

BEITRAG ZU DEN METHODEN DER CHEMISCHEN STRUKTURFORSCHUNG UNTER ANWENDUNG VON REFLEXIONSSPEKTREN

Von E. PLŠKO

Institut der anorganischen Chemie der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 15. Dezember 1959)

Das Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Verbindungen wurde infolge deren ausgeprägter Absorption in sichtbarem Gebiete schon von mehreren Autoren in fester Phase sowie auch in Lösungen untersucht [1—4]. Die von verschiedenen Autoren angegebenen Absorptionswerte, besonders was die feste Phase betrifft, sind ziemlich verschieden und in vielen Abhandlungen fehlt die Relation zwischen der Absorption von Nickel (II)-Ionen in der Lösung und von denen im kristallinen Zustande in Form von Salzen.

Aus diesen Gründen untersuchten wir in unserer Arbeit das Absorptionsspektrum von verschiedenen Nickel (II)-Verbindungen und auf Grund des Vergleiches desselben mit dem Spektrum der entsprechenden wäßrigen Lösungen, wurde die Ähnlichkeit der chemischen Konstitution von hydratisierten Nickel (II)-Ionen in kristallinem Zustande und in wäßriger Lösung bewertet.

Züchtung homogener, genügend großer, optisch reiner Kristalle, die zur Herstellung eines planparallelen Plättchens geeignet sind, an den die Absorptionsmessungen mit Hilfe üblicher photometrischer Methoden möglich wäre, ist bei manchen anorganischen Stoffen oft mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Aus diesen Gründen untersuchten wir die Absorption von kristallinen Proben mittels Messung ihrer Reflexion.

Die Reflexionsspektren sind aber, wie bekannt, mit den Absorptionsspektren nicht identisch, obwohl der Charakter des Verlaufes dieser Spektren ähnlich ist. Minima und Maxima sind bei Reflexionsspektren flacher und weniger ausgeprägt, als im Falle von Absorptionsspektren. Ein Zusammenhang zwischen diesen Spektren ist durch die KUBELKA—MUNK'sche Theorie [5] der diffusen Reflexion gegeben. Unter Verwendung dieser Theorie wurden die Absorptionswerte von Nickel (II)-Sulphat-Heptahydrat aus experimentell bestimmten Daten der Reflexion berechnet, da in diesem Falle das Reflexionsspektrum dem Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung sehr ähnlich ist. Das auf diesem Wege berechnete Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Ionen in kristallinem Zustande wurde mit der Absorption in wässriger Lösung verglichen.

Methodische Grundlagen

Die KUBELKA—MUNK'sche Theorie wurde für diffus reflektierende Stoffe d. h. für solche, die das LAMBERT'sche Cosinus-Gesetz erfüllen, ausgearbeitet. Außer der diffusen Reflexion existiert auch die Spiegelreflexion (Reguläre Reflexion), die besonders bei Stoffen mit größerem Absorptionskoeffizienten stattfindet. Bevor wir die erwähnte Methode zur Berechnung des Absorptionsspektrums verwenden, ist es notwendig durchzuprüfen, ob der durch das untersuchte Pulver regulär reflektierte Teil des Lichtes nicht zu hoch ist, da in diesem Falle die Resultate unzuverlässig sind.

Zusammenhang zwischen Absorption des diffus reflektierenden Stoffes und Intensität des durch diesen Stoff reflektierten Lichtes [6] ist auf folgende Weise zu bestimmen:

Man bestrahlt eine planparallele, absorbierende, auch zerstreue Schicht der Dicke x (Fig. 1) von links mit einer diffusen monochromatischen Strahlung deren Intensität gleich I_0 ist. Betrachten wir die Ausbreitung dieses Lichtes in einer infinitesimalen Schicht dx , die parallel zur Oberfläche liegt. Die Strahlungsintensität des durch diese Schicht in ursprünglicher Richtung durchtretenden Lichtes sei mit I , die Strahlungsintensität des in entgegengesetzter Richtung reflektierten und zerstreuten Lichtes mit P bezeichnet. Im Einklang mit dem BOUGUER—LAMBERT'schem Gesetz wird in der Schicht dx ein Teil der Strahlung, der $k \cdot I \cdot dx$ gleich ist, (wo k den Absorptionskoeffizienten des untersuchten Stoffes bedeutet) absorbiert.

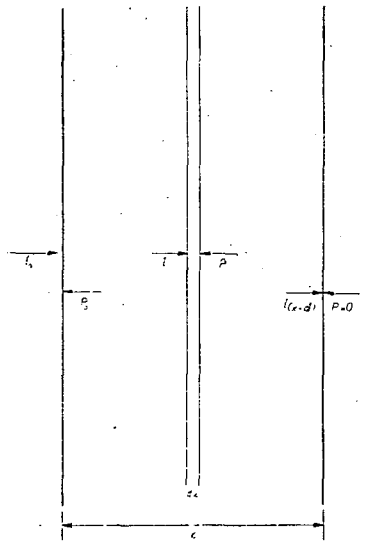


Fig. 1

Infolge der Streuung wird die Strahlungsintensität in der angegebenen Schicht um den Betrag $s \cdot I \cdot dx$ (wo s den Streukoeffizienten bedeutet) vermindert. Das zerstreute Licht hat eine dem auffallenden Licht entgegengesetzte Richtung, d. h. von rechts nach links. Durch die Schicht dx geht aber von rechts noch das an weiteren Teilen des Plättchens zerstreute Licht durch. Intensität dieser Strahlung beträgt P .

Der Anteil $s \cdot P \cdot dx$ wird weiter in der Schicht dx in die ursprüngliche Richtung zerstreut.

Die gesamte Intensitätsänderung dI der Strahlung im Schichtelement dx wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$dI = -k \cdot I \cdot dx - s \cdot I \cdot dx + s \cdot P \cdot dx \tag{1}$$

oder auch in Form:

$$\frac{dI}{dx} = -(k + s) \cdot I + s \cdot P. \tag{2}$$

In ähnlicher Weise kann man beweisen, dass die Intensitätsabnahme des von rechts eintretenden Lichtes (dP) die folgende Gleichung erfüllt:

$$\frac{dP}{dx} = (k + s) \cdot P - s \cdot I. \quad (3)$$

Die Gleichungen (2) und (3) sind simultane Differentialgleichungen, die den Absorptions — und Streuvorgang in dem untersuchten Plättchen beschreiben.

Durch Integration dieser Gleichungen unter den Randbedingungen

$$x = 0 \quad I = I_0 \quad P = P_0 \quad (4)$$

$$x = \infty \quad I = 0 \quad P = 0 \quad (5)$$

wird das Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Streukoeffizient (k/s) des untersuchten Stoffes als eine Funktion der Intensität des bestrahlenden Lichtes (I_0) und der Intensität des von einer unendlich dicken Schicht reflektierten Lichtes (P_0) bestimmt.

Auf Grund der bei einzelnen Wellenzahlen experimentell bestimmten Werte der Reflexion

$$R = \frac{P_0}{I_0} \quad (6)$$

ist es möglich, mit Hilfe der Lösung von Gleichungen (2) (3) das Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Streukoeffizient als eine Funktion von R , die in der Literatur einfach $f(R)$ bezeichnet wird, zu berechnen.

Die Endformel dieser Berechnung lautet:

$$f(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (7)$$

wo R_∞ die absolute Reflexion einer unendlich dicken Schicht bedeutet.

In der Praxis genügt eine Schichtdicke von 1-2 mm, was im Vergleich mit den benutzten Wellenlängen eine praktisch unendliche Schichtdicke repräsentiert.

Die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge ist besonders mit der Korngröße der Probe im Zusammenhang. Wenn die Korngröße des untersuchten Stoffes im Vergleich mit der benutzten Wellenlänge klein und der Abstand der streuenden Teilchen bei völlig ungeordneter Verteilung groß ist, findet eine klassische RAYLEIGH-Streuung statt. In diesem Falle ist der Streukoeffizient eine Funktion von λ^{-4} .

Mit steigender Größe der Teilchen nimmt der Exponent von λ ab, bis bei mehrfachem Durchmesser der Teilchen gegen die Wellenlänge des Lichtes, der Streukoeffizient von der Wellenlänge unabhängig wird. Im Falle des weiteren Anwachsens der Teilchengröße wächst der reguläre Anteil des an der Teilchenoberfläche reflektierten Lichtes.

Es ist deshalb zweckmäßig mit Pulvern deren Korngröße überwiegend im Bereiche 1—10 μ liegt, zu arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle benutzten Proben wurden aus Reagenten analytischer Reinheit hergestellt. Die Zusammensetzung kristallischer Hydrate wurde in Bezug auf Nickel und Sulphate gravimetrisch, auf Chloride potentiometrisch bestimmt.

Die Reflexionsspektren der untersuchten Stoffe wurden mit Hilfe einer selbstgebauten photoelektrischen Meßeinrichtung, deren Schema auf Fig. 2

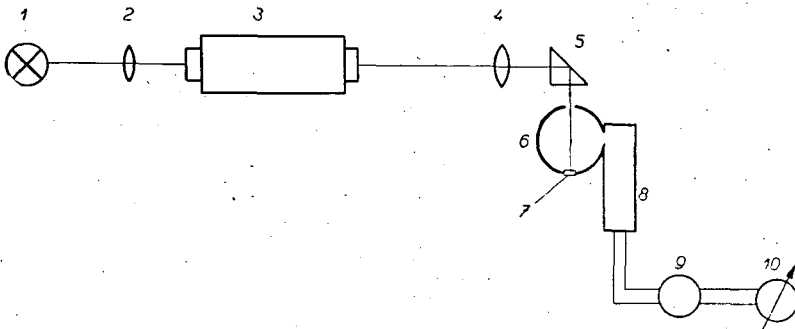


Fig. 2

dargestellt ist, gemessen. Der Faden der Glühlampe (1) wird durch ein optisches System (2) an den Spalt eines Zeiss'schen Spiegelmonochromators (3) abgebildet. Mit Hilfe der Linse (4) wird nach dem Durchgang durch ein Totalreflexionsprisma (5) die Abbildung des Monochromatorsaustrittsspaltens an der Probenoberfläche (7) erzeugt. Die Probe befindet sich in der Ulbricht'schen Integrationskugel (6), die innen mit einem MgO Belag versehen ist.

Als Strahlungsdetektor (8) im Spektralbereich von 350—620 $m\mu$ wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher FEU-17 verwendet (800 V). Im Spektralbereich 620—1100 $m\mu$ wurde der Sekundärelektronenvervielfacher M 12 Q verwendet (1300 V).

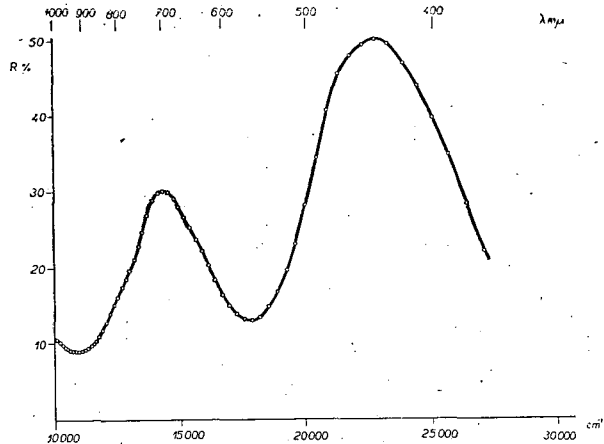


Fig. 3

Für Photostrommessungen diente ein Skalengalvanometer (10) (Empfindlichkeit $8 \cdot 10^{-10}$ A/Skt.) in Schaltung mit einem Ayrton—Schunt (9).

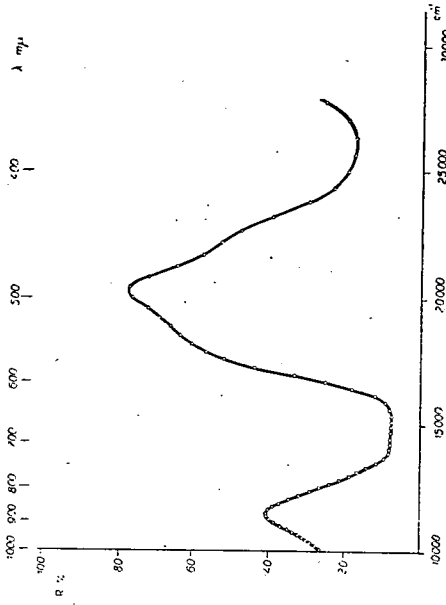


Fig. 6

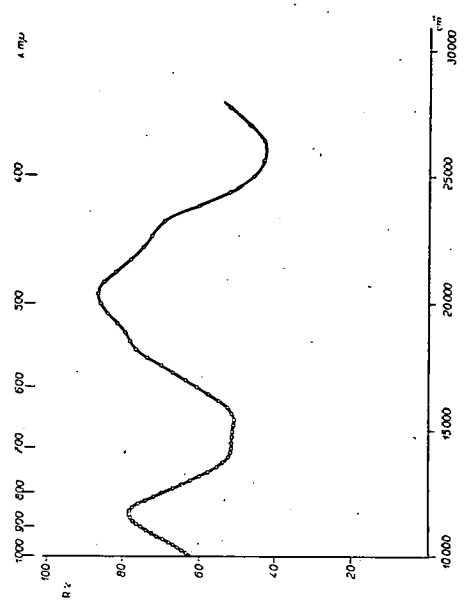


Fig. 7

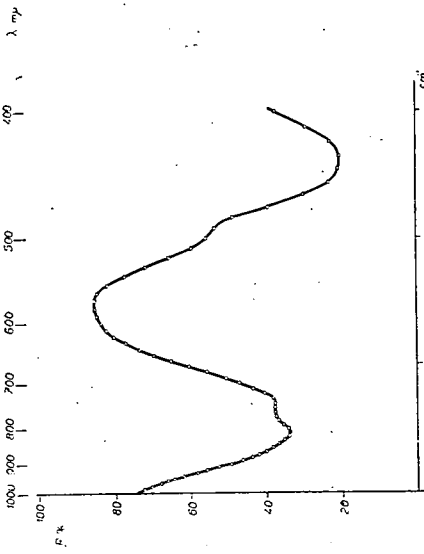


Fig. 4

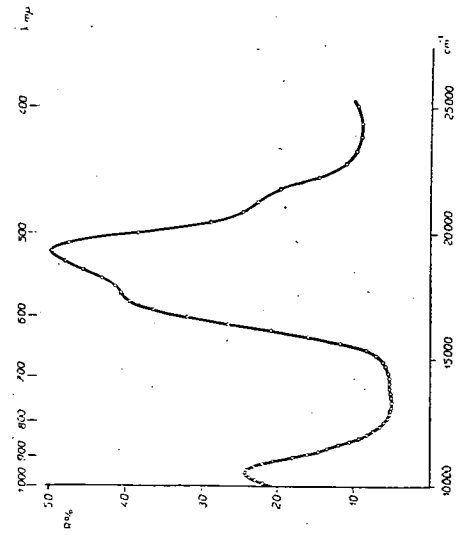


Fig. 5

In der Ulbricht'schen Kugel befindet sich neben der Probe ein Reflexionsstandard (MgO). Durch geringe Drehung des Totalreflexionsprismas (5) wird wechselnd die Probe und der Reflexionsstandard beleuchtet. Das Verhältnis der Photoströme, die der Reflexion der Probe und des Standards entsprechen, wurden unter Verwendung von tabellierten Reflexionswerten des MgO [7] zu absoluten Werten von R umgerechnet.

Die Aufbereitung von Proben erfolgte durch feines Zerreiben der untersuchten Kristalle in einer Achatschale. Das Pulver wurde mikroskopisch untersucht, um die eventuelle Anwesenheit größerer Kristallkörner, die eine reguläre Reflexion hervorrufen, festzustellen. Durch das beschriebene Verfahren wurden Reflexionsspektren von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen (Fig. 3—8).

Die Transmission wäßriger Lösung von Nickel (II)-Sulphat-Heptahydrat wurde mittels Spektralphotometer SF—4 ermittelt (Fig. 9).

Diskussion

Aus dem Vergleich der Lage und der relativen Intensität einzelner Absorptionsbänder (Fig. 10) folgt, daß das Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Verbindungen voraussetzlich von der Koordination der Nickel (II)-Ionen beträchtlich abhängig ist. Das Maximum im Bereiche von 8000 cm^{-1} (in Fig. 10 schraffiert) wurde auf experimentellem Wege nicht ermittelt, da es sich außer dem Meßbereich des benützten Gerätes befindet.

Dieses Maximum ist in Übereinstimmung mit den Literaturangaben über Lichtabsorption in Lösungen [1], sowie auch mit dem anwachsenden Cha-

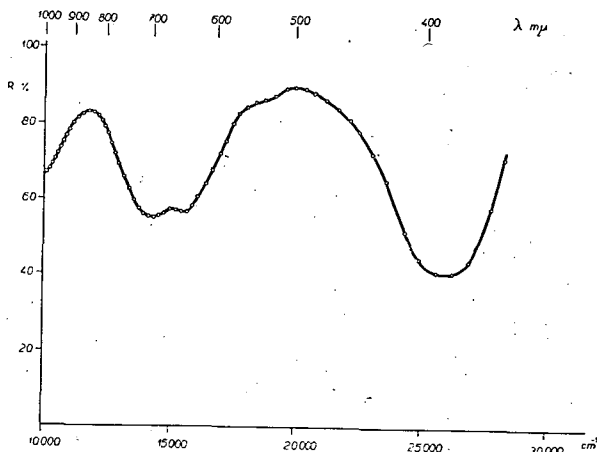


Fig. 8

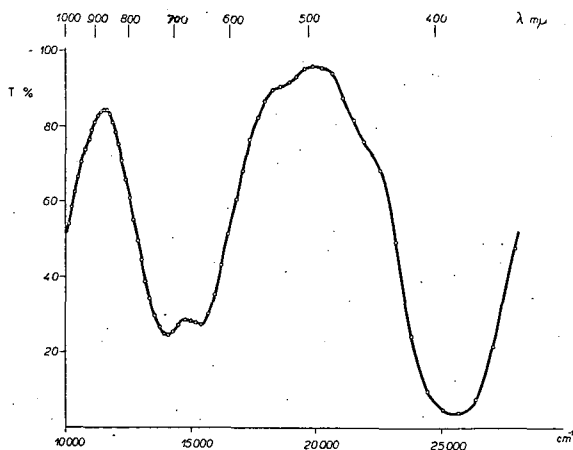


Fig. 9

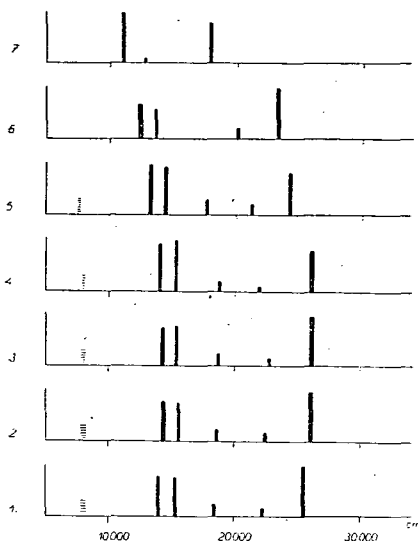


Fig. 10. — 1. Lösung $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 2. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 4. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 5. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 6. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 7. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_2$

Der Charakter des Verlaufes von Reflexionsspektren der Hexa-aquo-kooordinierten Ionen in Kristallen entspricht dem Absorptionsverlauf dieser Ionen in wäßriger Lösung. Die Lage der Absorptionsmaxima in wäßriger Lösung ist im Vergleich mit den entsprechenden Reflexionsspektren zu den niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Es ist einzusehen, daß die Verschiebung der Wellenzahl von Absorptionsmaxima der Kristallphase um den Wert von $\text{ca } 250 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der Lage von Absorptionsmaxima wäßriger Lösung durch verschiedene Wechselwirkung von Ionen im Kristallgitter und in der Lösung verursacht ist.

Um die Identität von Spektren des kristallinen Nickel(II)-Sulphat-Heptahydrats und dessen wäßriger Lösung sowie auch die Ähnlichkeit der Struktur von Nickel(II)-Hexa-aquo-Ionen in Kristallphase und wäßriger Lösung zu beurteilen ist es not-

rakter der Absorption in experimentell ermittelten Spektren.

Die Absorptionsspektren der Nickel(II)-Hexahydrate und des Heptahydrates erweisen einen sehr ähnlichen Charakter, was den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse hinsichtlich der Koordination von Wassermolekülen in diesen Verbindungen entspricht. Aus diesen Ergebnissen [8] folgt, daß dem Nickel sechs Wassermoleküle koordiniert sind; die Sauerstoffatome des Wassers sind zum Zentralatom orientiert, wobei das ganze Komplexion die Form eines deformierten Oktaeders annimmt. Die Anordnung des siebenten Wassermoleküls im Nickel(II)-Sulphat-Heptahydrat ist den Verhältnissen im Kupfer(II)-Sulphat-Pentahydrat analog.

Im Falle von Nickel(II)-Chlorid-Hexahydrat sind die Absorptionsmaxima zu den niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was mit einer höheren Polarisationswirkung der Chlorionen zusammenhängt.

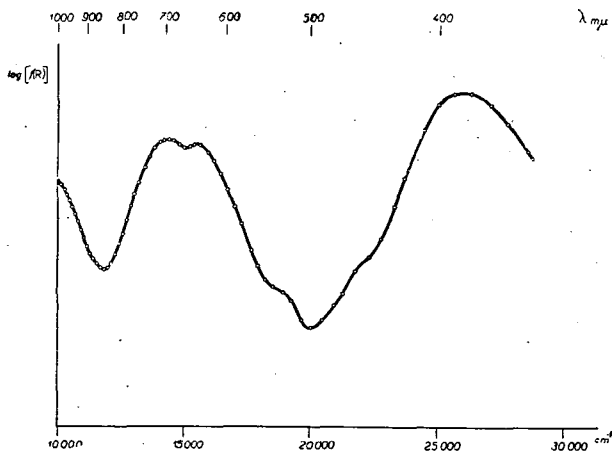


Fig. 11

wendig die Reflexionswerte in Absorptionswerte umzurechnen. Diese Umrechnung erfolgte mit Hilfe der KUBELKA—MUNK'schen Theorie der diffusen Reflexion.

Zwecks Elimination der Wirkung des Streukoeffizienten in der Beziehung von $f(R)$ zur Wellenzahl ist es möglich, unter Voraussetzung konstanter Streukoeffizienten, die Abhängigkeit $\log |f(R)|$ von der Wellenzahl als eine charakteristische Absorptionskurve graphisch darzustellen (Fig. 11).

Diese Kurve veranschaulicht unter gegebenen Umständen den Verlauf der Wellenzahlabhängigkeit von $\log k$, wobei der Nullwert an der Ordinatenachse um $\log s$ verschoben ist.

Analoge charakteristische Absorptionskurve der wäßrigen Lösung erfolgt als eine Wellenzahlabhängigkeit des Logarithmus der Extinktion (Fig. 12).

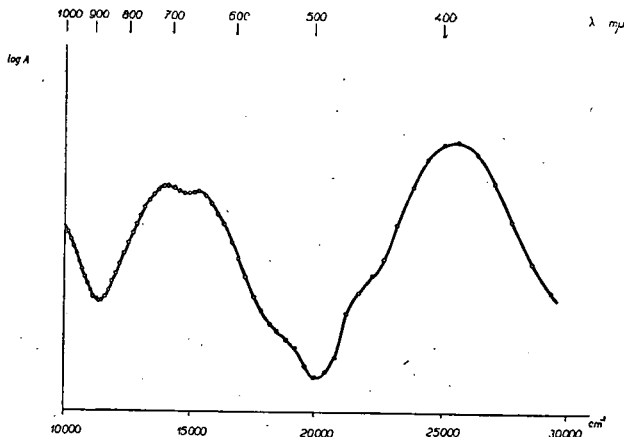


Fig. 12

Die Korrespondenz einzelner Werte der Absorptionsmaxima und Absorptionsminima ist auf Fig. 13, in Form der Abhängigkeit $\log |f(R)| - \log A$ veranschaulicht. Die lineare Abhängigkeit mit einer Tangente gleich 1 beweist, daß der Wert des Streukoeffizienten von der Wellenzahl unabhängig ist.

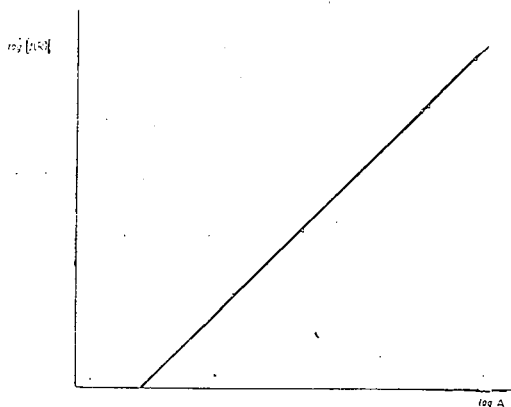


Fig. 13

Die Proportionalität in der Beziehung $f(R) - A$ beweist zugleich, daß unter gegebenen Bedingungen der regulär reflektierte Anteil der Strahlung vernachlässigbar ist.

Die Möglichkeit der Überdeckung beider charakteristischer Absorptionskurven infolge einer Verschiebung in den Koordinaten Richtungen deutet auf die Analogie beider Absorptionsprozesse, die in direktem Zusammenhang mit der Struktur der absorbierenden Ionen sind. Daraus sind

Schlußfolgerungen über analoge Struktur entsprechenden Nickel (II)-Komplexionen in Kristallphase und in wäßriger Lösung zu entnehmen:

Gestützt werden diese Deutungen auch durch die ähnliche sekundäre indirekte Wirkung der zweiten äußeren Bindungssphäre, da in beiden Fällen zu den Wasserstoffatomen der koordinierten Wassermolekülen weitere Sauerstoffatome orientiert sind (in Krystallphase Sauerstoffatome der Sulphat-Ionen, in wäßriger Lösung Sauerstoffatome der Wassermoleküle).

Literatur

- [1] *Houston R. A.*: Physik. Z. **14**, 424 (1913).
- [2] *Ley, H., W. Heidebrink*: Z. anorg. Chem. **173**, 287 (1928).
- [3] *Kiss Á., J. Császár, E. Horváth*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **15**, 151 (1958).
- [4] *Hartmann, F., P. Müller*: Discussions Faraday Soc. **26**, 49 (1958).
- [5] *Kubelka, V., F. Munk*: Z. techn. Phys. **12**, 593 (1931).
- [6] *Kortüm G.*: Revue universelle des Mines, série **9**, **15**, 495 (1959).
- [7] Handbook of chemistry and physics (red. Ch. D. Hodgman) (Cleveland, Ohio, 1956) S. 2693.
- [8] *Beevers, C. A., C. M. Schwartz*: Z. Krystallographie, **85**, 157 (1935).