

Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen

Von Prof. Dr. G. KORTÜM
und Dipl.-Phys. G. SCHREYER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Das auf einen nicht absorbierenden „Weißstandard“ wie MgO oder $BaSO_4$ bezogene spektrale Reflexionsvermögen pulvelförmiger Stoffe setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der reguläre Anteil (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) ist durch die Fresnelischen Gleichungen gegeben, er nimmt für stark absorbierende Stoffe (z. B. Metalle) Werte in der Nähe von 1 an; der diffuse Anteil kommt dadurch zustande, daß die Strahlung in die Schicht eindringt, dabei zum Teil absorbiert wird und nach mehrfacher Streuung an den Partikeln des Pulvers an die Oberfläche und auf den Empfänger zurück gelangt. Der relative Betrag dieser Anteile hängt außer vom Absorptionskoeffizienten noch von der Korngröße des untersuchten Pulvers ab, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben¹⁾. Das wahre Absorptionsspektrum von Pulvern läßt sich nur dann ermitteln, wenn man den regulären Anteil der Reflexion so weit unterdrückt, daß er gegenüber dem diffusen Anteil vernachlässigt werden kann.

Bei schwach absorbierenden Stoffen gelingt dies bereits durch sehr feines Pulverisieren, wobei Korngrößen von etwa $0,1 \mu$ notwendig sind. Bei stark absorbierenden Stoffen läßt sich jedoch der reguläre Anteil der Reflexion auch bei Verwendung dieser geringen Korngrößen nicht genügend unterdrücken, was zur Folge hat, daß das Reflexionsspektrum gegenüber dem wahren Absorptionsspektrum stark verzerrt erscheint. Man kann jedoch auch das wahre Absorptionsspektrum erhalten, wenn man den zu untersuchenden Stoff mit dem Weißstandard mechanisch verreibt und damit so weit verdünnt, daß der reguläre Anteil der Reflexion aus statistischen Gründen wieder praktisch vernachlässigbar wird. Eingehende Untersuchungen an verschiedenen Modellsubstanzen haben gezeigt, daß bei diesem Verreiben ein „Lösungsmittelleffekt“ eintritt in dem Sinne, daß der absorbierende Stoff vollständig an dem überschüssigen MgO bzw. $BaSO_4$ adsorbiert wird, wie der Vergleich mit den Spektren zeigt, die man erhält, wenn man den betreffenden Stoff aus wässriger Lösung adsorbieren läßt. Für diese „Lösungen“ gilt die Schuster-Kubelka-Munksche Beziehung

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \text{prop. } \epsilon$$

worin R das relative Reflexionsvermögen gegenüber dem Standard bedeutet und ϵ seinen molaren Extinktionskoeffizienten darstellt. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich demnach die sog. „typischen Farbkurven“ pulvelförmiger Stoffe ermitteln, die bis auf eine konstante Verschiebung in der Ordinatenrichtung mit dem wahren Absorptionsspektrum identisch sind. Das Verfahren ist ganz allgemein anwendbar und stellt eine wichtige Bereicherung der Meßtechnik auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie dar. Es hat besondere Bedeutung für die Ermittlung von Spektren unlöslicher Stoffe (z. B. Pigmente).

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Eingeg. am 19. September 1955 [Z 239]

Die thermische Reaktion zwischen Fluor und Chlorhexoxyd (Cl_2O_6)

Von A. J. ARVIA, W. H. BASUALDO
und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de Eva Perón, La Plata

Im Laufe von systematischen Studien über die Reaktionen der Halogene untersuchten wir die Reaktion zwischen Fluor und Chlorhexoxyd. Wir hielten es für möglich, durch diese Reaktion in einfacherer Weise als bisher bekannt zum Perchlorylfluorid ($FCIO_4$)^{2, 3, 4, 5)} zu gelangen; dies umso mehr als sich bekanntlich das Chlorylfluorid ($FCIO_2$) direkt quantitativ aus Fluor und Chlorhexoxyd bildet^{6, 7)}.

¹⁾ G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem. 57, 353 [1953]; vgl. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a, 652 [1947] und die dort angegebene Literatur; G. Kortüm u. P. Haug, Z. Naturforsch. 8a, 372 [1953].

²⁾ H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 265, 275 [1951].

³⁾ A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952].

⁴⁾ A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

⁵⁾ H. Bode u. E. Klesper, ebenda 66, 605 [1954].

⁶⁾ H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

⁷⁾ P. J. Aymorino, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. chem. Physics 22, 756 [1954] u. An. Asoc. quím. argent. 43, 26 [1955].

Wir führten die Versuche in einem statischen System derart aus, daß wir zwischen +20 und +40 °C Fluor verschiedener Konzentration auf bestimmte Mengen Chlorhexoxyd einwirken ließen. Letzteres wurde unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit durch Reaktion von Ozon mit Chlordioxys⁸⁾ jeweils frisch im Reaktionsgefäß hergestellt und durch Evakuieren bei -10 °C von allen etwa noch vorhandenen Fremdstoffen befreit.

Aus Vorversuchen folgte, daß man, um einwandfreie Resultate zu erhalten, d. h. um Nebenreaktionen und die Bildung rötlich gefärbter Substanzen zu vermeiden, in einer Quarz-Apparatur arbeiten muß, die frei von Wasserspuren und sonstigen Substanzen ist, die mit Fluor oder dessen Verbindungen zu reagieren vermögen. An Stelle gefetteter Hähne verwendeten wir mit Teflon gedichtete Aluminiumventile⁹⁾, und als Manometer ein Bodenstein-sches Spiralmanometer, das als Nullinstrument diente.

Die Versuche ergaben, daß das Chlorhexoxyd durch die Reaktion mit Fluor unter unseren Versuchsbedingungen im Verlaufe weniger Stunden – die Reaktionsdauer wurde im wesentlichen durch die Menge des umzusetzenden Chlorhexoxyds und die Reaktionstemperatur bestimmt – in farblose, bei der herrschenden Temperatur gasförmige Substanzen umgesetzt wurde. Die Ausgangsmenge des kondensierten Chlorhexoxyds entsprach etwa 200–300 mm³ Chlordioxys. Die Reaktion verlief unter Druckerhöhung und zwar entsprach die Gesamtdruckänderung bis Reaktionende in großer Annäherung dem Druck der mit flüssigem Sauerstoff kondensierbaren Reaktionsprodukte. Es zeigte sich ferner, daß der Fluor-Verbrauch mit der entwickelten Sauerstoff-Menge nahezu übereinstimmte.

Unter den Reaktionsprodukten konnte kein Perchloryl-fluorid ($FCIO_3$) nachgewiesen werden. Die Hauptprodukte waren, neben Sauerstoff Chlorylfluorid ($FCIO_2$) und Chlorheptoxyd (Cl_2O_7). Ihre Mengen schwankten je nach Versuchsbedingungen zwischen 65–80 % $FCIO_2$ und 15–25 % Cl_2O_7 . Daneben bildeten sich in geringem Maße Chlor und eine andere Chlor, Fluor und Sauerstoff enthaltende, schwer kondensierbare Verbindung, die in wässriger Lösung leicht hydrolysiert. Möglicherweise handelt es sich hierbei um das dem Perchlorylfluorid isomere ClO_3F^2). Die geringe Menge, mit der sich diese Substanz bildete, machte ihre genaue chemische Identifizierung unmöglich.

Die Hauptprodukte $FCIO_2$ und Cl_2O_7 wurden durch Destillation getrennt und rein dargestellt. Sie konnten durch chemische Analyse und physikalische Daten, wie Mol.-Gewicht, Dampfdruckkurve und thermische Stabilität, identifiziert werden.

Die Arbeit erscheint ausführlich in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Eingeg. am 18. Juli 1955 [Z 222]

Über neue Quecksilber-haltige Fluor-Verbindungen

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dr. R. DÖTZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Durch Auflösen einer noch HF-haltigen, frisch bereiteten $HgF_4 \cdot 2H_2O$ -Paste in Pyridin oder Umsetzung einer $PyH \cdot HF_2$ -Lösung mit gelbem HgO kristallisiert beim Abkühlen ($C_6H_5NH_2 \cdot HgF_4 \cdot 2H_2O$ I) mit 50–70 % Ausbeute aus. Die kaum hygroscopischen farblosen Kristalle färben sich an der Luft braun. In Wasser ist (I) leicht löslich (über 300 g/100 cm³ Wasser, 20 °C), auch Methanol und Formamid lösen farblos, höhere Alkohole weniger gut unter Braunkärfbung. Durch Umkristallisieren aus CH_3OH oder Reaktion von gelbem HgO mit methanolischem $PyH \cdot HF_2$ entsteht kristallwasserfreies $(C_6H_5NH_2)_2HgF_4$ (II) in seidig glänzenden, verfilzten Nadeln, die sich unter Pyridin-Abgabe an der Luft braun färben, in dicht schließenden Kunststoff-Dosen jedoch haltbar sind. (II) ist wohl die erste stabile $[HgF_4]^{2-}$ -Verbindung; weitere Verbindungen wie $(Picolin \cdot H_2)HgF_4 \cdot HF \cdot H_2O$ und $(Picolin \cdot H_2)HgF_4$, ferner $(Cholin \cdot H_2)HgF_4 \cdot HF \cdot H_2O$ und $(2,6-Lutidin \cdot H_2)HgF_4$ konnten dargestellt werden.

Anorganische Säurechloride reagieren mit festem (II) schon bei Raumtemperatur unter starker Wärmeentwicklung. Mit überschüssigem Benzoylchlorid entsteht $C_6H_5CO \cdot F$ (Kp 161–163 °C); Fluor wurde dabei gegen Chlor ausgetauscht und quantitativ $(Py \cdot H_2)HgCl_4$ isoliert. Mit NH_3 entsteht aus (II) Pyridin und festes $(NH_4)_2HgF_4 \cdot 2NH_3$, das mit kaltem Wasser $Hg_2NF \cdot 2H_2O$ liefert. Der thermische Abbau bei 1–2 Torr und 100–110 °C verläuft nach



⁸⁾ H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 184, 272 [1929].