

# Методы исследования в неорганической химии

**Материалы к лекциям в курсе неорганической химии**

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

*наиболее важные методы при исследовании  
кристаллических твердых тел!*

## Методы:

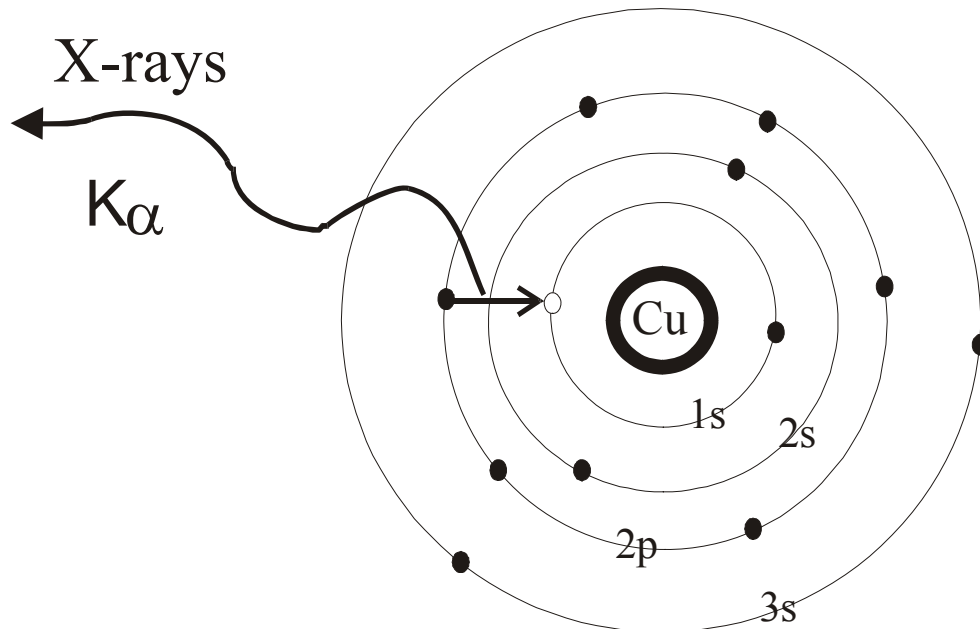
1. дифракция рентгеновских лучей
2. дифракция электронов
3. дифракция нейтронов

## Получаемая информация:

1. фазовый состав смеси (продуктов реакции)
2. идентификация твердых тел
3. параметры элементарной ячейки
4. размер частиц и степень аморфизации
5. кристаллическая структура твердого тела

# Рентгеновское излучение

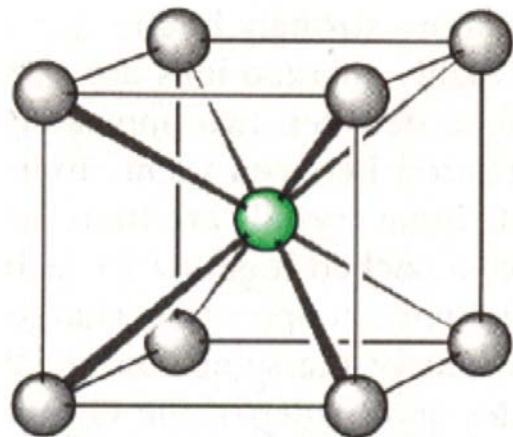
- ✓ Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии
- ✓ Электроны высокой энергии выбивают электроны внутренних оболочек атомов
- ✓ На место выбитых электронов перемещаются электроны с более удаленных оболочек, испуская при переходе рентгеновские лучи
- ✓ Длина волны рентгеновского излучения зависит от природы мишени



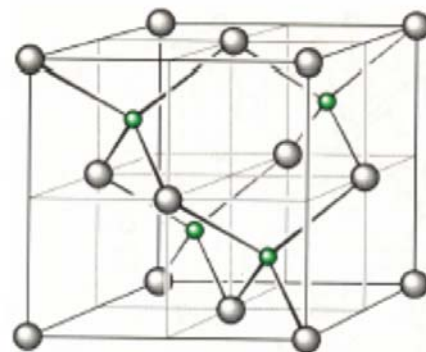
Cr	0.22909 nm
Fe	0.19373 nm
<b>Cu</b>	<b>0.15418 nm</b>
Mo	0.07107 nm
Ag	0.05608 nm

# Дифракция

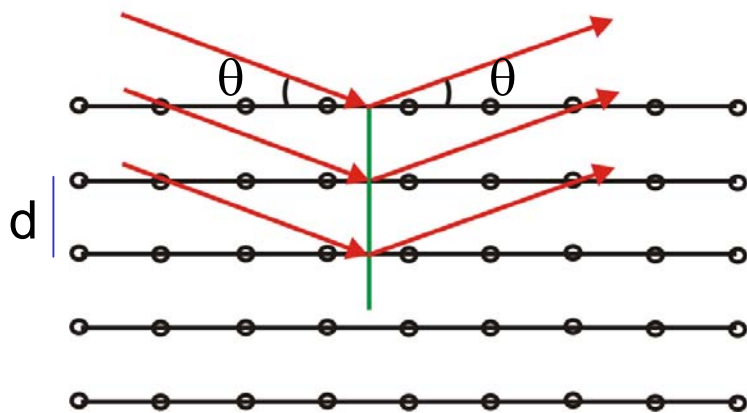
Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.



CsCl



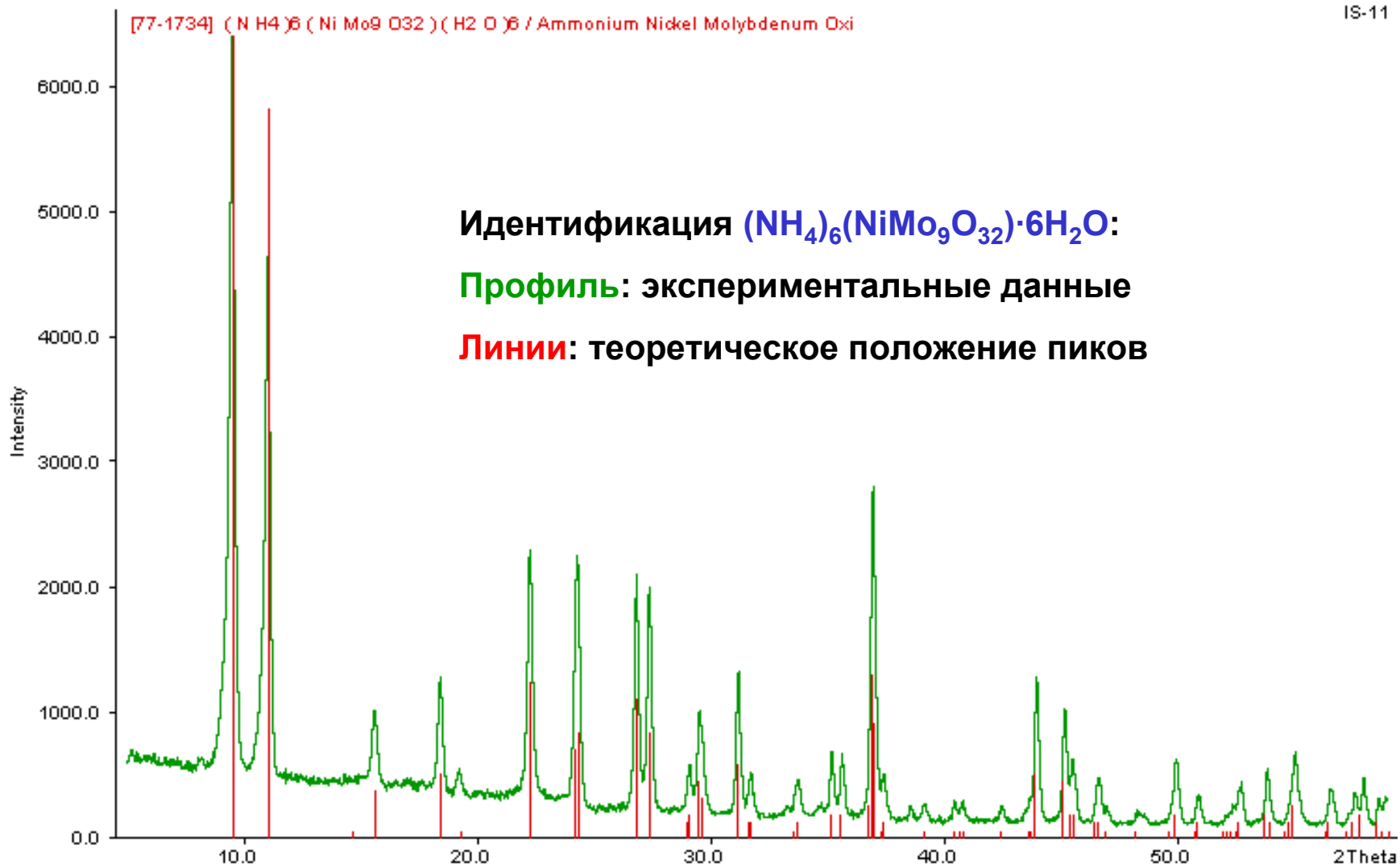
ZnS



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

# Идентификация соединений

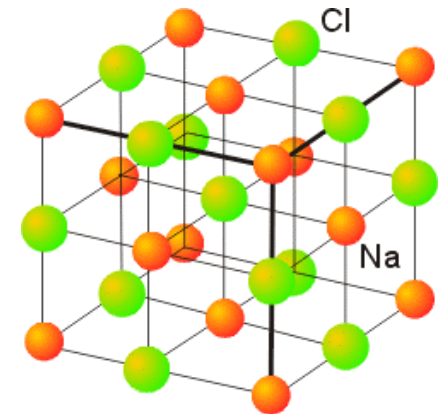
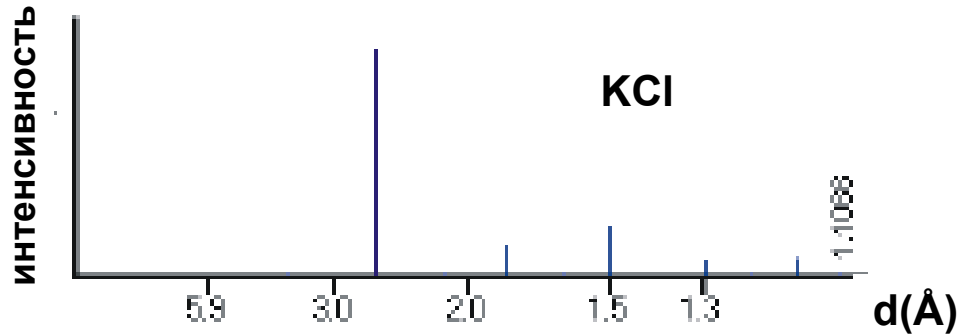
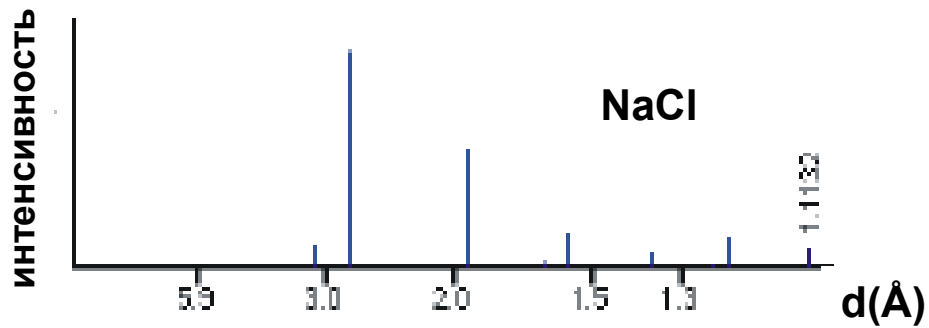
IS-11





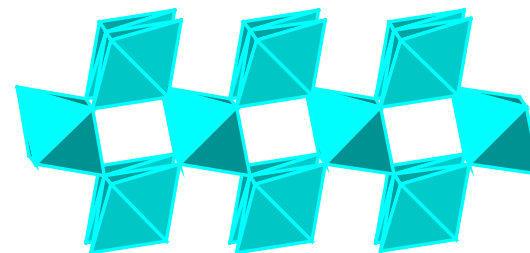
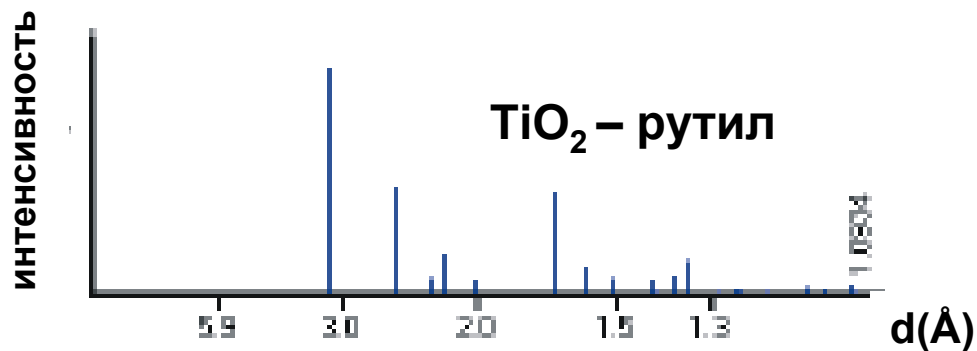
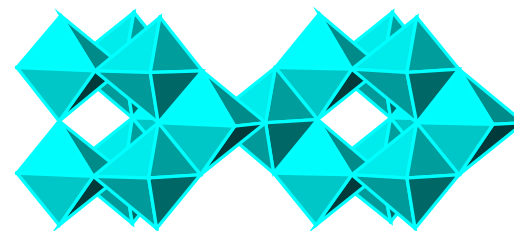
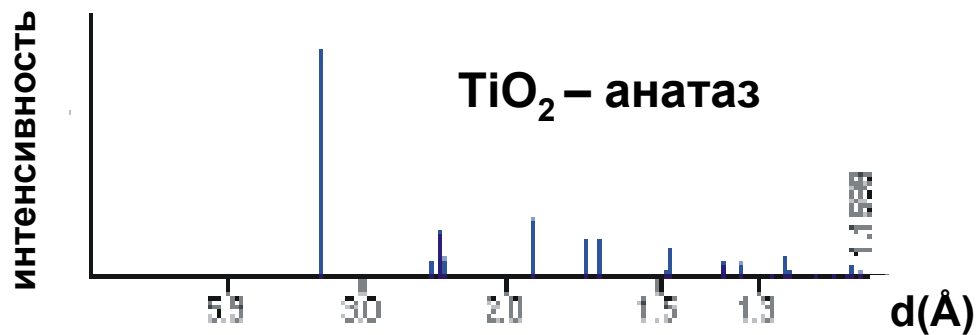
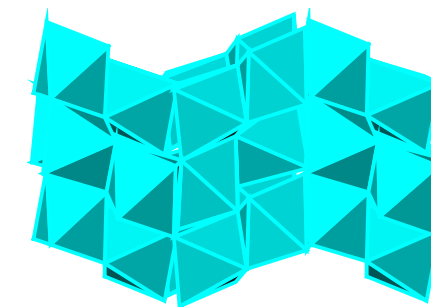
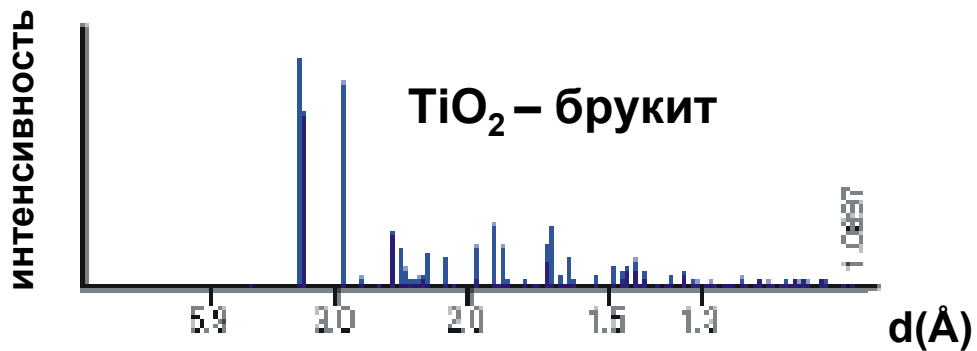
# Фазовый анализ – 1

Фазы с разным составом,  
но одинаковой структурой



# Фазовый анализ – 2

Фазы с одинаковым составом, но разными структурами



## 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  $1/d^2 = h^2/a^2$ )

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?

Пример – рентгенограмма NaBr

Кубическая симметрия:  $1/d^2 = h^2/a^2$

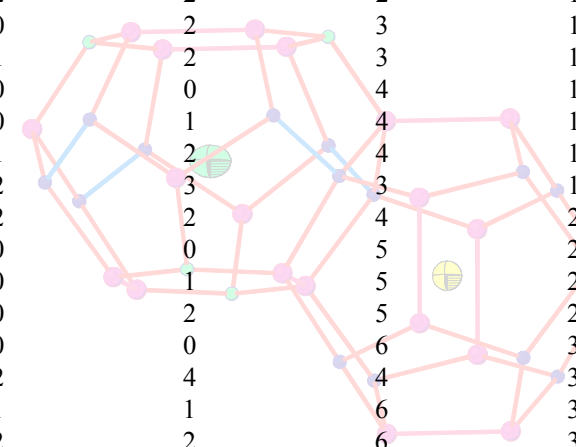
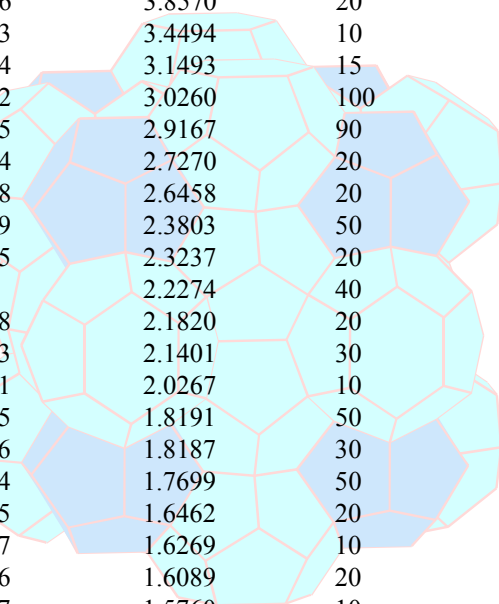
$d$ (Å)	$10^4/d^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a$ (Å)
3.449	840.65	3	111	5.973843
2.987	1120.80	4	200	5.974000
2.112	2241.88	8	220	5.973638
1.801	3082.99	11	311	5.973241
1.725	3360.64	12	222	5.975575
1.493	4486.22	16	400	5.972000
1.370	5327.93	19	331	5.971692
1.336	5602.57	20	420	5.974774
1.219	6729.65	24	422	5.971856
1.149	7574.60	27	333	5.970379
1.055	8984.52	32	440	5.967981
1.009	9822.40	35	531	5.969325

$$a = 5.9723 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

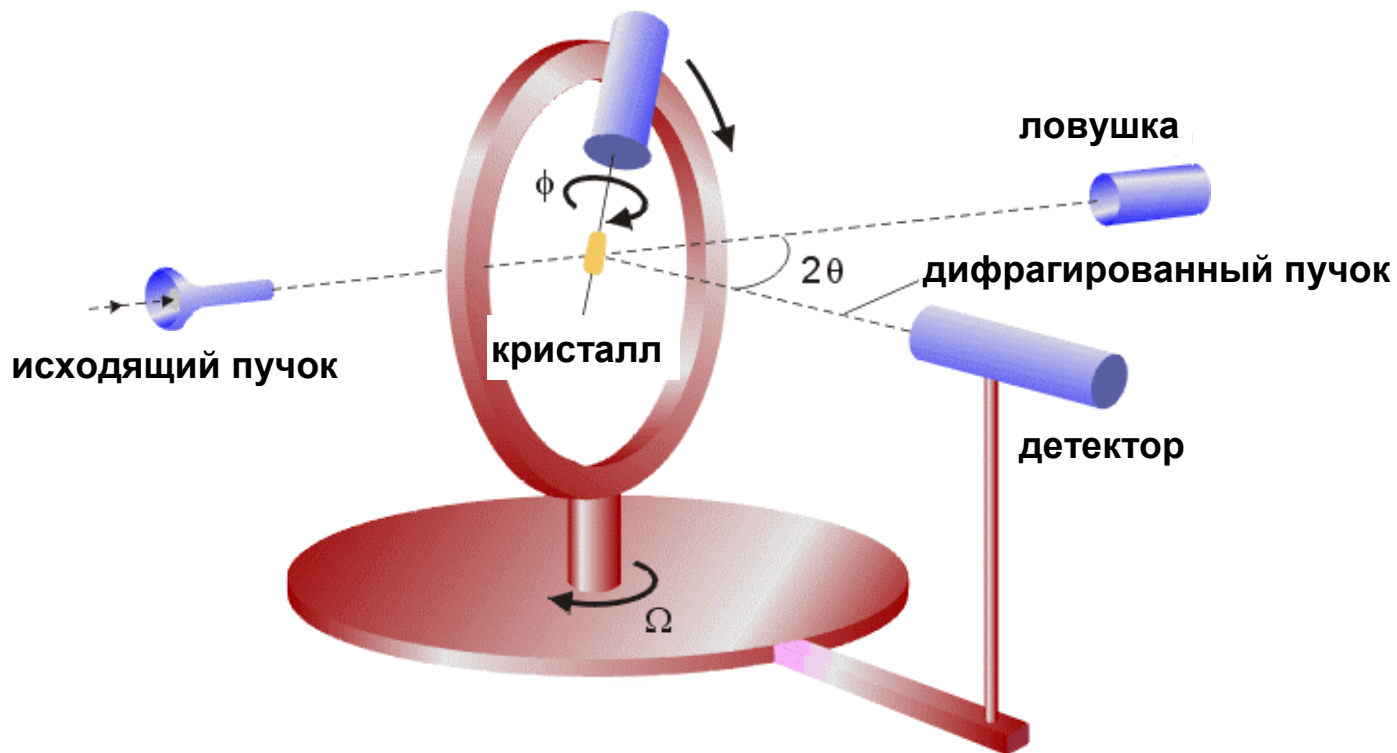
# Параметры элементарной ячейки

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 $\theta$	d	I/I <sup>0</sup>	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> (obs)	h	k	l	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> (calc)	$\Delta Q$
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

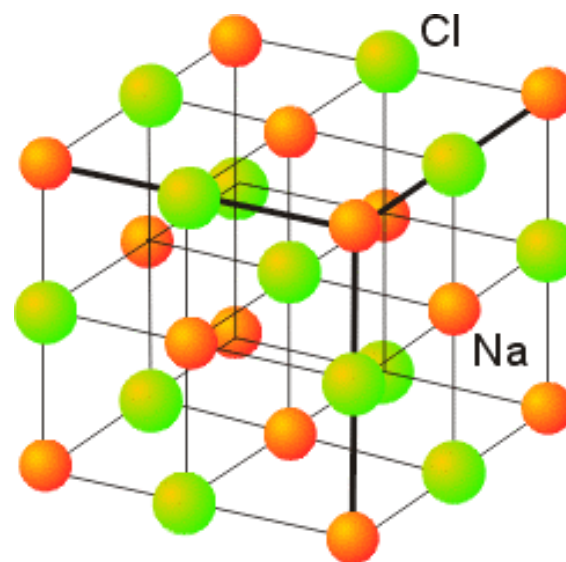
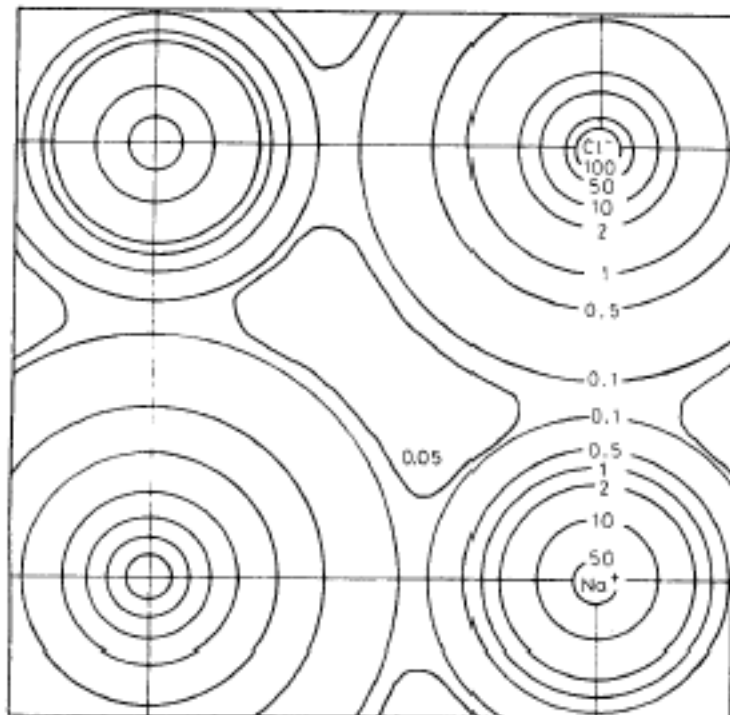


Основные параметры кристаллической структуры:

1. Сингония и параметры элементарной ячейки
2. Координаты атомов, длины связей и величины валентных углов
3. Фактор достоверности

# Определение электронной плотности

Электронная плотность по данным  
рентгеновской дифракции



Карта электронной плотности NaCl

# 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 парамагнетизм

Соединения с неспаренным электроном парамагнитны

Соединения без неспаренных электронов диамагнитны

Парамагнитные вещества втягиваются магнитным полем,

Диамагнитные вещества выталкиваются магнитным полем

В веществе, помещенном в магнитное поле напряженностью  $H$ , развивается намагниченность  $M = \chi H$ ,

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость.

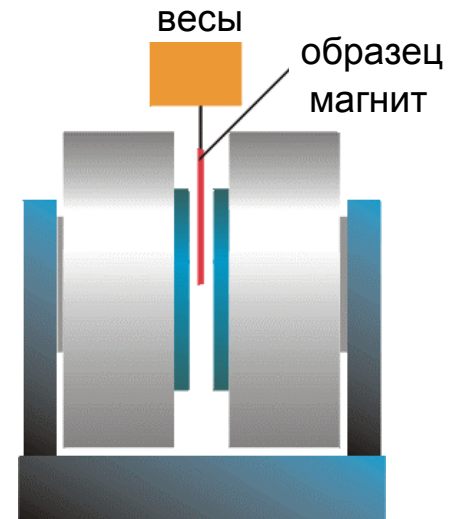
$\chi$  мала и отрицательна для диамагнетиков,

$\chi$  мала и положительна для парамагнетиков

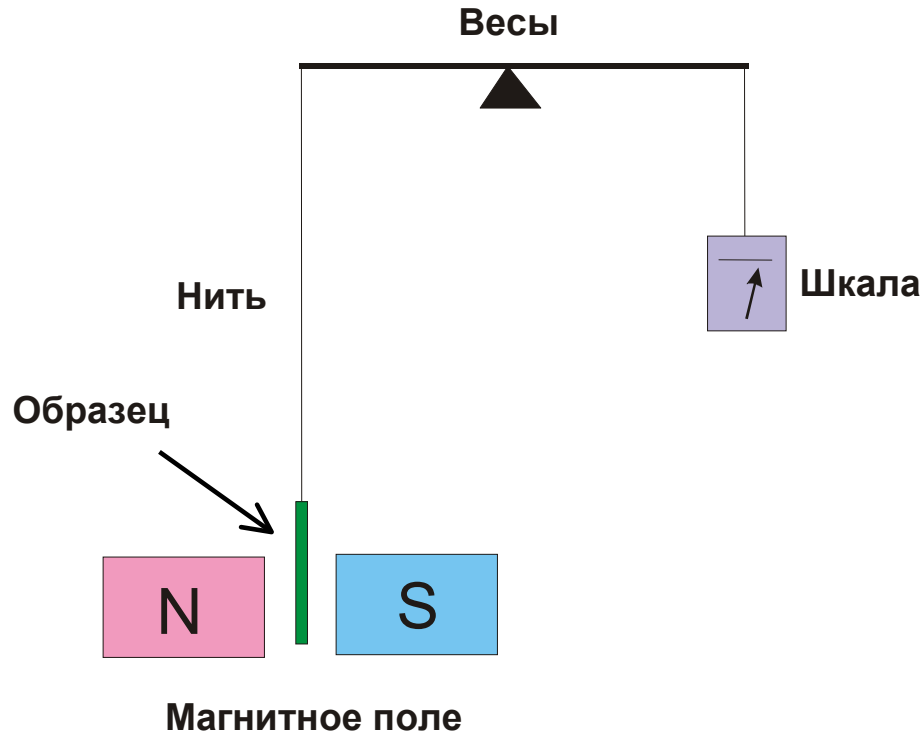
*а также*

$\chi$  велика и положительна для ферромагнетиков

$\chi$  велика и отрицательна для сверхпроводников



# Магнитные измерения



*Схема измерения магнитной восприимчивости*

Измеряется магнитная восприимчивость  $\chi$

Рассчитывается магнитный момент  $\mu$

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

Магнитный момент выражается в магнетонах бора (мБ)

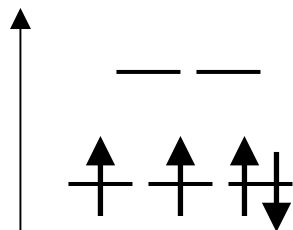
Предсказание для d-металлов:

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

$n$  – число неспаренных электронов;  $S$  – суммарный спин

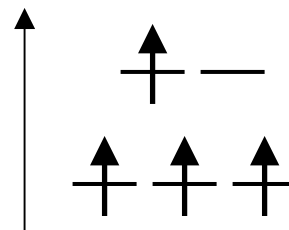
# Магнитные моменты октаэдрических комплексов

ИОН	$d^n$	$\mu_s$	$\mu_{obs}$
Ti <sup>3+</sup>	$d^1$	1.73	1.6–1.8
V <sup>4+</sup>	$d^1$	1.73	1.7–1.8
V <sup>3+</sup>	$d^2$	2.83	2.7–2.9
Cr <sup>3+</sup>	$d^3$	3.88	3.8–3.9
Cr <sup>2+</sup>	$d^4$ (hs)	4.90	4.7–4.9
Cr <sup>2+</sup>	$d^4$ (ls)	2.83	3.2–3.3



Сильное поле

$d^4$



Слабое поле

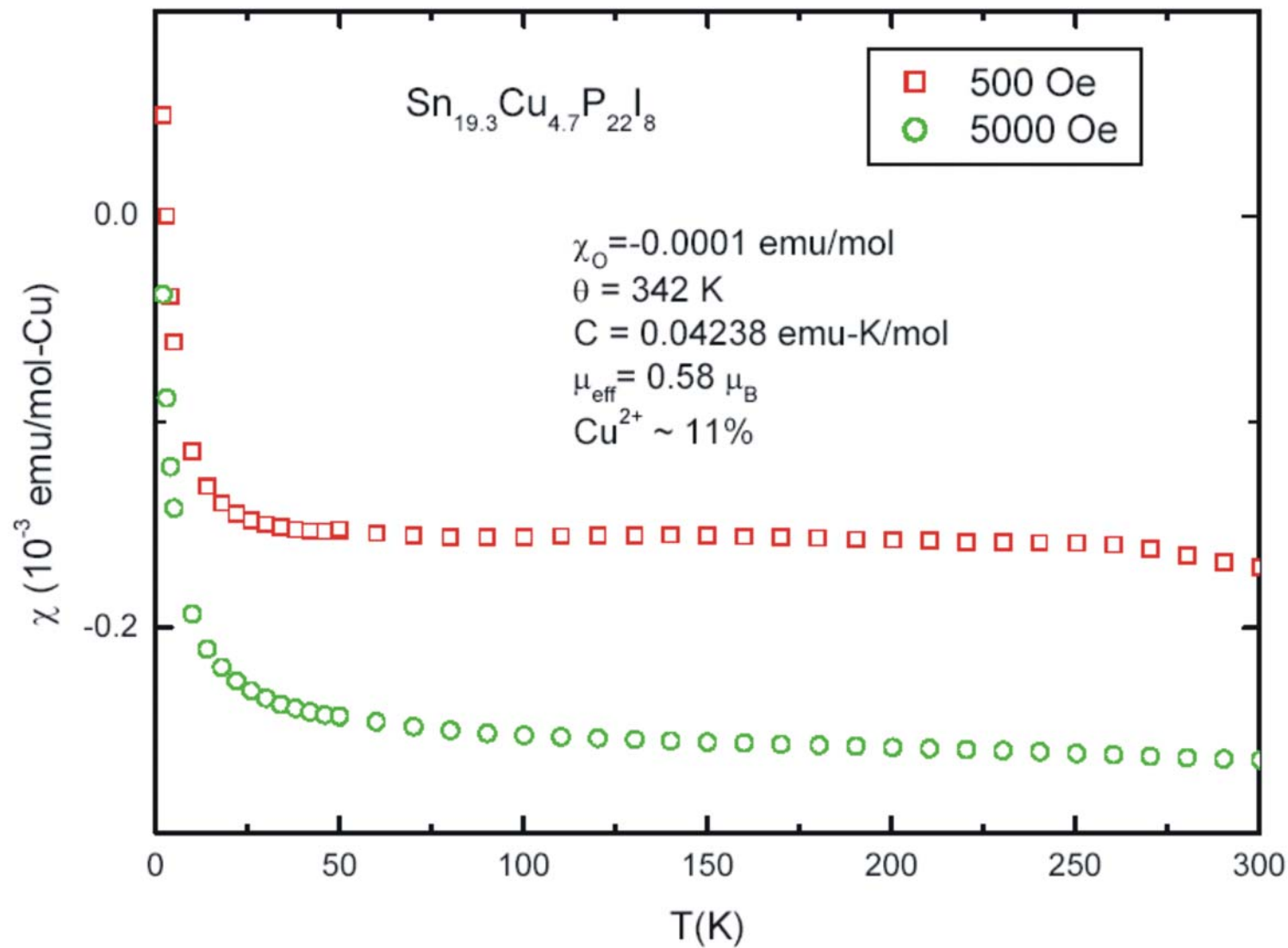
Co <sup>2+</sup>	$d^7$ (hs)	3.88	4.3–5.2
Co <sup>2+</sup>	$d^7$ (ls)	1.73	1.8–1.9
Ni <sup>2+</sup>	$d^8$	2.83	2.8–3.5
Cu <sup>2+</sup>	$d^9$	1.73	1.7–2.2

$\mu_s \neq \mu_{obs}$

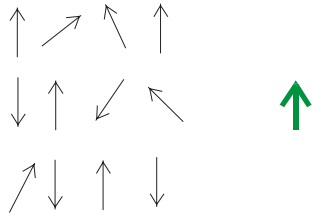


- межэлектронное отталкивание спаренных электронов
- спин-орбитальное взаимодействие (сильное для 4d и 5d)

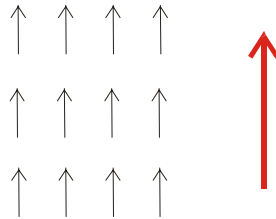
# Вклад парамагнитной составляющей



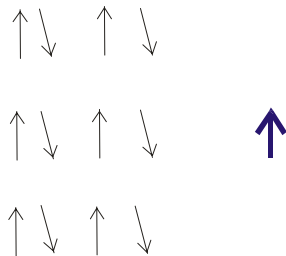
# Кооперативный магнетизм



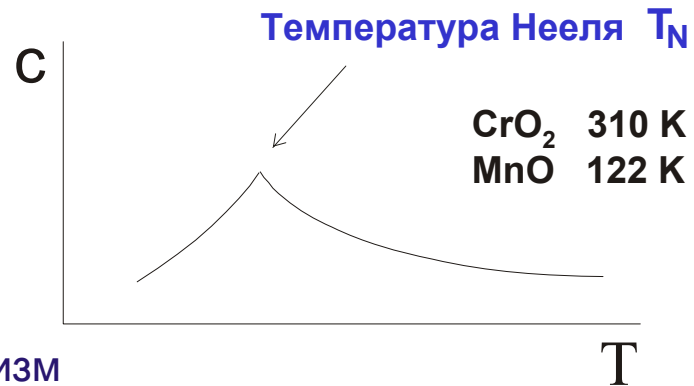
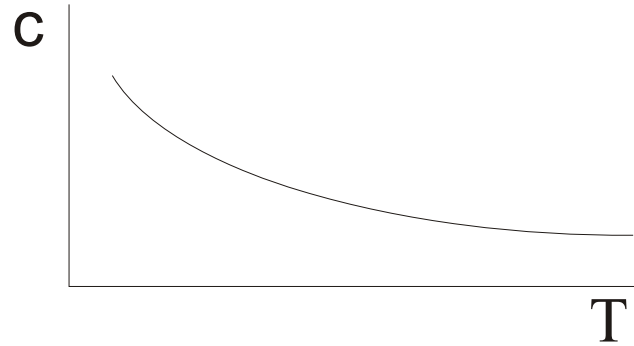
Парамагнетизм  
Кюри-Вейса



Ферромагнетизм



Антиферромагнетизм



# Спектральные методы исследования

## Что такое спектр?

1) Система атомов устойчива в определенных состояниях, которым соответствуют значения энергии  $E_0 < E_1 < E_2 < E_3 < \dots$

2) Переход из состояния с  $E_i$  в состояние с  $E_j$  связан с электромагнитным излучением или поглощением, причем

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu = hc/\lambda = hc \tilde{\nu} = kT$$

$h$  – постоянная Планка,  $6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж · с

$\nu$  – частота излучения ( $\text{с}^{-1}$ , Гц)

$c$  – скорость света,  $2.997 \cdot 10^8$  м/с

$\lambda$  – длина волны излучения (м, см, нм)

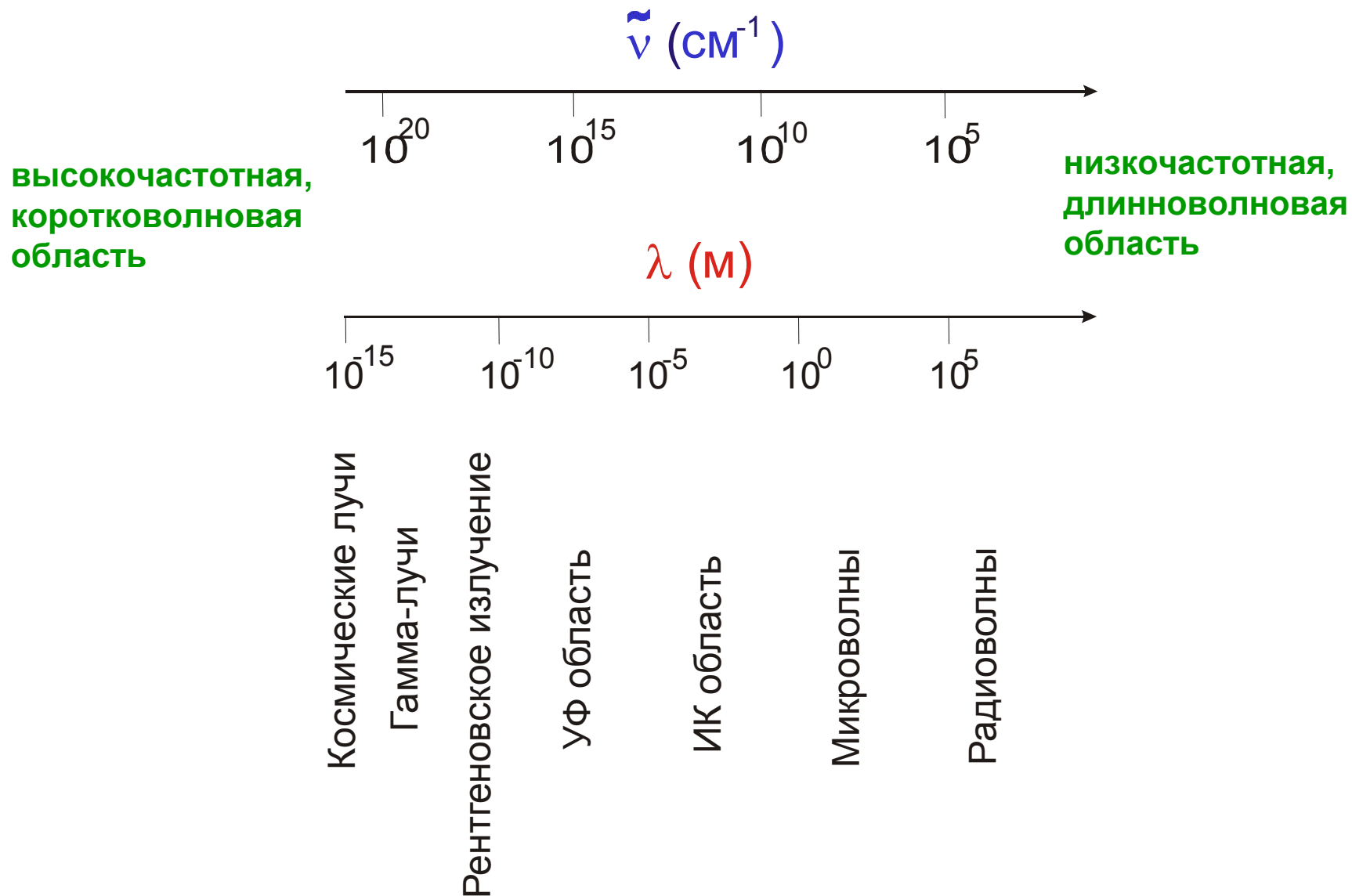
$\tilde{\nu}$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ )

$k$  – константа Больцмана,  $1.381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

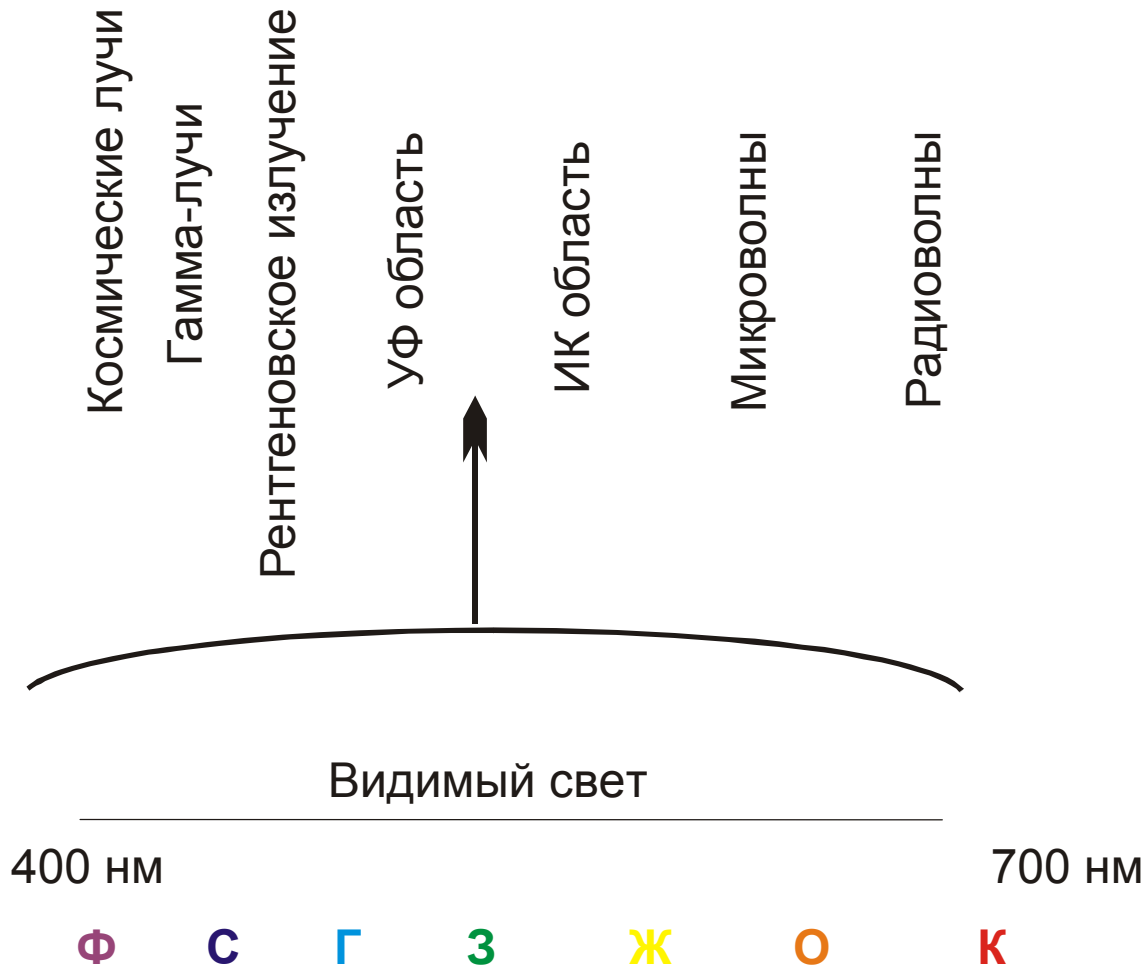
$T$  – абсолютная температура (К)

3) Набор дискретных переходов на разных частотах называется **спектром**

# Шкала частот и длин волн



# Видимый свет





# Электромагнитные волны и спектроскопия

Шкала / спектр	гамма-лучи	X-лучи	УФ область	видимый свет	ИК область	микроволны	радиоволны
частота, Гц	$10^{20}-10^{18}$	$10^{18}-10^{17}$	$10^{17}-10^{15}$	$10^{14}$	$10^{13}-10^{12}$	$10^{12}-10^9$	$10^9-10^7$
волновое число, $\text{см}^{-1}$	$10^{10}-10^8$	$10^8-10^7$	$10^7-10^5$	$10^4$	$10^3-10^2$	$10^2-10^{-1}$	$10^{-1}-10^{-3}$
длина волны, см	$10^{-10}-10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-7}$	$10^{-7}-10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^1$	$10^1-10^3$
энергия, эВ	$10^7-10^5$	$10^5-10^3$	$10^3-10^1$	1	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-5}$	$10^{-8}-10^{-7}$
спектроскопия	ЯГР	РФЭС	УФ-вид.		ИК, КР	ЭПР	ЯМР, ЯКР

# Электронные спектры (УФ-вид. спектроскопия)

Электронные спектры обусловлены переходами между электронными энергетическими уровнями.

*Чем определяются электронные спектры?*

Для **атомов**

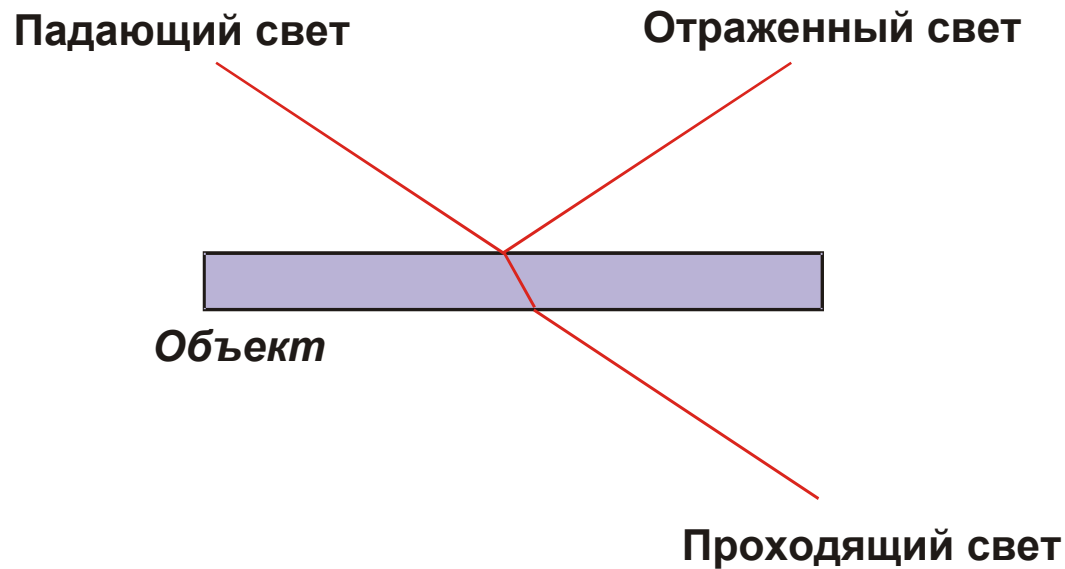
- электронной конфигурацией атомов

Для **комплексов**

- электронной конфигурацией центрального иона и его окружением

Электронные переходы в **комплексах** имеют энергию, соответствующую **УФ** и **видимой** областям электромагнитного спектра

# Дополнительность цвета

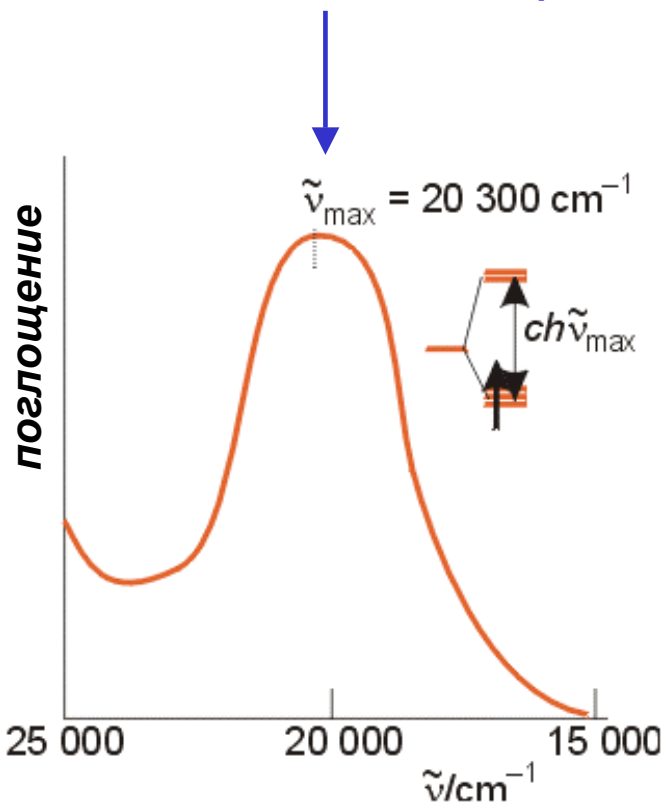


***Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете***

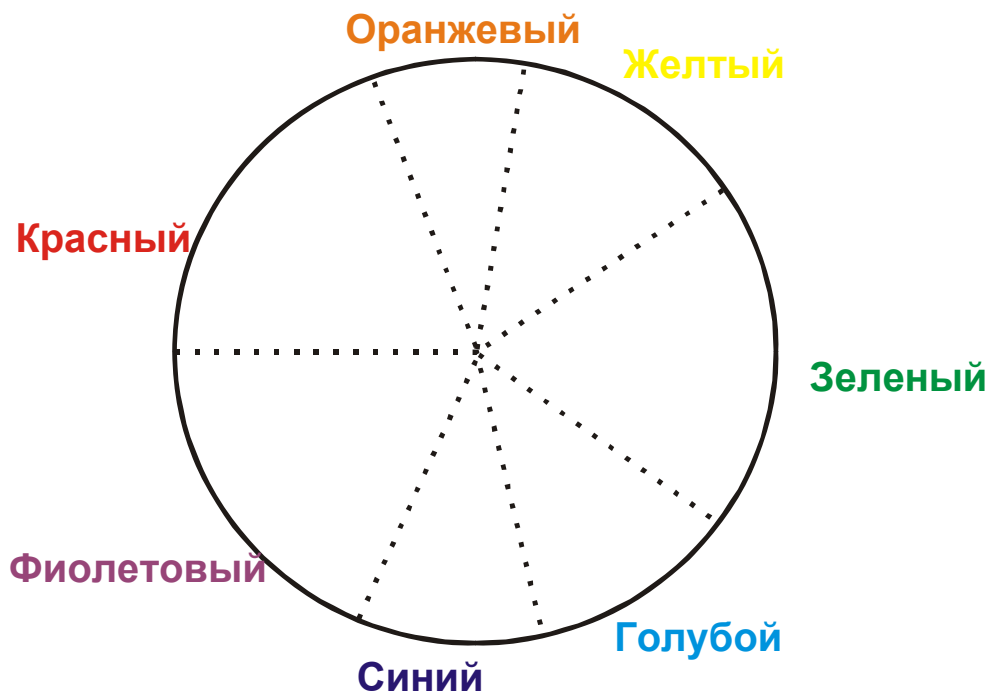
# Окраска комплексов



желтый; дополнительный – фиолетовый

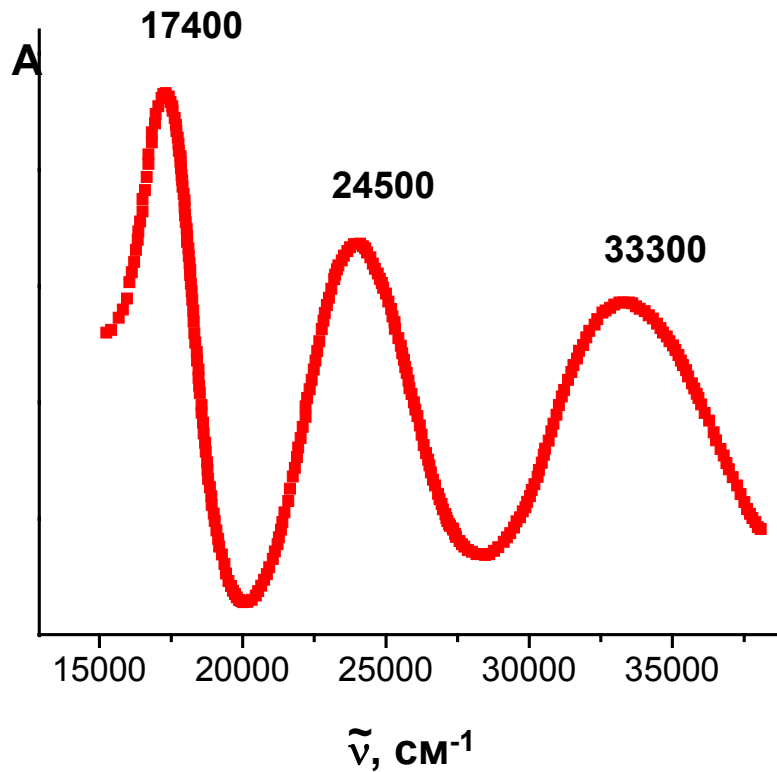


*“Колесо Ньютона”*

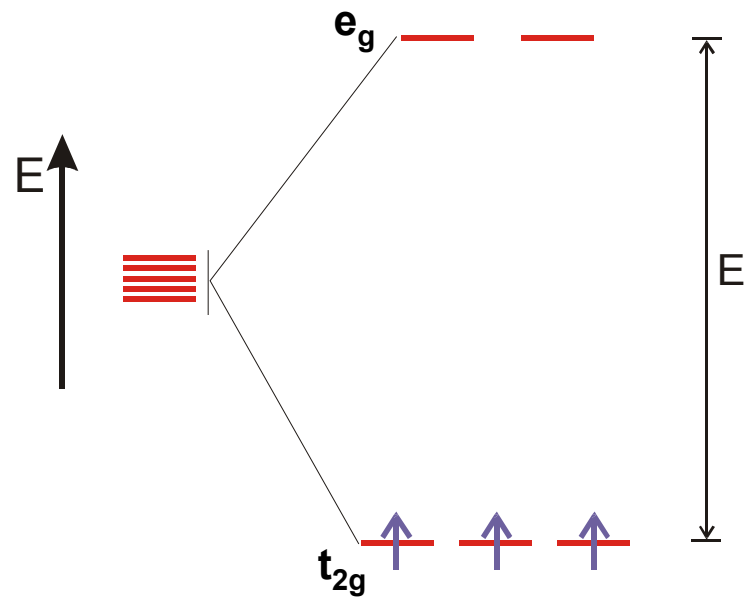


$$E = ch\tilde{\nu}_{\text{max}} N_A \text{ (кДж/моль)}$$

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



Почему 3 линии в спектре ?



Термы атомов !

# Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

1. Атомное ядро имеет спин  $I \geq 0$
2. Атомное ядро имеет квадрупольный момент, если  $I > \frac{1}{2}$
3. Свойства атомного ядра элемента зависят от числа нейтронов (изотопный эффект)

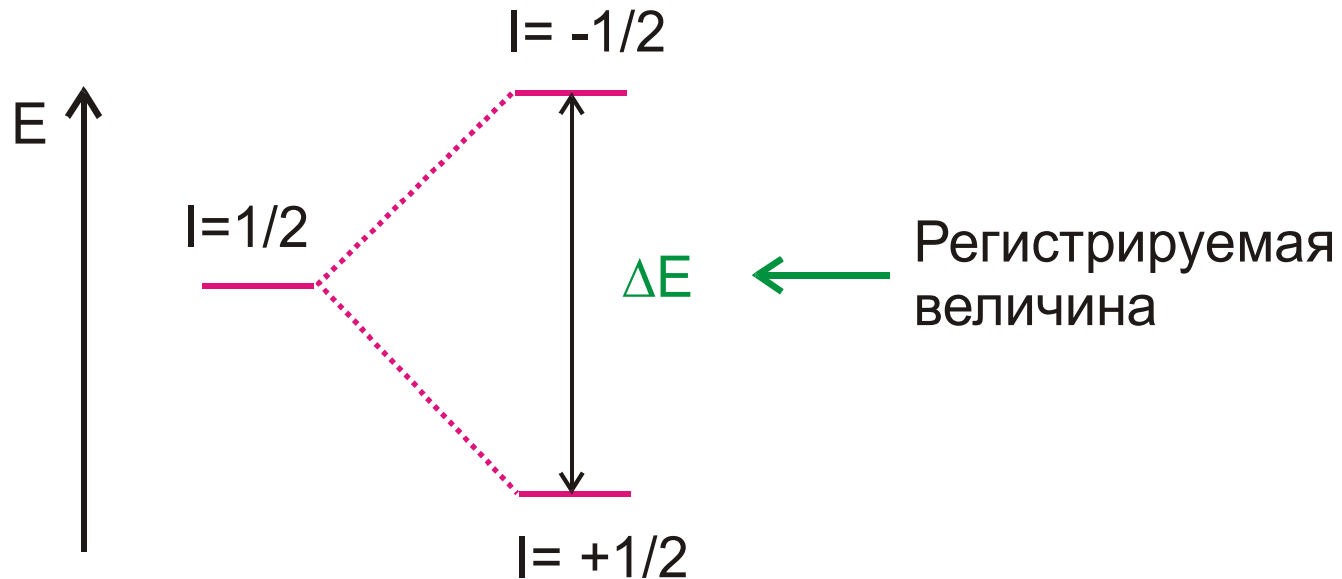
Для ЯМР-спектроскопии пригодны ядра, которые имеют:

1.  $I > 0$
2. малый квадрупольный момент
3. большую восприимчивость (продукт чувствительности ядра и распространенности изотопа)

В ЯМР-спектроскопии проявляется взаимодействие ядер с электронами

# Спектр ЯМР

Ядро с  $I > 0$  имеет  $2I + 1$  ориентаций относительно приложенного магнитного поля



Легче всего зарегистрировать спектр, если  $I = 1/2$

В случае  $I \geq 1$  спектр осложняется квадрупольным взаимодействием. Чем больше  $I$ , тем сложнее спектр.

# Основные параметры ЯМР-спектра

## Химический сдвиг

$$\delta = 10^6 \cdot (\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}$$

$\nu$  – наблюдаемая частота в спектре

$\nu_{\text{ref}}$  – частота стандарта

$\delta$  – химический сдвиг (выражается в м.д.)

$\nu_{\text{ref}}$  устанавливается для каждого ядра

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

Если  $\delta < 0$ , то ядро экранировано

Если  $\delta > 0$ , то ядро дезэкранировано

Например, в спектре  $^1\text{H}$ :

$$\delta < 0 \text{ для } \text{H-Co(CO)}_4 \quad \delta > 0 \text{ для } \text{H}_2\text{SO}_4$$



## Часто используемые в ЯМР-спектроскопии ядра

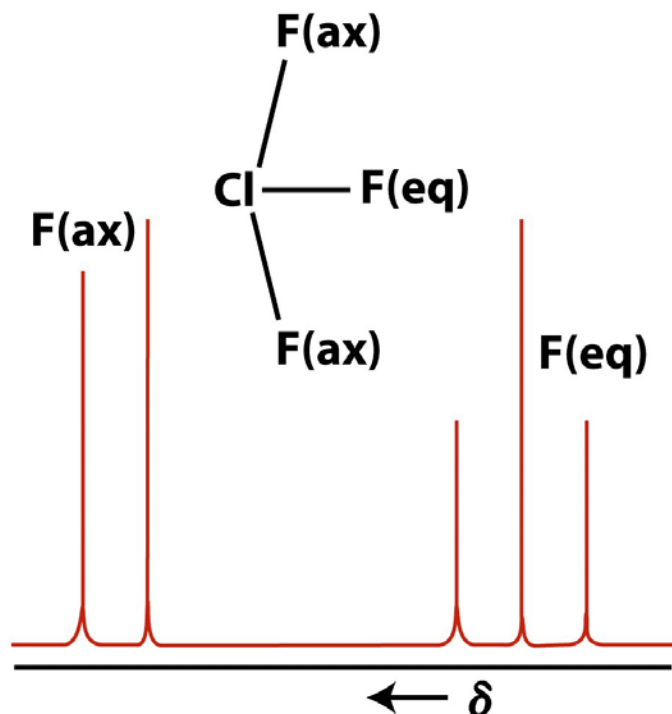
ядро	спин ядра	природное содержание изотопа (%)	частота (МГц)	чувствительность
$^1\text{H}$	1/2	99.9	100	1000
$^2\text{H}$	1	~ 0.02	15.37	0.015
$^{11}\text{B}$	3/2	80.4	32.12	130
$^{13}\text{C}$	1/2	1.1	25.17	0.18
$^{15}\text{N}$	1/2	0.4	10.14	0.039
$^{17}\text{O}$	5/2	~ 0.04	13.57	0.11
$^{19}\text{F}$	1/2	100	94.17	830
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	26.08	1.9
$^{29}\text{Si}$	1/2	4.7	19.88	0.37
$^{31}\text{P}$	1/2	100	40.52	66
$^{81}\text{Br}$	3/2	49.5	25.08	49
$^{119}\text{Sn}$	1/2	8.6	37.31	4.4
$^{127}\text{I}$	5/2	100	20.03	93
$^{195}\text{Pt}$	1/2	33.8	21.52	3.4
$^{199}\text{Hg}$	1/2	16.8	17.84	2.6

# Спин-спиновое взаимодействие – 1

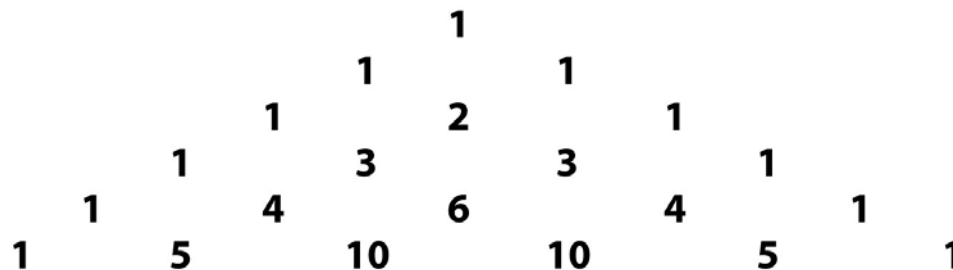
Расположенные близко друг от друга ядерные спины взаимодействуют

Число и спин взаимодействующих ядер определяют мультиплетность спектра  $M$

$$M = 2nI + 1$$



Интенсивность компонент спектра определяют по треугольнику Паскаля

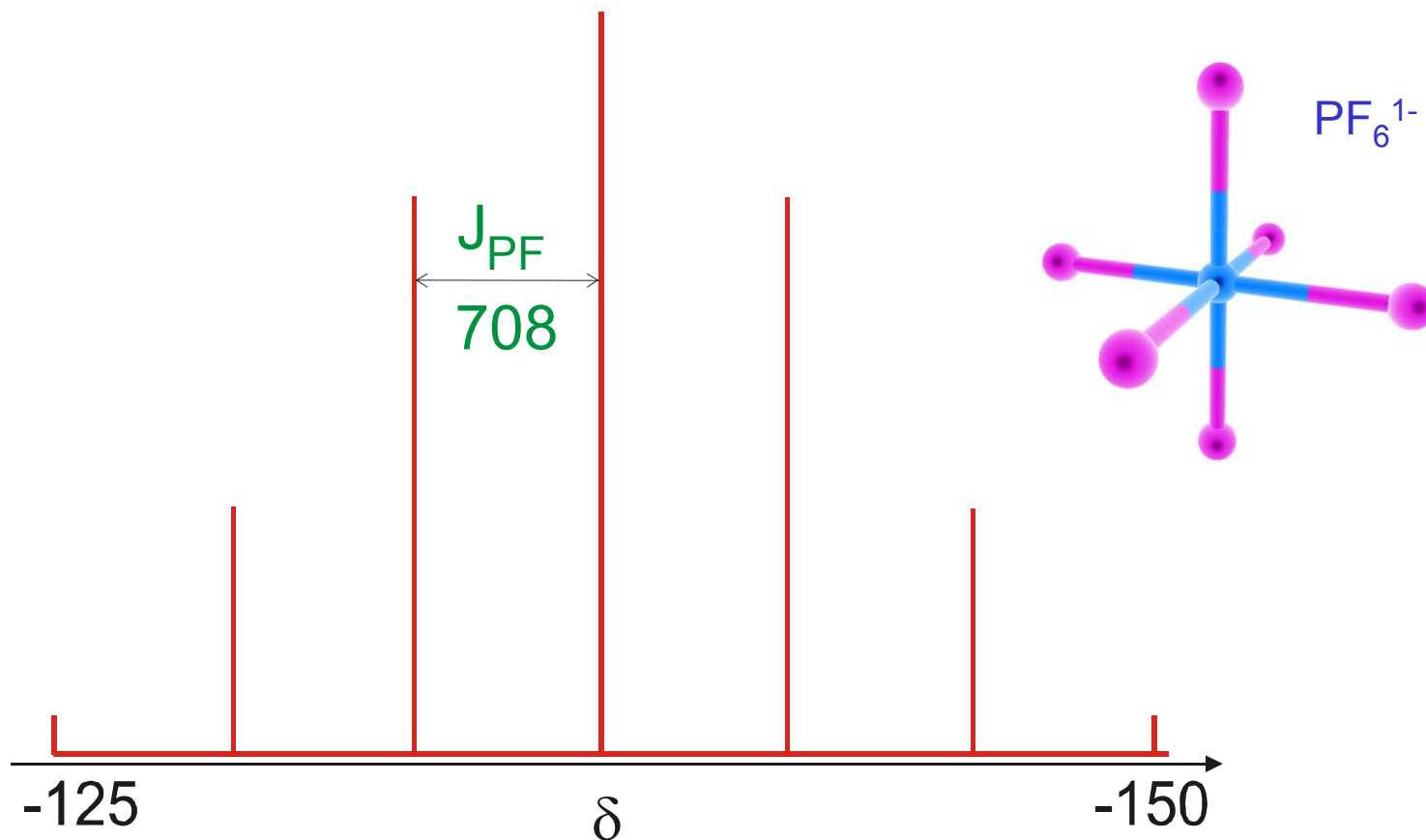


**Pascal's triangle**

Structure 6-1  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

## Спин-спиновое взаимодействие – 2

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



$^{31}\text{P}$  ЯМР спектр аниона  $\text{PF}_6^{1-}$  в растворе

# Колебательная спектроскопия (ИК, КР)

Каждая молекула представляется как набор шариков (атомы) и пружин (связи между ними)

Применяется модель гармонического осциллятора:

При отклонении от равновесного положения возникает возвращающая сила  $F$ :

$$F = -kx$$

$k$  – силовая константа,  $x$  – параметр смещения.

Энергия колебания гармонического осциллятора:

$$E \sim h\nu = (h/2\pi) (k \cdot \mu)^{1/2}$$

( $\mu$  – эффективная масса)

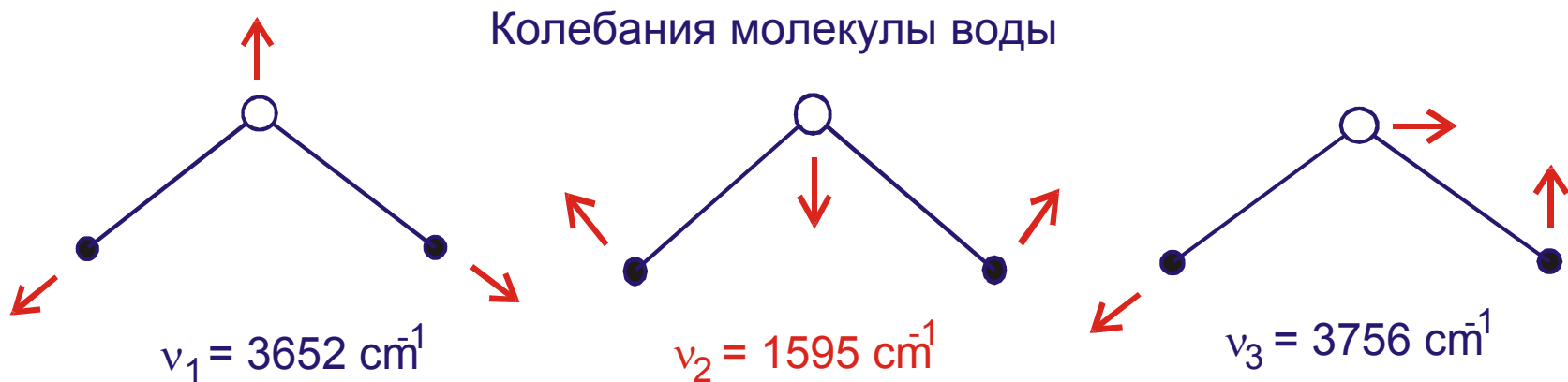
Колебания проявляются в диапазоне  $40 - 4000 \text{ см}^{-1}$

соответствует ИК-области

# Колебания молекул

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами

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



Частоты смещаются, если вода – лиганд. Смещение зависит от:

1) природы и степени окисления ц.а.

2) дентатности воды как лиганда

$\nu_1$   $\nu_3$  3600 - 3320

$\nu_2$  1650 - 1600

# Типичные частоты колебаний

## Типичные частоты колебаний

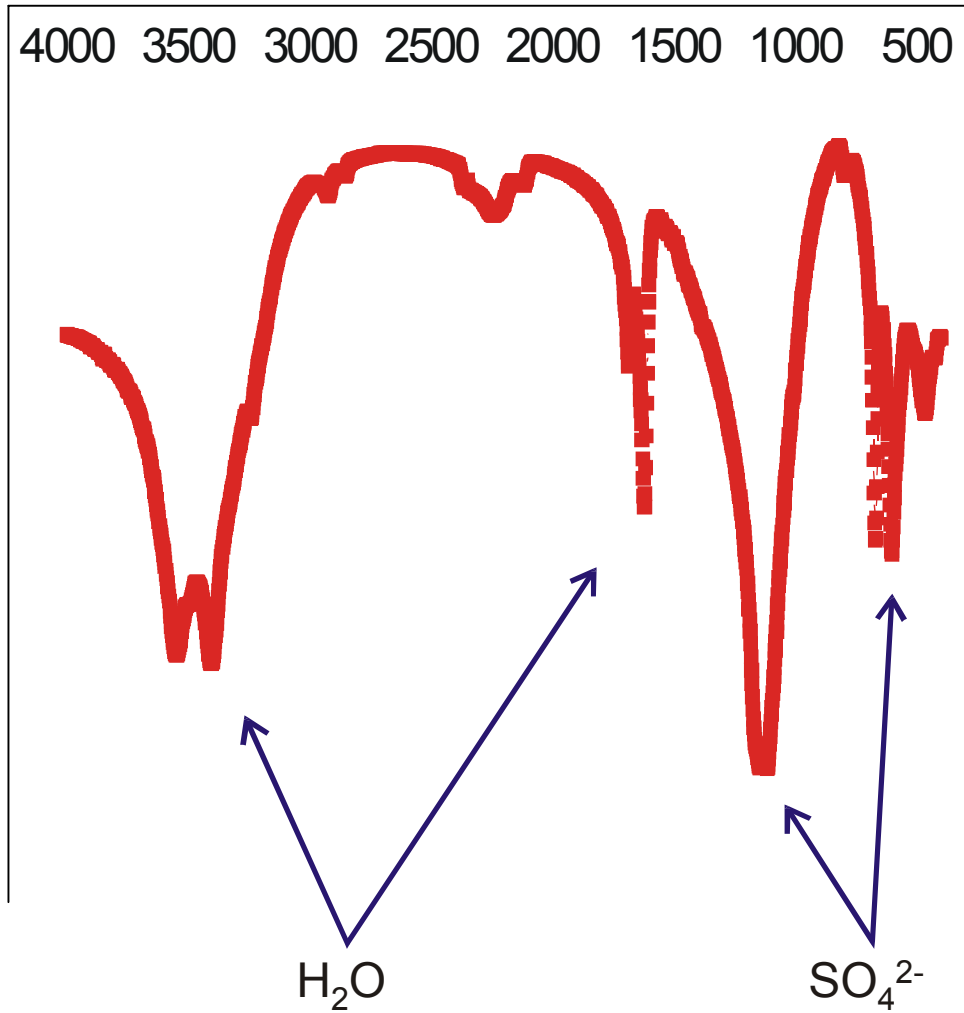
Тип колебания	Диапазон частот	Тип колебания	Диапазон частот
<b>Валентные колебания</b>		<b>Деформационные колебания</b>	
$\nu$ (O–H)	3600–3000	$\delta$ (O–H), $\delta$ (N–H)	1650–1550
$\nu$ (C $\equiv$ C), $\nu$ (C $\equiv$ N)	2400–2100	$\delta$ (C–H)	1450–1250
$\nu$ (P–H), $\nu$ (C–H)	2250–2100	$\delta$ (C–O), $\delta$ (C–N)	1300–1000
$\nu$ (C=O)	1850–1650	$\delta$ (C–H), $\delta$ (N–H)	950–800
$\nu$ (C=C), $\nu$ (N=O), $\nu$ (C=N)	1750–1600	$\delta$ (Si–O), $\delta$ (P=O)	700–550
$\nu$ (N=N)	1650–1450	$\delta$ (S–O)	650–450
$\nu$ (Si–O), $\nu$ (P=O)	1300–1000		
$\nu$ (S–O)	1000–800		
$\nu$ (C–Cl)	750–690		

# ИК-спектр гипса

$\text{cm}^{-1}$

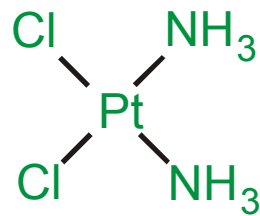
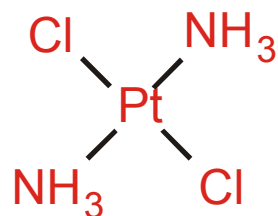
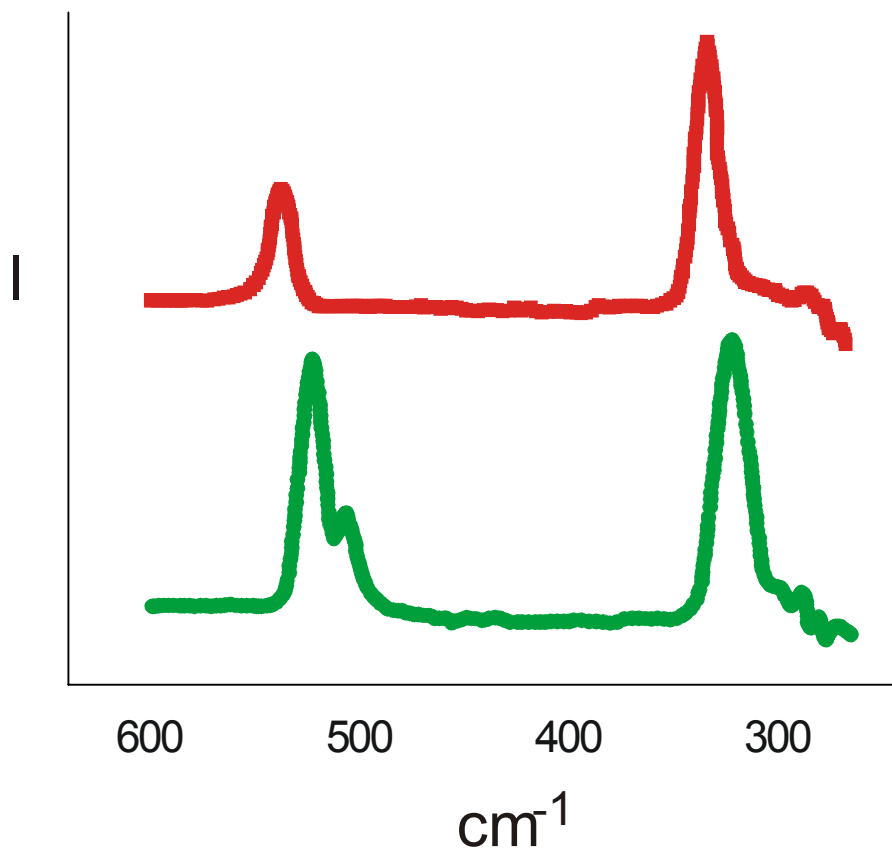


A



# Распознавание изомеров

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



Характерные частоты:

Pt-Cl 300-350  $\text{cm}^{-1}$

Pt-NH<sub>3</sub> 500-550  $\text{cm}^{-1}$



# Отнесение спектра сложной молекулы

