

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

ВВЕДЕНИЕ.

Изучение колебательных спектров (ИК- и КР-спектров) неорганических соединений позволяет получить значительную информацию о строении, составе, взаимодействии структурных единиц (фрагментов), составляющих вещество как в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), так и в растворе. Колебательные спектры дают также сведения о состоянии молекул сорбированных на поверхности вещества или находящихся внутри его объема благодаря наличию каналов, пор, интервалов между слоями и межзеренных пространств.

1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ.

Любая молекула или индивидуальное вещество имеют собственный колебательный спектр, отличающийся от спектров других веществ индивидуальным набором полос определенной интенсивности и частоты. Благодаря этому, современные компьютерные базы данных колебательных спектров позволяют по спектру вещества провести его идентификацию. Однако, несмотря на отличия спектров одних соединений от других, они имеют и некоторые общие черты.

Многие соединения содержат одинаковые структурные элементы. В частности, для неорганических соединений это многоатомные ионы, входящие в состав кристаллических решеток (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ ...), молекулы (H_2O , NH_3 , CO_2 , NO_2 ...), устойчивые группировки атомов ($\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{Hal}$, $\text{P}-\text{P}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{S}-\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{P}-\text{H}$...). Таким структурным элементам отвечают определенные по частоте колебания и полосы поглощения в спектрах различных веществ, содержащих эти структурные элементы. Колебания, частоты которых сохраняют свое значение в спектрах разных веществ, называются характеристическими, а их частоты - характеристическими групповыми частотами. Существуют корреляционные таблицы групповых частот, с помощью которых по наличию определенных полос в ИК-спектре можно определить наличие соответствующей группировки или молекулы в соединении.

2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОВ.

Если на вещество падает поток инфракрасного излучения длиной волны λ с интенсивностью I_0 , то измерив интенсивность потока излучения I при этой длине волны λ , прошедшего через вещество, получают выражение для процента пропускания (при длине волны λ).

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

T - пропускание

I - интенсивность потока, прошедшего через образец

I_0 - интенсивность потока, падающего на образец

Если измерить пропускание во всем диапазоне волн инфракрасного излучения, получим зависимость пропускания от длины волны излучения (волнового числа) - спектр пропускания (рис. 1) [1, стр. 134].

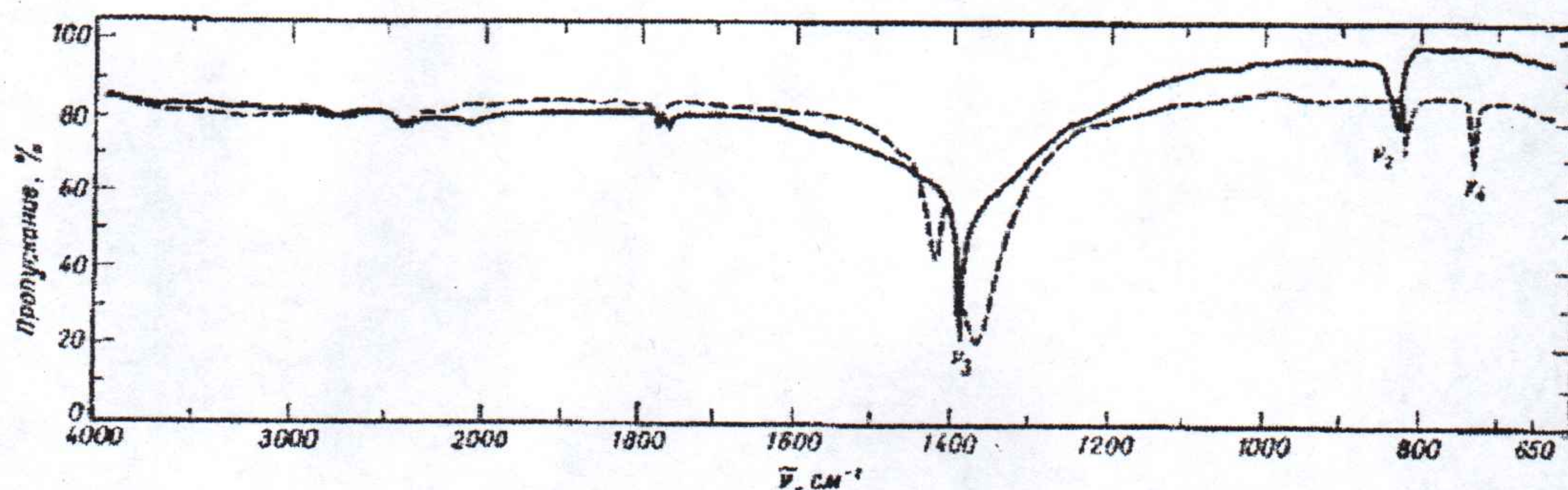


Рис.1 Инфракрасные спектры: — KNO_3 ; ---- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Благодаря свойствам колебаний молекул и кристаллов, а также оптическим особенностям спектральных приборов, спектр пропускания регистрируется не в виде тонких линий при определенной длине волны, а в виде полос различной формы и интенсивности, имеющих определенные значения максимумов поглощения.

Таким образом, важнейшими характеристиками спектров являются:

1. положение максимумов полос поглощения (волновое число - ν , см^{-1} , длина волны - λ , нм).
2. интенсивность полос (T , %),
3. форма полос.

3. НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ.

3.1. Определение положения максимумов полос поглощения.

3.2. Отнесение полос

3.2.1. Определение с помощью корреляционных диаграмм и др. источников молекулы (структурного элемента), которой принадлежит спектр и определение типов колебаний, отвечающих полосам.

3.2.2. При наличии полос со сложными контурами, расщеплений и уширений полос проведение анализа изменения симметрии структурных единиц, анализа сайт-симметрии, фактор-группового анализа.

3.2.3. При смещениях полос - анализ возможности межмолекулярных взаимодействий.

4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ.

Благодаря успехам в развитии спектрального приборостроения в настоящее время имеются приборы различных конструкций, которые охватывают весь диапазон инфракрасного излучения.

По принципу получения спектра приборы для ИК-области можно разделить на две основные группы: диспергирующие и недиспергирующие.

4.1. Диспергирующие спектрометры

В качестве диспергирующего устройства используются призмы из материала с соответствующей ИК-диапазону дисперсией и дифракционные решетки. Обычно для средней ИК-области ($400\text{-}5000\text{ см}^{-1}$) применяют призмы из монокристаллов KBr , NaCl и LiF . В настоящее время призмы находят незначительное применение и практически вытеснены дифракционными решетками, дающими большой выигрыш в энергии излучения и высокое разрешение. Но несмотря на высокое качество этих приборов они все больше заменяются на фурье-спектрометры, относящиеся к группе недиспергирующих приборов.

4.2. Недиспергирующие приборы.

В основе действия фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используют интерферометры нескольких типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона. В этом приборе поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй - на неподвижное. Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода, а следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. Усиленный сигнал поступает на вход компьютера, который осуществляет фурье-преобразование интерферограммы и получение спектра поглощения исследуемого образца.

Фурье-преобразование является сложной вычислительной процедурой, однако интенсивное развитие вычислительной техники привело к созданию небольших по размерам быстродействующих компьютеров, встроенных в спектрометр, которые позволяют за короткое время получить спектр и провести его обработку

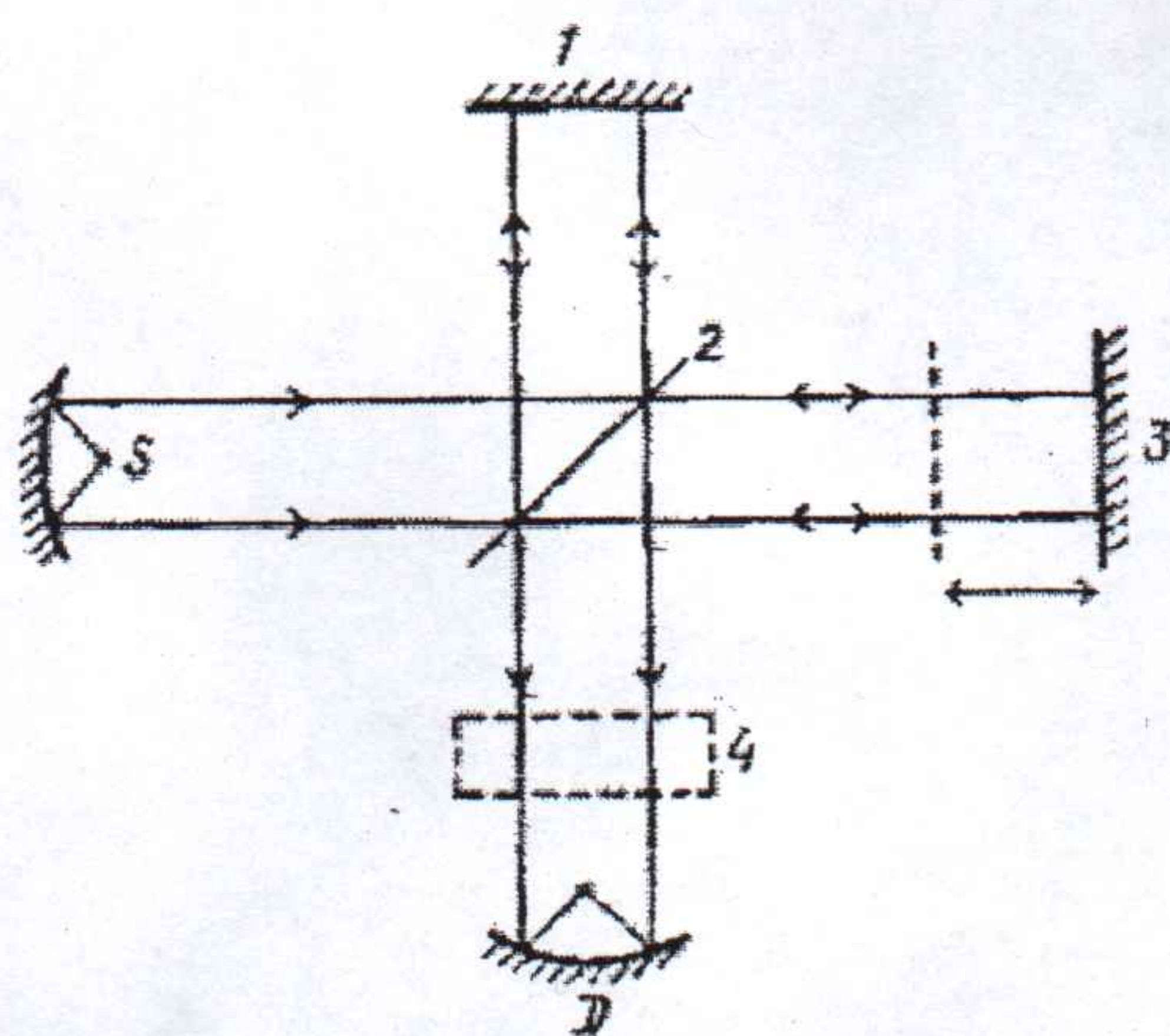


Рис.2 Интерферометр Майкельсона.
1 — неподвижное зеркало; 2 — светоделитель;
3 — подвижное зеркало; 4 — образец; 5 — фото-
приемник; S — источник.

Фурье-спектроскопия имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с диспергирующими спектрометрами. В интерферометре в каждый момент времени на приемник излучения попадает излучение всего спектрального диапазона, а не узкий интервал после монохроматора, что дает большой выигрыш в энергии излучения и резко усиливает чувствительность прибора. Большим достоинством является также высокая разрешающая способность фурье-спектрометров, которая достигается увеличением расстояния смещения подвижного зеркала. Эти приборы обеспечивают высокую точность определения интенсивности излучения и волновых чисел. Поскольку время смещения зеркала ("сканирования") составляет несколько секунд, возможно изучение быстротекущих процессов.

5. ПРОВЕДЕНИЕ РАБОТЫ

5.1. Получение спектра образцов.

5.1.1. Войти в сервер кафедры неорганической химии:

<ftp://www.inorg.chem.msu.ru/ir>

5.1.2. Скопировать файлы: Na_2SO_4 CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5.1.3. Используя "EXCEL" (или другую программу), построить графические представления спектральных файлов.

5.1.4. Найти положения максимумов полос поглощения (волновые числа). Распечатать спектры.

5.1.5. Записать в таблицу I (в порядке возрастания) волновые числа максимумов полос поглощения.

Таблица I.

Волновые числа максимумов полос поглощения, см^{-1} .

Na_2SO_4	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
.....			
.....			
.....			

c-сильная
 ср-средняя
 сл-слабая
 пл-плечо

6. Сделать отнесения полос в спектрах по таблице 2 [1, стр. 151] и рис. 3 [1, стр. 147] для тетраэдрических молекул и трехатомных молекул по табл. 3 [1, стр. 147] и рис. 4 [стр. 39].

Т.е. приписать каждой полосе номер колебания определенной молекулы (иона), тип симметрии колебания, символ молекулы (иона), которому принадлежит колебание. Результаты отнесения внести в таблицу 1.

Например:

450_{сл.} $\nu_2 E (\delta) \text{SO}_4$
 1627_{ср.} $\nu_2 A_1 (\delta) \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Частота колебаний молекул XO_4 , XS_4 и $\text{X}(\text{OH})_4$ (см^{-1})

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Литература
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	800	500	1050	625	[271, 326]
$[\text{PO}_4]^{3-}$	970	358	1080	500	[271]
$[\text{SO}_4]^{2-}$	983	450	1105	611	[271]
$[\text{ClO}_4]^-$	935	460	1050—1170	630	[327]
$[\text{VO}_4]^{3-}$	870	345	825	480	[328]
$[\text{CrO}_4]^{2-}$	847	348	884	368	[329]
$[\text{MnO}_4]^-$	840	—	900	500	[330]
$[\text{AsO}_4]^{3-}$	837	349	878	463	[328]
$[\text{SeO}_4]^{2-}$	833	335	875	432	[271]
$[\text{MoO}_4]^{2-}$	936	220	895	365	[271]

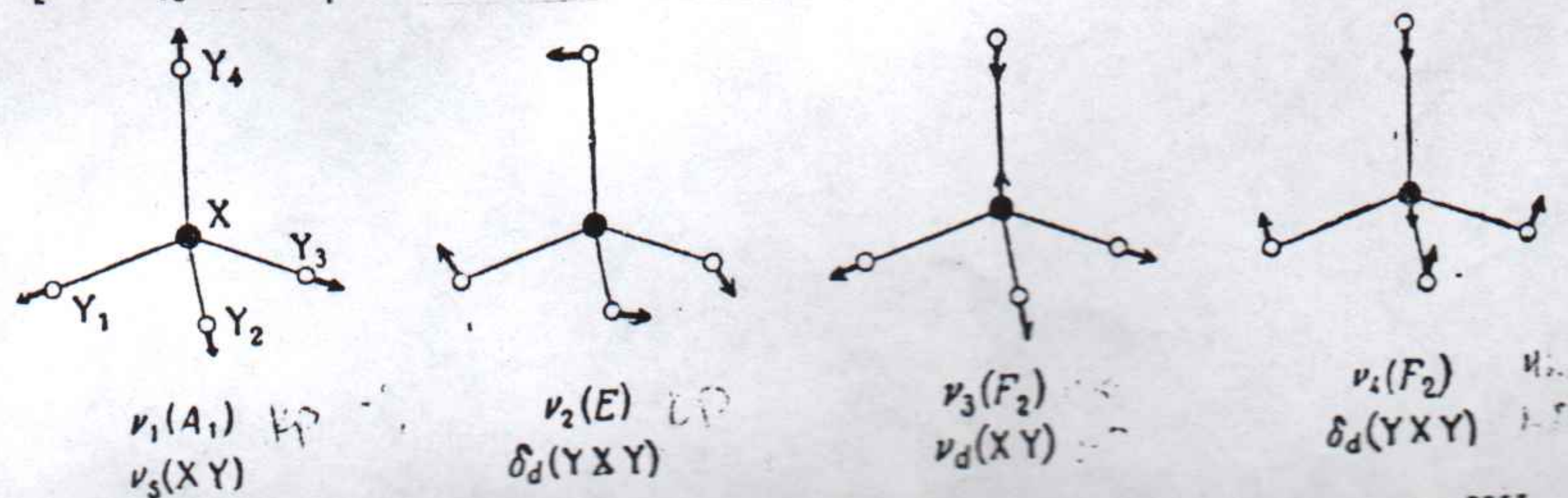
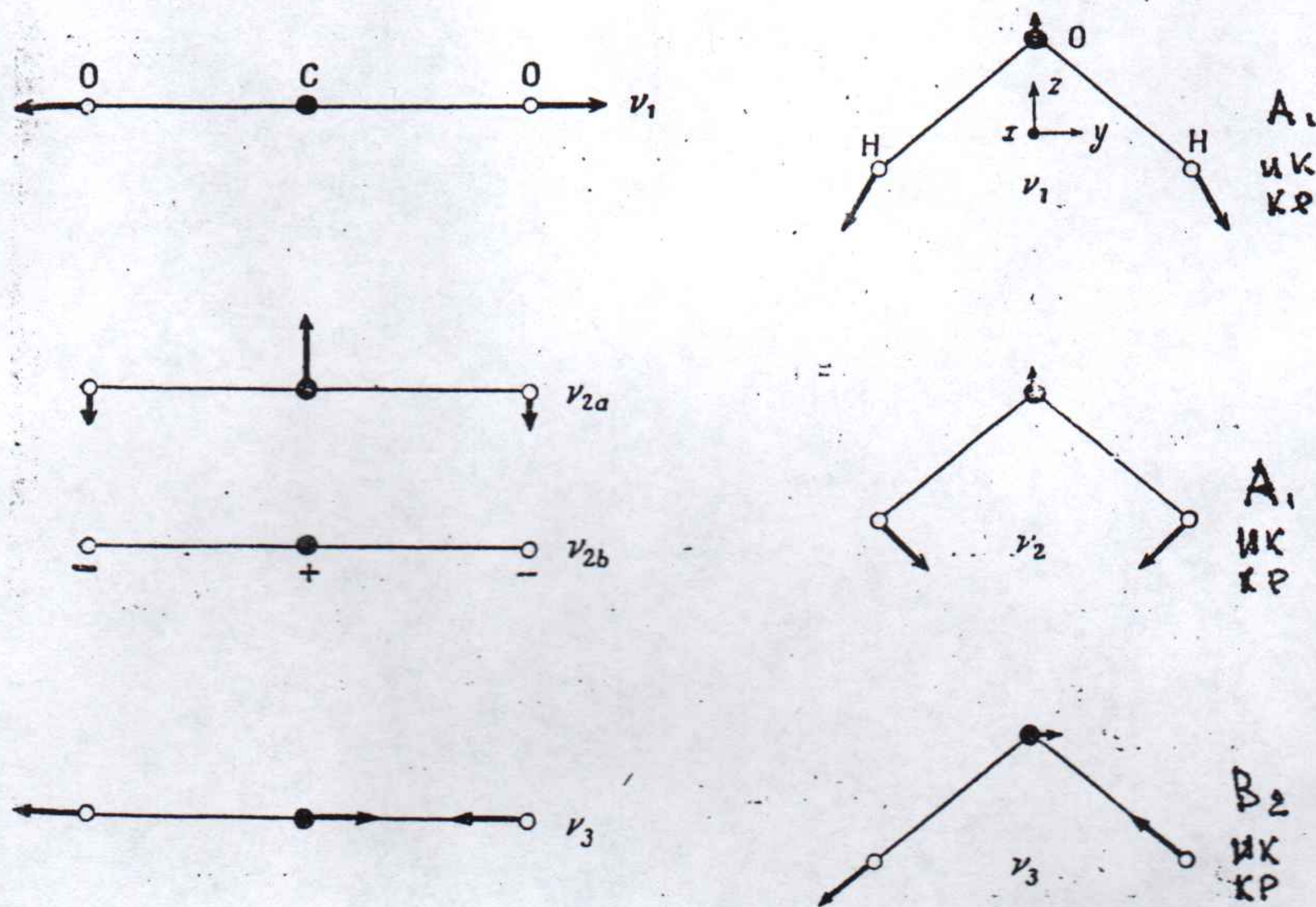


Рис. 3. Формы нормальных колебаний тетраэдрических молекул XY_4 .

Таблица 3.

Частоты колебаний изогнутых молекул XY_2 и X_3 (см^{-1})

Молекула	Состояние	ν_1	ν_2	ν_3	Литература
H_2O^{16}	Газообразное	3657	1595	3756	[89]
	Жидкое	3219	1627	3445	[90]
	Твердое (-78°)	3400	1620	3220	[91]
H_2O^{18}	Газообразное	(3647)	(1586)	(3744)	[92]
HDO^{16}	Газообразное	2727	1402	3707	[89]
	Жидкое	2520	1455	3405	[93]
	Твердое (-190°)	2416	1490	3275	[91]
D_2O^{16}	Газообразное	2671	1178	2788	[89]
	Твердое (-190°)	(2520)	1210	2432	[91]
D_2O^{18}	Газообразное	2657	1169	2764	[94]
TNO	»	—	1324	3720	[95]
TDO	»	—	—	2735	[95]
T_2O	»	—	996	2370	[95]

Рис. 4. Формы нормальных колебаний молекул CO_2 и H_2O .

Знаками + и - отмечены соответственно колебания вверх и вниз перпендикулярно плоскости чертежа.

7. По характеру расщепления полос вырожденных колебаний (табл.4) [1,стр.155], сделать выводы об искажении симметрии тетраэдрических ионов, определить точечную группу симметрии искаженного тетраэдра для каждого из соединений.

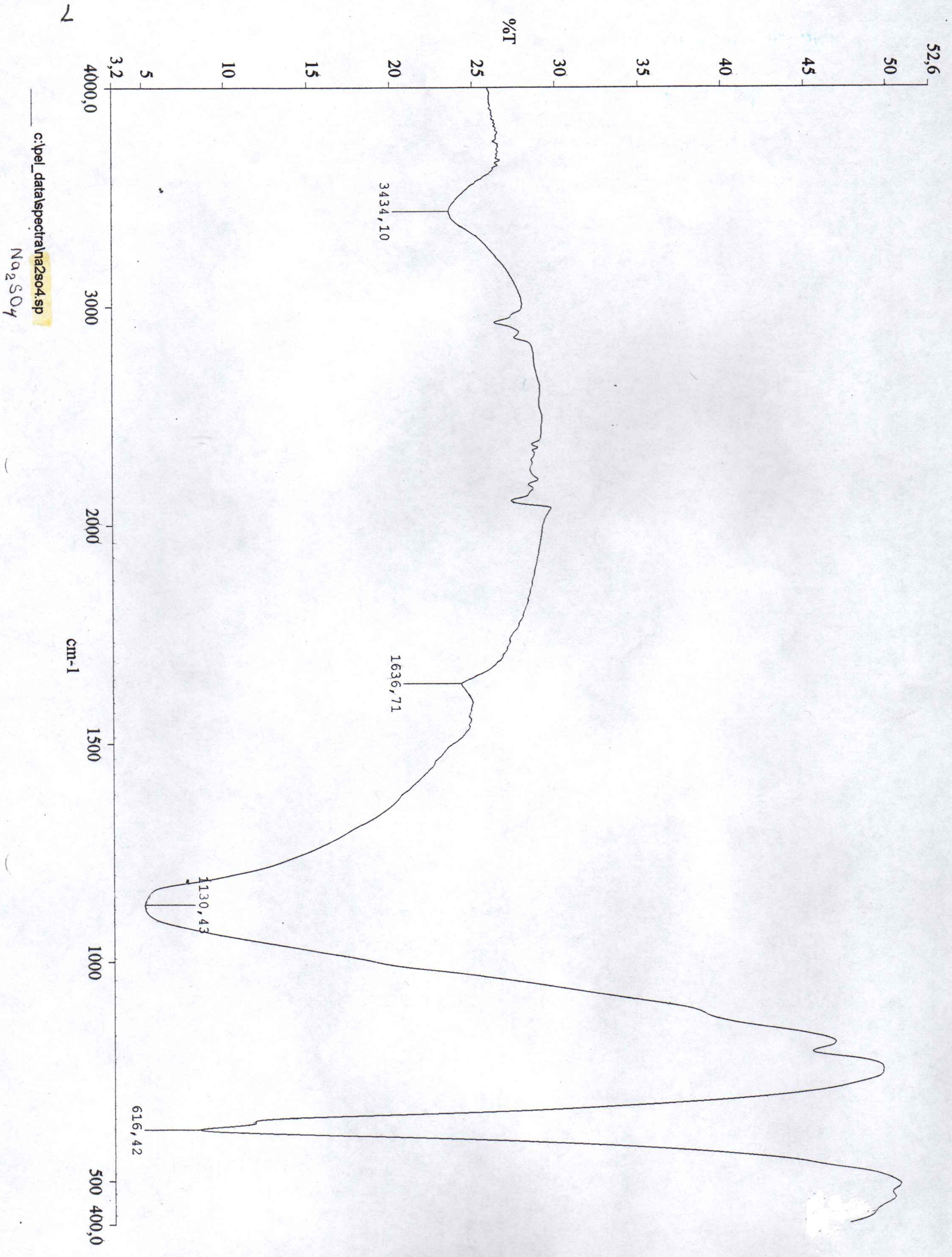
Таблица 4

Корреляционная таблица для точечных групп T_d , C_{3v} и C_{2v}

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1 (КР)	E (КР)	F_2 (ИК, КР)	F_2 (ИК, КР)
C_{3v}	A_1 (ИК, КР)	E (ИК, КР)	A_1 (ИК, КР) + + E (ИК, КР)	A_1 (ИК, КР) + + E (ИК, КР)
C_{2v}	A_1 (ИК, КР)	A_1 (ИК, КР) + + A_2 (КР)	A_1 (ИК, КР) + + B_1 (ИК, КР) + + B_2 (ИК, КР)	A_1 (ИК, КР) + + B_1 (ИК, КР) + + B_2 (ИК, КР)

ЛИТЕРАТУРА.

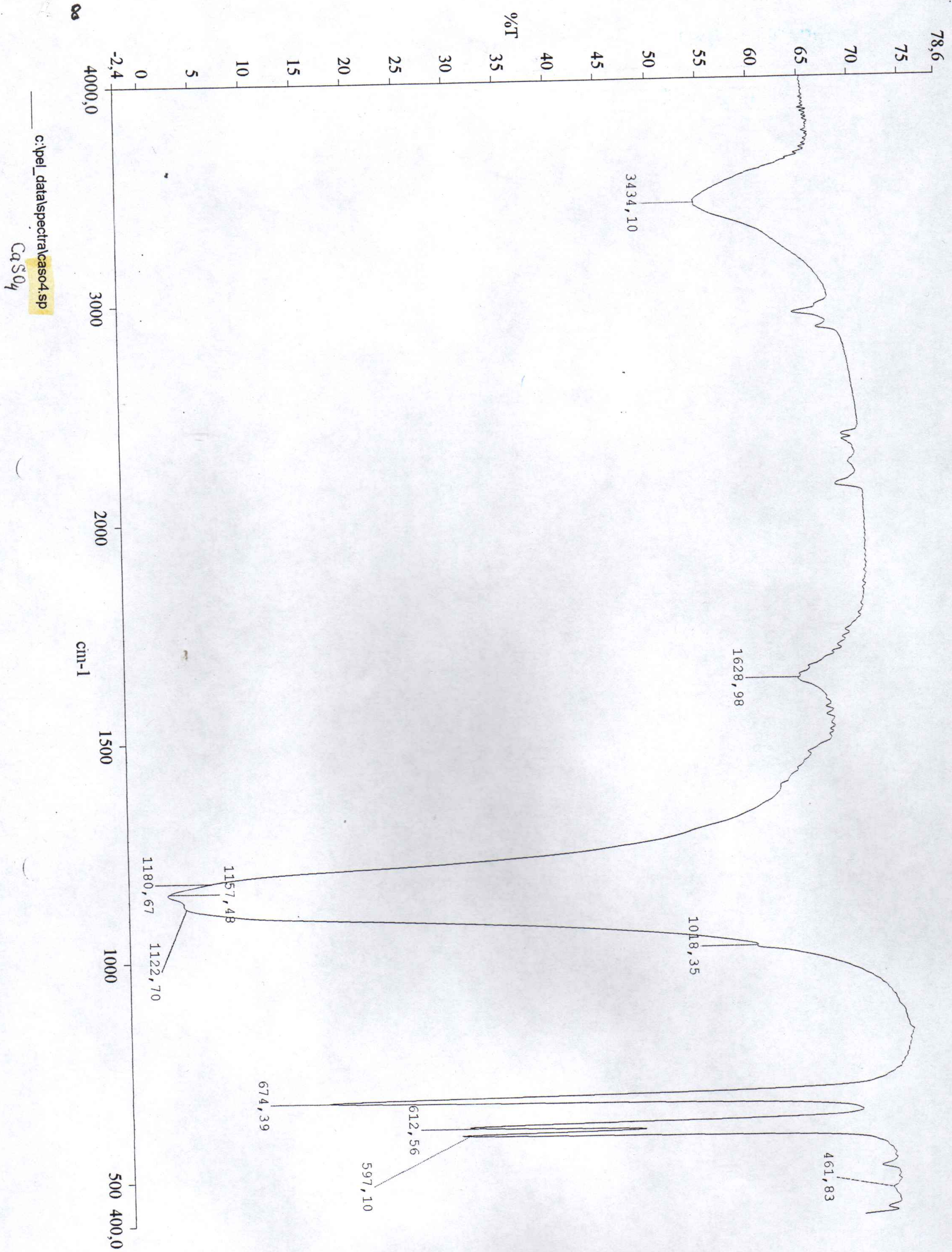
1. К.Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва. 1966
2. К.Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва. 1991
3. Колебательная спектроскопия. Москва. 1981, стр. 66-77.
4. А.И.Григорьев. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. Москва. 1977, стр. 24-36.

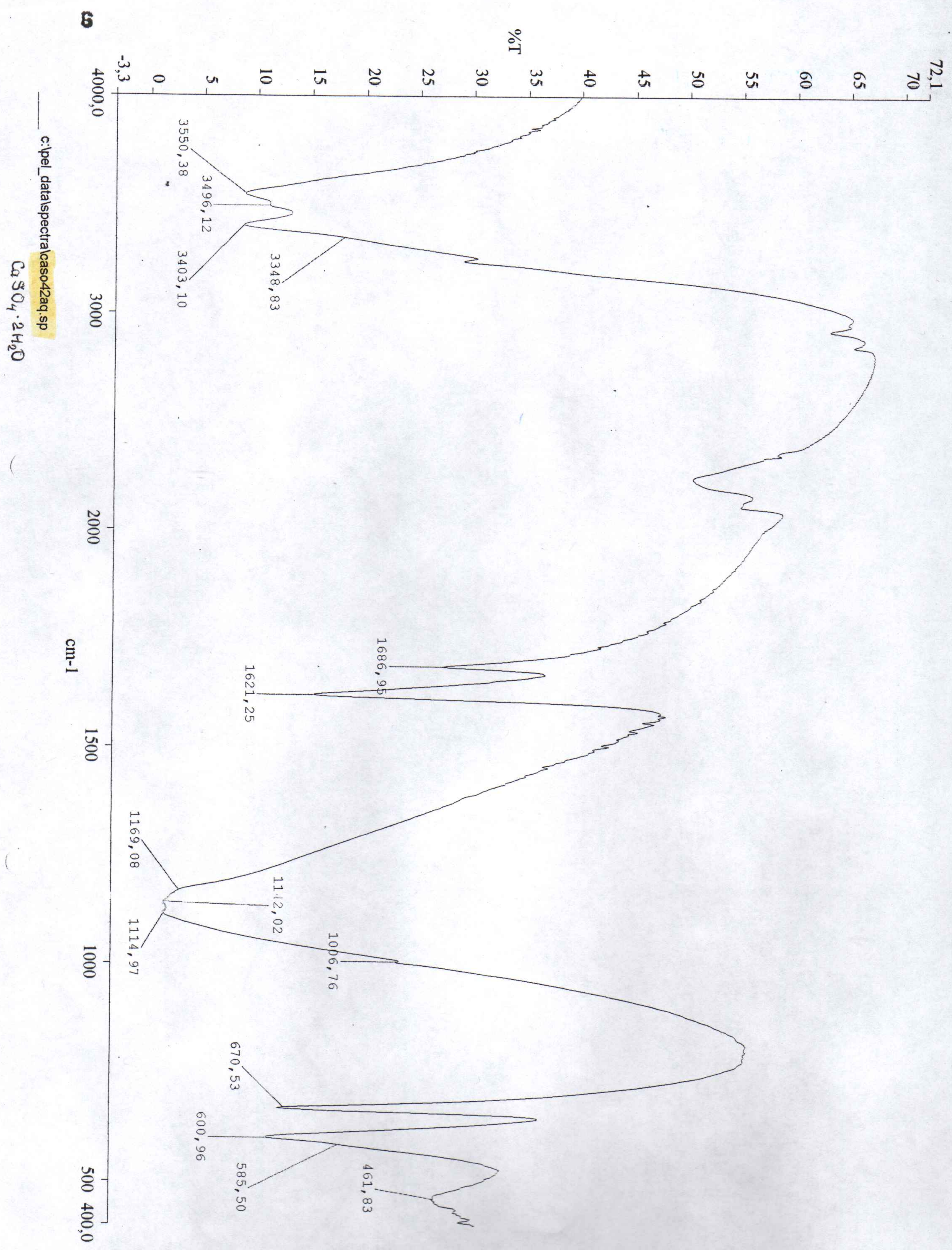


c:\pel_data\spectra\ha2so4.sp

Na₂SO₄

7





c:\pel_data\spectra\caso42aq.sp

CaSO₄ · 2H₂O