

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**

Ihemzognhjfpy _____:

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

Рентгеновское излучение

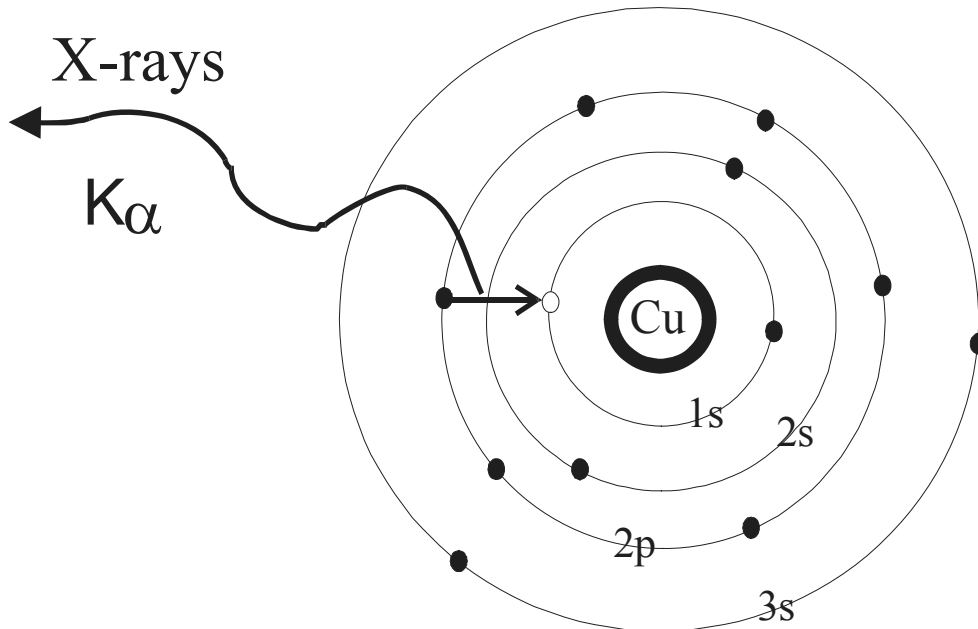
✓

✓

✓

✓

, bkimkdzjb ijoh ^gl]ghkdb_emq



Cr 0.22909 nm

Fe 0.19373 nm

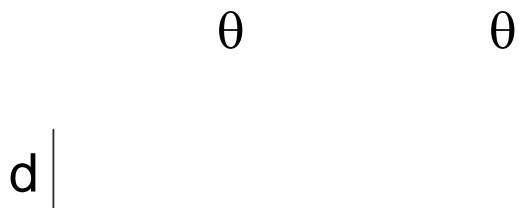
Cu 0.15418 nm

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)

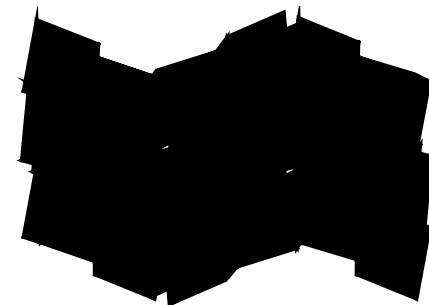
Фазовый анализ – 2

bglgkbbghklv

TiO₂ – [jmdbl

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

d(Å)



bglgkbbghklv

TiO₂ – gz

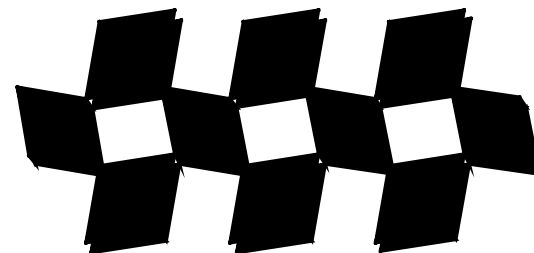
d(Å)



bglgkbbghklv

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

bnjZb]hZguc imbd

bkoh\$bc imbd

djbklZe

ldlhj

Основные ijZju djbklZe**eb**dhc kljmdlmju :

1. Kbg]hgby b ijZju afglZghc gdb
2. Dhjb**gZu** 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

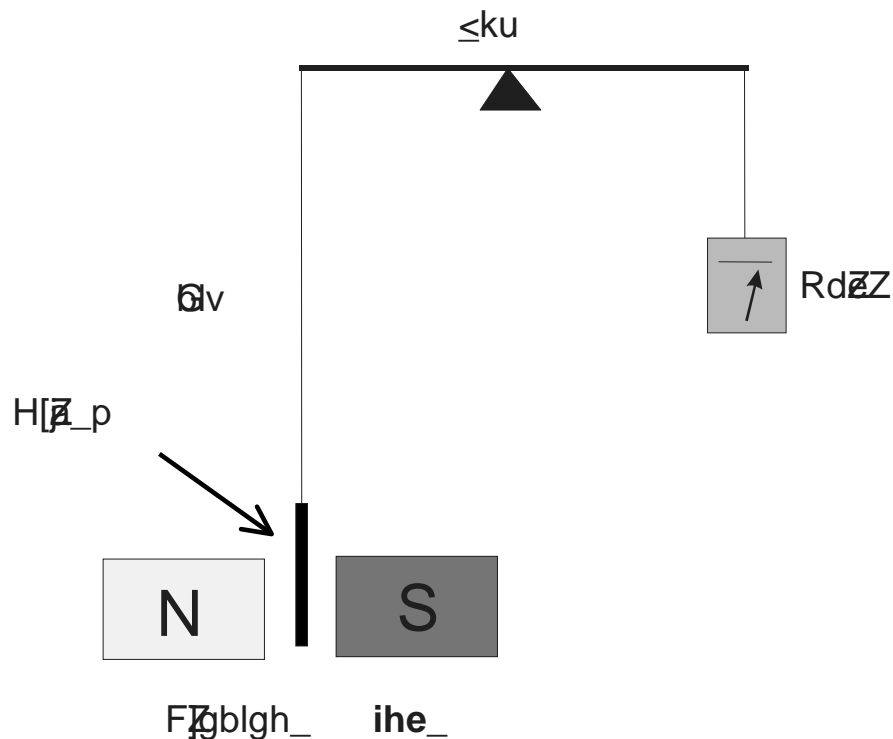
χ

ферромагнетиков

χ

сверхпроводников

Магнитные измерения



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

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

агнитный
 μ (f;)

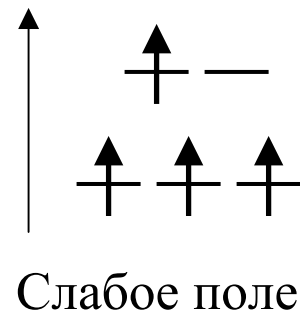
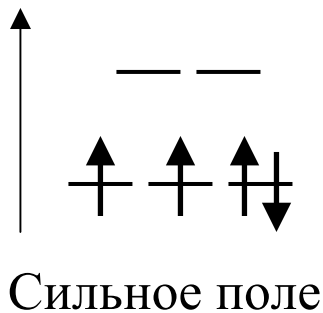
Схема измерения магнитной восприимчивости

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

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

n – число неспаренных электронов; S – суммарный спин

Магнитные моменты октаэдрических комплексов

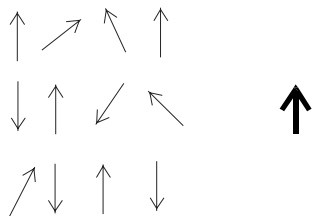


– $t_{2g}^3 e_g^0$ $t_{2g}^3 e_g^0$
 – $t_{2g}^3 e_g^0$ $t_{2g}^3 e_g^0$

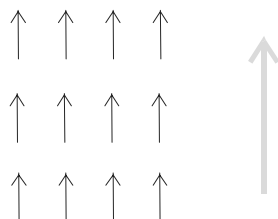
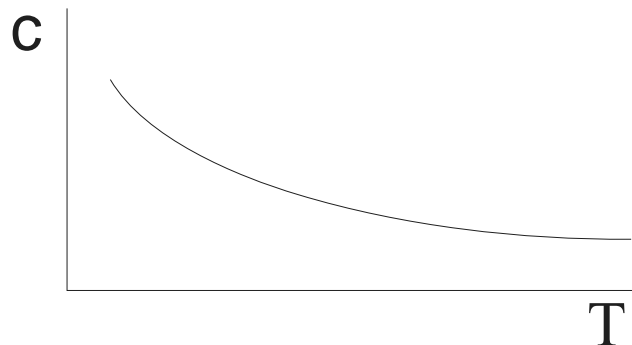
$t_{2g}^3 e_g^2$ $t_{2g}^3 e_g^2$
 (kbe_g e_y 4d b 5d)

Вклад парамагнитной составляющей

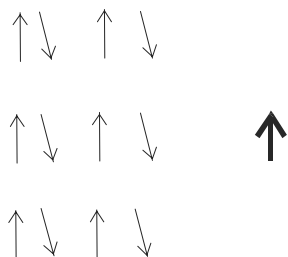
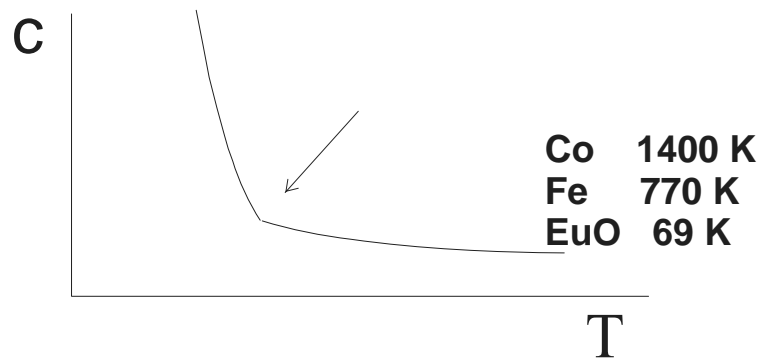
Кооперативный магнетизм



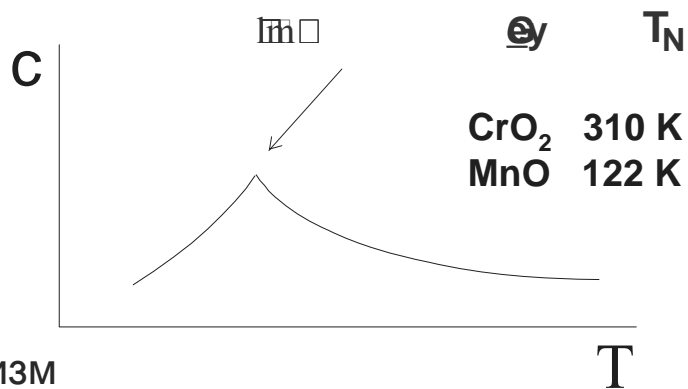
Парамагнетизм
Кюри-Вейса



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

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

– $h l h \dots$ (k^{-1} , $=p$)

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

– $e b g \dots$ (f , $k f$, $g f$)

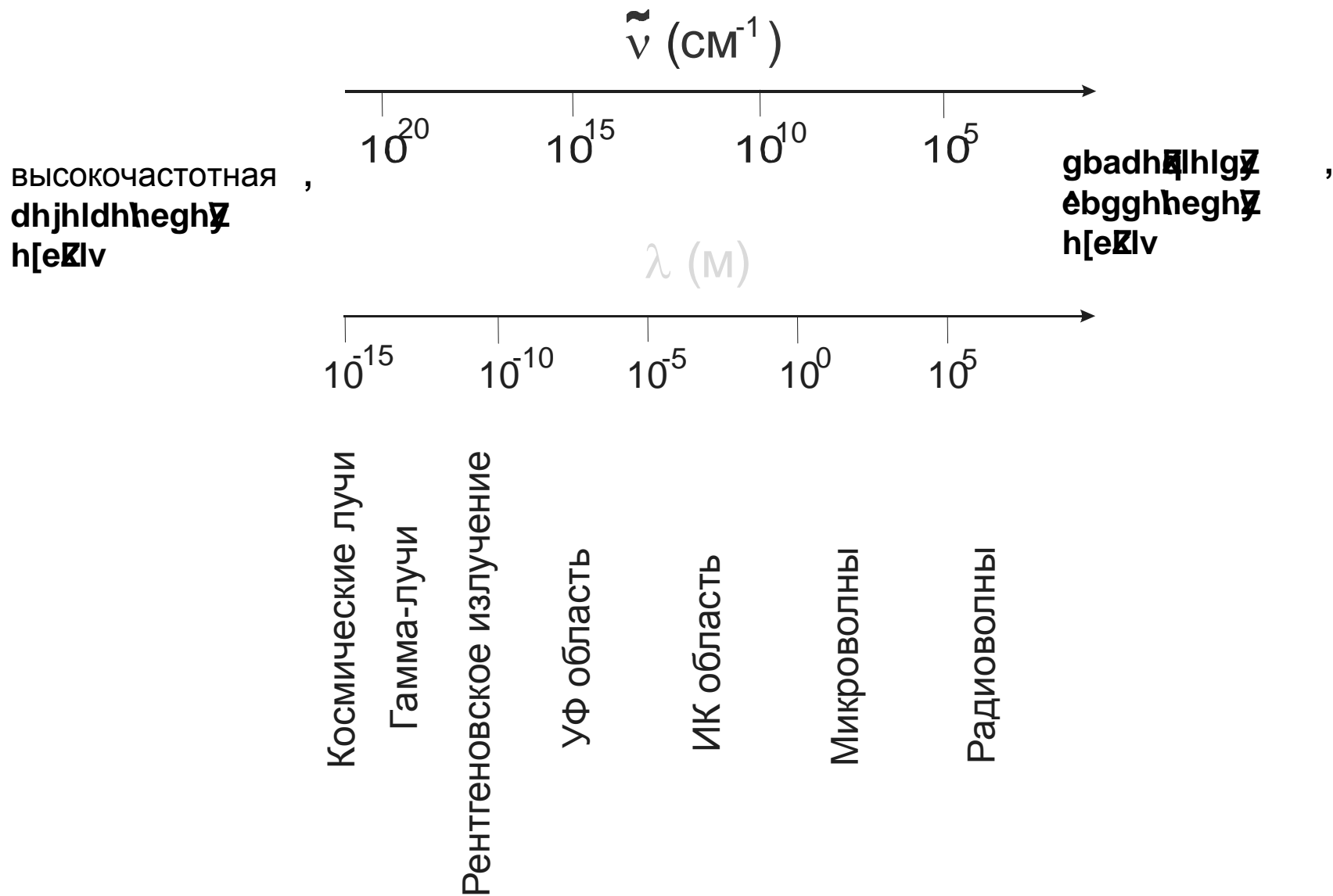
– $h e g h \dots$ ($k f^{-1}$)

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

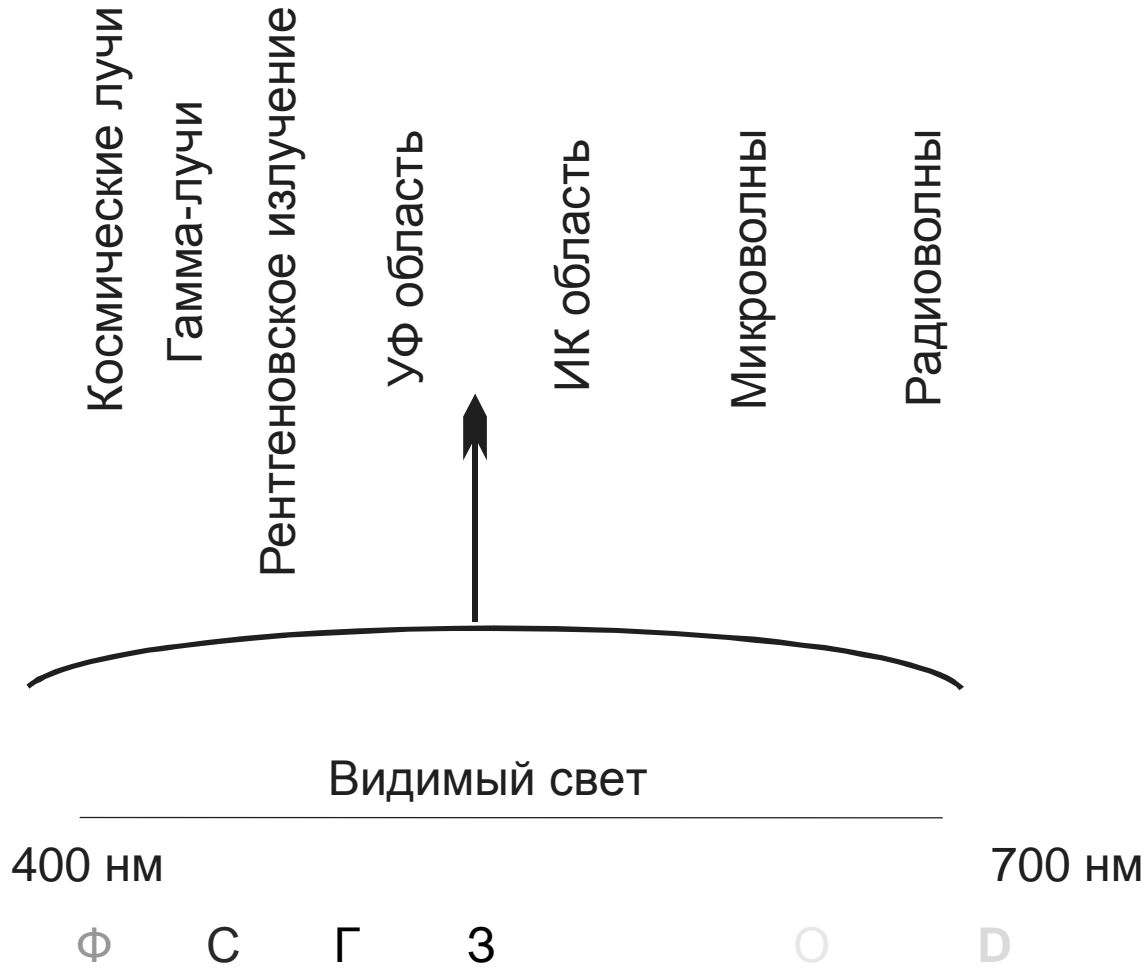
– $k h e x l g \dots$ (D)

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

Шкала частот и длин волн

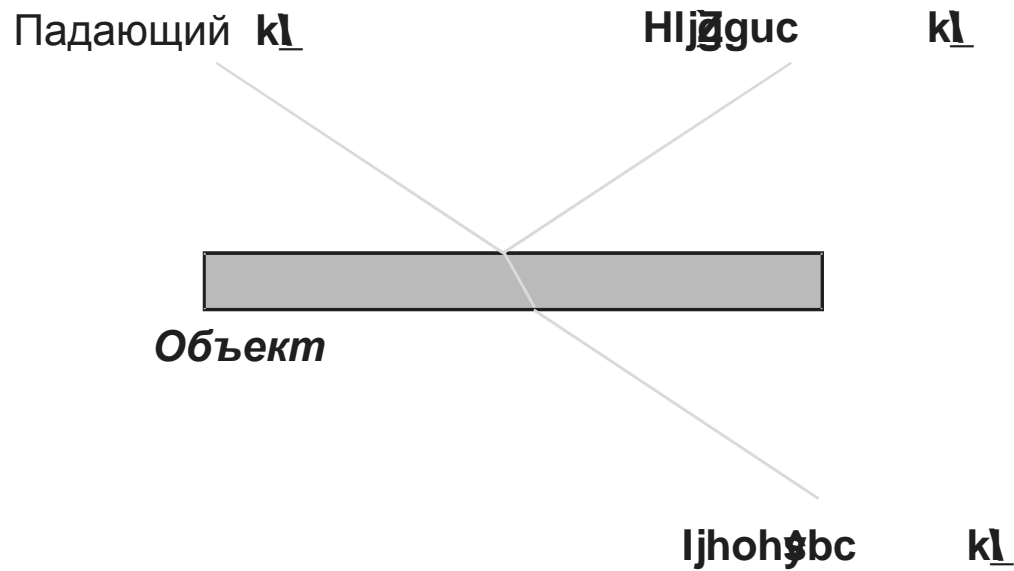


Видимый свет



Электромагнитные волны и спектроскопия

Дополнительность цвета



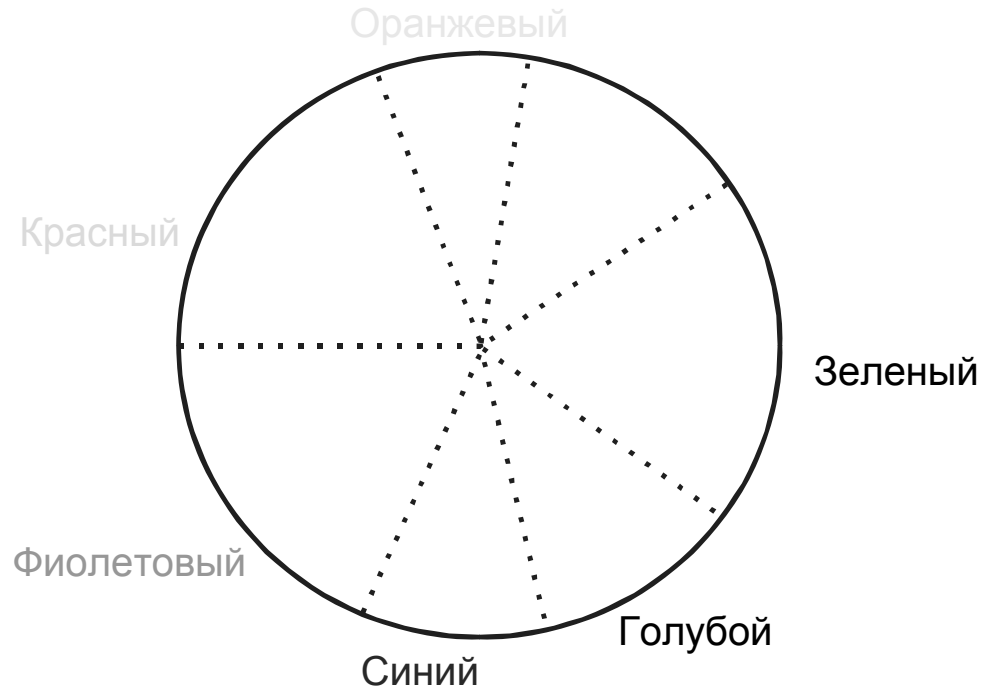
Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете

Окраска комплексов

“Колесо Ньютона”

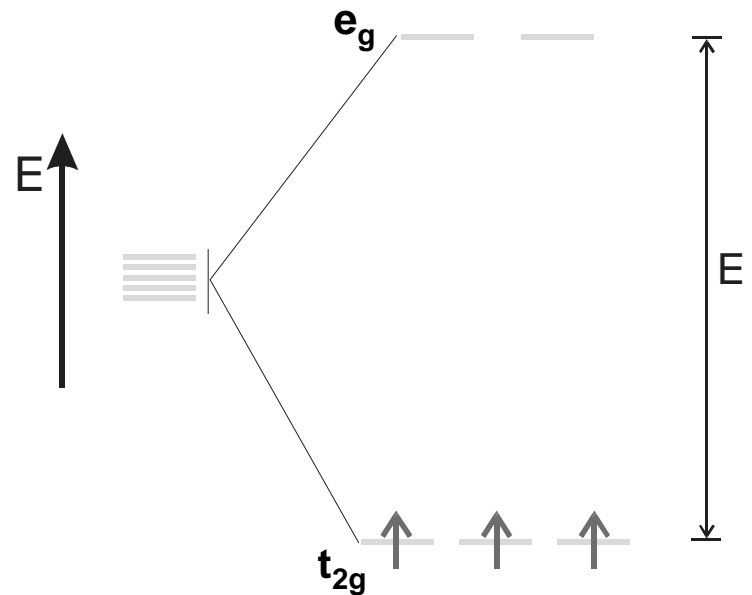
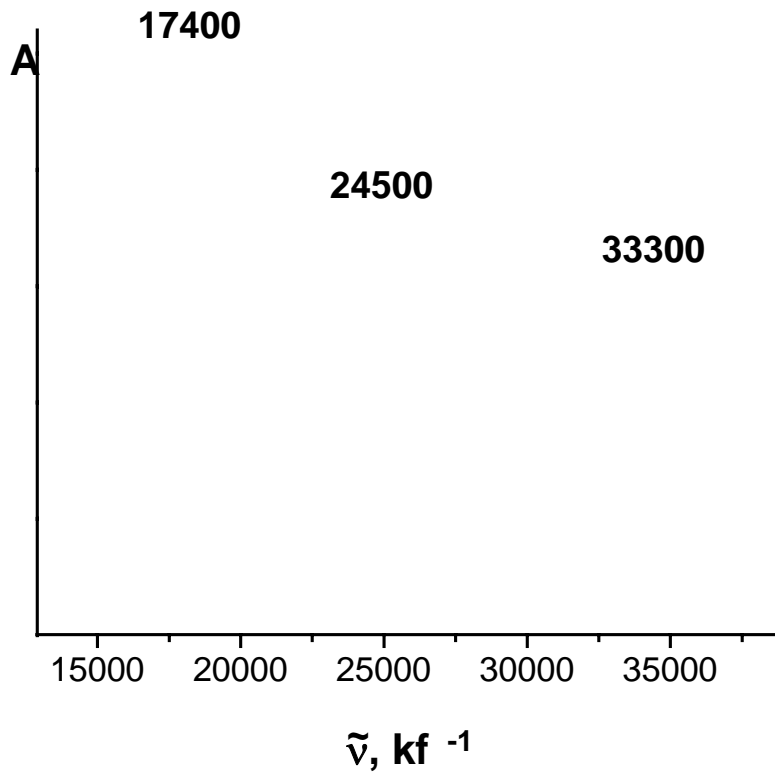
$\epsilon_{\text{лuc}}$; $h\nu_{\text{hegbleguc}}$ – n_{bhelhuc}

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 Ø_nf_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 gcljhgh\
(bahliguc wndl)

>eYJ -kidljhkdhbb ij]hgu Z , dhlju_bfxl :

1. I > 0
2. fZuc dmiheguc fhfgl
3. [hemx hkijbbf hklv (ijhmdl qklbleghklb Z
jZijhkljggghklb bahliZ)

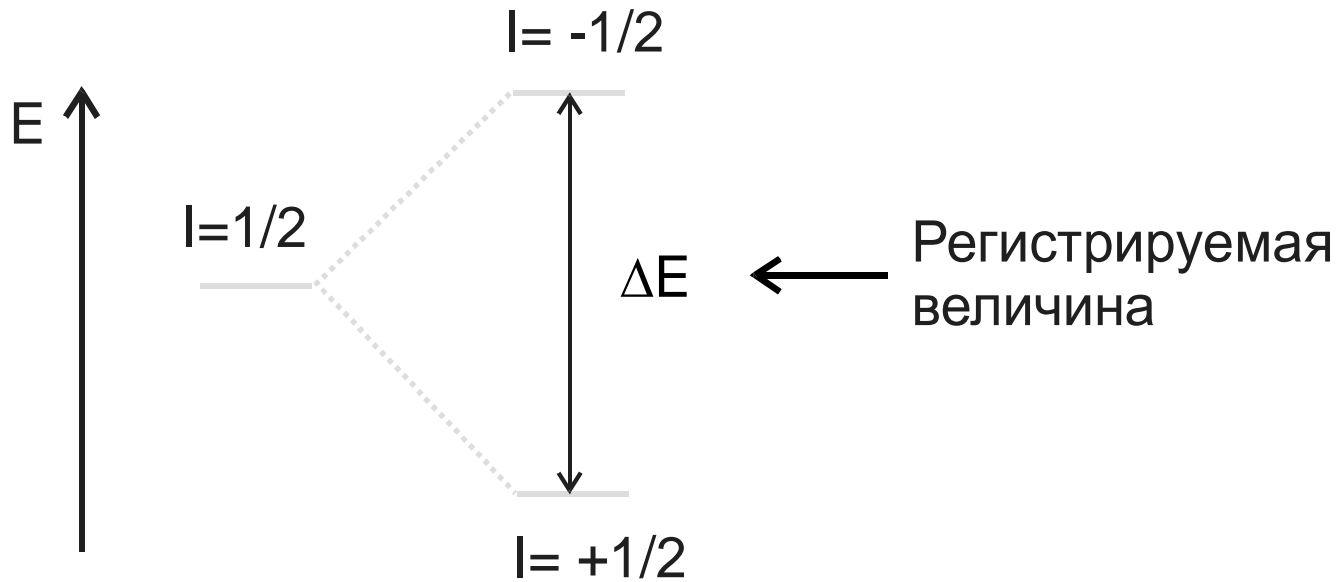
< Y J-kidljhkdhbb ijhkyZfhcklb_ k

Спектр ЯМР

Ядро с

$I = 1/2$

Ядро с $I = 1/2$ в магнитном поле



Энергия уровней $E_{\pm} = E_0 \pm \mu_N B$, где μ_N — магнетон Нютона

Частота перехода $\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\mu_N B}{h}$

Основные параметры ЯМР-спектра

Химический сдвиг

– $\delta_{\text{ex}} \text{ [ppm]}$

– δ_{ref}

– $\delta_{\text{obs}} \text{ [ppm]}$ (указано в спектре)

δ_{ref}

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

? $\delta < 0$, H в H_2O

? $\delta > 0$, H в H_2O

δ_{ref} , [ppm]

$< 0 \text{ ppm}$ $\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_4$ $> 0 \text{ ppm}$ H_2SO_4

Часто используемые в ЯМР-спектроскопии ядра

Спин-спиновое взаимодействие – 1

Расположенные близко друг от друга ядерные спины взаимодействуют

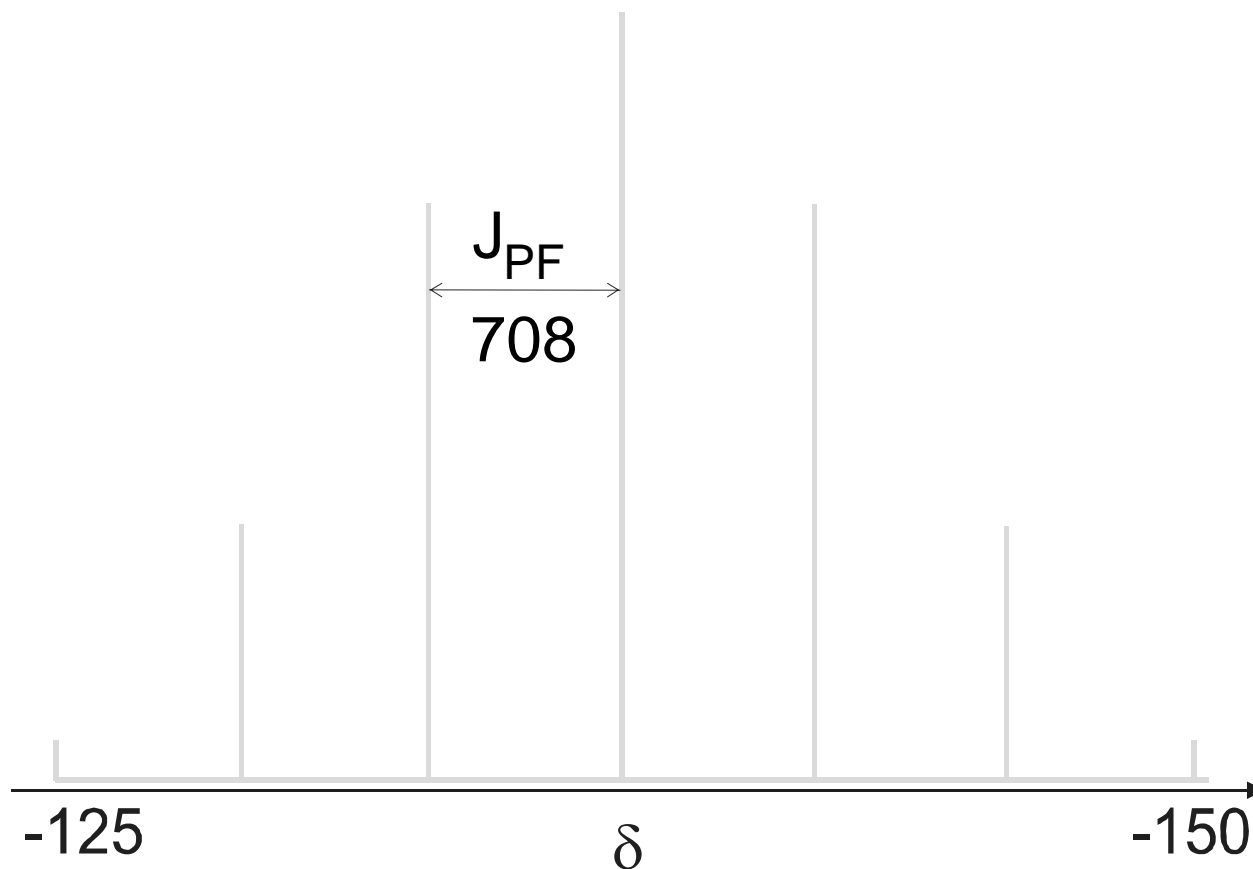
Число и спин взаимодействующих ядер определяют *мультиплетность* спектра M

$$M = 2nI + 1$$

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 gzhj шариков (Vfu) в пружин (k~~u~~b f~~m~~ gbfb)

ljbfg~~l~~kyhēv]zhgb~~u~~dh]h hkpee~~l~~hjZ :

ljb hldheggbb hl j~~u~~hkgh]h iheh~~g~~byhagbd~~z~~ha~~z~~sz~~z~~keZ :

– kbeh~~u~~dhgkl~~z~~IZ , – i~~z~~j kfs~~g~~by .

u]bydhe[~~z~~by]zhgb~~u~~dh]h hkpee~~l~~hjZ :

(– wndlbg~~z~~zkZ)

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

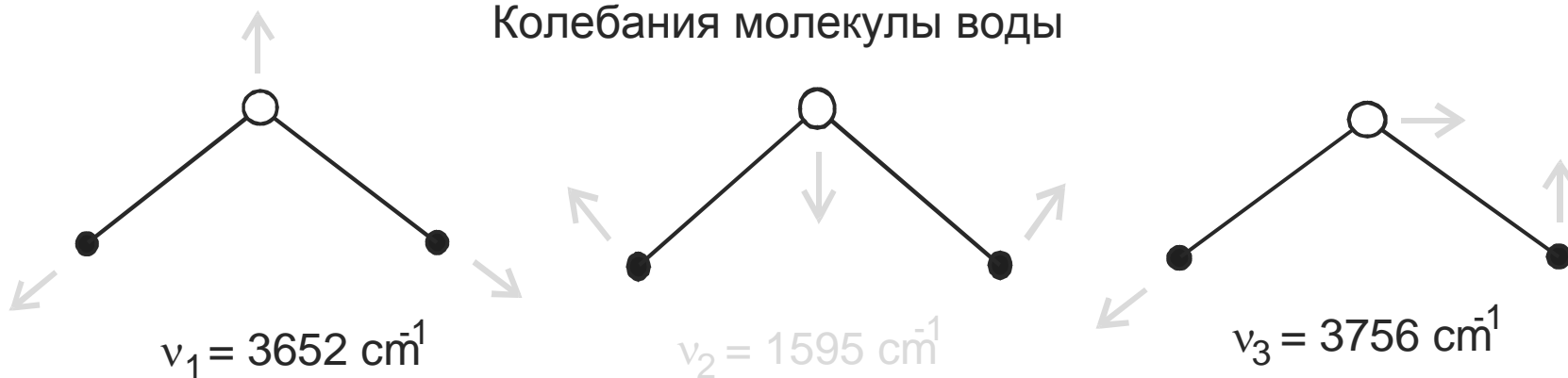
khh~~l~~kl~~m~~l_ BD-h[e~~z~~lb

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 молекулы воды, $3N-6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$. К характеристическим частотам относятся:

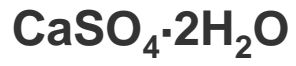
1) ν_1 и ν_3 3600 - 3320

2) ν_2 1650 - 1600

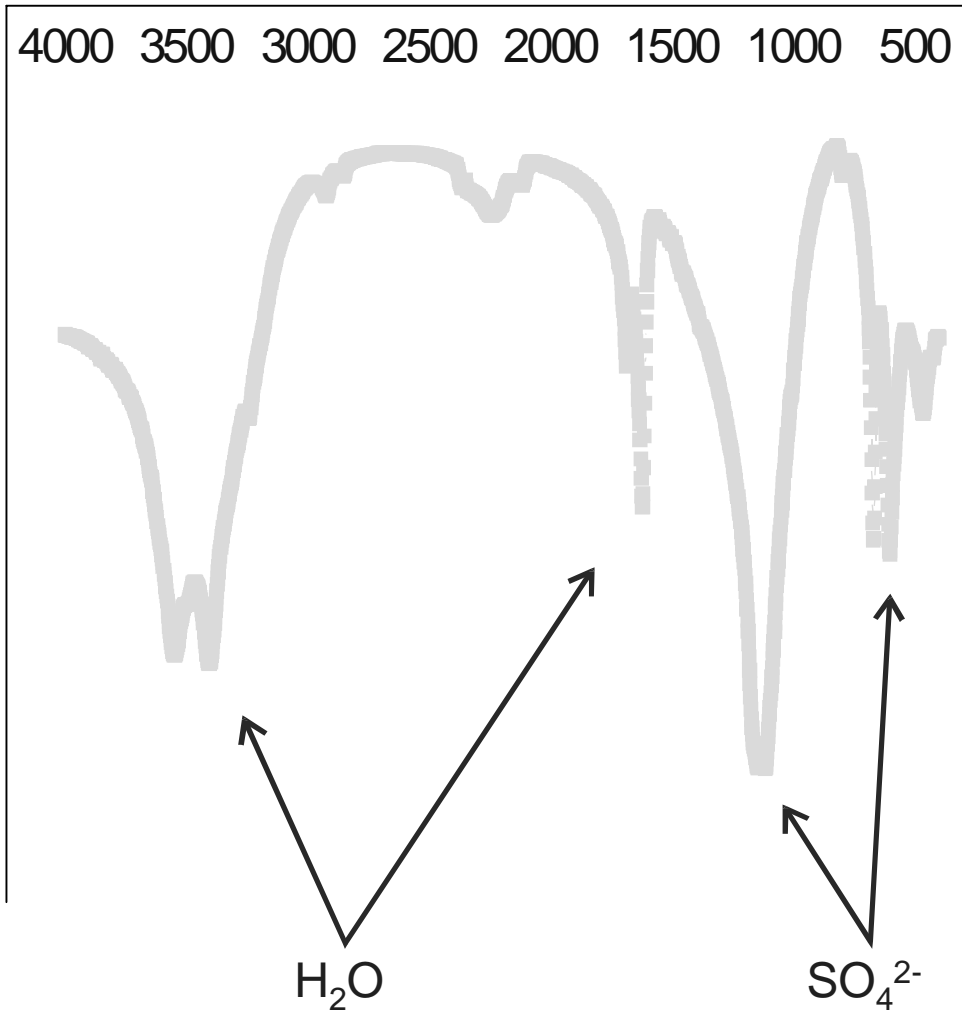
Типичные частоты колебаний

ИК-спектр гипса

cm^{-1}

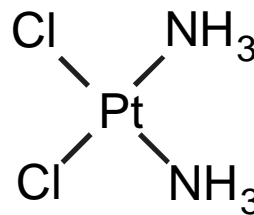
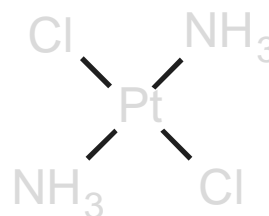
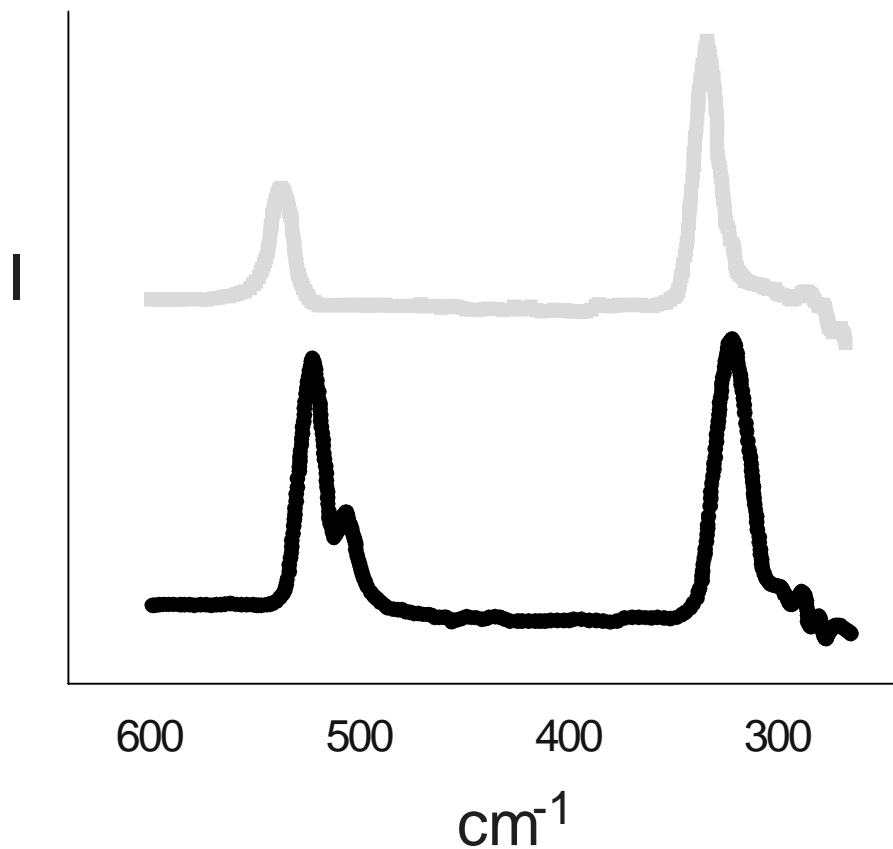


A



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