

# Über die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Funktion für Reflexionsspektren an Pulvern

Von G. KORTÜM und G. SCHREYER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen  
(Z. Naturforsch. 11 a, 1018—1022 [1956]; eingegangen am 10. Oktober 1956)

Wie in früheren Arbeiten festgestellt wurde, läßt sich die für diffuse Reflexion abgeleitete KUBELKA-MUNK-Funktion auf feinkörnige absorbierende Pulver anwenden, wenn die Extinktionen klein sind, d. h. wenn man den absorbierenden Stoff mit einem geeigneten Standard wie MgO oder BaSO<sub>4</sub> verdünnt. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß bei stark absorbierenden Stoffen der Anteil der regulären (Spiegel-)Reflexion auch bei Korngrößen unter 1 μ nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die weitere Möglichkeit, daß die bei stark absorbierenden Stoffen beobachteten Abweichungen von der KUBELKA-MUNK-Funktion darauf zurückzuführen seien, daß man üblicherweise nicht mit diffuser, sondern mit gerichteter Strahlung mißt, wird in der vorliegenden Arbeit geprüft. Es ergibt sich, daß bei feinkörnigen Pulvern die Remissionskurven davon unabhängig sind, ob man diffus oder gerichtet einstrahlt. Dadurch wird die frühere Annahme bestätigt. Weiter wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion Konzentrationsbestimmungen in Pulvergemischen auf ± 2% genau ausführen lassen, was für die Säulenchromatographie von Bedeutung ist.

## Problemstellung

In einer Reihe früherer Arbeiten<sup>1, 2, 3, 4</sup> wurde ein Meßverfahren zur Ermittlung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen ausgearbeitet. Als Grundlage der rechnerischen Auswertung der Meßergebnisse diente die zuerst von SCHUSTER<sup>5</sup> und später von KUBELKA und MUNK<sup>6</sup> für die diffusen Reflexionsphänomene in lichtstreuenden Schichten abgeleitete Beziehung

$$f(R_{\text{diff}}) \equiv \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}} = \frac{k}{S} = \text{prop} \cdot k. \quad (1)$$

Dabei ist

$$R_{\text{diff}} \equiv \frac{\Phi_{\text{refl. X}}}{\Phi_{\text{refl. Stand}}} \quad (2)$$

das auf einen nichtabsorbierenden Standard bezogene relative spektrale diffuse Reflexionsvermögen (ein dimensionsloses Intensitätsverhältnis), *k* der durch

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-ks} \quad (3)$$

definierte Absorptionskoeffizient und *S* der als wellenlängenunabhängig angenommene Streukoeffizient des untersuchten Stoffes X.

Die SCHUSTER-KUBELKA-MUNKsche Beziehung (1) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die in

Betracht kommende lichtstreuende Schicht *diffus* beleuchtet wird. Eine exakte Gültigkeit der Beziehung (1) kann also nur dann erwartet werden, wenn diese Voraussetzung erfüllt ist.

Bei unseren Untersuchungen wurde in den meisten Fällen unter der geometrischen Bedingung  $R_{45,0}$ <sup>7</sup>, d. h. bei gerichteter Beleuchtung der Meßprobe unter 45° und Beobachtung in Richtung der Flächennormalen gearbeitet, wie es auch beim Zeiß-Spektralphotometer vorgesehen ist. Dabei ergab sich:

1. Für Stoffe von relativ geringer Absorption ist die Beziehung (1) innerhalb der Meßgenauigkeit von ± 2% gültig, sofern die Korngröße des untersuchten Stoffes hinreichend klein gewählt wurde. In diesem Fall kann der *reguläre* Anteil der Gesamtreflexion, die Oberflächen- oder Spiegelreflexion, die den FRESNELSchen Gleichungen genügt, gegenüber dem *diffusen* Anteil vernachlässigt werden. Letzterer kommt dadurch zustande, daß die Strahlung in die Schicht eindringt, dabei zum Teil absorbiert wird und nach mehrfacher Streuung wieder durch die Oberfläche austritt und auf den Empfänger gelangt.

2. Bei Stoffen mit großer Absorption kann der *reguläre* Anteil der Gesamtreflexion nicht mehr ver-

<sup>1</sup> G. KORTÜM u. M. KORTÜM-SEILER, Z. Naturforsch. 2 a, 652 [1947].

<sup>2</sup> G. KORTÜM u. H. SCHÖTTLER, Z. Elektrochem. 57, 353 [1953].

<sup>3</sup> G. KORTÜM u. P. HAUG, Z. Naturforsch. 8 a, 372 [1953].

<sup>4</sup> G. KORTÜM u. G. SCHREYER, Angew. Chem. 67, 694 [1955].

<sup>5</sup> A. SCHUSTER, Astrophysic. J. 21, 1 [1905].

<sup>6</sup> P. KUBELKA u. F. MUNK, Z. Techn. Physik 12, 593 [1931]; P. KUBELKA, J. Opt. Soc. Amer. 38, 448, 1067 [1948].

<sup>7</sup>  $R_{\alpha, \beta}$  bedeutet: Beleuchtung bzw. Beobachtung unter dem Winkel  $\alpha$  bzw.  $\beta$  gegen die Flächennormale. Für *diffuse* Beleuchtung bzw. Beobachtung wird  $\alpha$  bzw.  $\beta$  durch *D*ersetzt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nachlässt werden. Dieser ist im einfachsten Fall senkrechter Inzidenz der Strahlung durch

$$R_{\text{reg.}} = \frac{\Phi_{\text{refl.}}}{\Phi_{\text{einf.}}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 \alpha^2}{(n+1)^2 + n^2 \alpha^2} \quad (4)$$

gegeben, worin  $n$  den Brechungsindex und  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten, definiert durch

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-4\pi n \alpha s/\lambda_0} \quad (5)$$

darstellt ( $s$  Schichtdicke,  $\lambda_0$  Wellenlänge im Vakuum). Für große Werte von  $\alpha$ , also für starke Absorption, nimmt  $R$  Werte in der Nähe von 1 an. Stoffe mit großer Absorption zeigen deshalb auch ein großes Oberflächenreflexionsvermögen. Für solche Stoffe kann die Gültigkeit der SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSchen Beziehung dadurch erreicht werden<sup>2</sup>, daß man den stark absorbierenden Stoff in einen Mischkristall mit nicht absorbierender Komponente einbaut und dadurch gewissermaßen verdünnt, d. h. die Gesamtabsorption durch entsprechende Wahl der Konzentration so weit herunterdrückt, daß man bei Feinpulverisierung des Mischkristalls wieder in den Gültigkeitsbereich der Beziehung (1) gelangt, daß also praktisch wieder reine diffuse Reflexion gemessen wird. Führt man in diesem Fall an Stelle von  $k$  in Gl. (1) den üblichen molaren Extinktionskoeffizienten ein, so erhält man

$$f(R_{\text{diff}}) \equiv \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}} = \frac{\varepsilon c}{0,4343 S} = \text{prop} \cdot \varepsilon; \quad (5')$$

$c$  ist die molare Konzentration des absorbierenden Stoffes im Mischkristall,  $\varepsilon$  der molare Extinktionskoeffizient. Logarithmieren ergibt

$$\log f(R_{\text{diff}}) = \log \varepsilon + \log c + \text{const.} \quad (6)$$

Trägt man also die aus den Messungen berechneten  $\log f(R_{\text{diff}})$ -Werte als Funktion der Wellenlänge oder Wellenzahl (bei konstantem  $c$ ) auf, so erhält man die sogenannte „typische Farbkurve“ des betreffenden Stoffes, die bis auf eine Parallelverschiebung in Ordinatenrichtung mit der wahren Absorptionskurve identisch ist. Auf diese Weise werden die Absorptionspektren pulverförmiger Stoffe mit Hilfe von Reflexionsmessungen zugänglich, was insbesondere für unlösliche oder durch den Lösungsvorgang veränderliche Stoffe von Bedeutung ist.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Meßverfahrens ist nun dadurch beschränkt, daß es in den meisten Fällen unmöglich ist, die zu untersuchenden Stoffe in Mischkristalle mit nichtabsorbierender Komponente einzubauen. Es ließ sich jedoch zeigen<sup>4</sup>, daß durch einfaches Mischen des zu unter-

suchenden Stoffes mit einem geeigneten, nichtabsorbierenden Vergleichsstandard der Anteil der regulären Reflexion ebenfalls eliminiert werden kann. Für solche „Mischungen“ ist die SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSche Funktion  $f(R_{\text{diff}})$  dem molaren Extinktionskoeffizienten ebenfalls innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit proportional, so daß die  $\log f(R_{\text{diff}})$ - $\nu$ -Kurven wieder die typischen Farbkurven der untersuchten Stoffe darstellen.

Neuerdings hat nun ÅKE S:SON STENIUS<sup>8</sup> durch systematische Untersuchungen unter den geometrischen Bedingungen  $R_{D,0}$ ,  $R_{6,D}$ ,  $R_{0,45}$ ,  $R_{60,D}$  nachgewiesen, daß die KUBELKA und MUNKSche Beziehung (1) bei gefärbten Papieren nur dann erfüllt ist, wenn, wie es auch die Theorie verlangt, mit diffuser Probenbeleuchtung gearbeitet wird. Dies gilt also zum Beispiel für die geometrische Bedingung  $R_{D,0}$ . Diese Beobachtung warf nun folgende Fragen auf:

1. Gilt die SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSche Beziehung unter der geometrischen Bedingung  $R_{D,0}$  für schwach absorbierende pulverförmige Stoffe?
2. Gilt sie unter dieser Bedingung auch für reine pulverisierte Stoffe von relativ hoher Gesamtabsorption?

Zur Untersuchung dieses Problems wurde zum Zeiß-Spektralphotometer ein zweiter Remissionsansatz gebaut (vgl. Abb. 1), mit dem diffuse Beleuchtung der Probe unter Benutzung einer mit MgO ausgekleideten ULRICHTSchen Kugel möglich war.

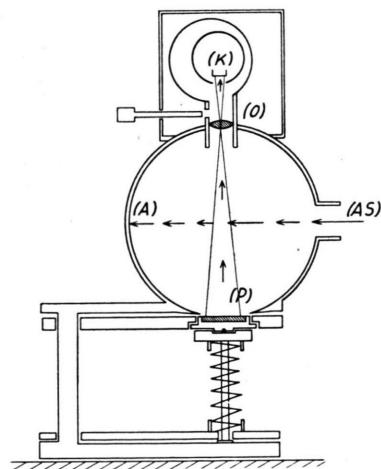


Abb. 1. Reflexionszusatz  $R_{D,0}$ . P Probe, AS Austrittsspalt, K Kathode des Vervielfachers, O Objektiv, A Abbildungsstelle.

<sup>8</sup> ÅKE S:SON STENIUS, J. Opt. Soc. Amer. 45, 727 [1955].

Beobachtet wird in der Flächennormale, so daß die Bedingung  $R_{D,0}$  erfüllt ist. Auf diese Weise ließen sich die unter sonst gleichen Bedingungen (insbesondere bei gleicher Bandbreite) gewonnenen Meßergebnisse  $R_{45,0}$  und  $R_{D,0}$  unmittelbar vergleichen.

### Methodik und Meßergebnisse

Zur Aufnahme der Reflexions-Spektren wurde wie früher<sup>4</sup> das lichtelektrische Zeiß-Spektralphotometer mit Quarzoptik und einer Dispersion von ca. 15 Å/mm bei 2000 Å und ca. 200 Å/mm bei 4000 Å, als Strahlungsquelle eine Glühlampe bzw. eine Wasserstofflampe H 30, als Empfänger RCA-Elektronenvervielfacher des Typs IP 28 bzw. IP 22 im langwelligen Spektralbereich benutzt. Die maximale Bandbreite betrug 20 Å, in der Regel war sie jedoch erheblich geringer. Das Anzeigegerät besaß eine für unsere Zwecke eingebaute Nachverstärkung und einen zusätzlichen Anschluß für ein empfindlicheres Galvanometer, so daß man mit größerer Empfindlichkeit und geringerer Bandbreite messen konnte, als es sonst mit diesem Gerät möglich ist.

Da zur Prüfung der Beziehung (1) Reflexions- und Durchsichtsmessungen am gleichen Stoff notwendig sind, wurden für diese Testmessungen Didymfiltergläser des Typs BG 20 (Schott & Gen.) benutzt. Die plan geschliffenen Gläser wurden zur Durchsichtsmessung mit einer speziellen Halterung so im Strahlengang angeordnet, daß die Reproduzierbarkeit in  $E$  bei Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Platten  $\pm 0,5\%$  betrug. Um Feuchtigkeitseinflüsse auszuschalten, wurde der Transmissionsansatz durch eine Gummischeibe gegen Luftfeuchtigkeit abgedichtet und durch  $P_2O_5$  trocken gehalten.

Zur Eliminierung der Reflexionsverluste wurde jeweils die Extinktionsdifferenz  $\Delta E$  zweier Platten verschiedener Schichtdicke ( $d = 1,2$  und 3 mm) bestimmt. Die Schichtdickenunterschiede wurden so ausgewählt, daß die zu messenden  $\Delta E$ -Werte im Extinktionsbereich zwischen 0,1 und 0,7 lagen. So war es möglich, stets bei 50-facher Nachverstärkung, also bei relativ kleiner Bandbreite zu arbeiten. Da ferner bei höchster Empfindlichkeitsstufe gemessen wurde, war die Bandbreite stets kleiner als 6 Å.

$$\text{Aus } \Delta E = k \cdot \Delta s \quad (7)$$

erhält man die Absorptionskurve in Durchsicht, sie ist in Abb. 2 (Kurve I) dargestellt. Das bandenreiche und stark differenzierte Spektrum eignet sich zur Nachprüfung der SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSchen Beziehung besonders gut.

Die in Durchsicht gemessenen Filtergläser wurden darauf in einer Kugelmühle mit *Achatmahltopf* mehrere Tage fein pulverisiert, bis das Reflexions-Spektrum seine von der Korngröße unabhängige Grenzform<sup>2,3,4</sup> erreicht hatte. Es wurden zunächst

$R_{45,0}$ -Messungen gegen Magnesiumoxyd als Standard durchgeführt. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, zeigt das in Reflexion gewonnene Spektrum des Filters BG 20 (Kurve II) einen ähnlichen Verlauf wie das

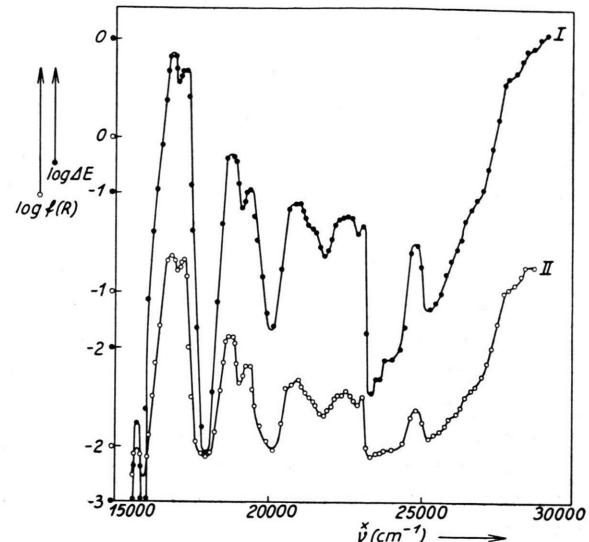


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Filters BG 20. ● in Durchsicht; ○ in Reflexion;  $45^\circ$ -Bel.;  $\sqrt{d^2} \approx 1 \mu$ , reines Pulver.

Durchsichtsspektrum, dagegen beobachtet man auch hier, wie bei den früher angegebenen Messungen<sup>1-4</sup> die charakteristische Verflachung des Spektrums, die wir auf einen nicht eliminierbaren Anteil an regulärer Reflexion zurückgeführt haben. Da sich die  $\log \Delta E$ - und  $\log f(R_{\text{diff}})$ -Kurven nicht zur Deckung bringen lassen, ist die SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSche Funktion in diesem Fall ungültig, wie ferner aus Abb. 3 hervorgeht, wo die Remissionsfunktion  $f(R_{\text{diff}})$  gegen  $\Delta E \sim k$  aufgetragen ist.

Das am gleichen Pulver und unter gleichen Bedingungen, aber mit diffuser Beleuchtung ( $R_{D,0}$ ) gewonnene Reflexions-Spektrum ist in Abb. 4 zusammen mit dem  $R_{45,0}$ -Spektrum wiedergegeben. Es stellt den Mittelwert einer Reihe von Messungen dar, der sich auch bei weiterer Pulverisierung der Substanz nicht mehr verändert.

Die Messungen zeigen, daß zwar geringe Unterschiede zwischen beiden Spektren auftreten, die auf den vorhandenen Einfluß gerichteter bzw. diffuser Beleuchtung zurückgeführt werden könnten, daß aber diese Differenzen viel zu klein sind, als daß sie die viel größeren Differenzen in Abb. 2 erklären könnten. Tatsächlich liegen diese Differenzen noch innerhalb der Fehlergrenze der Methode, woraus

folgt, daß die von ÅKE S:SON STENIUS bei seinen Messungen beobachteten großen Unterschiede auf andere Ursachen zurückgeführt werden müssen. Wir halten es für möglich, daß bei der Reflexionsmessung an Papier sich Struktureinflüsse bemerkbar machen, die bei einem homogenen Pulver wegfallen.

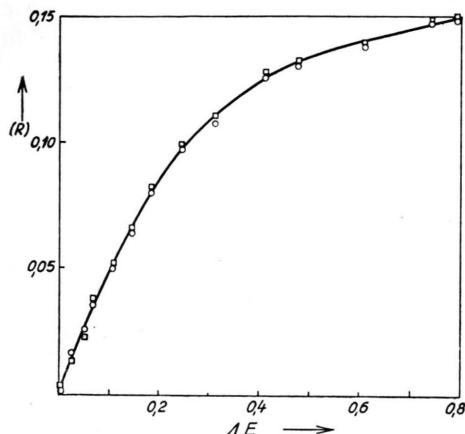


Abb. 3. Die Funktion  $f(R) \equiv (1-R)^2/2 R = k/S = \text{prop. } \Delta E$  für reines, pulverisiertes BG 20-Glas.  $\circ \circ \circ$  Bandenanstieg,  $\square \square \square$  Bandenabfall für die bei  $17\ 000\ \text{cm}^{-1}$  gelegene Abs. Bande unter der Bedingung:  $R_{45,0}$ .

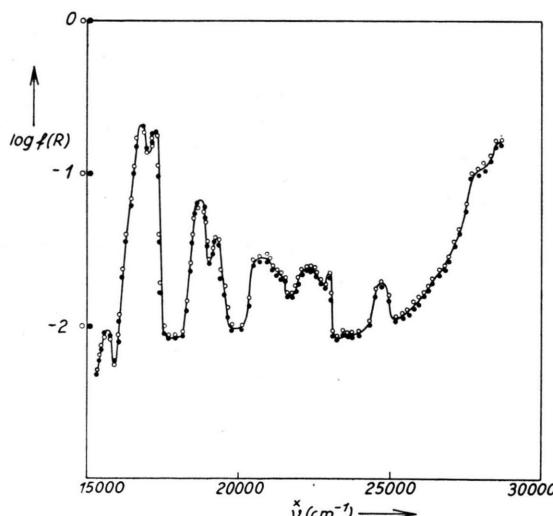


Abb. 4. Absorptionsspektrum des Filters BG 20 in Reflexion  $\sqrt{d^2} \approx 1\ \mu$ , reines Pulver.  $\circ \circ \circ \circ$   $R_{45,0}$ ,  $\bullet \bullet \bullet \bullet$   $R_{D,0}$ .

Jedenfalls geht aus unseren Messungen hervor, daß bei Pulvern gerichtete und diffuse Beleuchtung der Proben gleiche Remissionskurven ergeben. Die großen Unterschiede in Intensität und Differenziertheit der Spektren in Abb. 2 beruhen danach tatsächlich praktisch ausschließlich darauf, daß bei hohen Ex-

tinktionen der Einfluß der regulären Reflexion auch bei den minimalen Korngrößen  $< 0,5\ \mu$  nicht vernachlässigt werden kann. Dagegen ergab das mit MgO im Verhältnis 1 : 50 verdünnte und mehrere Tage vermahlene Glaspulver im gleichen Extinktionsbereich eine typische Farbkurve, die sich mit der Kurve 1 in Abb. 2 zur Deckung bringen läßt, und für die wieder Gl. (1) sich als gültig erweist (vgl. Abb. 5). Dies gilt sowohl für  $R_{D,0}$  wie für  $R_{45,0}$ -Messungen.

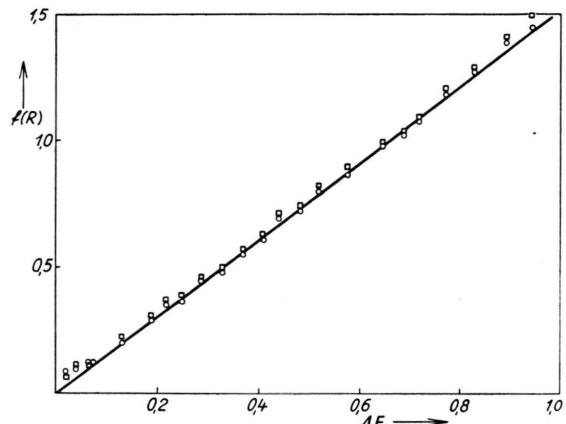


Abb. 5. Die Funktion  $f(R) \equiv (1-R)^2/2 R = k/S = \text{prop. } \Delta E$  für das Gemisch BG 20-MgO.  $2,04/100\ \text{g}$ ;  $R_{D,0}$ .  $\circ \circ \circ$  Bandenanstieg,  $\square \square \square$  Bandenabfall.

### Konzentrationsabhängigkeit der Kubelka-Munk-Funktion

Im Zusammenhang mit der Beziehung (1) wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Reflexionsspektren der von uns untersuchten Mischungen bei konstanter Korngröße und gegebener Wellenlänge untersucht. Nach (6) sollte  $f(R_{\text{diff}})$  unter diesen Bedingungen der Konzentration des absorbierenden Stoffes in der Mischung proportional sein:

$$f(R_{\text{diff}}) = \text{prop. } \cdot c. \quad (7')$$

Dies wurde mit Kaliumchromat als Modellsubstanz an Hand einer Konzentrationsreihe nachgeprüft. Kaliumchromat wurde deshalb gewählt, weil es mit dem nichtabsorbierenden Vergleichsstandard leichter zu vermahlen ist als das Filterglasfilter BG 20.

Es wurde unter jeweils gleichen Mischungsbedingungen in der Kugelmühle eine Reihe von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -MgO-Mischungen hergestellt, bis das jeweilige Spektrum in seine korngrößenunabhängige Grenzform übergegangen war. Die bei ca.  $27\ 160\ \text{cm}^{-1}$  (Maxi-

num) gelegene Absorptionsbande wurde vermessen. Die Molenbrüche des  $K_2CrO_4$  lagen dabei zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$ , also innerhalb des Bereichs, für den von uns die Gültigkeit der SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSchen Funktion nachgewiesen wurde<sup>4</sup>. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 6 wiedergegeben. Die  $f(R_{\text{diff}})$ -Meßwerte für das Maximum der Absorptionsbande sind gegen die Molenbrüche des Chromats aufgetragen, da in diesem Konzentrationsbereich der Molenbruch der molaren Konzentration innerhalb der Fehlergrenze der Messungen proportional ist.

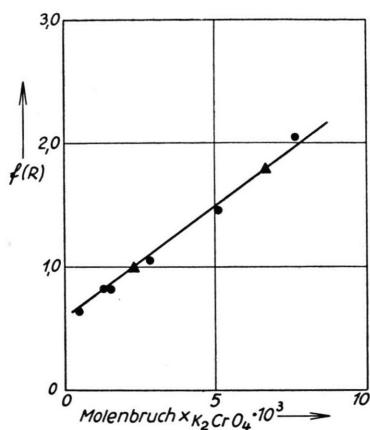


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Remissionsfunktion  $f(R)$ .

Die Beziehung (7) ist einigermaßen gut erfüllt, sie kann also zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden, wenn eine entsprechende Eichkurve zugrunde liegt. Bei einer Meßgenauigkeit von  $\pm 2\%$  in  $f(R_{\text{diff}})$ , wie sie bei der Reflexionsmethode erreichbar ist, lässt sich die Konzentration der absorbierenden Substanz im Gemisch auf ebenfalls  $\pm 2\%$  genau

bestimmen. An Hand der Eichkurve wurden z. B. vorgegebene Konzentrationen von  $2,32$  bzw.  $6,79 \cdot 10^{-3}$  (Molenbruch) zu  $2,35$  bzw.  $6,70 \cdot 10^{-3}$  ermittelt (dreieckige Meßpunkte). Auch bei Auftragung der Funktion  $f(R_{\text{diff}})$  gegen den Molenbruch  $x$  für andere Wellenlängen ergeben sich entsprechende Geraden. Die Beziehung (7') ist wesentlich besser erfüllt, d. h. die Abweichungen von der Linearität sind merklich geringer, wenn man die integrale Funktion  $\int f(R_{\text{diff}}) d\nu$  über die gesamte Bande gegen  $c$  bzw.  $x$  aufträgt (vgl. Abb. 7). Für höhere Ansprüche an

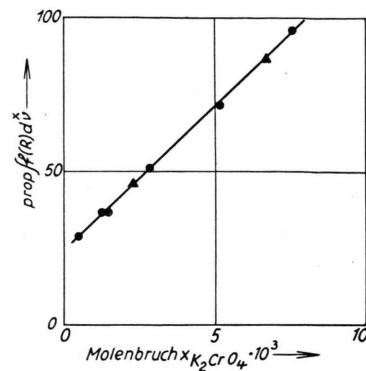


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des Integrals  $\int f(R) d\nu$ .

die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung ist deshalb dieses Verfahren vorzuziehen. Diese Methode der Konzentrationsbestimmung in Pulvern könnte sich vor allem für die Säulenchromatographie als nützlich erweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Farbenfabriken Bayer, Werk Uerdingen, haben wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu danken.