

Reflexionsspektren von Pulvern

Von GUSTAV KORTÜM und PETER HAUG

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 8a, 372—379 [1953]; eingegangen am 16. Mai 1953)

Die früher entwickelte Methode^{1,2} zur Aufnahme von Absorptionsspektren pulverförmiger Stoffe in Reflexion wird in mehrfacher Hinsicht erweitert, die in ihr steckenden Voraussetzungen werden bezüglich ihres Einflusses auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen geprüft. Im einzelnen werden untersucht: Gültigkeitsbereich des Lambertschen Kosinus-Gesetzes, Polarisation der diffusen Streustrahlung, Brauchbarkeit verschiedener Vergleichsstandards, Korngrößenabhängigkeit der Spektren bei diffuser und bei diffus-regulärer Streustrahlung. Die Fehlergrenzen der Methode für relative und absolute Messungen werden auf Grund der empirischen Ergebnisse abgeschätzt. Als Beispiel für die Anwendung der Methode auf Probleme der Molekülstruktur werden die Durchsichtsspektren und Reflexionsspektren von Diphenyl bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Während bis vor wenigen Jahren die Messung des Reflexionsvermögens von Pulvern ein nur wenig beachtetes Spezialgebiet war, werden die modernen lichtelektrischen Spektralphotometer (Beckman, Unicam, Zeiß) heute mit einem serienmäßig hergestellten Zusatzgerät für die Messung der „diffusen Reflexion von Pulvern“ ausgerüstet. Im allgemeinen begnügt man sich in der praktischen Anwendung der Methode mit der Angabe, wie viel Prozent im Verhältnis zu einem nicht absorbierenden Standard der zu untersuchende Stoff im sichtbaren Spektralgebiet reflektiert. Erst in neuerer Zeit sind quantitative systematische Untersuchungen (Vgl. ^{1,2,3} und die in ^{1,2} angegebene frühere Literatur) über den Einfluß von Korngröße und Gesamtabsorption der Pulver durchgeführt worden. Dabei hat sich ergeben, daß das durch den Ausdruck

$$R \equiv \frac{J_{\text{refl.}}}{J_{\text{refl. Stand.}}} \quad (1)$$

definierte relative Reflexionsvermögen unter der Voraussetzung, daß Gesamtabsorption und Korngröße genügend klein sind, mit dem durch $I = I_0 e^{-kd}$ definierten Absorptionskoeffizienten k des untersuchten Stoffes in einem gesetzmäßigen Zusammenhang steht:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} \equiv f(R) = \frac{k}{s}, \quad (2)$$

wobei s der von der Korngröße abhängige mittlere Streukoeffizient ist, der jedoch von der Wellenlänge

¹ Vgl. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. **2a**, 652 [1947].

² G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem., **57**, 353 [1953].

unabhängig ist. Trägt man $\log f(R)$ als Funktion von Wellenlänge oder Wellenzahl auf, so erhält man demnach die „typische Farbkurve“ des untersuchten Stoffes.

Da die entwickelte Methode für die Ermittlung von Absorptionsspektren unlöslicher Stoffe recht große Bedeutung hat, erschien es notwendig, den Zusammenhang zwischen Reflexions- und Durchsichtsspektren, die Korngrößenabhängigkeit und die Brauchbarkeit der Methode für Messungen im UV an einer Reihe von Beispielen zu prüfen, worüber im folgenden berichtet werden soll. —

1. Zur Methodik

Die früher beschriebene *Meßmethode*^{1,2} wurde im wesentlichen beibehalten. Als Spektrograph diente der Steinheil-Spektrograph GH mit Quarzoptik 1:10 und einer Dispersion von ca. 20 Å/mm bei 3500 Å und von ca. 7 Å/mm bei 2500 Å, als Strahlungsquelle eine Xenon- bzw. eine Quecksilber-Hochdrucklampe⁴. Die pulverisierten Präparate wurden zum Schutz mit einer dicht abschließenden, aber nicht berührenden Quarzplatte abgedeckt, was die Spektren nicht beeinflußt. Auf diese Weise wird auch verhindert, daß leicht sublimierende Stoffe den Vergleichsstandard verunreinigen.

Die erneute Nachprüfung des Lambertschen Kosinus-Gesetzes für die reflektierte Strahlung bestätigte die früher gemachte Erfahrung, daß es bei genügend feinkörnigen Pulvern in einem beschränkten Winkelbereich innerhalb der Meßgenauigkeit der photographischen Methode gültig ist. Es wurde bei senkrechtem Einfall der Primärstrahlung mit einem Austrittswinkel von 25° gearbeitet. Es wurde ferner nachgeprüft, ob

³ P. D. Johnson u. F. J. Studer, J. opt. Soc. America **40**, 121 [1950].

⁴ P. Schulz, Z. Naturforsch. **2a**, 583 [1947]; Ann. Physik **1**, 95 [1947].



die bei einer Reihe von Untersuchungen⁵ beobachteten *Polarisationseffekte* der diffusen Streustrahlung bei der obigen Versuchsanordnung die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gewonnenen Spektren beeinträchtigen könnten. Zu diesem Zweck wurden Reflexionspektren von K_2CrO_4 -Pulvern verschiedener Korngröße mit und ohne Vorschaltung eines Nicols aufgenommen, ohne daß über die Grenzen der Meßgenauigkeit hinausgehende Unterschiede festgestellt werden konnten.

Die *Pulverisierung der Stoffe* wurde wesentlich verbessert. Es hatte sich herausgestellt, daß die übliche Zerkleinerung im Achatmörser nicht das maximal an Feinheit und Korngleichheit Erreichbare darstellt, sondern es existiert ein — allerdings nur für lösliche Stoffe anwendbares — Verfahren^{5a}, das alle mechanischen Zerkleinerungsmethoden wesentlich übertrifft: die sogenannte Lyophilisierung. Dabei wird der zu zerkleinernde Stoff, z. B. K_2CrO_4 , in Wasser gelöst, die Lösung mit CO_2 -Aceton oder einem ähnlichen Kältemittel schnell zum Erstarren gebracht, und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum vorsichtig weggelöst. Hiermit lassen sich je nach Geschwindigkeit des Ausfrierens und Konzentration der Lösung einheitliche Korngrößen von wenigen Zehnteln μ und darunter erreichen. Für die mechanische Zerkleinerung erwies sich ein Gerät nach dem Prinzip des von v. Ardenne⁶ entwickelten „Vibrators“ für unsere Zwecke am praktischsten. Hierbei schwingt eine Stahlfeder mit passendem kleinen Gefäß und 2–3 Stahlkugeln darin in Resonanz vor dem Kern eines mit 50 Hz Wechselstrom betriebenen Elektromagneten. Man erreicht damit im allgemeinen ebenfalls einigermaßen einheitliche Korngrößen von unter 1 μ und zwar in sehr kurzer Zeit.

Zur Frage des *Vergleichsstandards* seien die wichtigsten früheren Untersuchungen und ihre Ergebnisse kurz zusammengestellt. Am häufigsten verwendet — vor allem für wissenschaftliche Zwecke, z. B. für die Messung des absoluten Reflexionsvermögens mit Hilfe der *Ulbrichtschen Kugel* — wird frisch aufgerauchtes MgO . Es hat — abgesehen natürlich von der Tatsache eines weitgehend spektralunabhängigen guten Reflexionsvermögens — den Vorteil, ohne größere Schwierigkeiten jederzeit und überall hergestellt werden zu können und außerdem sehr gleichmäßige Ergebnisse zu liefern⁷. Für den sichtbaren Bereich geben z. B. die letzten der genannten Autoren bei einem absoluten Reflexionsvermögen von rund 0,98 eine Reproduzier-

barkeit von mindestens 0,5% an. Für das UV jedoch wird eine relativ große, durch das Altern der Präparate hervorgerufene Veränderlichkeit des Reflexionsvermögens beobachtet, und bei anhaltender Bestrahlung außerdem ein allmähliches Ausbleichen des Präparats, so daß das Reflexionsvermögen z. B. bei 3000 Å von etwa 94 auf 97% steigt. Dieser Effekt wird auf eine mögliche Zersetzung von bei der Verbrennung von Mg eventuell gebildetem Mg -Nitrid zurückgeführt. Allgemein scheint die Reproduzierbarkeit im UV wesentlich geringer zu sein als im Sichtbaren.

Ein weiterer Mangel, vor allem für technische Zwecke, ist die geringe Beständigkeit dieser Oberflächen, worin z. B. auch der Grund für die Ergebnisse von Gilmore und Knipe⁸ zu suchen sein mag, die mit Hilfe von MgO die spektrale Abhängigkeit von Photomultipliern untersuchten und hierbei Abweichungen im Reflexionsvermögen bis zu 5% vom Mittelwert fanden. Zur Erzielung dauerhafter Standards wurden daher MgO - und $MgCO_3$ -Blöcke hergestellt, die jeweils frisch abgeschmiedet werden konnten, sich aber als nicht so reproduzierbar erwiesen. Man gelangte so schließlich zu Milchglasstandards, die im Sichtbaren 80–90% von MgO reflektieren, aber stets in derselben geometrischen Stellung benutzt werden müssen, das sie im allgemeinen das *Lambertsche Kosinusgesetz* nicht genau genug erfüllen⁹. Eine sehr elegante Ergänzung dazu wurde schon von Gabel und Stearns¹⁰ beschrieben, die zu einem bestimmten Milchglasstandard eine Glasscheibe liefern, deren Dicke bzw. Absorption so bemessen ist, daß sie — vor dem zu untersuchenden Stoff angebracht — den dem Milchglasstandard zur MgO - bzw. absoluten Reflexion fehlenden Anteil gerade kompensiert. Man mißt also in dem Spektralbereich, für den das erreicht ist, direkt das absolute Reflexionsvermögen. Zur Wahrung der geometrischen Verhältnisse wird auch mit zwei Platten gearbeitet, deren Dickenunterschied dann entsprechend bemessen ist. Miescher und Rometsch¹¹ empfehlen schließlich gepréßte $BaSO_4$ -Platten, die mit Gelatine haltbar gemacht sind und ein sehr beachtliches Reflexionsvermögen aufweisen: Bei 450 μ : 0,989, 550 μ : 0,991, 630 μ : 0,992. Die Abweichungen sollen im allgemeinen weniger als 0,5% betragen, nehmen aber — wie bei MgO — in Richtung kürzerer Wellenlängen stark zu und zeigen dort wieder größere Alterungserscheinungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde meist feinstes $BaSO_4$ -Pulver als Standard benutzt¹², das innerhalb

⁵ Vgl. z. B. G. P. Woronkoff u. G. J. Pokrowski, *Z. Physik* **20**, 358 [1924]; **30**, 139 [1924]; **33**, 860 [1925]; M. Leontowitsch, *Z. Physik* **46**, 739 [1928]; W. A. Reuse, *J. opt. Soc. America* **40**, 55 [1950].

^{5a} Nach freundlicher Mitteilung von Dr. U. Schiedt, Tübingen.

⁶ M. v. Ardenne, *Angew. Chem.* **54**, 144 [1941]; *Kolloid-Z.* **93**, 158 [1940].

⁷ F. Henning u. W. Heuse, *Z. Physik* **10**, 111 [1922]; J. S. Preston, *Trans. Opt. Soc. [London]* **31**, 15 [1929–30]; F. Benford, G. Lloyd u. S. Schwarz, *J. Opt. Soc. America* **38**, 445, 964 [1948]; N. A. Finkelnstein, *J. Opt. Soc. America* **40**, 178 [1950];

W. E. K. Middleton u. C. L. Sanders, *J. opt. Soc. America* **41**, 419 [1951].

⁸ E. H. Gilmore u. R. H. Knipe, *J. opt. Soc. America* **42**, 481 [1952].

⁹ H. K. Hammond u. J. Nimeroff, *J. Opt. Soc. America* **42**, 367 [1952]; T. Gillett u. P. F. Meads, *Analytic. Chem.* **24**, 829 [1952].

¹⁰ J. W. Gabel u. E. J. Stearns, *J. opt. Soc. America* **39**, 481 [1949].

¹¹ K. Miescher u. R. Rometsch, *Experientia [Basel]* **6**, 302 [1950].

¹² S. auch C. F. Goodeve, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 340 [1937].

der Meßgenauigkeit über den ganzen interessierenden Bereich (4000 bis 2300 Å) dasselbe Reflexionsvermögen wie MgO-Pulver aufwies. Um gelegentliche größere Abweichungen, wie sie im UV zu erwarten waren, erfassen zu können, wurde auf den Platten, bei denen es erforderlich war, ein Doppelspektrum aufgenommen, für das der um einen bestimmten Betrag geschwächte BaSO_4 -Vergleich gegen einen — von der Firma Zeiß-Opton freundlicherweise zur Verfügung gestellten — Milchglas-Standard verglichen wurde, der insgesamt gegen BaSO_4 folgende Charakteristik aufwies (Abb. 1):

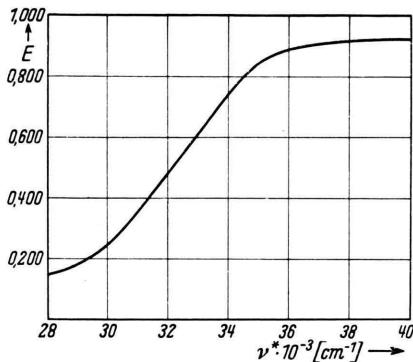


Abb. 1. Milchglasstandard von Zeiß-Opton im Vergleich zu BaSO_4 .

Wenn also bei diesem Vergleich für die eingestellte Extinktion die Stelle gleicher Schwärzung nach längeren oder kürzeren Wellenlängen verschoben war, so konnte das interessierende Spektrum korrigiert werden. Praktisch wurden nie außerhalb der allgemeinen Fehlergrenze liegende Abweichungen beobachtet, doch könnte sich diese Möglichkeit zur Kontrolle als nützlich erweisen; außerdem ließe sich mit Hilfe eines solchen Verfahrens ein Anschluß an absolute Reflexionswerte erreichen, falls man das absolute Reflexionsvermögen eines solchen Milchglasstandards vorher einmal bestimmt.

2. Zusammenhang zwischen Durchsichts- und Reflexionsspektren

An Stelle des durch Gl. (2) gegebenen linearen Zusammenhangs zwischen der Streufunktion $f(R)$ und dem Absorptionskoeffizienten k kann man für nicht zu große Werte von R folgende Näherung benutzen:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} \approx \frac{1-2R}{2R} = \frac{1}{2R} - 1 = \frac{k}{s},$$

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{s} k + 2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{R} = \frac{2 \cdot 2,303}{s} a + 2, \quad (3)$$

wenn man mit a die durch $I = I_0 \cdot 10^{-ad}$ definierte Absorptionskonstante bezeichnet. Man erhält auf

diese Weise einen linearen Zusammenhang zwischen der Meßgröße selbst und dem Absorptionskoeffizienten, der für viele Zwecke einfacher zu handhaben ist. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist diese Beziehung für die Maxima der früher untersuchten² $\text{K}(\text{Mn, Cl})\text{O}_4$ -Mischkristalle mit einem KMnO_4 -Gehalt von 0,17 Mol% mit guter Näherung erfüllt.

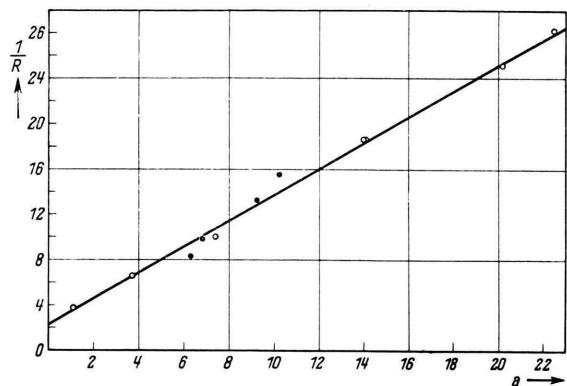


Abb. 2. Die Funktion $\frac{1}{R} = f(a)$ für $\text{K}(\text{Mn, Cl})\text{O}_4$ -Mischkristalle ($\gamma\text{-KMnO}_4 = 0,0017$); ○ Hauptmaxima, ● Nebenmaxima.

Allerdings wird sich später zeigen, daß nicht nur der Anstieg, sondern auch der Achsenabschnitt der Geraden von der Korngröße abhängig ist, so daß hier zunächst mit der empirischen Gleichung

$$\frac{1}{R} = C'a + C'' \quad (4)$$

gearbeitet wurde.

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung dieses Zusammenhangs bot eine Arbeit von Johnson und Studer³, die das Reflexionsspektrum eines KBr:Th -Phosphors bei zwei verschiedenen Korngrößen und das Durchsichtsspektrum aufnahmen. Auch hier ist die lineare Abhängigkeit (4) mit befriedigender Genauigkeit erfüllt, obwohl es sich um einen lumineszierenden Stoff handelt. Daß eine Lumineszenz, wenn sie stärker ausgeprägt ist, die Reflexionsspektren und damit auch den Zusammenhang zwischen $1/R$ und a völlig verzerren kann, wird später gezeigt werden.

Wir haben ferner den Durchlässigkeitsabfall von normalem Glas gegen das UV hin in Durchsicht und Reflexion aufgenommen. In Durchsicht konnten durch Aufnahme bei zwei verschiedenen Schichtdicken die Reflexionsverluste an den Grenz-

flächen eliminiert werden¹³ (Abb. 3—5). Es ist hier deutlich sichtbar, wie besonders für das grobkörnigste Präparat bei höheren Werten von $1/R$, also auch von E , die gemessenen Extinktionswerte der Reflexionsspektren etwas zu niedrig liegen, d. h. daß ein zusätzlich reflektierter Anteil zutage tritt. Dies würde für kürzere Wellenlängen noch deutlicher werden, da dort die Absorptionskonstante in Durchsicht weiter ansteigt, die reflektierte Intensität aber einem gewissen Grenzwert zustrebt, was — wie früher ausgeführt² — auf den zunehmenden Anteil an regulärer Reflexion zurückzuführen ist.

Schwierigkeit besteht in der Tatsache, daß keine Pulver einheitlicher Korngröße zur Verfügung stehen. Der Versuch, durch einfache Mittelung der Korndurchmesser zu einer quantitativen Aussage zu kommen, hätte nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn zwischen der Streuwirkung der Teilchen und dem Teilchendurchmesser ein linearer Zusammenhang bestünde. Dies ist aber nicht der Fall, so daß die Verteilung der Gesamtzahl der Teilchen auf die einzelnen Größen durchaus berücksichtigt werden muß. Da nun für Teilchen in der Größenordnung einiger μ bei der Streuung von Licht im allgemeinen

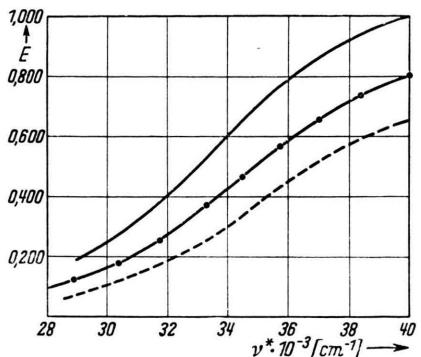


Abb. 3. Reflexionsspektrum von Glaspulver verschiedener Korngröße; $\sqrt{d^2}$: — $\approx 100 \mu$, .—. $\approx 35 \mu$, --- $\approx 10 \mu$.

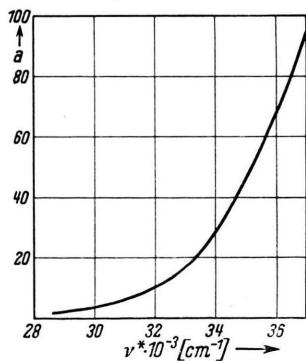


Abb. 4. Absorption von Glas in Durchsicht.

3. Die Korngrößenabhängigkeit der Spektren

Gerade die letzten Messungen ließen weiter eine Beurteilung der Korngrößenabhängigkeit der Spektren zu. Die dabei hauptsächlich auftretende

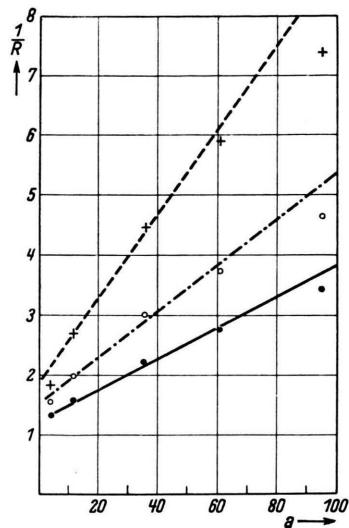


Abb. 5. Die Funktion $1/R = f(a)$ für Glaspulver verschiedener Korngröße; $\sqrt{d^2}$: + $\approx 100 \mu$, ○ $\approx 35 \mu$, ● $\approx 10 \mu$.

das Quadrat des Durchmessers eingeht¹⁴, wurde eine quadratische Mittelung versucht. Man zählt zu diesem Zweck die Anzahl der in je eine bestimmte Größenklasse, z. B. $0-2 \mu$, $2-5 \mu$, $5-10 \mu$ usw. fallenden Partikel unter dem Mikroskop aus und gibt jeder Gruppe bei der Mittelung ein verschiedenes Gewicht und zwar so, daß die Gewichte untereinander im Verhältnis der mittleren Durchmesserquadrate der einzelnen Gruppen stehen. Man gelangt so zu einem quadratischen Mittelwert $\sqrt{d^2}$, bei dem sich die größeren Teilchen natürlich um sehr viel mehr bemerkbar machen als die kleinen. Zum Beispiel werden Teilchen zwischen 5 und 10μ

¹³ K. Schachtschabel, Ann. Physik **81**, 929 [1926].

¹⁴ G. Jobst, Ann. Physik **76**, 863 [1925]; **78**, 157 [1925]; W. Luck, Unveröffentl. Diplomarbeit, Berlin 1944.

mit dem Gewicht $7,5^2 = 56,25$, die Gruppe zwischen 50 und 100μ aber mit $75^2 = 5625$ belegt, d. h. ein Kriställchen in der letzten Größenordnung wiegt — was die Streuwirkung anbelangt — rund 100 der zehnmal kleineren auf.

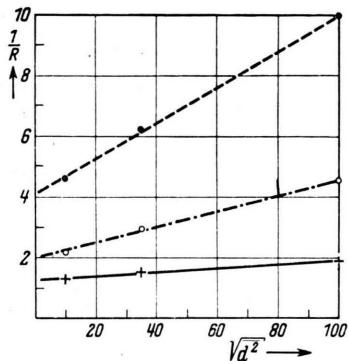


Abb. 6. Korngrößenabhängigkeit der Glaspulverspektren; Werte bei 2500 \AA (●), bei 2900 \AA (○), bei 3300 \AA .

Mit diesem Verfahren und den experimentellen Daten ergab sich nun (s. Abb. 5 und 6), daß sowohl Achsenabschnitt wie Anstieg der Geraden $1/R = f(a)$ ungefähr linear von diesem quadratisch gewonnenen Durchmessermittel abhängen. Die allgemeine Form des Zusammenhangs zwischen der Reflexion eines Pulvers und den Absorptionskonstanten desselben Stoffs in Durchsicht würde also lauten:

$$R \equiv \frac{J_{\text{refl.}}}{J_{\text{refl. Stand.}}} = \frac{1}{(C_1 + C_2 \sqrt{d^2}) a + C_3 + C_4 \sqrt{d^2}}. \quad (5)$$

Es ist nun die Frage, inwieweit (5) den Vorstellungen genügt, die wir uns vom Streu- und Absorptionsvorgang bei der Entstehung der Reflexionspektren machen.

1. Für sehr große Absorptionskonstanten a wird nur relativ wenig reflektiert und umgekehrt, was durchaus den Erwartungen entspricht.

2. Die zurückgestrahlte Gesamtintensität ist bei gleicher Absorption um so größer, je feiner das Korn des Pulvers ist — eine Vorstellung, die man dadurch verständlich machen kann, daß bei feinen Pulvern der im Kristall zurückgelegte Lichtweg im Mittel geringer ist.

3. Der entgegengesetzte Grenzfall wäre ein sehr großer Einkristall: R ist dann relativ klein, was

ebenfalls einleuchtet, denn die Streuung, die — abgesehen von der hier ja nicht berücksichtigten regulären Reflexion an der Oberfläche — dafür verantwortlich ist, daß Licht wieder nach rückwärts gelangt, fiele weg.

Dies wären die grundsätzlichen qualitativen Zusammenhänge, und es scheint, daß die Gl. (5) allen derartigen Überlegungen standhält. Des weiteren sind aber noch einige feinere, mehr quantitative Folgerungen zu ziehen, die vor allem für die praktische Anwendung der Methode von Interesse sein dürften.

4. Betrachten wir zunächst den Fall, daß der Standard ideal reflektiere (Reflexionsvermögen = 1), und daß auch die zu untersuchende Substanz so fein gepulvert sei, daß sie für eine Wellenlänge, wo sie nicht absorbiert ($a = 0$), als idealer Reflektor angesehen werden könnte, so müßte dafür $R = 1$, d. h. $C_3 = 1$ sein, in welcher Größenordnung C_3 auch tatsächlich liegt. Ein $C_3 < 1$, wie es sich aus der schon erwähnten Arbeit von Johnson und Studer³ ergibt, würde also besagen, daß für eine Wellenlänge, wo der Stoff nicht absorbiert — nach Elimination der Korngrößeneinflüsse — die von dem Stoff reflektierte Intensität größer als die vom Standard zurückgestrahlte ist. Dies läßt entweder auf einen nicht idealen Standard schließen, oder aber — da das letztere bei MgO wenig wahrscheinlich ist — auf einen Einfluß der Tatsache, daß es sich um eine Messung an einem lumineszierenden Stoff handelt.

5. Ähnliche Überlegungen, mit dem Ergebnis, daß doch nicht alle Stoffe — auch bei hinreichend feiner Pulverisierung und in Gebieten geringster Absorption — das Reflexionsvermögen von MgO oder BaSO_4 erreichen, lassen sich anstellen, wenn $C_3 > 1$ ist, wie in den anderen dargestellten Fällen, eine Beobachtung, die vielleicht darauf hindeutet, daß die Form der Kriställchen und ähnliche Einflüsse doch nicht ganz außer acht gelassen werden dürfen.

6. Die Beobachtung, die schon Kortüm und Kortüm-Seiler¹ machten, daß das Spektrum sich mit fortschreitender Pulverisierung einer Grenzform nähert, die sich auch durch tagelanges Verreiben nicht mehr merklich ändert, ist unserer Formel nach auf die endliche Größe von C_1 zurückzuführen — vorausgesetzt natürlich, daß es sich nicht um einen Stoff handelt, bei dem die Grenzform dadurch bedingt ist, daß das sich beim Zerreiben einstellende Gleichgewicht zwischen Pulverisieren und

Wiederzusammenbacken schon bei einigen μ Korngröße liegt, was nach Nassenstein¹⁵ relativ häufig eintritt.

7. Schließlich gehört hierher auch noch die frühere Beobachtung^{1,2}, daß die Spektren mit zunehmender Korngröße deutlicher, d. h. die Extinktionswerte weiter auseinandergezogen sind. Auch das läßt sich an Hand des betrachteten quantitativen Zusammenhangs erklären.

Über die darin auftretenden vier Konstanten läßt sich mit dem relativ geringen bisher vorhandenen Untersuchungsmaterial noch nicht allzuviel aussagen. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen und BaSO_4 als Standard lagen C_1 und C_4 durchweg größtenteils zwischen 0,01 und 0,02 ($\sqrt{d^2}$ in μ eingesetzt), C_3 bei 1,0–1,5, und C_2 wechselte stärker zwischen 0,002 und 0,02. Alle vier Konstanten sind natürlich von der Güte des Standards in gleicher Weise abhängig, dessen Reflexionsvermögen daher über den ganzen beobachteten Spektralbereich hinweg ungefähr gleich bleiben sollte.

4. Messungen in Gebieten starker Absorption

Der durch die Gl. (2) bzw. (5) gegebene Zusammenhang zwischen dem relativen Reflexionsvermögen und der Absorptionskonstanten pulverförmiger Stoffe ist, wie mehrfach betont wurde, nur bei kleiner Gesamtabsorption gültig, d. h. unter der Voraussetzung, daß man den Anteil regulärer Reflexion gegenüber dem diffusen Anteil vernachlässigen kann. Jedoch kann sich unter ungünstigen Bedingungen (großes Korn und großer Brechungsindex) der reguläre Strahlungsanteil auch schon bei relativ kleinen Extinktionen bemerkbar machen.

Dafür sprechen folgende Beobachtungen: Sowohl das von Kortüm und Kortüm-Seiler¹ gemessene K_2CrO_4 als auch das reine KMnO_4 , das von Schöttler² gemessen war, zeigten in den Gebieten ihrer größten Absorptionskonstanten die Erscheinung, daß die Extinktion mit fallender Korngröße zunahm, und die Spektren außerdem um so weniger differenziert waren, je größer das verwendete Korn war — beides Tatsachen, die den Messungen bei starker Gesamtreflexion widersprachen. Es wurde deshalb nochmals die bei 3400 Å liegende Haupt-

bande des K_2CrO_4 untersucht, und zwar bei extremen Korngrößenunterschieden. Die Ergebnisse zeigt die folgende Abb. 7. Für verhältnismäßig großes Korn nimmt die Extinktion noch mit fallender Größe der Teilchen ab, um aber von einer gewissen Kornfeinheit ab wieder anzuwachsen, wobei dann gleichzeitig die Spektren differenzierter, d. h. die Extinktionsunterschiede zwischen Maxima und Minima größer werden. Diese Umkehr scheint dann einzutreten, wenn die Teilchengrößen etwa mit der

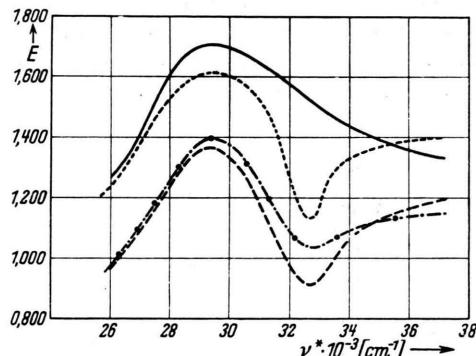


Abb. 7. Reflexionspektren von K_2CrO_4 bei verschiedenen Korngrößen; $\sqrt{d^2}$: — $\approx 250 \mu$, . . . $\approx 80 \mu$, — · — $\approx 10 \mu$, - - - $\approx 0,5 \mu$.

Lichtwellenlänge vergleichbar werden. Das läßt folgende Deutung zu: Solange die Teilchen noch sehr groß gegen λ sind, bleibt der Anteil an direkt oberflächenreflektiertem Licht ungefähr gleich, d. h. die Oberfläche, die aus den kleineren Kristallchen besteht, erscheint wie üblich heller — der mittlere innerhalb der Kristalle durchlaufene Lichtweg wird geringer. Daß die Differenziertheit der Spektren hier durch den vorhandenen Anteil an regulär reflektiertem Licht herabgesetzt wird, zeigt die schon früher² angestellte Überschlagsrechnung.

Der bei Teilchengrößen in der Gegend der Lichtwellenlänge zu beobachtende Wiederanstieg der Extinktion und die Zunahme der Extinktionsunterschiede zwischen Maxima und Minima der Spektren sind dann ganz entsprechend als starkes Nachlassen des regulär reflektierten Anteils in dieser Größenordnung zu deuten. Durch sehr feine Pulversierung, also insbesondere durch Lyophilisierung, läßt sich demnach der störende Einfluß des regulär reflektierten Lichtes zum größten Teil beseitigen.

Wo dies nicht möglich ist, muß natürlich der in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Zusammenhang zwischen $1/R$ und a mit einer Korrek-

¹⁵ H. Nassenstein, Chem. Ing. Techn. 24, 272 [1952].

tur versehen werden, die den regulär reflektierten Anteil berücksichtigt. Der Zusammenhang dürfte so anzusetzen sein:

$$R_{\text{ges.}} = R_{\text{reg.}} + R_{\text{diff.}} \\ = \frac{1}{(C_1 + C_2 \sqrt{d^2}) a + C_3 + C_4 \sqrt{d^2}} + R_{\text{reg.}} \quad (6)$$

mit $R_{\text{reg.}} = c \cdot \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$,

wo c von der geometrischen Anordnung und der Korngröße abhängig wäre. Doch wird man natürlich versuchen, durch eine entsprechende Kornfeinheit möglichst ohne diese Korrektur auszukommen, da sie die Verhältnisse viel unübersichtlicher macht.

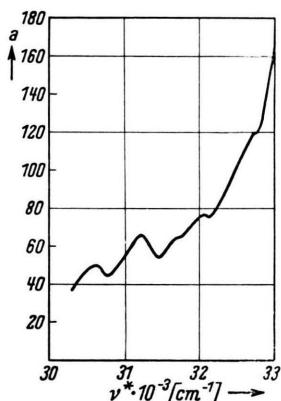


Abb. 8. Spektrum von Diphenyl in Durchsicht.

Ein Beispiel, bei dem die regulären Anteile der Reflexion sich noch ziemlich stark bemerkbar machen, ist das von uns untersuchte Diphenyl. In Abb. 8 ist das Durchsichtsspektrum aufgenommen an gezüchteten dünnen Kristallplättchen, in Abb. 9

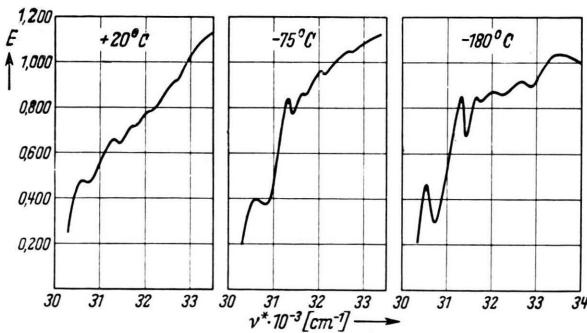


Abb. 9. Reflexionsspektren von Diphenyl bei verschiedenen Temperaturen; $\sqrt{d^2} \approx 50 \mu$.

das Reflexionsspektrum bei drei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Hier sind die $\log f(R)$ - und die $\log a$ -Kurven als Funktion der Wellenzahl einander nicht parallel, d. h. die Reflexionsspektren stellen keine typischen Farbkurven dar, weil die Gesamtabsorption sehr hoch ist. Der reguläre Reflexionsanteil wird hier noch dadurch vergrößert, daß die Kristallplättchen sich beim Pressen des Pulvers leicht parallel zur Oberfläche orientieren. Diese Störung ließe sich durch Lyophilisieren weiter verringern.

Im übrigen zeigen diese Messungen, daß Diphenyl im Kristallzustand ein Spektrum mit Schwingungsstruktur besitzt, im Gegensatz zum gelösten Zustand, was auch Merkel und Wiegand¹⁶ schon qualitativ beobachtet haben. In dem Maße, wie die Torsionsschwingungen um die Bindung der beiden Phenylringe mit abnehmender Temperatur einfrieren, tritt auch die Schwingungsstruktur immer deutlicher hervor¹⁷.

5. Fehlerdiskussion

In der Praxis wird die hier geschilderte Methode im allgemeinen wohl zu zwei Fragestellungen herangezogen werden: Erstens zur Untersuchung der Eigenschaften von Pulvern, z. B. des Alterns eines Präparats, der Einwirkung von UV-Bestrahlung, des Einflusses verschiedener Arten der Pulverisierung, der Luftfeuchtigkeit, kurzzeitiger Erwärmung, Verunreinigungen usw., zweitens — das wird das Häufigere sein — zur Bestimmung der typischen Farbkurve eines festen Stoffes. Für beide Zwecke ist die Frage der dabei zu erzielenden Genauigkeit von großer Bedeutung.

Den bisherigen Ergebnissen nach ist — entsprechende chemische Reinheit des Stoffes natürlich vorausgesetzt — ein Reflexionsspektrum, wenn der Stoff bis zu einem bestimmten Grad gepulvert wird, bis auf $\pm 5\%$ der Extinktion E reproduzierbar. Durch Wiederholung der Aufnahme läßt sich das Spektrum auf $\pm 2-3\%$ in E festlegen.

Schwieriger liegen die Dinge jedoch im Hinblick auf die Ermittlung der typischen Farbkurve. Wenn z. B. bei den Reflexionsspektren von K_2CrO_4 mit abnehmender Korngröße ein Absorptionsminimum bei 3060 \AA immer deutlicher auftritt, so ist das für

¹⁶ E. Merkel u. Ch. Wiegand, Z. Naturforschg. **3b**, 39 [1948].

¹⁷ Vgl. dazu G. Kortüm u. G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

die Untersuchung der Eigenschaften von Pulvern unter Umständen sehr interessant, für die Ermittlung der typischen Farbkurve aber störend, da die Abweichungen nach Berücksichtigung der verschiedenen Korngrößen die oben angegebene Fehlergrenze überschreiten dürften. Derartige Abweichungen werden wohl in jedem Einzelfall geklärt werden müssen¹⁸. Als Beispiel sei eine Messung an KCl:Tl-Pulver von Klick, Schumacher und Stokes¹⁹ angegeben, wo natürlich schon aus dem gemessenen Reflexionsvermögen von stellenweise über 100% zu ersehen ist, daß hier Fluoreszenz die Ermittlung des normalen Reflexionsspektrums stört. Was bisher in dieser und den vorangehenden Arbeiten erreicht wurde, stellt gewissermaßen den Idealfall, eine erste Näherung, dar. Aber selbst hierfür können noch nicht einmal allgemeingültige Angaben über die Veränderlichkeit der vier Konstanten C_i in der Formel für den quantitativen Zusammenhang zwischen Reflexions- und Durchsichtsspektren gegeben werden. Die fehlertheoretisch zu ermittelnde Abhängigkeit der Absorptionskonstanten a von den aus Reflexionsmessungen gewonnenen Konstanten C_i , den gemessenen Extinktionen E und der Korngröße $\sqrt{d^2}$ ergibt für den relativen Fehler

$$\begin{aligned} \frac{d a}{a} = & \frac{d C_1 + \sqrt{d^2} d C_2}{C_1 + C_2 \sqrt{d^2}} \\ & + \frac{10^{-E}}{1 - (C_3 + C_4 \sqrt{d^2}) 10^{-E}} (d C_3 + \sqrt{d^2} d C_4) \\ & + \frac{\ln 10}{1 - (C_3 + C_4 \sqrt{d^2}) 10^{-E}} d E \\ & + \frac{C_1 C_4 \cdot 10^{-E} + C_2 - C_2 C_3 \cdot 10^{-E}}{[1 - (C_3 + C_4 \sqrt{d^2}) 10^{-E}] (C_1 + C_2 \sqrt{d^2})} d \sqrt{d^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

¹⁸ Man könnte daran denken, solche Abweichungen mit feiner werdender Korngröße auf die Tatsache zurückzuführen, daß sich nach einer Zerkleinerung der Kristalle um den Faktor 10 hundertmal mehr Moleküle an der Kristalloberfläche befinden als vorher, d. h. ver-

Hiermit wurden spezielle Werte durchgerechnet, und zwar für die vier Kombinationen: kleine Extinktion bei kleinem und großem Korn, und große Extinktion bei beiden Korngrößen, jeweils mit den Konstanten:

$$C_1 = 0,015, C_2 = 0,01, C_3 = 1, C_4 = 0,015$$

und den Schwankungen

$$d C_1 = 0,005, d C_2 = 0,01, d C_3 = 0,2, d C_4 = 0,005, \\ d E = 5\%, d \sqrt{d^2} = 25\%.$$

Es ergab sich, daß die Fehler um so geringer werden, je feiner man das Korn wählt. Zum Beispiel kann man für eine mittlere Korngröße von rund 10μ im allgemeinen mit a -Werten rechnen, die in ihrem absoluten Wert großenordnungsmäßig zwar um rund 20–30% schwanken können, die aber im relativen Intensitätsverlauf (Extremwerte usw.) alle Einzelheiten aufweisen, die in der Reflexionsaufnahme zutage treten, und die im Normalfall auch die Durchsichtsspektren zeigen. Es sei aber nochmals betont, daß bei dieser Methode bisher noch manches nicht berücksichtigt wurde; z. B. blieb die Kornform ganz außer acht, und da ja bekanntlich nur die groben Züge der optischen Absorption zuden strukturunempfindlichen Eigenschaften der Kristalle gehören, dürften sicher noch manche Erscheinungen auftreten, die zunächst diesem „normalen“ Verhalten nicht entsprechen, deren Klärung aber vielleicht den einen oder anderen Beitrag zur Frage der Festkörperforschung liefern könnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

schobene Energieniveaus aufweisen. Eine Parallele dazu wäre das bekannte Unschärferwerden von Debye-Scherrer-Interferenzringen bei sehr kleinem Korn.

¹⁹ C. C. Klick, J. G. Schumacher u. R. G. Stokes, Rev. Sci. Instr. **22**, 776 [1951].