

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 14 · SEITE 653–696

21. JULI 1963

Prinzip und Meßmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie [*]

von PROF. DR. G. KORTÜM, DR. W. BRAUN UND DIPL.-CHEM. G. HERZOG

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Kubelka-Munk-Theorie der diffusen Reflexion zur Gewinnung typischer Farbkurven von Pulvern werden diskutiert und experimentelle Prüfungen der Theorie angegeben. Es werden Methoden beschrieben, mit denen sich die der diffusen Reflexion stets überlagerte Oberflächenreflexion, die die Spektren verfälscht, eliminieren läßt. Die Beeinflussung der Reflexionsspektren adsorbiert Moleküle durch Wechselwirkung mit dem Adsorbens wird an Beispielen gezeigt und auf die besondere Eignung der Methode zur Untersuchung der Chemisorption und zur Verfolgung von Reaktionen in der Phasengrenzfläche hingewiesen. Die Kubelka-Munk-Funktion läßt sich analog dem Lambert-Beerschen Gesetz für die quantitative photometrische Analyse anwenden. Es werden die Reflexionskurven von Weiß-Standards angegeben und Messungen über die Bedingung der „unendlichen Schichtdicke“ mitgeteilt. Der Streukoeffizient der Kubelka-Munk-Funktion wird an einigen Farbfilter-Proben in Abhängigkeit von Korngröße und Wellenlänge abgeschätzt. Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die diffusen Reflexionsspektren wird diskutiert, und Einzelheiten zur Meßmethodik werden angegeben.

1. Prüfung der Kubelka-Munk-Theorie

Die Theorie der diffusen Reflexion und der Durchlässigkeit lichtstreuender und -absorbierender Schichten ist von zahlreichen Autoren untersucht worden, da dieses Problem auf vielen Gebieten große praktische Bedeutung besitzt (Deckvermögen von Anstrichen, Weißgehalt von Papieren, Wirksamkeit von Mattgläsern usw.). Die allgemeinste Theorie wurde von Kubelka und Munk [1,2] entwickelt. Die von anderen Autoren abgeleiteten Gleichungen erweisen sich in der Regel als Spezialfälle der Kubelka-Munk-Gleichung [2a]. Diese lautet für den

speziellen Fall einer unendlich dicken, undurchlässigen Schicht (die bei feinen Pulvern praktisch schon bei einer Schichtdicke von wenigen Millimetern vorliegt):

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

Darin ist $R_\infty = \Phi_{\text{Probe}} / \Phi_{\text{Standard}}$ das relative diffuse Reflexionsvermögen einer solchen Schicht, bezogen auf einen nichtabsorbierenden Standard, z. B. MgO oder NaCl; k ist dem natürlichen Extinktionsmodul der Probe, definiert durch das Lambert'sche Gesetz: $\Phi = \Phi_0 \exp(-k \cdot d)$ proportional; s ist der Streukoeffizient, der zunächst als unabhängig von der Wellenlänge angenommen sei.

Nach Gl. (1) sollte $F(R_\infty)$, gegen den aus Absorptionsmessungen in Durchsicht bekannten Extinktionsmodul k aufgetragen, eine Gerade liefern. Dies wurde für schwach absorbierende Stoffe bestätigt [5]. Ein anderes Beispiel für die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Funktion zeigt Abb. 1. Hier wurde die Lichtabsorption eines Di-

[*] Anmerkung der Redaktion: Die Bezeichnungen „diffuse Reflexionsspektroskopie“, „diffuses Reflexionsspektrum“ und „diffuses Reflexionsvermögen“ sind sprachlich nicht korrekt. Sie haben sich in der Literatur aber so sehr eingebürgert, daß sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Bei der „diffusen Reflexionsspektroskopie“ handelt es sich um die Spektroskopie der Strahlung, die von diffus streuenden Stoffen reflektiert wird. Das „diffuse Reflexionsspektrum“ ist das Spektrum dieser Strahlung, und die Bezeichnung „diffuses Reflexionsvermögen“ steht für Reflexionsvermögen bei diffuser Streuung.

[1] P. Kubelka u. F. Munk, Z. techn. Physik 12, 593 (1931).

[2] P. Kubelka, J. opt. Soc. America 38, 448 (1948).

[2a] Eine kurze Übersicht über die Theorie und die Ableitung der Kubelka-Munk-Funktion siehe bei Kortüm [3] sowie bei Kortüm und Vogel [4].

[3] G. Kortüm, Rev. univ. Mines Ser. 9, Bd. 15, S. 495 (1959).

[4] G. Kortüm u. J. Vogel, Z. physik. Chem. N. F. 18, 110 (1958).

[5] G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 353 (1953).

dymfilterglases [*] zur Eliminierung der Verluste durch Oberflächenreflexion gegen eine Quarzplatte gleicher Dicke in Durchsicht gemessen. Das Glas wurde dann in einem Achat-Mahltopf durch mehrstündigiges Mahlen zerkleinert und die Reflexion des Pulvers gemessen. Als Vergleich diente auf gleiche Weise gemahlenes Fensterglas, da das dem Filter zu Grunde liegende Glas (ohne die färbenden Ionen der seltenen Erden) nicht zur Verfügung stand.

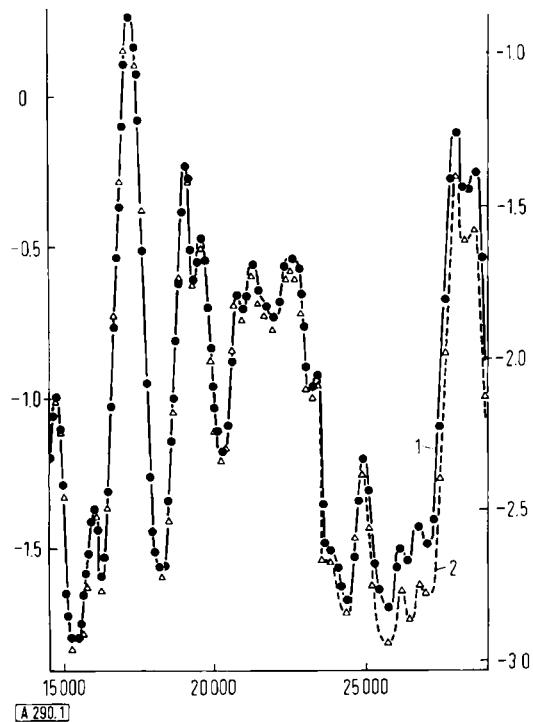


Abb. 1. Durchsichtsspektrum (Kurve 1) und Reflexionsspektrum (Kurve 2) eines Didymfilterglases. Das Durchsichtsspektrum wurde gegen 0,5 mm starkes Quarzglas, das Reflexionsspektrum gegen gepulvertes farbloses Glas gemessen.

Ordinate: links (Kurve 1): $\log E$
rechts (Kurve 2): $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

Abbildung 1 zeigt, daß sich Durchsichts- und Reflexionsspektrum durch Parallelverschiebung in Ordinatenrichtung weitgehend zur Deckung bringen lassen [†]. Die Messung der diffusen Reflexion liefert also die „typische Farbkurve“ des untersuchten Stoffes.

Die geringen systematischen Abweichungen, besonders im kurzweligen Teil des Spektrums, sind im wesentlichen auf eine geringe Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten s zurückzuführen, worauf später noch einzugehen ist. Zum Teil dürften sie auch darauf beruhen, daß das dem Filter zu Grunde liegende Glas nicht zum Vergleich zur Verfügung stand.

Wesentlich für diese Messungen ist, daß die färbenden Komponenten im Glas in hoher Verdünnung vorliegen. Dadurch wird erreicht, daß der Streukoeffizient von Probe und Standard bei gleicher Korngröße ebenfalls gleich ist oder eine ähnliche Wellenlängenabhängigkeit besitzt und daher bei der relativen Messung herausfällt, sofern s von λ unabhängig ist.

[*] BG 36 der Firma Schott & Gen., Mainz.

[†] Frühere analoge, von Schreyer [3, 6] durchgeführte Messungen an dem ähnlichen Farbglas BG 20 lieferten angeblich erheblich verschiedene Absorptions- und Reflexionsspektren. Die Nachprüfung dieser Messungen zeigte, daß sie offenbar wesentlich gefälscht worden waren.

[6] G. Kortüm u. G. Schreyer, Z. Naturforsch. 11a, 1018 (1956).

Besteht dagegen die Probe aus reinen absorbierenden Stoffen, so werden die Streukoeffizienten von Probe und Standard auch bei gleicher mittlerer Korngröße der Pulver im allgemeinen verschieden sein, was eine Verzerrung der gewonnenen typischen Farbkurve bedingt. Das Reflexionsspektrum der Probe kann dann vom benutzten Weißstandard abhängig werden. Hinzu kommt, daß bei reinen absorbierenden Stoffen auch bei feinstem Korn immer noch eine reguläre (Oberflächen-)Reflexion beobachtet wird [7], die das diffuse Reflexionsspektrum um so mehr verfälscht, je stärker der Stoff absorbiert.

2. Eliminierung der regulären Reflexion

Die reguläre Reflexion, von den ebenen Oberflächen der Kristallite stammend, kann auf zwei Wegen eliminiert werden:

a) durch Messung zwischen gekreuzten Polarisationsfolien oder -prismen,

b) durch Verdünnen der Probe mit dem Weißstandard.

Methode a) wurde bereits ausführlich beschrieben [8]. Man benutzt linear polarisierte Strahlung, wobei darauf zu achten ist, daß der Winkel zwischen Einfallsebene und Schwingungsebene der Strahlung entweder 0° oder 90° beträgt. Unter dieser Bedingung behält das regulär reflektierte Licht seinen Polarisationszustand und kann durch einen zum Polarisator gekreuzten Analysator ausgelöscht werden, während das diffus reflektierte Licht seinen Polarisationszustand ändert und daher vom Analysator zum Teil durchgelassen wird. Die früher benutzten Polarisationsfolien haben den Nachteil, daß sie nur im sichtbaren Spektralbereich genügend durchlässig sind [*]. Es wurde daher ein Reflexionsansatz zum Zeiss-Spektralphotometer PMQ II entwickelt, in dem der Polarisator aus einem Glan-Prisma (Öffnungswinkel 7°) und der Analysator aus einem verkürzten Glan-Thompson-Prisma (Öffnungswinkel 30°) besteht [**], und der bis etwa $250 \text{ m}\mu$ brauchbar ist. Abbildung 2 zeigt Messungen mit diesem Reflexionsansatz an einer Kaliumchromalaun-Probe (Korngröße etwa 100μ)

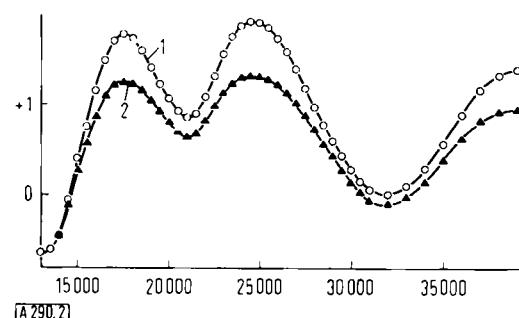


Abb. 2. Reflexionsspektren einer Kaliumchromalaun-Probe (Korngröße etwa 100μ) mit polarisiertem Licht (Kurve 1) und natürlichem Licht (Kurve 2) gegen CaF_2 gemessen.

Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

[7] G. Kortüm u. J. Vogel, Z. physik. Chem. N. F. 18, 230 (1958).

[8] A. S. Makas, J. opt. Soc. America 52, 43 (1962).

[*] Neuerdings sind auch UV-durchlässige Polarisationsfolien beschrieben worden [8].

[**] Erhältlich von der Firma B. Halle, Berlin-Steglitz; vgl. auch G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. 4. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1962, S. 356.

mit und ohne Polarisationsprismen, gemessen gegen CaF_2 als Standard. Die Kurve 1, deren $\log F(R_\infty)$ -Werte mit polarisiertem Licht erhalten wurden, liegt höher als Kurve 2, die mit unpolarisiertem Licht gemessen wurde. Man erkennt, daß bei Messungen ohne Polarisationsprismen (Kurve 2) das Spektrum durch den Anteil der regulären Reflexion um so stärker erniedrigt ist, je stärker der Stoff absorbiert, weil diffuse und reguläre Reflexion einander entgegenwirken. Starke Absorption bedingt auch starke reguläre Reflexion, aber geringe diffuse Reflexion.

Methode b) zur Eliminierung der regulären Reflexion besteht darin, die Probe mit dem nicht absorbierenden Standard stark zu verdünnen und gegen den reinen Standard zu messen [9]. Bei genügend starker Verdünnung (1:10³ bis 1:10⁵) ist die reguläre Reflexion von Probe und Standard angenähert gleich und tritt innerhalb der Genauigkeit der Meßmethode nicht in Erscheinung. Dieser Fall lag bei dem oben erwähnten Farbfilter vor. Ein Beispiel für den Einfluß der Verdünnung auf das Reflexionsspektrum zeigt Abbildung 3.

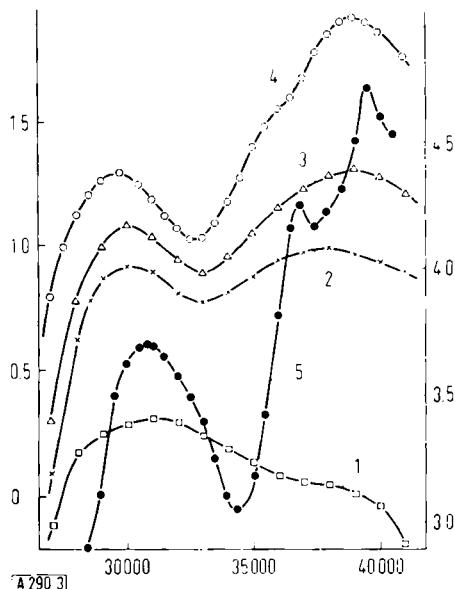


Abb. 3. Reflexionsspektren von Anthrachinon

- (1) unverdünnt
- (2) an NaCl adsorbiert ($\text{Molenbruch } x = 1,26 \cdot 10^{-2}$)
- (3) an NaCl adsorbiert ($x = 5,0 \cdot 10^{-3}$)
- (4) an NaCl adsorbiert ($x = 1,9 \cdot 10^{-4}$).

Kurve (5) ist das Absorptionsspektrum einer verdünnten alkoholischen Lösung von Anthrachinon.

Ordinate: links (Kurven 1-4) $\log [F(R_\infty)/c]$
rechts (Kurve 5): $\log \epsilon$

Abszisse: Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$

Reines Anthrachinon wurde durch Vermahlen mit hochgetrocknetem NaCl in der Kugelmühle schrittweise verdünnt und nach jeder Verdünnung das Reflexionsspektrum gegen reines NaCl als Standard aufgenommen. Mit zunehmender Verdünnung tritt das Spektrum des Anthrachinons mit den beiden Hauptbanden bei 29600 und 39000 cm^{-1} hervor. Bei Molenbrüchen unterhalb $3 \cdot 10^{-4}$ wird das Spektrum vom Verdünnungsgrad unabhängig und dem Lösungsspektrum weitgehend ähnlich. Man hat dann das Spektrum des an der Oberfläche

[9] G. Kortüm u. G. Schreyer, Angew. Chem. 67, 694 (1955).

des Standards adsorbierten Einzelmoleküls, was daraus zu schließen ist, daß man das gleiche Spektrum erhält, wenn man die Substanz aus einer verdünnten Lösung am Standard adsorbiert.

Daß die kurzweligen Banden des Anthrachinons im Spektrum des reinen Stoffes so stark erniedrigt erscheinen, ist hier allerdings nicht allein eine Folge der regulären Reflexion, sondern dürfte auch durch die Koppelung der π -Elektronensysteme mehrerer Moleküle bedingt sein, wenn sich diese in der Achse größter Polarisierbarkeit parallel lagern. Ähnliche Beobachtungen hat Perkampus [10] bei Durchsichtsmessungen an dünnen Schichten von Aromaten gemacht. Durch genügend starke Verdünnung kann diese Wechselwirkung ausgeschaltet werden.

3. Änderung der Reflexionsspektren adsorbiertener Moleküle durch Wechselwirkung mit dem Adsorbens

Die Verdünnungsmethode zur Eliminierung der regulären Reflexion ist für reflexionsspektroskopische Untersuchungen ganz besonders geeignet, da alle durch reguläre Reflexion oder durch Unterschiede in der Korngröße von Probe und Standard bedingten Unsicherheiten praktisch vollständig ausgeschaltet werden. Sorgt man weiterhin dafür, daß die Verdünnung so groß ist (je nach spezifischer Oberfläche des Weißstandards sollte der Molenbruch zwischen 10^{-3} und 10^{-5} liegen), daß keine vollständige monomolekulare Schicht des zu untersuchenden Stoffes auf dem Adsorbens vorliegt, so erhält man das Spektrum des adsorbierten Einzelmoleküls, das wegen der Wechselwirkung mit dem Adsorbens von dem des freien Moleküls (im Dampfzustand oder in inertnen Lösungsmitteln) mehr oder weniger verschieden sein wird.

Sind die Adsorptionskräfte lediglich von der Waalsschen Art (physikalische Adsorption), so beobachtet man in der Regel folgende Unterschiede zwischen dem Reflexionsspektrum und dem Durchsichtsspektrum einer verdünnten Lösung: Das Spektrum ist verbreitert; die Banden sind langwellig verschoben; die Schwingungsstruktur, soweit vorhanden, ist stark unterdrückt und häufig nur noch durch Schultern angedeutet. Beispiele dafür sind die Spektren des an NaCl adsorbierten Anthrachinons (Abb. 3) und Anthracens (Abb. 4). Die Effekte entsprechen etwa den Unterschieden bei der Solvatochromie in Lösung gegenüber den Dampfspektren, nur sind sie im allgemeinen wesentlich stärker. Sehr charakteristisch ist, daß die Ausbildung der Schwingungsstruktur stark davon abhängt, ob die Oberfläche des Adsorbens vollständig trocken ist oder adsorbiertes Wasser enthält (Abb. 4). Das an wasserfreiem NaCl adsorbierte Anthracen besitzt kaum noch eine Schwingungsstruktur in der p-Bande, was darauf hinweist, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes durch die Adsorption stark verkürzt wird. Bei Zutritt feuchter Luft werden die Anthracen-Moleküle offenbar durch Wasser teilweise von der Oberfläche verdrängt, und die Schwingungsstruktur tritt

[10] H. H. Perkampus, Z. physik. Chem. N. F. 13, 278 (1957); 19, 206 (1959).

wieder deutlich hervor. Beim adsorbierten Anthracen ist die p-Bande um etwa 1200 cm^{-1} ins Langwellige verschoben und hat damit etwa die gleiche Lage wie die p-Bande des 9,10-Dimethylanthracens in Lösung,

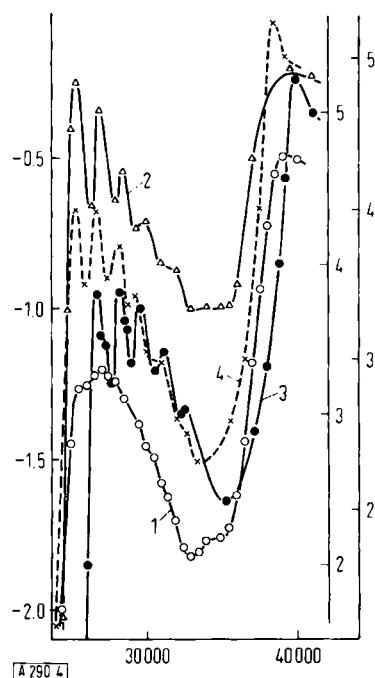


Abb. 4. Reflexionsspektren von Anthracen an wasserfreiem NaCl (Kurve 1) und an NaCl nach Feuchtigkeitszutritt (Kurve 2). Molenbruch des adsorbierten Anthracens: $x = 1,42 \cdot 10^{-4}$. Die Kurven 3 und 4 zeigen die Absorptionsspektren alkoholischer Lösungen von Anthracen bzw. 9,10-Dimethylanthracen.
Ordinate: links (Kurven 1, 2): $\log F(R_\infty)$, rechts innen (Kurve 3): $\log \epsilon$, rechts außen (Kurve 4): $\log \epsilon$.
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

woraus man schließen kann, daß die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens hauptsächlich in der 9- und 10-Stellung des Anthracens wirksam wird. Auch beim Dianthracen sind die beiden Moleküle an C-9 und C-10 verknüpft, und das Reflexionsspektrum entspricht dem Durchsichtsspektrum des o-Xylols.

Bei starker Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens (Chemisorption), die in der Regel auf Ladungsüberführung (charge-transfer) beruht, treten auch entsprechend starke Veränderungen des Reflexionsspektrums gegenüber dem des freien Moleküls auf. Darüber ist in den letzten Jahren mehrfach berichtet worden [11–15]. Auch chemische und photochemische Reaktionen in der Grenzflächenphase lassen sich durch diffuse Reflexionsspektroskopie leicht quantitativ verfolgen und kinetisch auswerten [16].

4. Die photometrische Auswertung der Kubelka-Munk-Funktion

Ersetzt man bei Benutzung der Verdünnungsmethode den natürlichen Extinktionsmodul k in Gl. (1) durch das Produkt $2,30 \cdot \epsilon \cdot c$, worin ϵ den molaren dekadischen

[11] G. Kortüm, J. Vogel u. W. Braun, Angew. Chem. 70, 651 (1958).

[12] G. Kortüm u. J. Vogel, Chem. Ber. 93, 706 (1960).

[13] G. Kortüm, Trans. Faraday Soc. 58, 1624 (1962).

[14] G. Kortüm u. G. Bayer, Z. physik. Chem. N. F. 33, 254 (1962).

[15] G. Kortüm, Trans. Faraday Soc. 58, 1624 (1962).

Extinktionskoeffizienten und c die molare Konzentration bedeuten, so wird

$$F(R_\infty) \sim \frac{\epsilon \cdot c}{s}, \quad (2)$$

d. h. die Kubelka-Munk-Funktion ist bei konstanten äußeren Bedingungen (Korngröße, Wellenlänge, Temperatur usw.) der molaren Konzentration c oder bei genügend großen Verdünnungen auch dem Molenbruch x des absorbierenden Stoffes proportional, und $F(R_\infty)$ gegen c oder x aufgetragen sollte eine Gerade liefern, die durch den Nullpunkt geht. Man sollte Gl. (2) daher wie das Lambert-Beersche Gesetz für die quantitative photometrische Analyse verwenden können, wobei es sich in beiden Fällen um Grenzgesetze für genügend kleine Konzentrationen handelt. Als Beispiel für die Gültigkeit der Gl. (2) und gleichzeitig für die erreichbare Genauigkeit der photometrischen Konzentrationsbestimmung ist in Abb. 5 $F(R_\infty)$ der Pyrenbande bei 29500 cm^{-1} an trockenem NaCl als Adsorbens als Funktion des Molenbruchs x wiedergegeben. Der mittlere Körndurchmesser des NaCl, nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt, betrug etwa 1μ . Bis $x = 2 \cdot 10^{-4}$ verläuft die Kurve linear, dann biegt sie um. Wann sie umbiegt, hängt wesentlich von der Korngröße des Adsorbens ab; bei sehr feinem Korn (SiO_2 , MgO usw.) kann sich der lineare Bereich bis $x \leq 10^{-3}$ erstrecken. Das Umbiegen der Kurve zeigt

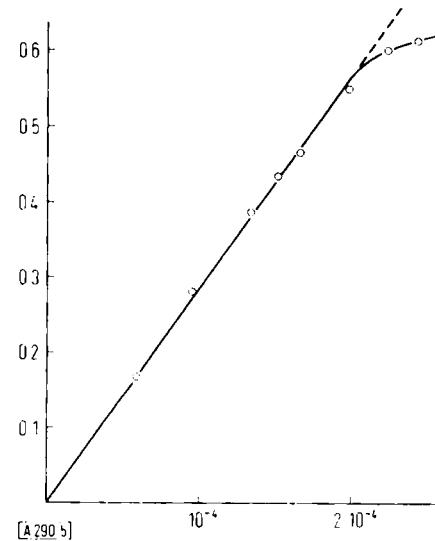


Abb. 5. Kubelka-Munk-Grenzgerade. Abhängigkeit der Reflexionsbande des Pyrens bei 29500 cm^{-1} vom Molenbruch. Pyren lag als Molekülverbindung mit s-Trinitrobenzol an wasserfreiem NaCl (mittlere Korngröße etwa 1μ) adsorbiert vor.

Ordinate: $F(R_\infty)$

Abszisse: Molenbruch $\frac{[\text{Pyren}]}{[\text{Pyren}] + [\text{NaCl}]}$

an, daß die Oberfläche des Adsorbens sich der Sättigung der ersten monomolekularen Bedeckungsschicht nähert. Umgekehrt kann man aus dieser Sättigungskonzentration die spezifische Oberfläche des Adsorbens bestimmen [17]. Rechnet man die im linearen Bereich gelegenen Meßwerte auf die Konzentration $x = 2 \cdot 10^{-4}$ um,

[16] G. Kortüm u. W. Braun, Liebigs Ann. Chem. 632, 104 (1960); G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler u. S. D. Bailey, J. physic. Chem. 66, 2439 (1962).

[17] G. Kortüm u. D. Oelkrug, Z. physik. Chem., N. F. 34, 58 (1962).

indem man wegen der Proportionalität von $F(R_\infty)$ und x mit dem jeweiligen Konzentrationsverhältnis multipliziert, so erhält man $F(R_\infty)$ -Werte, die zwischen 0,592 und 0,544 streuen. Die Streuung der Meßwerte

$$\sigma = \sqrt{(\sum \delta_i^2)/(n-1)}$$

betrug 3,2%, der mittlere Fehler des Mittelwerts $\sigma_0 = \sigma/n$ etwa 1,3%. Die Streuung hängt stark vom Feuchtigkeitsgehalt der Proben und der gleichmäßigen Verteilung des Adsorbates auf dem Adsorbens (Mahlzeit) ab. Unter günstigen Verhältnissen lässt sich die Streuung der photometrischen Bestimmung auf 1–2% herunterdrücken [*].

Findet man bereits bei sehr kleinen Konzentrationen Abweichungen von der linearen Beziehung (2), so deutet dies wie bei wahren Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz auf Assoziations- oder Dissoziationsvorgänge in der Grenzflächenphase hin. Aus solchen Abweichungen ließen sich z. B. die Dissoziationskonstanten adsorbiert Molekülverbindungen bestimmen [20].

5. Das Reflexionsvermögen verschiedener Weißstandards

Für die Untersuchung chemischer Probleme mit Reflexionsmessungen ist man häufig darauf angewiesen, den Weißstandard so auszuwählen, daß bestimmte Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens, z. B. Säure-Base-Reaktionen, Komplexbildung, Ligandenaustrausch usw., auftreten oder vermieden werden. Es ist daher erwünscht, das Reflexionsvermögen möglichst vieler Weißstandards im ganzen bisher zugänglichen Spektralbereich zu messen, da eine merkliche Eigenabsorption des Weißstandards das Spektrum der Probe ähnlich verfälscht wie die Eigenabsorption des Lösungsmittels bei Durchsichtsmessungen.

Ein Standard, dessen diffuses Reflexionsvermögen gut reproduzierbar ist und im Spektralbereich von 2,5 μ bis 200 μ mehr als etwa 95% beträgt, existiert bisher nicht. Als bester reproduzierbarer Weißstandard gilt im allgemeinen frisch aufgerauchtes MgO, dessen absolutes diffuses Reflexionsvermögen

$$R'_{\infty} = \Phi_{\text{einfallend}} / \Phi_{\text{reflektiert}} \quad (3)$$

von mehreren Autoren auf etwa $\pm 1/2\%$ genau gemessen worden ist [21]. Sein Reflexionsvermögen ändert sich

[*] Die photometrische Konzentrationsbestimmung durch Messung der diffusen Reflexion wurde z. B. für die Auswertung von Papierchromatogrammen [18] oder für die Rutil-Anatas-Analyse [19] verwendet.

[18] G. Kortüm u. J. Vogel, Angew. Chem. 71, 451 (1959).

[19] G. Kortüm u. G. Herzog, Z. analyt. Chem. 190, 239 (1962).

[20] G. Kortüm u. W. Braun, Z. physik. Chem. N. F. 18, 242 (1958); 28, 362 (1961).

[21] Vgl. z. B. F. Benford et al., J. opt. Soc. America 38, 445 (1948); W. E. K. Middleton u. C. L. Sanders, ibid. 41, 419 (1951); C. L. Sanders u. W. E. K. Middleton, ibid. 43, 58 (1953); J. T. Gier et al., ibid. 44, 558 (1954); P. A. Tellex u. J. R. Waldron, ibid. 45, 19 (1955).

jedoch mit der Zeit, besonders im ultravioletten Spektralbereich. Die im Handel befindlichen Milchglasstandards sind zwar konstant, ihr Reflexionsvermögen fällt aber oberhalb 30000 cm^{-1} steil ab. Wir haben daher als Standard eine Quarzküvette mit mattierten Fenstern aus Suprasil verwendet, die mit Suprasil-Pulver von etwa 1 μ Korndurchmesser gefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen worden war [*]. Dieser Standard lässt sich leicht reinigen und zeigte, stets in gleicher Lage an die Probenöffnung des Reflexionsansatzes eines Beckman-Spektralphotometers DK 2 angelegt, ein konstantes Reflexionsvermögen. Dieses wurde einmal gegen frisch aufgerauchtes MgO geeicht, dessen aus den Literaturwerten gemitteltes absolutes Reflexionsvermögen R'_{∞} in Abb. 6 wiedergegeben ist. Für den Wellenzahlbereich oberhalb 30000 cm^{-1} , für den keine Werte in der

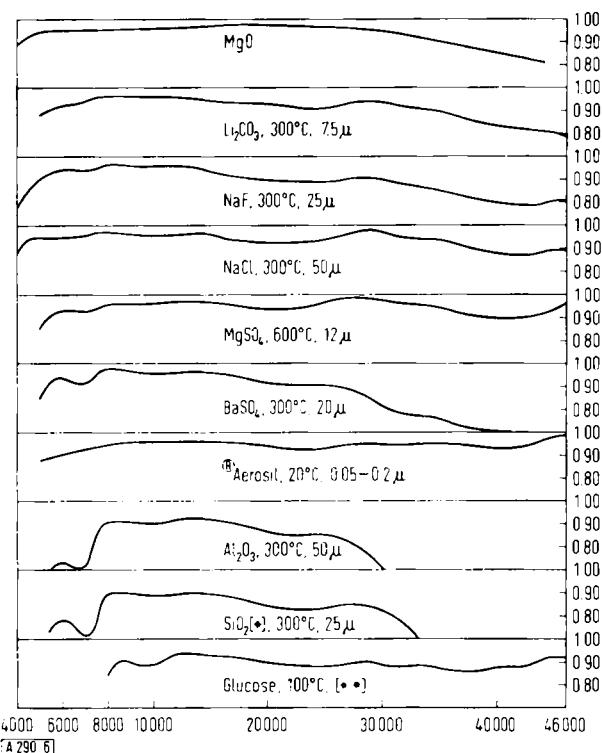


Abb. 6. Wellenlängenabhängigkeit des absoluten diffusen Reflexionsvermögens einiger Weißstandards bezogen auf das absolute diffuse Reflexionsvermögen von aufgerauchtem MgO (oberste Kurve). Angegeben sind außerdem Trocknungstemperatur und maximale Korngröße.

[*] Kieselgel

[•••] Korngröße nicht gemessen.

Ordinate: absolutes diffuses Reflexionsvermögen R'_{∞}

Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

Literatur angegeben sind, wurde ein mit der Wellenzahl linearer Abfall von 0,950 bei 30000 cm^{-1} auf 0,800 bei 45000 cm^{-1} willkürlich angenommen. Der zuletzt genannte Wert wurde so gewählt, daß R'_{∞} der im ultravioletten Spektralbereich am besten reflektierenden Stoffe (z. B. MgSO₄) nicht über 1 anstieg. Die gegen den Suprasilstandard gemessenen Werte wurden dann mit Hilfe der R'_{∞} -Werte von aufgerauchtem MgO auf absolutes diffuses Reflexionsvermögen umgerechnet.

Die zu messenden Stoffe wurden im allgemeinen zwei Stunden bei den in Abb. 6 angegebenen Temperaturen entwässert,

[*] Von der Heraeus-Quarzsiegel, Hanau, hergestellt.

im Exsikkator über P_2O_5 abgekühlt, zwei Stunden in einem Mikro-Achatmahltopf (Fassungsvermögen 50 ml) mit einer Mahlkugel aus Hartmetall (Wolframcarbid + Kobalt) [21a] auf einer Schwingmühle gemahlen und unmittelbar darauf gemessen. Es wurden stets die reinsten Stoffe verwendet, die im Handel zu haben waren. Die Korngröße wurde mit dem Meßmikroskop abgeschätzt. Auf feinere Pulversierung durch längeres Mahlen sowie eine statistische Mittelung der Korngröße wurde verzichtet, da die gemessenen Kurven ohnehin nur zur qualitativen Übersicht über das Reflexionsvermögen der Weißstandards dienen sollten. Da diese Kurven noch von der Korngröße, der Korngrößenverteilung und vom Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt werden, ferner von Reinheit und Herkunft der Präparate abhängen, lassen sie sich im allgemeinen nicht quantitativ reproduzieren.

Für die wichtigsten Stoffe sind die Kurven in Abb. 6 dargestellt. Die Meßwerte sind Absolutwerte und nach Gl. (4) errechnet worden. Die Meßfehler betragen $\pm 2\%$.

$$R'_{\infty} \text{ Probe} = \frac{R'_{\infty} \text{ Probe}}{R'_{\infty} \text{ Suprasil}} \cdot \frac{R'_{\infty} \text{ Suprasil}}{R'_{\infty} \text{ MgO}} \cdot R'_{\infty} \text{ MgO} \quad (4)$$

Ähnlich wie NaCl verhalten sich KCl, KBr und CaF₂. KJ enthält oft Spuren von elementarem Jod und muß daher stets unter Luftausschluß umkristallisiert werden. Das Reflexionsvermögen von BaSO₄ im kurzweligen UV ist wesentlich besser als in Abb. 6 angegeben, wenn man es frisch fällt. Bedenkenswert ist das geringe Reflexionsvermögen von Kieselgel und Al₂O₃ oberhalb 30000 cm⁻¹, was vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, da z. B. Aerosil [*] ein ausgezeichnetes Reflexionsvermögen besitzt. Da Aerosil in verschiedenen Korngrößen erhältlich ist, eignet es sich für bestimmte Zwecke besonders gut als Standard [22]. Da sich die gewonnenen Kurven auf die Messungen des absoluten Reflexionsvermögens von aufgerauchtem MgO beziehen, können sie im kurzweligen UV mehr oder weniger von den wahren Kurven abweichen.

Im Anschluß an diese Messungen haben wir untersucht, wie dick die Probe sein muß, damit die in Gl. (1) steckende Bedingung der unendlichen Schichtdicke erfüllt ist. Dies läßt sich prüfen, indem man das Reflexionsvermögen R der zu untersuchenden Probe in der gewünschten Schichtdicke vor einem stark absorbierenden Hintergrund (Ruß, schwarzer Samt) gegen das gleiche Pulver vor einem nicht absorbierenden Hintergrund (Metallspiegel) mißt. Unterscheidet sich R merklich von 1, so läßt die Schicht noch Strahlung durch. Dieser Test wurde an Aerosilpulvern verschiedener Korngröße durchgeführt, die eine ziemlich enge Korngrößenverteilung aufwiesen [23]. Die nach der BET-Methode bestimmten Oberflächen von drei Proben betrugen 38, 106 und 376 m²/g. Bei den Aerosilen, die keine „innere Oberfläche“ (Poren usw.) besitzen, ist die mittlere Korngröße der nach der BET-Methode bestimmten Oberfläche umgekehrt proportional. Als Schichtdicke wurde 1 cm gewählt. Die Messungen ergaben, daß die grösttkörnige Probe (Oberfläche 38 m²/g, Korngröße 500–2000 Å) bis zur Wellenlänge 2,4 μ nicht durchlässig ist, während die feineren Proben mit Korngrößen von 140 bis 560 Å und 50 bis 200 Å bereits bei 1 bzw. 0,7 μ durchzulassen beginnen. Bei 2,4 μ beträgt R nur

[21a] Firma Alfred Fritsch, Idar-Oberstein.

[*] Aerosil® = chemisch reine Kieselsäure. Lieferant: Degussa Rheinfelden.

[22] Vgl. G. Kortüm u. H. Koffer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963).

[23] E. Wagner u. H. Brünner, Angew. Chem. 72, 744 (1960).

noch 92 bzw. 70%. Das entspricht der bekannten größeren Durchdringungsfähigkeit langwelliger Strahlung durch streuendes Material (IR-Photographie). Bei Messungen im nahen IR und bei sehr feinkörnigen Pulvern muß daher die Schichtdicke auf 1 cm oder noch mehr vergrößert werden, wenn man die Kubelka-Munk-Funktion (1) anwenden will.

6. Der Streukoeffizient

Bei der Ableitung der Kubelka-Munk-Funktion (1) wird monochromatische Strahlung vorausgesetzt. Die Theorie sagt also nichts darüber aus, ob der durch Gl. (1) definierte Streukoeffizient s von der Wellenlänge abhängt. Da es sich um eine Vielfachstreuung an eng gepackten Teilchen verschiedener Form und Größe handelt, läßt sich über die Wellenlängenabhängigkeit von s nichts Sichereres voraussagen. Die Miesche Theorie [24] der Lichtstreuung einer ebenen Welle an isotropen Kugeln großen Abstands bezieht sich auf Einfachstreuung und läßt sich auf dieses Problem nicht ohne weiteres anwenden [25]. Dagegen lassen sich die Streukoeffizienten aus der Kubelka-Munk-Funktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge experimentell abschätzen, wenn die k-Werte aus Durchsichtsmessungen zugänglich sind. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Spektren nicht durch Wechselwirkungen auf Grund von Solvations- und Adsorptionskräften beeinflußt sind. Ein solcher Fall liegt bei dem oben erwähnten Filterglas BG 36 vor. Um gleichzeitig die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der mittleren Korngröße zu gewinnen, wurden durch Variation der Mahldauer (1, 2, 4 und 14 Stunden) vier Proben hergestellt. Diese wurden unter dem Meßmikroskop in möglichst dünner Schicht photographiert und wenigstens 500 Teilchen pro Probe ausgemessen. Daraus wurde die mittlere Korngröße [*] nach Gl. (5) [26] berechnet. (n_i = Zahl und d_i = Durchmesser der Teilchen).

$$\sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i}} \quad (5)$$

Für die vier Proben ergaben sich folgende mittlere Korngrößen:

$$\text{Probe 1: } \sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i}} = 4,2 \mu; \text{ Probe 2: } \sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i}} = 2,4 \mu;$$

$$\text{Probe 3: } \sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i}} = 1,5 \mu; \text{ Probe 4: } \sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i}} = 1,1 \mu.$$

Abbildung 6a zeigt die Korngrößenverteilung der feinsten Probe 4. Die größeren Proben zeigten ähnliche Verteilungen, die Maxima waren jedoch flacher und breiter.

[24] G. Mie, Ann. Physik 25, 377 (1908).

[25] Vgl. dazu W. Jaenicke, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 60, 163 (1956).

[*] Der sprachlichen Einfachheit halber verwenden wir den Ausdruck „mittlere Korngröße“ statt der umständlichen, aber korrekten Bezeichnung „Wurzel aus dem mittleren Korngrößenquadrat“.

[26] Vgl. G. Kortüm u. P. Haug, Z. Naturforsch. 8a, 372 (1953).

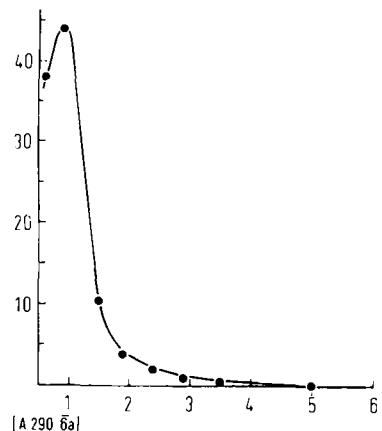


Abb. 6a. Korngrößenverteilung von gemahlenem Didymfilterglas (Probe 4, $\sqrt{d^2} = 1,1 \mu$). Die Verteilung unterhalb 1μ läßt sich mikroskopisch nicht mehr erfassen.
Ordinate: $(n_i/n) \cdot 100 [\%]$
Abszisse: $\sqrt{d^2} [\mu]$

Die Reflexionsspektren dieser vier Proben, gegen den gleichen Standard (MgO) unter gleichen Bedingungen gemessen, zeigt Abb. 7.

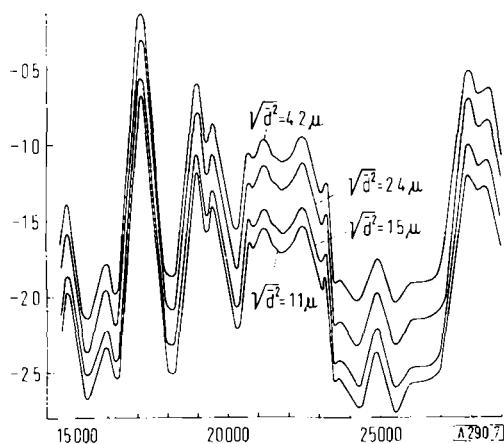


Abb. 7. Einfluß der Korngröße (Wurzel aus dem mittleren Korngrößenquadrat) auf das Reflexionsspektrum von gepulvertem Didymfilterglas, gemessen gegen MgO .
Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

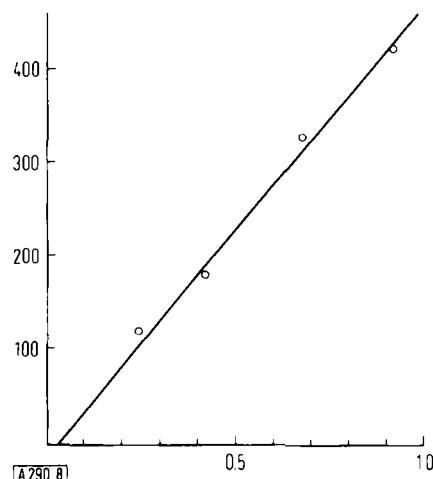


Abb. 8. Abhängigkeit des Streukoeffizienten s von der Korngröße, gemessen an den in Abb. 7 beschriebenen Proben.
Ordinate: Streukoeffizient s [cm^{-1}]
Abszisse: $1/\sqrt{d^2} [\mu]$

Die spektrale Bandbreite bei der Durchsichtsmessung betrug 18 cm^{-1} , sie konnte durch Verstärkung des Photostromes auch bei den Reflexionsmessungen beibehalten werden und war von 14000 bis 28000 cm^{-1} konstant. Zur Messung diente das Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Reflexionszusatz RA 2 [27].

Der aus diesen Reflexionsmessungen mit dem aus Absorptionsmessungen bekannten k -Werten geschätzte Streukoeffizient s ist der mittleren Korngröße umgekehrt proportional (Abb. 8), was schon früher beobachtet worden war [26].

Die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten s bei verschiedener mittlerer Korngröße zeigt Abb. 9. Man sieht, daß s bei den größeren Pulvern im sichtbaren

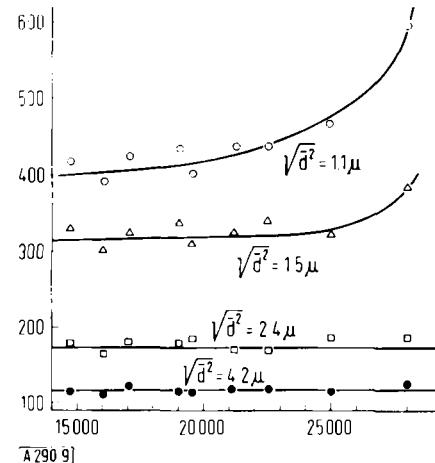


Abb. 9. Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge bei verschiedenen Korngrößen. Gemessen an den in Abb. 7 beschriebenen Proben.
Ordinate: Streukoeffizient s [cm^{-1}]
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

Bereich von der Wellenlänge praktisch unabhängig ist, wie es oben zunächst vorausgesetzt wurde. Bei den feineren Pulvern erkennt man jedoch ein deutliches Ansteigen des Streukoeffizienten bei höheren Wellenzahlen, obwohl hier die Streuung der Werte naturgemäß sehr viel größer ist. Diese Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge bedeutet natürlich eine Verzerrung der aus der Kubelka-Munk-Funktion unter der Annahme von konstantem s ermittelten Spektren im kurzweligen Bereich, jedoch ist diese Verzerrung nicht sehr groß, was z. B. aus Abb. 1 hervorgeht.

7. Einfluß von Feuchtigkeit auf die Reflexionsspektren

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, wird das Reflexionsspektrum eines adsorbierten Stoffes (z. B. Anthracen an NaCl) durch Feuchtigkeit nicht nur in bezug auf seine Schwingungsstruktur, sondern auch in bezug auf seine Intensität stark verändert. Bei dem in Abb. 4 dargestellten Beispiel handelt es sich um eine Verdrängung des Adsorbates von der Oberfläche durch Wassermoleküle. Dies wurde auch in anderen Fällen beobachtet [11, 12]. Dipolkräfte und Wasserstoffbrückenbindungen dürften

[27] Vgl. dazu G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. 4. Aufl. Springer-Verlag, Heidelberg 1962.

dabei eine Rolle spielen. Aber auch wenn derartige Verdrängungen ausgeschlossen oder sehr unwahrscheinlich sind, beobachtet man sehr häufig, daß die Proben bei Zutritt von feuchter Luft dunkler erscheinen. Dies gilt auch für reine Stoffe. Da zu erwarten war, daß derartige Effekte davon abhängen würden, ob der Stoff in Wasser gut oder schlecht löslich ist, wurden einige Versuche mit K_2CrO_4 und Cr_2O_3 als Proben und mit $NaCl$ und CaF_2 als Standards ausgeführt.

Proben und Standards wurden sehr sorgfältig getrocknet und unter vollständigem Luftabschluß gemessen. Dann wurde das Quarzdeckplättchen vorsichtig abgezogen, die Probe einer Atmosphäre mit bestimmtem Wasserdampfpartialdruck ausgesetzt, nach einiger Zeit wieder abgedeckt und erneut gemessen. Dabei ergab sich folgendes: Das Spektrum von reinem Cr_2O_3 , gemessen gegen trockenes $NaCl$ als Standard, ändert sich fast nicht, wenn man die Probe 24 Stunden einer bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aussetzt (Abb. 10). Dagegen nimmt die Absorption von reinem K_2CrO_4 unter gleichen Bedingungen stark zu (Abb. 11).

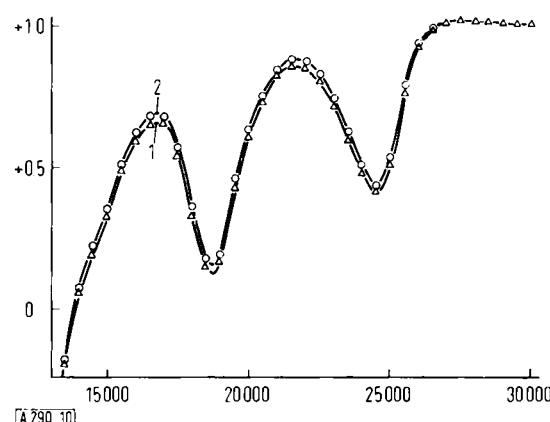


Abb. 10. Reflexionspektren von Cr_2O_3 gemessen gegen $NaCl$. Kurve 1: wasserfreies Material; Kurve 2: Cr_2O_3 , das 24 Std. einer bei Raumtemperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt worden war.
Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

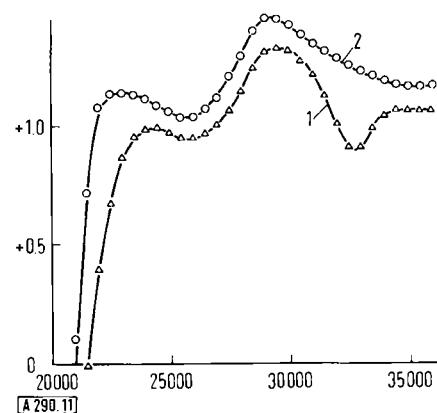


Abb. 11. Reflexionspektren von K_2CrO_4 gemessen gegen $NaCl$. Kurve 1: wasserfreies Material; Kurve 2: K_2CrO_4 , das 24 Std. einer bei Raumtemperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt worden war.
Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

Gemischt mit dem in Wasser schwer löslichen Standard CaF_2 zeigt Cr_2O_3 erst nach längerer Behandlung mit wasserdampf-gesättigter Luft eine merkliche Veränderung des Spektrums, die durch Aufbewahren der Probe über P_2O_5 im Va-

kuum größtenteils wieder rückgängig gemacht werden kann (Abb. 12). Bei der Mischung K_2CrO_4/CaF_2 tritt ebenfalls eine Erhöhung der Absorption ein, wenn man die trockene Probe einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre aussetzt; diese Veränderung ist jedoch irreversibel.

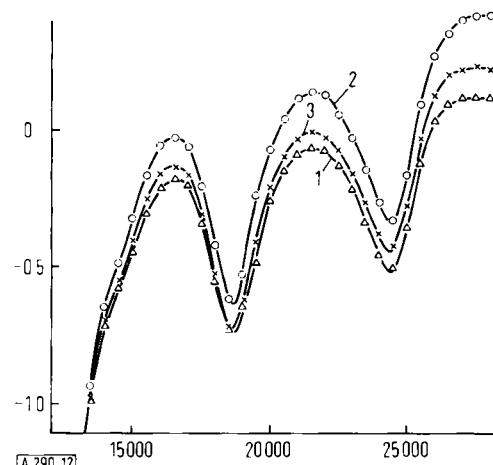


Abb. 12. Reflexionsspektren einer Mischung aus Cr_2O_3 und CaF_2 ($cCr_2O_3 = 0,902 \text{ Mol/l}$) gemessen gegen CaF_2 . Kurve 1: wasserfreies Material; Kurve 2: nach 76-stündiger Behandlung mit wasserdampfgesättigter Luft; Kurve 3: nach 7 Tagen über P_2O_5 im Vakuum.
Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

Gemischt mit dem in Wasser schwer löslichen Standard $NaCl$ zeigen sowohl Cr_2O_3 als auch K_2CrO_4 schon nach einer Stunde Aufbewahrung über 40-proz. H_2SO_4 ($pH_2O \approx 11$ Torr) beträchtliche Erhöhungen der Banden, die nur zu sehr geringem Teil durch anschließendes Aufbewahren über P_2O_5 im Vakuum rückgängig gemacht werden können.

Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen deuten: Sind die untersuchten Pulver in Wasser schwer löslich wie Cr_2O_3 und CaF_2 , so besteht die Wirkung des Wassers offenbar nur darin, daß es in Poren des Pulvers kondensiert und dort die Luft teilweise verdrängt. Da der Streukoeffizient vom Verhältnis der Brechungsindices von Probe und umgebendem Medium abhängt, dieses Verhältnis aber durch das Eindringen des Wassers kleiner wird, nimmt der Streukoeffizient ab und damit nach Gl. (1) $F(R_\infty)$ zu. Dieser Effekt muß weitgehend reversibel sein, wie es bei reinem Cr_2O_3 und bei $Cr_2O_3 + CaF_2$ auch beobachtet wird. Daß sich die Änderung des Spektrums nicht vollkommen rückgängig machen läßt, dürfte darauf beruhen, daß sich das kondensierte Wasser aus den feinsten Poren nur sehr schwer wieder entfernen läßt.

Bei in Wasser löslichen Pulvern wie K_2CrO_4 oder $K_2CrO_4 + NaCl$ treten zusätzliche Rekristallisationseffekte auf, die eine Kornvergrößerung zur Folge haben und damit ebenfalls eine Erhöhung der Absorption infolge der größeren Eindringtiefe der Strahlung bewirken [4]. Diese Effekte lassen sich natürlich durch nachträgliches Trocknen nicht mehr rückgängig machen, sie dürfen außerdem wesentlich größer sein als der erstgenannte. Äußerlich macht sich die Rekristallisation zuweilen schon dadurch bemerkbar, daß das ursprünglich locker in die Meßzelle eingedrückte Pulver sich unter dem Einfluß der feuchten Luft zu einer harten Scheibe zusammenzieht. Unabhängig davon kann Zutritt von Wasserdampf natürlich zu Reaktionen in der Grenz-

flächenphase (Hydratation von Ionen, Verschiebung von Chemisorptions-Gleichgewichten usw.) führen, die sehr starke zusätzliche Änderungen des Spektrums zur Folge haben, worauf bereits hingewiesen wurde. Im allgemeinen ist es zu empfehlen, wasserunlösliche Standards zu wählen, wenn sich dies nicht aus anderen Gründen verbietet. Das Arbeiten unter vollständigem Wasserausschluß ist in der Regel vorzuziehen, erfordert aber einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand.

8. Einzelheiten zur Meßmethodik

Die käuflichen Spektralphotometer sind in der Regel mit einem besonderen Ansatz für diffuse Reflexionsmessungen versehen [27], und zwar entweder für gerichtete oder für diffuse Einstrahlung über eine Ulbricht-Kugel. Im letzteren Fall müssen die Bestrahlungsbedingungen bei Messung von Probe und Standard konstant gehalten werden, da sonst ein sogenannter „Kugelfehler“ auftritt, der sehr beträchtlich werden kann [27].

Die wesentliche Schwierigkeit der Messung besteht darin, reproduzierbare Proben herzustellen mit gleichmäßig ebener Oberfläche und gleicher Packungsdichte. Dazu füllt man das zu messende Pulver so in den Probenteller ein, daß dieser schwach gehäuft voll ist, und drückt es dann mit einem polierten, sorgfältig getrockneten Metallstempel ein, der in den Probenteller genau hineinpäßt. Statt dessen kann man das Pulver auch mit einem Stück Glanzpapier bedecken und es mit einem runden Glasstab glattwalzen.

Die Herstellung vollständig wasserfreier Proben wurde früher ausführlich beschrieben [11]. Sie ist umständlich und muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, da, wie erwähnt, Feuchtigkeit die Meßergebnisse stark verändern kann. Auch der Mahlvorgang in der Kugelmühle zur Verdünnung der Meßproben mit dem Weißstandard ist nach Möglichkeit zu standardisieren, wenn es sich um zu vergleichende oder quantitative photometrische Messungen handelt. Als geeignet haben sich Porzellanmahlbecher (250 ml Inhalt) mit zwei großen oder sechs kleinen Kugeln aus Porzellan erwiesen. Für härteres Mahlgut sind solche aus Achat mit Achatmahlkugeln oder mit Kugeln aus Hartmetall (Wolframacid + Kobalt) vorzuziehen. Innerhalb einer Meßreihe ist stets dieselbe Art von Mahltöpfen mit denselben Kugeln zu verwenden, wenn die Messungen quantitativ reproduzierbar sein sollen. Die Korngröße des Mahlguts hängt wesentlich von Art und Zahl der Kugeln ab. Selbst die Tourenzahl der Kugelmühle ist innerhalb einer Meßreihe sorgfältig konstant zu halten, ebenso die Mahldauer. Der Standard muß genau so vorbereitet und behandelt werden wie die Probe. Die Mahldauer ist von Fall zu Fall verschieden, je nach dem gewünschten Zweck und der Härte des Mahlgutes. Zur gleichmäßigen Adsorption des zu untersuchenden Stoffes an der Oberfläche des Standards mahlt man wenigstens 6 Stunden, am besten über Nacht. Zur Erzielung feinstmöglichen Korns mahlt man 12 bis 14 Stunden; längeres Mahlen hat in der Regel keinen Zweck, weil die feinsten Körnchen schließlich wieder zu-

sammenbacken und man zu einem stationären Zustand der Korngröße und der Korngrößenverteilung gelangt. Bei langen Mahldauern läßt sich ein geringer Abrieb der Mahltöpfen und Mahlkugeln nicht vermeiden. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß dieser Abrieb die Messungen innerhalb der Genauigkeit der Meßmethode nicht beeinträchtigt: Die $F(R_\infty)$ -Werte bleiben innerhalb von 1 bis 2 % konstant, wenn man die Mahldauer über die Erreichung des stationären Zustands hinaus verlängert.

Bei der Auswahl des Standards zur Verdünnung der Meßprobe ist zu berücksichtigen, daß diese nicht mit dem Standard reagieren darf. So ergaben Säuren, an MgO oder Carbonaten adsorbiert, das Spektrum des Salzes, umgekehrt Salze an saurem Al_2O_3 adsorbiert, überlagerte Spektren von Säure und Salz. Feuchtigkeitszutritt hat verschiedene Auswirkungen, da die Hydratation der Ionen in der Oberfläche zusätzliche Veränderungen des Spektrums hervorrufen kann.

Manche Standards lassen sich in hochgetrocknetem Zustand nicht für die Adsorption organischer Stoffe verwenden. So wird z. B. Kieselgel schon nach einstündigem Trocknen bei 600 °C so aktiv, daß manche organische, insbesondere aromatische Stoffe, beim Vermahlen mit dem Kieselgel weitgehend

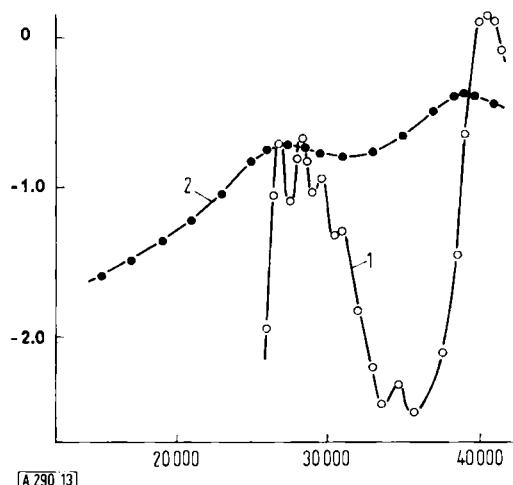
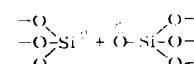


Abb. 13. Reflexionsspektren von Anthracen an SiO_2 ($x = 5 \cdot 10^{-4}$). Kurve 1: SiO_2 nicht vorgetrocknet; Kurve 2: SiO_2 1 Std. bei 600 °C getrocknet.

Ordinate: $\log F(R_\infty)$
Abszisse: Wellenzahl [cm^{-1}]

zersetzt werden. Anscheinend werden die beim Ausneißen des Kieselgels entstehenden Si—O—Si-Brücken durch den Mahlvorgang mechanisch zerschlagen und bilden aktive Zentren,



mit denen organische Stoffe reagieren können [28, 29]. In diesem Sinne ist vielleicht die Wirkung von Mischungen aus SiO_2 und Al_2O_3 zu verstehen, die großtechnisch als Crack-Katalysatoren verwendet werden (vgl. Abb. 13).

Eingegangen am 30. Oktober 1962 [A 290]

[28] W. A. Weyl, Research 3, 230 (1950).

[29] R. E. Benson u. J. E. Castle, J. physic. Chem. 62, 840 (1958).