

N, O und N₂ oberhalb 8,26 eV ausreichen. Aber offenbar sind solche Prozesse nicht möglich oder sehr unwahrscheinlich, da keine Fluoreszenz auftritt.

Das Fehlen der Fluoreszenz bei N₂, CO, N₂O ist von meßtechnischer Bedeutung; denn dadurch zeigt sich, daß die bei den übrigen Molekülen festgestellten Fluoreszenzen nicht etwa durch langwelligeres Licht, welches z. B. als Streustrahlung in die Fluoreszenzkammer und auf die Multipliekathode

gelangen könnte, verfälscht sind. Die früheren Versuche mit undispergiertem Licht⁶⁻⁸ zeigten z. B. in einigen Fällen das Resonanzspektrum der bestrahlten Moleküle.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung der Arbeit. Sie wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. unterstützt.

Über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie

Von G. KORTÜM und D. OELKRUG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 28—37 [1964]; eingegangen am 7. September 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Der in der Theorie von KUBELKA und MUNK auftretende Streukoeffizient wurde als Funktion von Wellenlänge und Korngröße untersucht. Dazu wurden neben dem Reflexionsvermögen bei „unendlicher“ Schichtdicke auch die Reflexion oder die Durchlässigkeit einer sehr dünnen Pulverschicht bestimmt und daraus nach den aus der Theorie abgeleiteten Gleichungen der Streukoeffizient berechnet. Das Verfahren führt nur bei relativ schwach absorbierenden Pulvern zum Ziel, es ist deshalb vor allem zur Messung des Streukoeffizienten von Adsorbentien geeignet, wenn man die Reflexionsspektren adsorbierter Stoffe untersuchen will. Das Streuvermögen wird durch letztere praktisch nicht geändert. Entgegen bisher gemachten Annahmen ist die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten nicht zu vernachlässigen, wenn die Korngröße der Pulver merklich unterhalb λ sinkt. Wie im Falle der Einfachstreuung ist die Abhängigkeit bei sehr kleinen Teilchen etwa proportional zu λ^{-4} (RAYLEIGH-Streuung); erst bei sehr großen Teilchen — verglichen mit der Lichtwellenlänge — konnte keine Wellenlängenabhängigkeit mehr gefunden werden. Die durch die λ -Abhängigkeit des Streukoeffizienten bedingte Verschiebung von Absorptionsmaxima wurde berechnet.

Nach der von KUBELKA und MUNK^{1, 2} entwickelten Gleichung

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

können Reflexionsspektren den auf Grund des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes ermittelten Durchsichtsspektren als gleichwertig gegenübergestellt werden. Sowohl $F(R_{\infty})$ wie die Extinktion sind den Absorptionskoeffizienten K des untersuchten Stoffes proportional. Eine Übereinstimmung beider Spektren ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn der betreffende Stoff in Reflexion und in Durchsicht im gleichen Zustand untersucht werden kann, und der Streukoeffizient S über den in Frage kommenden Wellenlängen-

bereich konstant bleibt. Eine solche Möglichkeit war z. B. bei Mischkristallen³ und Filtergläsern⁴ gegeben, deren Durchsichtsspektren bestimmt wurden, und deren Reflexionsspektren anschließend, nachdem die Proben zu einem feinen Pulver zermahlen worden waren, aufgenommen werden konnten. In logarithmischer Darstellung waren die zugehörigen Spektren zur Deckung zu bringen.

Häufig wurden jedoch charakteristische Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren festgestellt, die sich teilweise auf eine durch Adsorption der Probe am Verdünnungsmittel⁵ verursachte Änderung der Absorptionskoeffizienten zurückführen lassen^{4, 7}: Bandenverbreiterung (Anthrachinon), Ver-

¹ P. KUBELKA u. F. MUNK, Z. Techn. Phys. **12**, 595 [1931].

² P. KUBELKA, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 448 [1948].

³ G. KORTÜM u. H. SCHÖTTLER, Z. Elektrochem. **57**, 353 [1953].

⁴ G. KORTÜM, W. BRAUN u. G. HERZOG, Angew. Chem. **75**, 653 [1963].

⁵ In den meisten Fällen wird die Probe für Reflexionsmessungen mit einem nichtabsorbierenden „Weißstandard“

(CaF₂, NaCl, MgO usw.) stark verdünnt, damit günstige Meßverhältnisse erreicht und Überlagerungen regulärer Reflexionsanteile ausgeschaltet werden⁶. Das Verdünnungsmittel spielt für Reflexionsmessungen eine ähnliche Rolle wie das Lösungsmittel für Durchsichtsmessungen.

⁶ G. KORTÜM u. J. VOGEL, Z. Phys. Chem. N.F. **18**, 230 [1958].

⁷ W. BRAUN, Dissertation, Tübingen 1961.



schwinden der Schwingungsstruktur, Rotverschiebung der Absorptionsbanden (Anthracen), Auftreten neuer Banden (Perylen⁸, Malachitgrün-o-carbonsäurelacton⁹ usw.). Andererseits lassen sich aber nach Gl. (1) die zuweilen beobachteten Verflachungen der Reflexionsspektren im UV (Pyren, Coronen, Anthrachinon, alle an NaCl adsorbiert) und die Rotverschiebung der Absorptionsbanden auch zwanglos mit einer Zunahme des Streukoeffizienten in Richtung kurzer Wellenlänge erklären.

Ein Hinweis auf eine λ -Abhängigkeit des Streukoeffizienten war durch die Messungen von BRAUN⁷ gegeben, wenn man von Gl. (1) ausgehend zur Berechnung von S die K -Werte den Durchsichtsspektren der untersuchten Stoffe entnimmt. Eine analoge Methode ist von HOFFMANN¹⁰ angewandt worden. Da aber aus geometrischen Gründen höchstens Proportionalität zwischen $K_{\text{Refl.}}$ und $K_{\text{Durchs.}}$ zu erwarten ist (nach KUBELKA² ist bei der Verwendung von $K_{\text{Durchs.}}$ ein Faktor 2 zu berücksichtigen, der aber für ein idealisiertes, isotrop streuendes Medium abgeleitet ist), und in Fällen, in denen der Stoff in adsorbiertem Zustand vorliegt, spezifische Änderungen einzelner Absorptionsbanden möglich sind, ist diese Methode nur beschränkt anwendbar. Deshalb wurden auch einander widersprechende Absolutwerte von S erhalten.

Möglichkeiten zur theoretischen Berechnung des Streuvermögens sind bis jetzt nur für den Fall der Einfachstreuung an geometrisch definierten Teilchen gegeben (d. h. für Kugeln, Scheibchen, Stäbchen, deren Abstand voneinander groß gegenüber der Lichtwellenlänge ist), für Lichtstreuung an dicht gepackten Teilchen, bei denen Vielfachstreuung und Wechselwirkung der gestreuten Lichtwellen zu berücksichtigen sind, ist noch keine allgemeine theoretische Lösung gefunden. Als Anhaltspunkt kann jedoch auch hier die Theorie der Einfachstreuung von MIE¹¹ herangezogen werden.

Befinden sich N (gleich große) streuende Teilchen im Einheitsvolumen, so wird die Intensität eines auftreffenden Lichtstrahls unter Annahme von Einfachstreuung auf der Strecke l um den Betrag $e^{-\sigma l}$ geschwächt, wobei für den Streukoeffizienten σ ¹³ allgemein gilt

$$\sigma = N \pi r^2 K(x, m). \quad (2)$$

$K(x, m)$ ist die Streufunktion des einzelnen Teilchens, die von $x \equiv 2 \pi r n_0 / \lambda$, also vom Verhältnis des Teilchendurchmessers und der Lichtwellenlänge und von $m = n/n_0$, dem Verhältnis der Brechungsindizes von streuendem Stoff und umgebenem Medium, abhängt. Sie gibt die totale am Teilchen gestreute Lichtenergie an, bezogen auf seinen geometrischen Querschnitt πr^2 (Kugeln).

Die Berechnung der Funktion $K(x, m)$ ist unter den oben erwähnten Voraussetzungen mit Hilfe der Theorie von MIE möglich. Dabei gelten für extreme Teilchengrößen relativ einfache Näherungen. Werden die Teilchen klein gegen die Lichtwellenlänge ($x < 0,5$), so wird $K(x, m)$ proportional zu x^4 und damit nach (2)

$$\sigma \sim x^4 / r \sim r^3 / \lambda^4, \quad (3)$$

da $N = (3 g) / (4 \pi r^3 \rho)$ (g = Gewicht aller Teilchen pro cm^3 , ρ = wahre Dichte der Teilchen). Die MIEsche Theorie geht in die RAYLEIGHsche Theorie über, nach der die gestreute Lichtenergie proportional zu λ^{-4} ist. Werden die Teilchen groß gegen λ ($x > 6$), so wird $K(x, m)$, unter Nichtberücksichtigung einiger Feinheiten im Verlauf von $K(x, m)$, von x unabhängig und damit

$$\sigma \sim 1/r. \quad (4)$$

Der Streukoeffizient ist nicht mehr wellenlängenabhängig, die Streuverhältnisse können jetzt in erster Näherung durch die FRESNELSchen Reflexionsformeln beschrieben werden. Liegen die Teilchengrößen zwischen diesen beiden Bereichen, so muß die vollständige Streutheorie angewandt werden, die mit zunehmendem x einen Verlauf des Streukoeffizienten von λ^{-4} bis λ^0 und von r^3 bis r^{-1} fordert.

Zur Theorie von Kubelka-Munk

Beim Übergang zu dichter gepackten Teilchen, wie sie in gepreßten Pulverschichten vorliegen, ist eine Berechnung des Streuvermögens nicht mehr möglich. Man muß sich deshalb mit einer phänomenologischen Theorie begnügen, deren Konstanten einen modellmäßig beschreibenden Charakter haben. Da-

⁸ V. SCHLICHENMAIER, unveröffentlicht.

⁹ G. KORTÜM u. J. VOGEL, Chem. Ber. **93**, 706 [1960]. — G. KORTÜM u. D. OELKRUG, Z. Phys. Chem. N.F. **34**, 58 [1962].

¹⁰ K. HOFFMANN, Chem.-Ing.-Techn. **35**, 55 [1963].

¹¹ G. MIE, Ann. Phys., Lpz. **25**, 377 [1908]; eine Übersicht findet man bei ¹².

¹² W. JAENICKE, Z. Elektrochem. **60**, 163 [1956].

¹³ Zur Unterscheidung vom Streukoeffizienten von KUBELKA-MUNK.

bei hat sich die von einem eindimensionalen Modell ausgehende Zwei-Konstanten-Theorie von KUBELKA-MUNK, vor allem für die Auswertung von Reflexionsmessungen, am besten bewährt. Grobkörnige und stark absorbierende Pulver machen ihre Anwendbarkeit allerdings fragwürdig, da dann die vorausgesetzte isotrope Streuverteilung innerhalb der Probe nicht mehr gewährleistet ist. Erweiterungen der Theorie von RYDE¹⁴ und DUNTLEY¹⁴ für parallele Einstrahlung haben in der Praxis keine so große Bedeutung erlangt, weil zu viele Konstanten zu berücksichtigen sind. Da die KUBELKA-MUNK-Theorie an anderer Stelle^{1, 2} ausführlich entwickelt worden ist, seien hier nur noch einmal die zur Ermittlung des Streukoeffizienten abgeleiteten Gleichungen aufgeführt:

1. Bestimmung der Reflexion R_0 einer dünnen Schicht bekannter Schichtdicke d und die Bestimmung des Reflexionsvermögens R_∞ bei unendlicher Schichtdicke. Berechnung des Streukoeffizienten nach

$$Sd = \frac{1}{b} \operatorname{Ar} \operatorname{ctgh} \frac{1-a R_0}{b R_0} \equiv F(R_0, R_\infty). \quad (5)$$

2. Bestimmung der Durchlässigkeit T einer dünnen Schicht bekannter Schichtdicke und die Bestimmung von R_∞ . Berechnung von S nach

$$Sd = \frac{1}{b} \left(\operatorname{Ar} \sinh \frac{b}{T} - \operatorname{Ar} \sinh b \right) \equiv F(T, R_\infty). \quad (6)$$

Die Meßgröße R_∞ steckt in den Konstanten a und b , wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

R_0	Reflexion einer Schicht vor einem idealen schwarzen Hintergrund,
R_∞	Reflexionsvermögen einer Schicht von unendlicher Schichtdicke,
T	Durchlässigkeit einer Schicht,
d	Schichtdicke,
S	Streukoeffizient, bezogen auf die Einheit der Schichtdicke,
K	Absorptionskoeffizient, bezogen auf die Einheit der Schichtdicke,
$a \equiv \frac{S+K}{S} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \dots$		
$b \equiv (a^2 - 1)^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \dots$		
		Konstanten, die an Stelle von R_∞ ein- geführt sind.

Tab. 1. Definition der Symbole.

Prinzipiell ließe sich auch durch Ermittlung von R_0 und T an derselben Schicht oder durch Bestim-

mung der Reflexion vor einem schwarzen und vor einem weißen Hintergrund der Streukoeffizient berechnen (das zweite Verfahren wurde z. B. von STENIUS¹⁵ und von HOFFMANN¹⁰ zur Berechnung von S von Papieren benutzt). Die Anwendbarkeit dieser Methoden ist jedoch auf Spezialfälle beschränkt, da für Pulverschichten aus experimentellen Gründen meist eine feste Unterlage benötigt wird. Es läßt sich aber keine Unterlage finden, die sowohl die Bedingung $R=0$ wie auch $T=1$ erfüllt, so daß zur Eliminierung ihres Einflusses zusätzliche Annahmen gemacht werden müssen, die die Genauigkeit der Meßergebnisse verschlechtern.

Für nichtabsorbierende oder sehr schwach absorbierende Stoffe ($a \approx 1$) liefert die Theorie an Stelle von (5) und (6) die sehr einfachen Gleichungen

$$Sd = R_0 / (1 - R_0) \quad (7)$$

$$\text{bzw.} \quad Sd = (1 - T) / T. \quad (8)$$

Daraus können Streukoeffizienten mit Hilfe von nur einer optischen Messung berechnet werden.

Experimentelles

Die aufgeführten Gleichungen sind unter der Voraussetzung diffuser Einstrahlung des Primärlichts abgeleitet. Auch zum Empfang der durchgelassenen bzw. reflektierten Strahlung wird Integration über einen ganzen Halbraum gefordert. Solche Meßeinrichtungen sind für Durchsicht nur unter sehr ungünstigen Energieverhältnissen (Verwendung von zwei ULBRICHT-Kugeln), für Reflexion praktisch überhaupt nicht zu konstruieren. Deshalb muß man sich mit Spektralphotometern begnügen, die die geforderten Voraussetzungen mehr oder weniger gut erfüllen. Die Messungen wurden an drei Geräten mit verschiedenen optischen Geometrien durchgeführt:

1. Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Reflexionsansatz RA 2. Einstrahlung unter 45° ; Empfang senkrecht: $_{45}R_0$.

2. Zeiss-Spektralphotometer mit ULBRICHT-Kugel. Einstrahlung diffus; Empfang senkrecht: $_dR_0$.

3. Beckman-Spektralphotometer DK 2 mit ULBRICHT-Kugel. Einstrahlung senkrecht; Empfang diffus: $_dR_d$.

Bei Reflexionsmessungen wird in Praxis die Probe mit einem Weißstandard verglichen (Relativmessung). Unter der Annahme, daß das Reflexionsvermögen von Probe und Standard die gleiche Winkelabhängigkeit besitzt, kann für den Empfang auf Integration über den ganzen Halbraum verzichtet werden. Die Messungen

¹⁴ J. W. RYDE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **131**, 451 [1931]. — S. Q. DUNTLEY, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 61 [1942].

¹⁵ ÅKE S:SON STENIUS, Svensk Papperstid. **54**, 663 [1951].

können dann an jedem der drei Geräte durchgeführt werden. Durchsichtsmessungen sind dagegen Absolutmessungen. Deshalb ist es unerlässlich, das ganze diffus durchgelassene Licht zu erfassen. Hierfür eignet sich von den genannten Geräten nur das Beckman-Spektrophotometer.

Ein Vergleich der an den verschiedenen Geräten gewonnenen Reflexionswerte ergab bei geringer Absorption Unterschiede von höchstens $\pm 0,5\%$. Erst bei stärkerer Absorption ($R_\infty < 0,6$) traten größere Differenzen auf, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STENIUS¹⁶. Die Anwendbarkeit der Gln. (5) und (6) konnte durch Bestimmung von S nach den beiden beschriebenen Methoden an gleichen Proben geprüft werden. Dazu wurden Reflexion R_0 und Durchlässigkeit T von 1 bis 5 Filterpapieren bestimmt, das Reflexionsvermögen R_∞ durch 15 übereinandergelegte Papiere gemessen (dies genügt der Forderung „unendlicher“ Schichtdicke) und die Funktionen $F(R_0, R_\infty)$ und $F(T, R_\infty)$ berechnet. Beide Methoden führten im Rahmen der Meßgenauigkeit zu den gleichen Ergebnissen. Auch die geforderte lineare Abhängigkeit der Funktionen von der Schichtdicke (bzw. von der Anzahl der Papiere) konnte gefunden werden (s. Abb. 1). Eine merkliche Verfälschung der Ergebnisse durch gerichtete Einstrahlung des Meßlichts wurde also nicht festgestellt. Sie hätte sich in Abweichungen von der Geraden bemerkbar machen müssen.

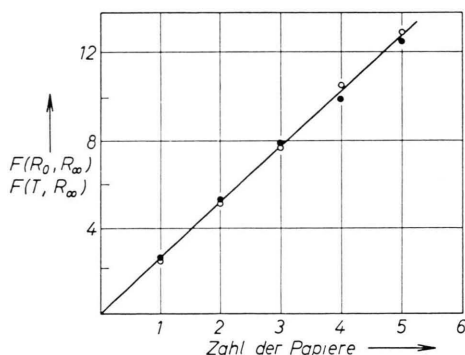


Abb. 1. Reflexions- und Durchsichtsmessungen an Filterpapieren bei $19\,000\text{ cm}^{-1}$; ●—●—● Reflexion, ○—○—○ Durchsicht.

Die experimentell als Relativgrößen R' bestimmten Reflexionswerte einer Probe müssen mit Hilfe von

$$R_{\text{Probe}} = R' \cdot R_{\text{Standard}} \quad (9)$$

auf die zur Berechnung des Streukoeffizienten benötigten Absolutgrößen umgerechnet werden. Leider ist bis jetzt kein ideal weißer Stoff ($R=1$) bekannt, da sich schon geringste Verunreinigungen in einem Abfallen

des Reflexionsvermögens äußern. In dieser Arbeit wurde wie üblich frisch aufgerauchtes Magnesiumoxid als Standard verwendet, das im Sichtbaren das beste Reflexionsvermögen besitzt und auch im UV in dieser Hinsicht nur von wenigen Stoffen übertroffen wird⁴. Es wurde durch Aufrauchen von 1 mm MgO auf eine 2 mm dicke Schicht aus MgO p. a. (Merck) hergestellt, sein Reflexionsvermögen aus Mittelwerten einer Reihe von Arbeiten^{17–20} entnommen. Da im UV die zeitliche Konstanz des Reflexionsvermögens von aufgerauchtem MgO sehr gering ist, mußte häufig ein neuer Standard hergestellt werden, der jedesmal zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit mit einem als zeitlich konstant angesehenen Milchglas- oder Quarzstandard (Quarzpulver in einer matten Quarzküvette eingeschmolzen) verglichen wurde.

Zur Bestimmung von R_0 wurden die Pulver in einen schwarzen Probeneller mit einer Vertiefung von 0,1 bis 0,3 mm mit Hilfe eines glatten Papiers und eines runden Glasstabes möglichst eben eingewalzt. Die Schichtdicke wurde mikroskopisch ermittelt (Ablesegenauigkeit $1\text{ }\mu$). Kleine Unebenheiten ließen sich zwar nicht immer vermeiden, der dadurch verursachte Fehler konnte jedoch durch Mitteln der an mehreren Proben gewonnenen Ergebnisse genügend klein gemacht werden. Da die Reflexion des Probenellers nicht, wie gefordert, gleich Null war, wurde ihr Einfluß nach einer bei KUBELKA²¹ entwickelten Gleichung für das Reflexionsvermögen zweier übereinanderliegender Schichten abgeschätzt:

$$R_{1,2} = R_P + \frac{T_P^2 R_G}{1 - R_P R_G} \quad (10)$$

Mit z. B. $R_P = 0,850$, $T_P = 0,150$ (Reflexion und Durchlässigkeit des Pulvers) und $R_G = 0,02$ (Reflexionsvermögen des schwarzen Untergrunds) ergibt sich

$$R_{1,2} = 0,8505, \text{ d. h. } R_{1,2} \approx R_P.$$

Der Einfluß des schwarzen Untergrunds ist zu vernachlässigen.

Die Durchlässigkeiten der Pulverschichten wurden in einer runden Quarzküvette von $0,123 \pm 0,001\text{ mm}$ Schichtdicke (Quarzplatte mit aufgeschweißtem Quarzring) gemessen. Die Pulver wurden wie für die Reflexionsmessungen eingewalzt oder aber mit Hilfe einer zweiten Quarzplatte eingedrückt, die bei der Messung auf der Probe belassen wurde. Aus den auf diese Weise gewonnenen Durchlässigkeiten der Kombinationen Probe/Quarzplatte ($T_{1,2}$) oder Quarzplatte/Probe/Quarzplatte ($T_{1,2,3}$) mußte der Einfluß der Deckplatten rechnerisch eliminiert werden.

Im ersten Fall gilt für die Durchlässigkeit zweier Schichten nach dem Modell von KUBELKA²¹

$$T_{1,2} = T_P T_Q / (1 - R_P R_Q) \quad (11)$$

¹⁶ AKE S:SON STENIUS, J. Opt. Soc. Amer. **45**, 727 [1955].

¹⁷ F. BENFORD, G. P. LLOYD u. S. SCHWARZ, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 445 [1948].

¹⁸ W. MIDDLETON u. C. L. SANDERS, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 419 [1951].

¹⁹ P. A. TELLEX u. J. R. WALDRON, J. Opt. Soc. Amer. **45**, 19 [1955].

²⁰ U. SHIBATA, J. Opt. Soc. Amer. **47**, 172 [1957].

²¹ P. KUBELKA, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 330 [1957].

Dabei sind die Reflexion R_Q und die Durchlässigkeit T_Q des Quarzglases für diffuse Bestrahlung einzusetzen. Nach WALSH²² ist $R_Q=0,184$ für zwei Oberflächen einer Quarzscheibe; aus der graphischen Integration der FRESNELSchen Reflexionsformeln ergibt sich unter Voraussetzung völlig diffuser Beleuchtung $R_Q=0,180$, also bei Vernachlässigung von Quarzabsorption $T_Q=0,820$. Aus Gl. (11) läßt sich der gesuchte Streukoeffizient berechnen, wenn für R_P und T_P die nach R und T aufgelösten Gln. (5) und (6) eingesetzt werden. Nach einiger Umformung erhält man

$$S d = \frac{1}{b} \left(\operatorname{Ar} \sinh \frac{T_Q b}{T_{1,2} \sqrt{(a-R_Q)^2 - b^2}} - \operatorname{Ar} \sinh \frac{b}{\sqrt{(a-R_Q)^2 - b^2}} \right). \quad (12)$$

Dieser Ausdruck geht ohne Quarzplatte ($T_Q=1$, $R_Q=0$) in Gl. (6) über.

Im zweiten Fall gilt für die Durchlässigkeit dreier übereinanderliegender Schichten

$$T_{1,2,3} = \frac{T_Q' T_P T_Q}{1 - 2 R_P R_Q + R_P^2 R_Q^2 - T_P^2 R_Q^2}. \quad (13)$$

Es ist $T_Q' \neq T_Q$, da die erste Quarzplatte parallel, die zweite diffus durchstrahlt wird. Beim Experiment wurde deshalb auch in den Vergleichsstrahlengang eine Quarzplatte gebracht, so daß $T_Q'=1$ gesetzt werden konnte. Für den Fall verschwindender Absorption der Probe ($T_P+R_P=1$) findet man aus Gl. (13) die gesuchte Durchlässigkeit der Probe zu

$$T_P = \frac{T_{1,2,3} T_Q^2}{T_Q - 2 T_{1,2,3} R_Q + 2 T_{1,2,3} R_Q^2}. \quad (14)$$

Bei absorbierenden Proben ist die Berechnung von T_P nicht mehr auf diese einfache Weise möglich, da $R_P+T_P < 1$. Unter Vernachlässigung der kleinen quadratischen Glieder $R_P^2 R_Q^2$ und $T_P^2 R_Q^2$ im Nenner von Gl. (13), die zudem mit verschiedenen Vorzeichen auftreten, kann jedoch näherungsweise geschrieben werden

$$T_{1,2,3} \approx T_P T_Q / (1 - 2 R_P R_Q). \quad (15)$$

Dann läßt sich daraus ähnlich wie mit Hilfe von Gl. (11) der gesuchte Streukoeffizient berechnen zu

$$S d = \frac{1}{b} \left(\operatorname{Ar} \sinh \frac{T_Q b}{T_{1,2,3} \sqrt{(a-2 R_Q)^2 - b^2}} - \operatorname{Ar} \sinh \frac{b}{\sqrt{(a-2 R_Q)^2 - b^2}} \right) \quad (16)$$

oder

$$S d = \frac{1}{b} \left(\operatorname{Ar} \cosh \frac{T_Q b}{T_{1,2,3} \sqrt{b^2 - (a-2 R_Q)^2}} - \operatorname{Ar} \cosh \frac{b}{\sqrt{b^2 - (a-2 R_Q)^2}} \right). \quad (17)$$

Durch die zusätzlich notwendigen Annahmen zur Eliminierung des Einflusses von Deckgläsern sind für nicht-

absorbierende Stoffe die aus Transmissionsmessungen berechneten Streukoeffizienten den in Reflexion erhaltenen Ergebnissen unterlegen. Mit zunehmender Absorption der Probe gewinnen jedoch Transmissionsmessungen an Bedeutung, weil die Durchlässigkeit einer Schicht viel langsamer gegen Null geht als die Differenz zwischen R_∞ und R_0 . Zwar ließe sich durch eine genügend dünne Schicht immer ein meßbarer Unterschied zwischen R_∞ und R_0 erhalten, doch wird, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, durch die Korngröße der Pulver der Schichtdicke eine untere Grenze gesetzt (im Modell wird eine Schichtdicke groß gegen die Korngröße gefordert).

Zur Ermittlung des für die Berechnung von S benötigten Reflexionsvermögens bei unendlicher Schichtdicke wurde die Probe ähnlich wie zur Bestimmung von R_0 in einen Probenteller von 2 bis 3 mm Tiefe eingewalzt. Diese Tiefe genügt in den meisten Fällen der Forderung „unendlicher“ Schichtdicke. Manchmal waren jedoch Schichten bis zu 1 cm Tiefe notwendig (z. B. Aerosile).

Meßergebnisse

In der Praxis der Reflexionsspektroskopie wird der zu untersuchende Stoff meistens mit einem nicht-absorbierenden Stoff verdünnt. Da der absorbierende Stoff in den vorkommenden Konzentrationen (Mollenbruch 10^{-4} bis 10^{-2}) keinen Einfluß auf die Streuverhältnisse hat und auch nicht anzunehmen ist, daß er das Streuvermögen des Verdünnungsmittels verändert, können die Streukoeffizienten am reinen Verdünnungsmittel bestimmt und die Meßergebnisse für die absorbierende Probe übernommen werden. Dies ist insofern günstig, weil S -Werte absorbierender Stoffe infolge zu geringer Meßeffekte meist nicht zu berechnen sind. Da das Reflexionsvermögen auch theoretisch weißer Stoffe durch Verunreinigungen stets kleiner als eins ist, mußte zur Berechnung jedesmal auch R_∞ bestimmt werden. Nur bei schwach streuenden Stoffen mit sehr hohen Reflexionsvermögen ($R_\infty > 0,95$) konnten die vereinfachten Gln. (7) und (8) angewendet werden (z. B. bei den Aerosilen im langwelligen Spektralgebiet).

In Tab. 2 sind die untersuchten Stoffe aufgeführt. Ihre Korngrößen wurden teils mit dem Lichtmikroskop, teils mit dem Elektronenmikroskop bestimmt, teilweise auch aus den nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen berechnet. Der Meßbereich lag in den meisten Fällen zwischen 14 000 und 40 000 cm^{-1} , nur wenn zu große experimentelle Schwierigkeiten auftraten, wurde der Wellenlängenbereich eingeschränkt. Als Stoffe mit den kleinsten Teilchengrößen wurden Aerosile (Degussa) un-

²² J. W. T. WALSH, Dept. Sci. Ind. Res. Ill. Res. Techn. Pap. 2, 10 [1926].

Untersuchte Stoffe	Spez. Oberfl. nach BET [m ² /g]	mittlere Korngröße [μ]	Herstellung und Vorbehandlung	Meßgrößen	Potenz α der Wellen- zahlab- hängigkeit v. S (S=const. $\tilde{\nu}^\alpha$)	
Aerosile®	376 294 196 106 38	0,01 0,015 0,02 0,04 0,08	1 ^h bei 600°C erhitzt	$T_{1,2,3}, R_\infty$	3,6 3,5 3,2 3,0 2,6	Korngröße < λ
Calciumfluorid SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Crack- Katalysator	520 (innere Oberfl.)	≅ 0,2 0,2 – 0,4	gefällt 2 ^h bei 600°C erhitzt 20 ^h gemahlen	$T_{1,2}, R_\infty$ $T_{1,2}, R_\infty$	≅ 1 ≅ 1	Korngröße ≅ λ
Natriumchlorid p. a.	8	≅ 0,4	2 ^h bei 600°C erhitzt 12 ^h gemahlen	R_0, R_∞	≅ 1	
Magnesiumoxid		0,1 – 0,2	auf schwarzen Untergrund aufgeraucht	R_0	≅ 1	
Quarzpulver		5, 10	Zermahlen von Quarzglas	R_0, R_∞	< 1	
Glaspulver		2,5, 3, 7, 15	Zermahlen von Fensterglas	R_0, R_∞	≅ 0	Korngröße > λ
Natriumchlorid pulv. subt.		15–25	2 ^h bei 400°C erhitzt	R_0, R_∞	≅ 0	
Farbglass BG 23 (SCHOTT u. Gen.)		≅ 5	Zermahlen	$T_{1,2}, R_\infty$	< 1	

Tab. 2. Meßgrößen und Eigenschaften der untersuchten Stoffe.

tersucht, deren Streukoeffizienten eine starke Wellenlängenabhängigkeit zeigten. In Abb. 2 sind die Meßergebnisse in logarithmischem Maßstab wiedergegeben, weil dann unter Zugrundelegung des Ansatzes $S = \text{const } \tilde{\nu}^\alpha$ aus der Steigung der Geraden direkt die Potenz α der Wellenzahlabhängigkeit von S ermittelt werden kann. Die für Einfachstreuung gültige Potenz α = 4 (RAYLEIGH) wurde zwar nicht erreicht, doch ist aus den Meßergebnissen (Tab. 2) zu entnehmen, daß auch bei Vielfachstreuung an so kleinen Teilchen die Verhältnisse noch ähnlich wie im Falle der Einfachstreuung beschrieben werden können. Auch die starke Zunahme des Streukoeffizienten mit wachsender Korngröße steht im Einklang mit dieser Annahme.

Bei Teilchen, deren Korngrößen mit der Lichtwellenlänge vergleichbar sind (die untersuchten Stoffe sind in der zweiten Gruppe von Tab. 2 aufgeführt), konnte ebenfalls eine $\tilde{\nu}$ -Abhängigkeit von S festgestellt werden, die in den meisten Fällen etwa proportional zu $\tilde{\nu}$ verlief (z. B. Abb. 3). Die Verhält-

nisse waren allerdings nicht mehr so eindeutig wie bei den kugelförmigen und ziemlich monodispersen Aerosilen (s. WAGNER und BRÜNNER²³), weil durch die Herstellungsart der Pulver geometrisch undefinierte Teilchen mit einer breiten Korngrößenverteilung vorlagen. Unter solchen Voraussetzungen ist aber eine Berechnung unter Zugrundelegung von Einfachstreuung schon nicht mehr exakt möglich. Die gefundene Zunahme des Streukoeffizienten steht jedoch qualitativ im Einklang mit der Streutheorie von MIE.

Wie aus Gl. (2) hervorgeht, ist neben Lichtwellenlänge und Teilchengröße auch der Brechungsindex des streuenden Mediums für die Größe von S maßgebend. Natriumchlorid zeigt ab 30 000 cm⁻¹ eine merkliche Zunahme des Brechungsindex, so daß dadurch das starke Ansteigen seines Streukoeffizienten bei kurzen Wellenlängen erklärt werden kann (Abb. 4). Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Meßgenauigkeit in diesem Spektralgebiet schon sehr gering war (infolge des hohen Streuvermögens von NaCl war auch bei sehr dünnen Schichten R_0 nur

²³ E. WAGNER u. H. BRÜNNER, Angew. Chem. 72, 744 [1960].

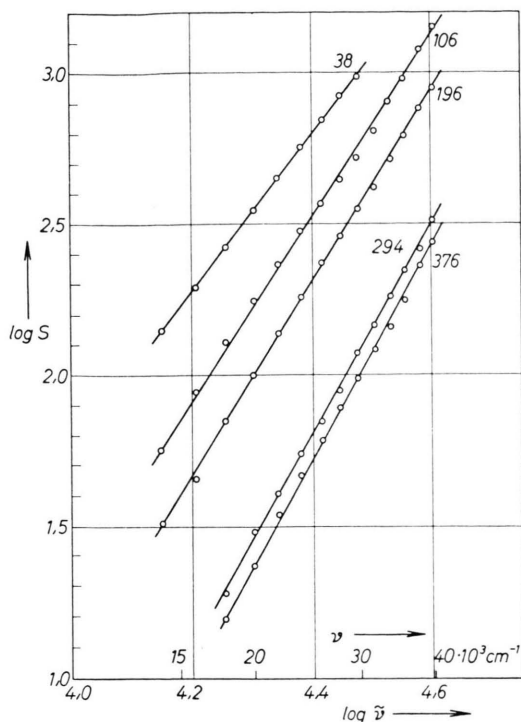


Abb. 2. Streukoeffizienten von Aerosilen; Packungsdichte = 0,107, Parameter: spezif. Oberfläche in m^2/g .

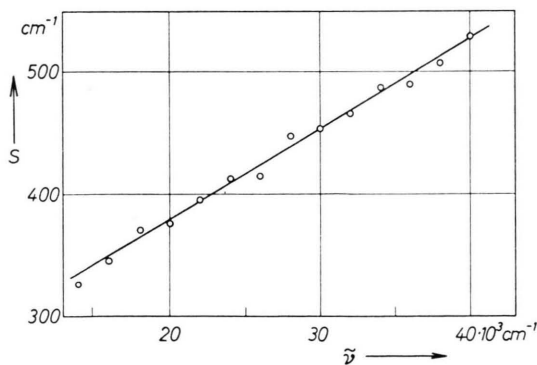


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten von CaF_2 .

sehr wenig von R_∞ verschieden). Beim untersuchten Crack-Katalysator²⁴ (Abb. 5) wird Größe und Verlauf von S nur durch die äußere Teilchenform bestimmt, während die große innere Oberfläche keinen Einfluß auf das Streuvermögen hat; er hätte sich sonst ähnlich wie die Aerosile verhalten müssen.

Werden die Teilchengrößen der Pulver groß gegen die Lichtwellenlänge, so zeigen die gemessenen

²⁴ Koninklijke Zwafeluurfabrieken Amsterdam.

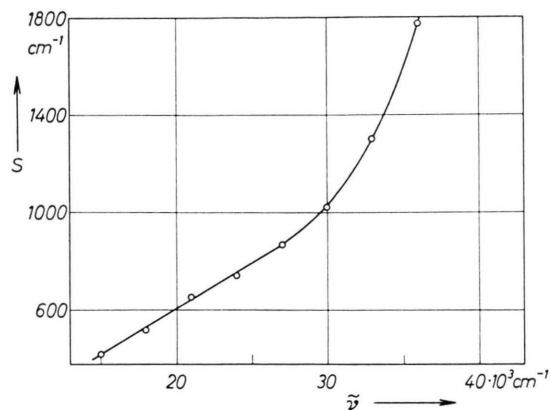


Abb. 4. Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten von NaCl p. a.

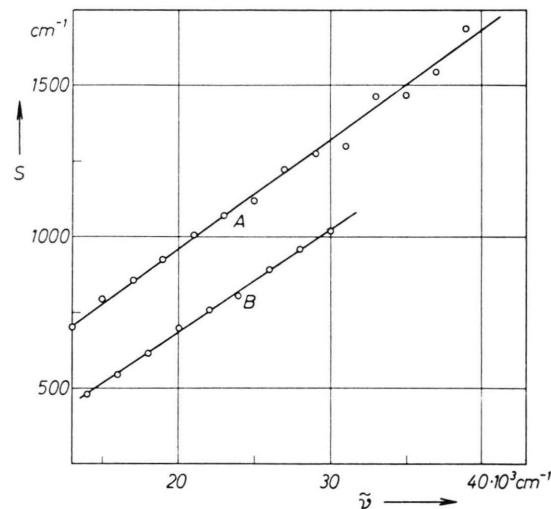


Abb. 5. Wellenlängenabhängigkeit der Streukoeffizienten von Magnesiumoxid (A) und von einem Crack-Katalysator (B).

Streukoeffizienten keine Wellenlängenabhängigkeit mehr (dritte Gruppe in Tab. 2). Die Korngrößenabhängigkeit, die bei Glas- und Quarzpulvern untersucht worden ist (Abb. 6 und 7), verläuft etwa umgekehrt proportional zum Teilchendurchmesser (Abb. 8). Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der MIESCHEN Theorie [s. Gl. (4)]. Eine genaue Übereinstimmung ist allerdings nicht zu erwarten, da keine einheitlichen Korngrößen vorlagen. So kann das leichte Ansteigen der S -Werte bei den Quarzpulvern durch kleinere Quarzkörner verursacht werden, da beim Zermahlen des harten und spröden Quarzglases in der Achatkugelmühle eine Probe mit einem äußerst breiten Korngrößenspektrum entstand. Das Anwachsen des Streukoeffizienten von NaCl

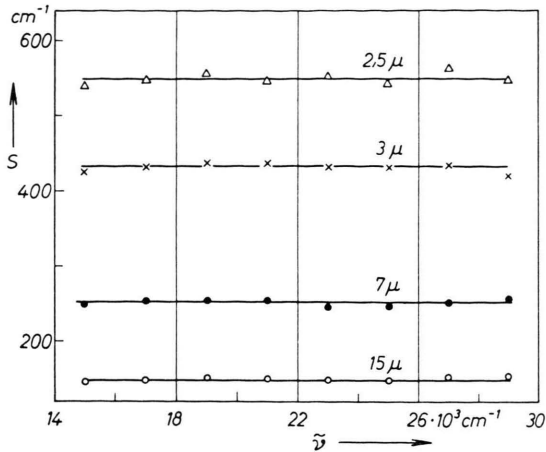


Abb. 6. Streukoeffizient von Glaspulver, Parameter: mittlerer Teilchendurchmesser.

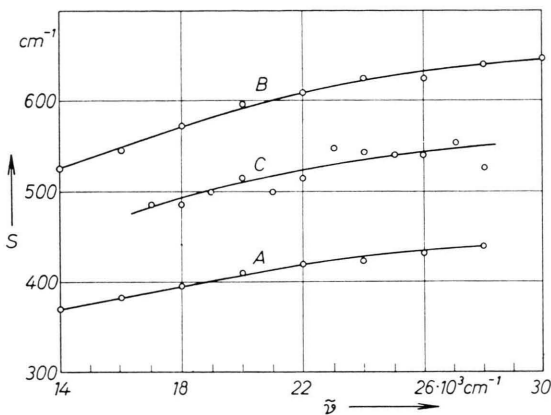


Abb. 7. Streukoeffizient von Quarzpulver; A: Teilchendurchmesser etwa 10 μ , B: Teilchendurchmesser etwa 5 μ . C: Streukoeffizient von Farbglas BG 23.

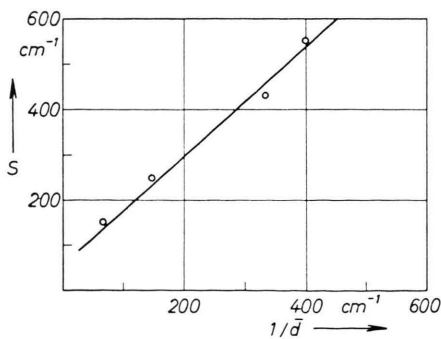


Abb. 8. Korngrößenabhängigkeit des Streukoeffizienten von Glaspulver.

pulv. subt. bei kurzen Wellenlängen (Abb. 9) kann wiederum auf die Dispersion des Brechungsindex von Natriumchlorid zurückgeführt werden.

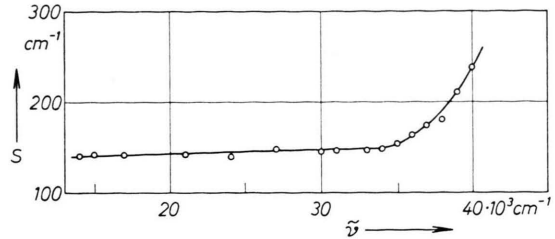


Abb. 9. Streukoeffizient von NaCl pulv. subt.

Es schien günstig, die gewonnenen Meßergebnisse auch an einer absorbierenden Substanz zu überprüfen. Als Modell diente dazu Aerosil 196 m^2/g , das im Verhältnis 1 : 10^{-3} mit feinem Graphitpulver vermischt worden war. Das Beispiel wurde deshalb gewählt, weil durch den Graphit in der vorliegenden Konzentration noch keine Veränderung der Streuverhältnisse zu befürchten war, und das Streuvermögen des verwendeten Aerosils relativ gering war, so daß auch bei starker Absorption Meßeffekte erzielt werden konnten. Trotz völlig veränderter Reflexion und Durchlässigkeit zeigte der aus $T_{1,2,3}$ und R_∞ berechnete Streukoeffizient gleiche Größe

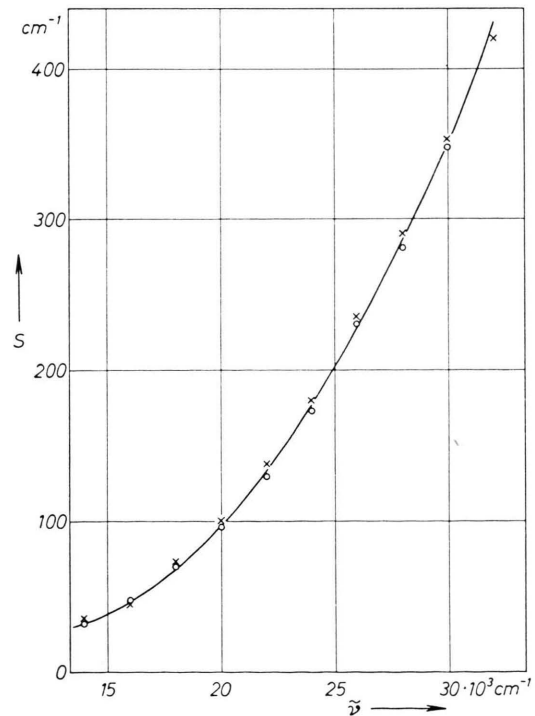


Abb. 10. Streukoeffizient von Aerosil 196; $\circ-\circ-\circ$ Aerosil + Graphit, $\times-\times-\times$ Aerosil rein, jedesmal bei Packungsdichte 0,107.

und gleichen Verlauf wie beim reinen Aerosil (Abb. 10). Der Einfluß des Streukoeffizienten ist am besten am Reflexionsspektrum von Aerosil + Graphit zu beobachten (Abb. 11). Obwohl die Absorption des Graphits über den ganzen Wellenlängenbereich als konstant angesehen werden kann, wurde eine starke Abnahme der $F(R_\infty)$ -Werte mit zunehmender Wellenzahl gefunden. Die berechneten K -Werte (Abb. 12) zeigen dagegen im langwelligen Gebiet eine leichte Zunahme und bleiben dann etwa konstant (zur Berechnung von K wurden ab $30\,000\text{ cm}^{-1}$ die Streukoeffizienten des reinen Aerosils verwendet).

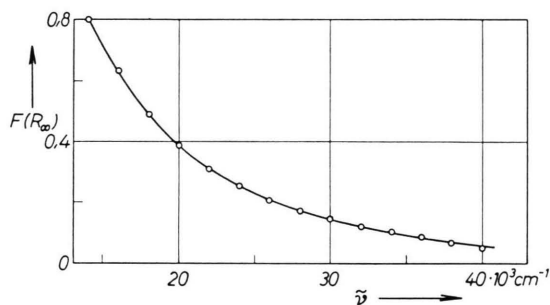


Abb. 11. Reflexionsspektrum von Aerosil(196) + Graphit.

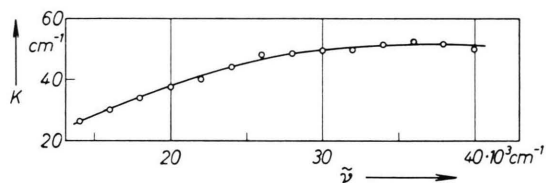


Abb. 12. Absorptionskoeffizient von Graphit (+Aerosil).

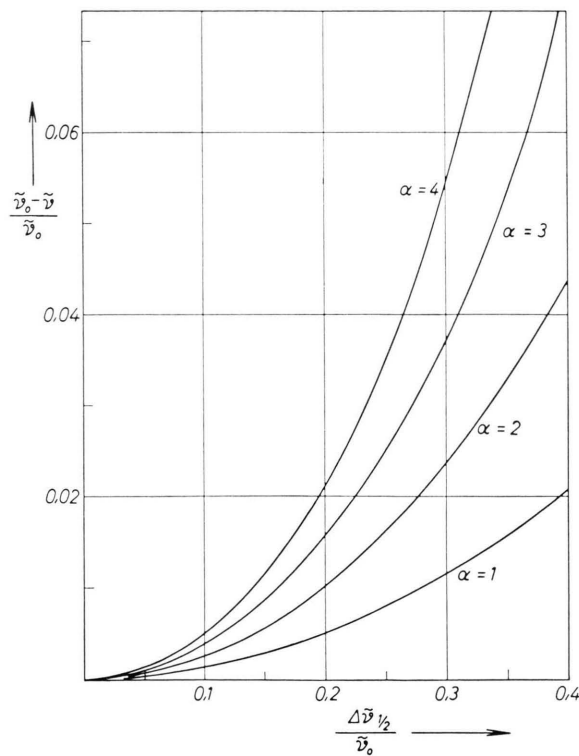
Durch Zermahlen eines Farbglases (BG 23, Schott u. Gen.) konnte ein absorbierender Stoff erhalten werden, der wie Quarz- und Glaspulver ein annähernd konstantes S besitzen sollte. Die experimentellen Ergebnisse bestätigten diese Vermutung (Abb. 7).

Da die Größe des Streukoeffizienten auch durch die vorliegende Teilchenkonzentration bestimmt ist, wäre es möglich, auf die Dichte $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ oder auf die Packungsdichte 1 ($P = \frac{\text{vorliegende Dichte [g}\cdot\text{cm}^{-3}]}{\text{wahre Dichte [g}\cdot\text{cm}^{-3}]}$) zu beziehen. Dies setzt eine lineare Abhängigkeit des Streukoeffizienten von P voraus, die nur bei den relativ wenig dicht gepackten Aerosilen ($P=0,1$) zu finden war, während bei den dichter gepackten größeren Teilchen keine eindeutige Abhängigkeit be-

obachtet werden konnte. Streukoeffizienten sind nicht als eigentliche Stoffkonstanten zu betrachten, da ihre Größe auch durch äußere Bedingungen, wie Teilchenform, Teilchengröße und Korngrößenverteilung bestimmt wird. Deshalb wurde auf eine Eliminierung der Dichte verzichtet.

Einfluß des Streukoeffizienten auf das Reflexionsspektrum

Am Beispiel Aerosil/Graphit wurde die mögliche Verzerrung eines Reflexionsspektrums durch die $\tilde{\nu}$ -Abhängigkeit von S verdeutlicht. Zur Vermeidung dieser Verzerrungen wäre es also günstig, die Probe in grobkörniger Form zu untersuchen, da dann mit einem konstanten Streukoeffizienten gerechnet werden könnte. Nach den experimentellen Erfahrungen treten aber bei solchen Korngrößen andere Verfälschungen des Reflexionsspektrums auf, die auf die reguläre Reflexion der Körner zurückzuführen sind⁶. In Fällen, in denen ein Stoff in adsorbiertem Zustand untersucht werden soll, steht nur eine kleine

Abb. 13. Relative Verschiebung eines Absorptionsmaximums als Funktion der Halbwertsbreite und der Wellenlängenabhängigkeit von S .

Oberfläche als Adsorbens zur Verfügung; in Fällen, in denen Stoffe vermahlen werden, wird infolge kurzer Mahldauer keine homogene Mischung erhalten. Aus diesen Gründen werden die Stoffe üblicherweise in feinerem Zustand untersucht (Korngröße 0,1 bis 1 μ). Dann werden die Absorptionsbanden, bedingt durch den wellenlängenabhängigen Streukoeffizienten, allerdings zunehmend zum UV hin verflacht. Für eine quantitative Darstellung eines Reflexionsspektrums muß deshalb nach Möglichkeit der Streukoeffizient ermittelt werden, so daß statt $F(R_\infty)$ direkt der Absorptionskoeffizient K aufgetragen werden kann. Beim Übergang zu noch feineren Körnern ist neben Bandenverflachung auch eine zunehmende Rotverschiebung des Absorptionsmaximums zu erwarten. Sie läßt sich aus dem Differentialquotienten $dF(R_\infty)/d\tilde{\nu}$ mit Gl. (1) berechnen, wenn K in Form eines exponentiell gedämpften Oszillators

$$K = a / [(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^2 + b^2] \quad (18)$$

(b = halbe Halbwertsbreite, a/b^2 = maximale Absorption bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$) und S in Form von $S = \text{const } \tilde{\nu}^\alpha$

angesetzt wird. Für die relative Bandenverschiebung erhält man dann

$$\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0} = \frac{1 - \sqrt{1 - c^2 \alpha(\alpha + 2)}}{\alpha + 2} \quad (19)$$

mit $c \equiv b/\tilde{\nu}_0 = \Delta\tilde{\nu}_{1/2}/2\tilde{\nu}_0$. Sie ist in Abb. 13 als Funktion der relativen Halbwertsbreite für verschiedene Potenzen der Wellenzahlabhängigkeit von S wiedergegeben. Danach wird das Maximum einer Bande bei 30 000 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 6000 cm^{-1} (in Reflexion kommen solche Halbwertsbreiten vor) um 650 cm^{-1} ins Rote verschoben, wenn $\alpha = 4$ ist. Für das in den meisten Fällen gefundene $\alpha = 1$ ist eine Verschiebung um 150 cm^{-1} zu erwarten. Bei schmalen Banden werden die Verschiebungen rasch kleiner, so daß durch ein variables S keine wesentlichen Verfälschungen der Absorptionsmaxima mehr zu befürchten sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.