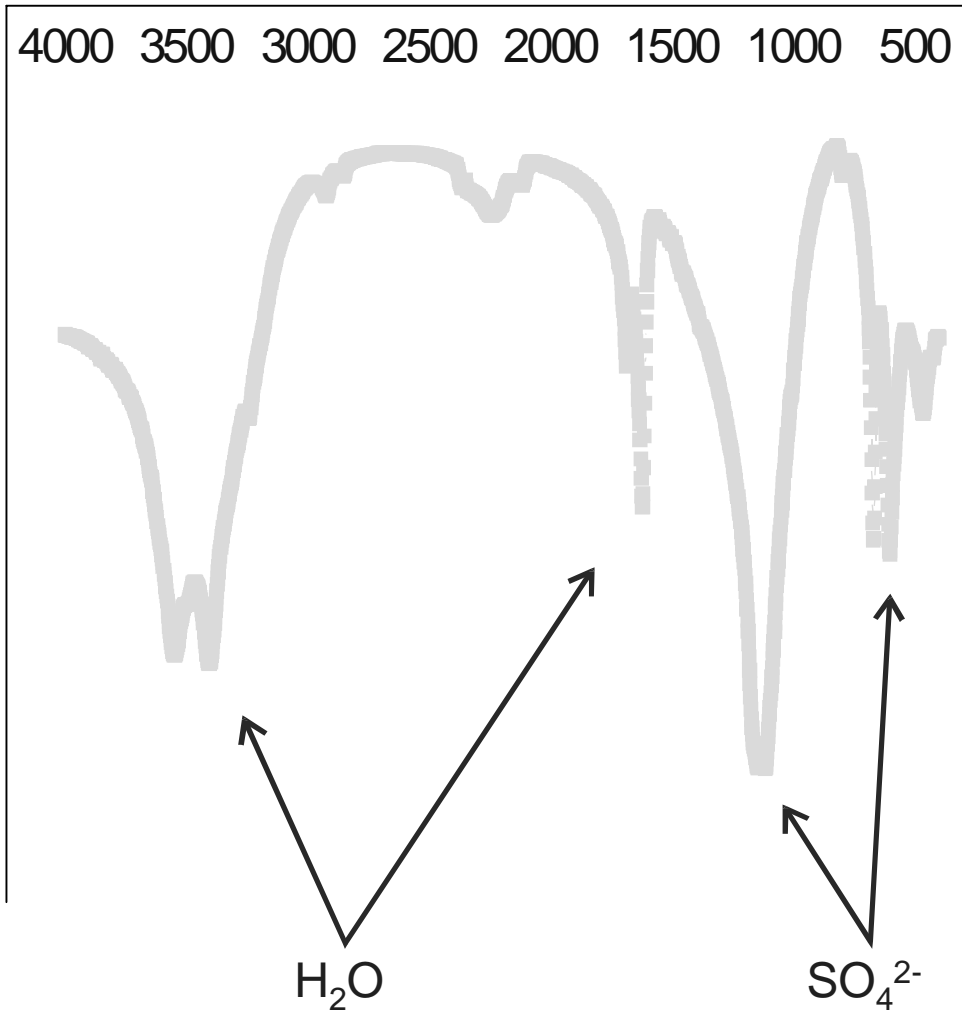
Типичные частоты колебаний

ИК-спектр гипса

cm^{-1}

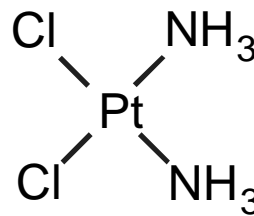
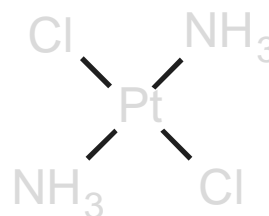
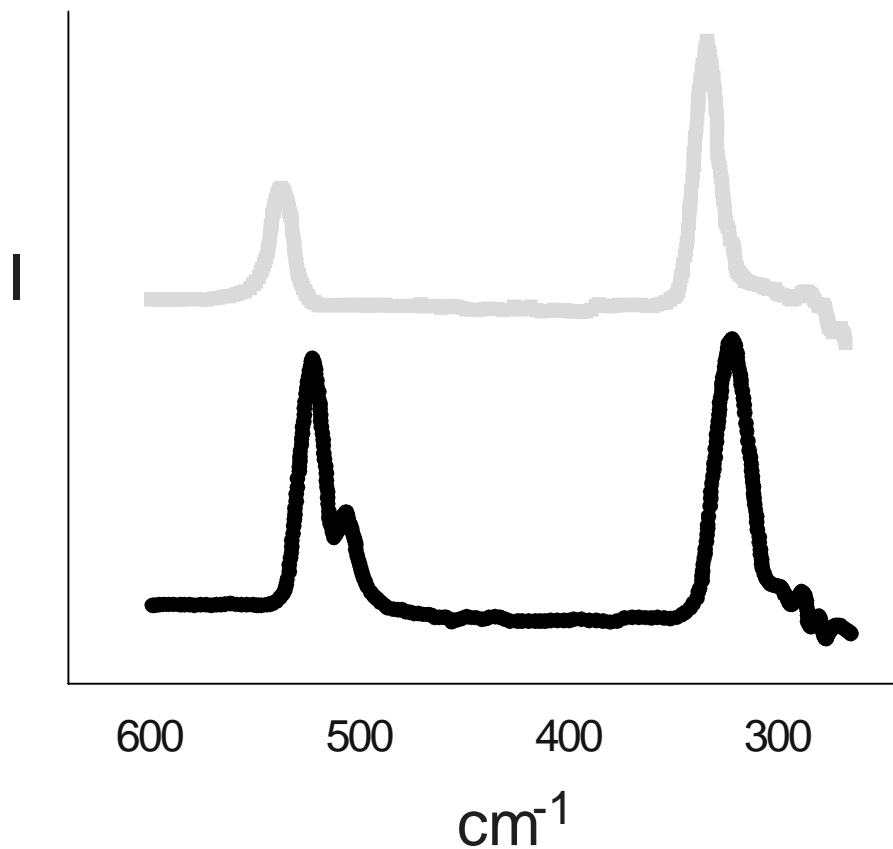


A



Распознавание изомеров

КР-спектр цис и транс изомера $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$



Характерные частоты:

Pt-Cl 300-350 cm^{-1}

Pt-NH₃ 500-550 cm^{-1}

Отнесение спектра сложной молекулы