

karten herzustellen, die lediglich den Schlüsselaufdruck, aber keine spektroskopischen Kennzeichen tragen, sie könnten zur Registrierung beliebiger Daten organischer Verbindungen dienen.

III. Schlußbemerkungen

Das Schlüsselsystem, das hier vorgelegt wird, ist endgültig. Es ist in längeren Versuchen an einer großen Zahl von Substanzen erprobt und danach in allen Einzelheiten in einer ausführlichen „Anleitung“¹⁾ festgelegt, die u. a. das Verfahren bei der Verschlüsselung zweifelhafter Fälle und eine Reihe zur Klarheit des Schlüssels erforderlicher Definitionen bringt. Um aber denjenigen Benutzern, die in bestimmten Spezialgebieten eine feinere Unterteilung erreichen möchten oder aus anderen Gründen das vorgeschlagene Schlüsselsystem variieren wollen, diese Möglichkeiten offen zu lassen, werden die Karten zunächst ungekerbt ausgeliefert werden. Die von der Redaktion vorgenommene Verschlüsselung wird durch eine Umrandung im jeweiligen Schlüsselfeld und durch eine Markierung der Lochung am Kartenrand gekennzeichnet, so daß die Kerbung im Nor-

malfall mechanisch möglich ist. Es sei aber darauf hingewiesen, daß Abänderungen erst nach sehr sorgfältiger Prüfung vorgenommen werden sollten, da einmal getroffene Festlegungen später nicht mehr ohne Auswechselung von Karten zu ändern sind.

Die Arbeitsgruppe zur Dokumentation der Molekülspektroskopie betrachtet es als eine angenehme Pflicht, allen Mitarbeitern und Fachgenossen auf deutscher und englischer Seite für ihre Arbeit und zahlreiche Anregungen zu danken. Entscheidende, von einander unabhängige Beiträge zum Schlüsselsystem lieferten Dr. Kienitz, Prof. Dr. Luther und Prof. Dr. Pestemer. Die Koordinierung, die organisatorischen Entscheidungen und der Ausgleich der verschiedenartigen Interessen lagen in der Hand von Prof. Dr. Kaiser. Darüber hinaus ist der Herren Prof. Dr. Klemm, Dr. Clever, Prof. Dr. Pietsch, Dr. Richter und Dr. Thompson für ihren Rat und ihre tätige Hilfe bei der Entwicklung des Vorhabens sowie der Bereitstellung eines Forschungszuschusses durch das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen zu gedenken.

Eingeg. am 4. August 1955 [A 645]

Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen

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

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Das in früheren Untersuchungen entwickelte Meßverfahren zur Ermittlung „typischer Farbkurven“ aus Reflexionsmessungen war auf solche Fälle beschränkt, in denen das Absorptionsvermögen der untersuchten Stoffe genügend klein war, daß Fälschungen der gewonnenen Spektren durch Anteile regulärer Reflexion auszuschließen waren. Durch Mischen der zu untersuchenden Stoffe mit einem geeigneten, nichtabsorbierenden Vergleichsstandard kann man erreichen, daß sich dieses Verfahren auf Stoffe mit beliebiger Absorption ausdehnen läßt. Es wird gezeigt, daß für diese „Mischungen“ die Schuster-Kubelka-Munksche Funktion $f(R_{\text{diff}})$ dem molaren Extinktionskoeffizienten exakt proportional ist, so daß die $\log f(R_{\text{diff}}) - \lambda$ -Kurven die typischen Farbkurven der untersuchten Stoffe darstellen. Dieses Verfahren bedeutet demnach eine wertvolle Bereicherung der Meßmethodik auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie. Als Beispiele werden die typischen Farbkurven einiger Pigmentfarbstoffe wiedergegeben.

Problemstellung

In neuerer Zeit wird das Reflexionsvermögen fester Stoffe in zunehmendem Maße zur Charakterisierung und Normung industrieller Produkte aller Art herangezogen. Das Verfahren wurde ursprünglich zur Bestimmung des sog. „Weißgehaltes“ von Deckfarben oder von Papier- und Textilproben entwickelt, dann aber auch zur Charakterisierung der „Farbe“ fester Stoffe benutzt, indem man das relative spektrale Reflexionsvermögen bezogen auf einen Weiss-Standard untersuchte. Dafür sind sowohl visuelle wie photographische und lichtelektrische Meßmethoden entwickelt worden¹⁾. Im allgemeinen begnügt man sich dabei mit der Angabe, wieviel Prozent der auffallenden Strahlung der zu untersuchende Stoff im Verhältnis zu einem nicht absorbierenden Standard in den interessierenden Spektralgebieten reflektiert. Für manche Zwecke wie z. B. zur Normung technischer Materialien reicht dieses Verfahren aus. Man mißt in diesem Fall die Gesamtreflexion, die sich aus zwei Anteilen zusammensetzt²⁾:

¹⁾ Vgl. dazu G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Berlin 1955, S. 222ff. und 332ff.

²⁾ Vgl. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a, 652 [1947] u. die dort angegebene Literatur.

1. Der reguläre Anteil (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) ist bei senkrechtem Einfall der Strahlung durch die Fresnelsche Gleichung

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

gegeben, worin n den Brechungsindex und x den Absorptionskoeffizienten, definiert durch

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-4\pi n \times s / \lambda_0}$$

darstellt (s = Schichtdicke, λ_0 = Wellenlänge im Vakuum). Für große Werte von x , d. h. für starke Absorption, nimmt R Werte in der Nähe von 1 an, Stoffe mit großer Absorption zeigen deshalb auch ein großes Oberflächen-Reflexionsvermögen, wie es von Metallen bekannt ist.

2. Der diffuse Anteil der Reflexion kommt dadurch zustande, daß die Strahlung in die Schicht eindringt, dabei zum Teil absorbiert wird und nach mehrfacher Streuung an den einzelnen Partikeln der Schicht an die Oberfläche und auf den Empfänger zurückgelangt.

Der relative Betrag dieser Anteile hängt außer von x noch von der Korngröße des untersuchten Pulvers ab, wie eine Reihe neuerer quantitativer systematischer Unter-

suchungen³⁻⁵⁾ gezeigt hat. Will man das wahre Absorptionsspektrum eines solchen Pulvers aus Reflexionsmessungen ermitteln, so muß man den regulären Anteil der Reflexion soweit verringern, daß er praktisch gegenüber dem diffusen Anteil vernachlässigt werden kann.

Dies gelingt bei schwach absorbierenden Stoffen durch geeignet feines Pulverisieren, d. h. durch Wahl geringer Korngrößen⁴⁾: Solange die Teilchen noch groß sind gegenüber der Wellenlänge λ , bleibt der Anteil der regulären Reflexion mit abnehmender Korngröße ungefähr konstant, während der Anteil der diffusen Reflexion wächst, weil der mittlere innerhalb der Schicht durchlaufene Lichtweg und damit auch die Absorption abnimmt; die Extinktion wird also kleiner und die Schicht erscheint heller, wie es vom Pulverisieren farbiger Kristalle (CuSO_4) her bekannt ist. Wird jedoch die Korngröße von der Größenordnung von λ , so beobachtet man einen Wiederaufstieg der Extinktion mit weiter abnehmender Teilchengröße, und die Extinktionsunterschiede zwischen Maxima und Minima der Spektren nehmen ebenfalls zu. Das läßt sich zwangsläufig dadurch deuten, daß der reguläre Anteil der Reflexion bei diesen geringen Korngrößen stark zurückgeht. Durch sehr feines Pulverisieren kann man erreichen, daß der störende Einfluß der regulären Reflexion praktisch ausgeschaltet und der diffuse Anteil der Reflexion allein gemessen wird. Für diesen Fall findet man nämlich^{3,4)}, daß die zuerst von Schuster⁶⁾ und später von Kubelka und Munk⁷⁾ für die diffusen Reflexionsphänomene in lichtstreuenden Schichten abgeleitete Beziehung

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

ausgezeichnet erfüllt ist. Dabei ist

$$R_{\text{diff}} = \frac{\Phi_{\text{refl. } x}}{\Phi_{\text{refl. Standard}}} \quad (3)$$

das auf einen nichtabsorbierenden Standard bezogene relative spektrale diffuse Reflexionsvermögen, k der durch $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-ks}$ definierte Absorptionskoeffizient und S der λ -unabhängige Streukoeffizient des untersuchten Stoffes x .

Für stark absorbierende Stoffe gilt diese Beziehung nicht, weil es auch durch feinstes Pulverisieren nicht gelingt, den Anteil der regulären Reflexion, der nach Gl. (1) bei großem x sehr beträchtlich ist, genügend zu unterdrücken. Man kann dies jedoch dadurch erreichen³⁾, daß man den stark absorbierenden Stoff in einen Mischkristall mit nichtabsorbierender Komponente einbaut und dadurch gewissermaßen verdünnt. Als Modellsubstanz diente KMnO_4 in KClO_4 eingebaut. Für genügend kleine Konzentrationen (Molenbruch $\gamma_{\text{KMnO}_4} \approx 0,001$) kann man durch feinstes Pulverisieren des Mischkristalls erreichen, daß Gl. (2) wieder gültig wird, daß also praktisch wieder reine diffuse Reflexion gemessen wird.

Führt man anstelle von k in Gl. (2) den üblichen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ein, so erhält man

$$f(R_{\text{diff}}) \equiv \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}} = \frac{\epsilon c}{0,4343 \cdot S} = \text{prop. } \epsilon \cdot . \quad (2a)$$

c ist die molare Konzentration des absorbierenden Stoffes im Mischkristall. Logarithmieren ergibt

$$\log f(R_{\text{diff}}) = \log \epsilon + \log c + \text{konst.} \quad (4)$$

Trägt man also die aus den Messungen berechneten $\log f(R_{\text{diff}})$ -Werte als Funktion der Wellenlänge oder Wellen-

³⁾ G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem. 57, 353 [1953].

⁴⁾ G. Kortüm u. P. Haug, Z. Naturforsch. 8a, 372 [1953].

⁵⁾ P. D. Johnson u. F. J. Studer, J. opt. Soc. America 40, 121 [1950].

⁶⁾ A. Schuster, Astrophysic. J. 27, 1 [1905].

⁷⁾ P. Kubelka u. F. Munk, Z. techn. Physik 12, 593 (1931).

zahl (bei konstantem c) auf, so erhält man die sog. „typische Farbkurve“ des betr. Stoffes, die bis auf eine Parallelverschiebung in der Ordinatenrichtung mit der wahren Absorptionskurve identisch ist.

Auf diese Weise werden die Absorptionsspektren pulverförmiger Stoffe mit Hilfe von Reflexionsmessungen zugänglich, was insbesondere für unlösliche oder durch den Lösungsvorgang veränderliche Stoffe (z. B. Pigmentfarben) von großer Bedeutung ist. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Meßverfahrens ist nun dadurch beeinträchtigt, daß es in den meisten Fällen unmöglich ist, die zu untersuchenden Stoffe in nichtabsorbierende Mischkristalle einzubauen. Es erschien deshalb lohnend, zu untersuchen, ob Gl. (2a) auch dann erfüllt bleibt, wenn man den zu untersuchenden Stoff mit einem nichtabsorbierenden indifferenten Pulver mechanisch verreibt und auf diese Weise soweit verdünnt, daß der reguläre Anteil der Reflexion aus statistischen Gründen so verringert wird, daß er wieder praktisch vernachlässigbar ist. Wie die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen, ist dies tatsächlich der Fall, so daß es auf diese Weise gelingt, die typischen Farbkurven beliebiger fester Stoffe — in einem indifferenten nicht absorbierenden Pulver wie in einem Lösungsmittel „gelöst“ — zu gewinnen, was für die praktische Verwendung dieses Meßverfahrens ausschlaggebend ist.

Zur Methodik

Anstelle der früher verwendeten³⁻⁶⁾ photographischen Meßmethode wurde eine lichtelektrische Methode zur Aufnahme der Reflexionsspektren benutzt. Als Spektralphotometer diente das Gerät der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, 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 Wasserstoff-Lampe H 30, als Empfänger RCA-Elektronenvervielfacher des Typs IP 28 bzw. IP 22 im langwelligen Bereich. Die maximale Bandbreite der benutzten Strahlung betrug 20 Å, in der Regel war sie jedoch wesentlich 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. Der Remissionsansatz für Reflexionsmessungen ist in Bild 1 im Schnitt dargestellt. Eine Feldlinse am Austrittsspalt des Monochromators bildet die Öffnung des Prismas auf der Oberfläche der Meßprobe ab, so daß eine Veränderung der Spaltbreite lediglich die Beleuchtungsstärke ändert, wäh-

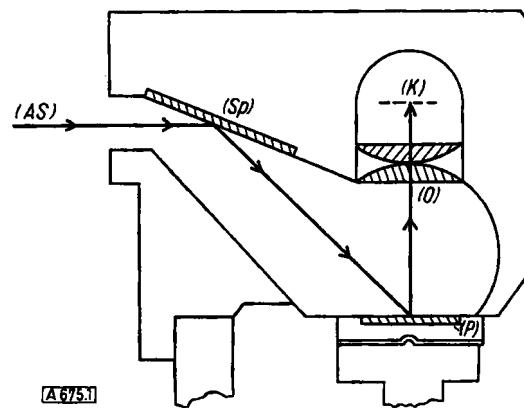


Bild 1

Remissionsansatz (45°-Beleuchtung) zum Spektralphotometer von Zeiss. AS Austrittsspalt des Monochromators, SP Spiegel, K Kathode, O Objektiv, P Probenteller

rend der geometrische Strahlengang ungeändert bleibt. Die Probenfläche wird durch das Objektiv O auf der Kathode K des Vervielfachers abgebildet.

Zur Pulverisierung der Stoffe wurde — sofern diese in Wasser löslich waren — das früher beschriebene⁴⁾ Lyophilisierungsverfahren nach Schiede benutzt, unlösliche Stoffe wurden in einer Kugelmühle mit Porzellaneinsatz oder in dem „Vibrator“ nach Ardenne⁸⁾ zerkleinert. Die wie früher⁴⁾ bestimmten mittleren Korndurchmesser betrugen etwa $0,1\mu$, auch bei den Vergleichsstandards.

Zur Herstellung der Meßproben wurden die zu untersuchenden Stoffe mit dem nichtabsorbierenden Verdünnungsmittel in einem solchen Verhältnis gemischt, daß ihr Molenbruch zwischen 10^{-3} und 10^{-4} lag. Als Verdünnungsmittel dienten BaSO₄, MgO oder KBr, die jeweils gleichzeitig als Bezugsstandard für die Reflexionsmessungen⁴⁾ benutzt wurden. Bei diesen Konzentrationen lag der Extinktionsbereich zwischen 0,1 und 0,7 bzw. (bei höherer Empfindlichkeit) 1,1 und 1,7, was für die Meßgenauigkeit mit dem Spektralphotometer am günstigsten ist. Der Mischungsvorgang fand ebenfalls in der Kugelmühle statt. Nach kurzer Mischungsdauer erschienen die Proben bei den genannten kleinen Konzentrationen rein weiß, auch wenn der zu untersuchende Stoff in reiner Form stark farbig war (z. B. KMnO₄). Mit zunehmender Mischungsdauer trat dann die Farbe wieder mehr und mehr hervor. Bild 2 zeigt den Einfluß der Mischungsdauer auf das Reflexionsspektrum am System K₂CrO₄/BaSO₄; es läßt folgendes erkennen:

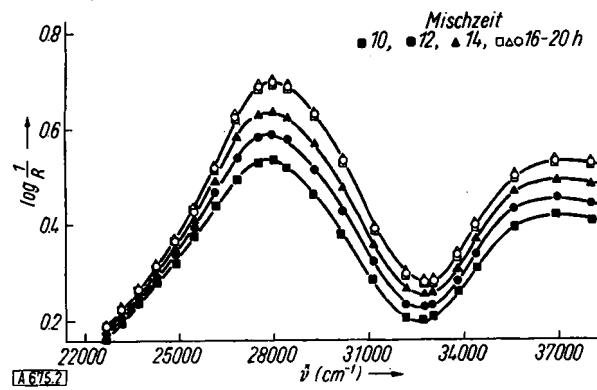


Bild 2
Einfluß der Mischungsdauer auf das Reflexionsspektrum von K₂CrO₄/BaSO₄

Die Extinktion wächst mit zunehmender Mischungsdauer t_m bis zu einem Grenzwert t_g , der auch bei fortgesetzter Vermahlung nicht mehr weiter ansteigt. Die Lage der Bandenmaxima und minima ist unabhängig von t_m . Mit zunehmender Mischungsdauer nimmt die Differenziertheit des Spektrums (Extinktionsdifferenz zwischen Maxima und Minima) ebenfalls in geringem Maße zu, was wieder darauf zurückzuführen ist⁹⁾, daß mit wachsendem t_m infolge der Verdünnung der reguläre Anteil der Reflexion zurückgeht. Der Grenzwert t_g ist von der Mischungsvorrichtung sowie von der Beschaffenheit der Komponenten (Härte, Korngröße) abhängig. Im allgemeinen genügte eine Vermahlungsdauer von ca. 12 h, um Konstanz der Extinktion zu erreichen.

Lösliche Stoffe (Beispiel K₂CrO₄-KBr) kann man durch gemeinsames Lyophilisieren mischen, indem man sie in dem gewünschten Mengenverhältnis in Wasser löst und die Lösung in einem CO₂-Aceton-Kältebad möglichst rasch vollständig erstarren läßt, damit keine Konzentrationsunterschiede auftreten. Das Lösungsmittel wird dann in üblicher Weise im Vakuum wegsublimiert, und es bleibt die trockene Pulvermischung (Korngröße ca. $0,1\mu$) zurück, die in der Trockenpistole nachgetrocknet werden kann.

Als Vergleichsstandards wurden, wie erwähnt, BaSO₄, MgO und KBr benutzt. Über die Eignung der beiden erstgenannten wurde früher berichtet⁴⁾. Besondere Vergleichsmessungen zeigten, daß auch KBr bis $250\mu\mu$ herunter nicht absorbiert und als Reflexionsstandard geeignet ist. Sein Reflexionsvermögen ist über den ganzen Wellenlängenbereich konstant und stimmt innerhalb $\pm 5\%$ mit dem des BaSO₄ überein. Um von Alterungserscheinungen oder sonstigen Veränderungen der Standards unabhängige Meßergebnisse zu gewinnen, wurden die frisch hergestellten Standards gegen einen von Zeiss gelieferten unveränderlichen Milchglasstandard gecheckt; gegen diesen Milchglasstandard wurden sämtliche Spektren gemessen und auf den jeweiligen, als

⁹⁾ M. v. Ardenne, Kolloid-Z. 93, 158 [1940]; diese Ztschr. 54, 144 [1941].

Verdünnungsmittel benutzten Standard umgerechnet. Die Meßproben wurden in 1,5 mm dicker Schicht untersucht, die für die Strahlung völlig undurchlässig war.

Für die zur Prüfung der Gl. (2a) und (4) notwendigen Aufnahmen von Absorptionsspektren in Durchsicht wurde das in neuerer Zeit in der UR-Spektroskopie viel benutzte Verfahren¹⁰⁾ übernommen, daß man den zu untersuchenden Stoff nach den angegebenen Methoden mit KBr im Überschuß mischt und aus dem Gemisch, dessen Molenbruch bekannt ist, unter hohem Druck durchsichtige Platten preßt, deren Dicke leicht gemessen werden kann. Die benutzte Presse hatte eine Druckleistung¹⁰⁾ von $10\text{ t}/\text{cm}^2$, die Platten besaßen 12 mm Durchmesser und Dicken von 0,8 bis 1,2 mm. Es wurden nur Platten verwendet, die optisch einwandfrei waren. Sie müssen im Exsikkator aufbewahrt werden, wenn sie nicht trübe werden sollen. Die Platten wurden mit Hilfe eines besonders angefertigten Probenhalters mit Anschlag und Sprengring in die Küvettenhalter des Zeiss'schen Photometers eingesetzt. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Extinktionen betrug $\pm 0,5\%$, auch wenn die Platte herausgenommen und wieder eingesetzt wurde. Wichtig ist, daß das Strahlenbündel nicht von der Plattenhalterung teilweise abgeblendet wird. Der Ansatz des Spektralphotometers wurde durch eine Gummischeibe gegen Luftfeuchtigkeit abgedichtet und mit P₂O₅ trocken gehalten.

Zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Begrenzungsfächen der Platten wurde jeweils die Extinktionsdifferenz ΔE zweier Platten verschiedener Dicke s gemessen. Diese Dickendifferenz Δs wurde so gewählt, daß ΔE in den günstigsten Meßbereich zwischen 0,1 und 0,7 fiel. Auf diese Weise konnte stets mit Bandbreiten unter 3 Å gemessen werden. Da die Molenbrüche der zu untersuchenden Stoffe in KBr in der Größenordnung von 10^{-4} lagen, kann man Molenbruch γ und molare Konzentration c einander proportional setzen, d. h. es gilt

$$\Delta E = \text{const} \cdot \epsilon \gamma \cdot \Delta s = \text{prop} \cdot \epsilon \quad (\Delta s \text{ und } \gamma \text{ constant}). \quad (5)$$

Da es in unserem Fall nur darauf ankam, die typische Farbkurve zu ermitteln, wurde unmittelbar $\log \Delta E$ bzw. ΔE benutzt. Das gemessene ΔE als Funktion der Wellenzahl ergibt also unmittelbar die gewünschte typische Farbkurve. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 2\%$ in $\log \Delta E$, entspricht also etwa der Genauigkeit, die man auch bei den Reflexionsmessungen erreicht.

Meßergebnisse

Als Modelsubstanz dienten K₂CrO₄ und KMnO₄, die schon früher untersucht worden waren. In Bild 3 und 4 sind die Reflexionsspektren der reinen Stoffe zusammen mit den Reflexionsspektren ihrer Mischungen mit MgO (bei etwa gleicher mittlerer Korngröße) und mit den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen wiedergegeben. Da es sich bei den Mischungen mit MgO um rein mechanische Gemenge handelt, hätte man annehmen können, daß die Spektren — abgesehen von dem verzerrenden Einfluß der regulären Reflexion bei den reinen Stoffen — mit diesen in Form und Lage der Maxima ungefähr übereinstimmen müßten. Dies ist aber, wie die Bilder zeigen, keineswegs der Fall, sondern die Reflexionsspektren der Mischungen zeigen vielmehr recht große Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren der wässrigen Lösungen, sowohl in Lage und Zahl der Maxima als auch in der allgemeinen

¹⁰⁾ U. Schiede u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; 8b, 66 [1953]. M. M. Stimson u. M. J. O'Donnell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1805 [1952].

¹¹⁾ Hersteller: P. Weber, Maschinenbau, Stuttgart-Uhlbach. Für die Möglichkeit, diese Presse zu benutzen, haben wir Herrn Prof. Butenandt herzlich zu danken, ebenso Herrn Dr. Bickert für die Hilfe bei der Herstellung der Platten.

Kurvenform. Das deutet darauf hin, daß es sich bei diesen Mischungen offenbar nicht mehr um rein mechanische Gemenge handelt, wie schon qualitativ aus der mit wachsender Mischungsdauer zunehmenden Farbvertiefung hervorgeht.

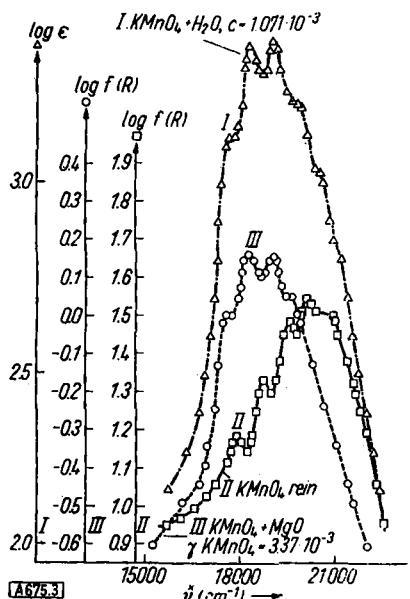


Bild 3. Reflexionsspektren von reinem KMnO_4 und von $\text{KMnO}_4 + \text{MgO}$ in Vergleich zum Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung

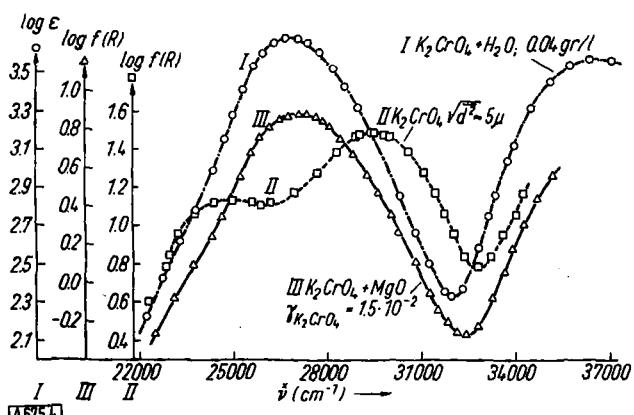


Bild 4. Spektrum von K_2CrO_4 rein bzw. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MgO}$ in Reflexion und von K_2CrO_4 in wässriger Lösung in Durchsicht

Es lag der Gedanke nahe, daß bei dieser lange dauernden Vermahlung der beiden Stoffe mit großem Überschuß der MgO -Komponente ein „Lösungsmittelleffekt“ auftritt in dem Sinn, daß der absorbierende Stoff teilweise oder ganz am MgO adsorbiert wird. Diese Annahme konnte auf doppelte Weise bestätigt werden. Erstens hängt die Lage der Maxima in charakteristischer Weise vom Verdünnungs-

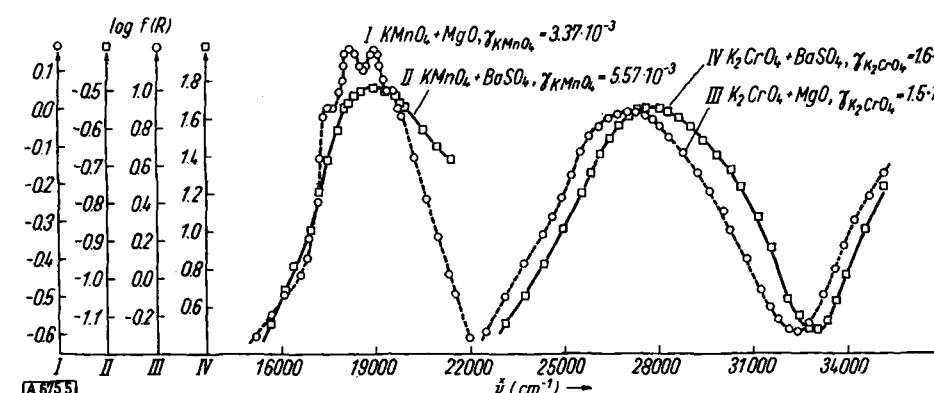


Bild 5. Reflexionsspektren von K_2CrO_4 bzw. KMnO_4 in MgO bzw. BaSO_4 als „Lösungsmittel“

mittel ab. In Bild 5 sind die Reflexionsspektren von K_2CrO_4 bzw. KMnO_4 in MgO und in BaSO_4 als „Lösungsmittel“ wiedergegeben. Hier fällt besonders auf, wie stark das KMnO_4 -Spektrum durch das BaSO_4 verändert wird. Analoges wurde früher¹¹⁾ für die Mischkristalle von KMnO_4 in KClO_4 einerseits und in BaSO_4 andererseits gefunden. Zweitens ist das Reflexionsspektrum, das man erhält, wenn man K_2CrO_4 aus wässriger Lösung an feingepulvertes MgO adsorbieren läßt, die feste Phase abtrennt, trocknet und in Reflexion untersucht, mit dem Spektrum identisch, das man durch Vermahlung der beiden festen Stoffe erhält. Dies ist in Bild 6 dargestellt. Da nun, wie

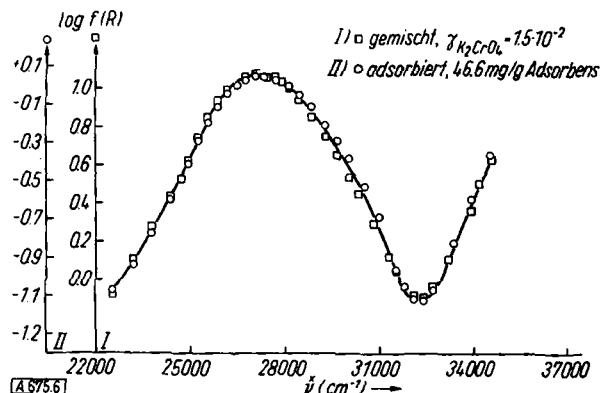


Bild 6. Reflexionsspektrum von K_2CrO_4 aus wässriger Lösung an MgO adsorbiert im Vergleich zum Reflexionsspektrum der Mischung aus K_2CrO_4 - und MgO -Pulver

bereits de Boer¹¹⁾ feststellte, durch die Adsorption die Elektronenanregungsenergie geändert wird, verschieben sich auch die Absorptionsspektren infolge der Adsorption gegenüber dem Spektrum des reinen Stoffes um einen Betrag, der der Differenz der Adsorptionsenergien im

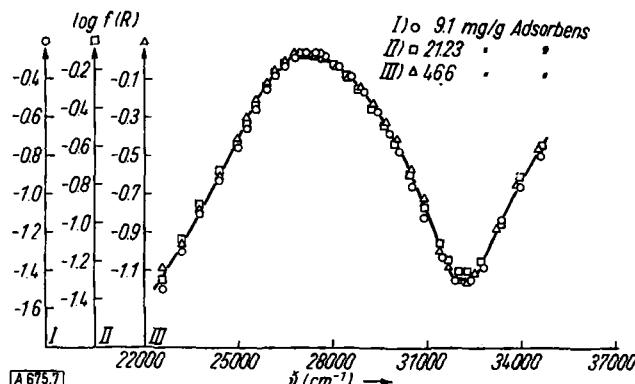


Bild 7. Reflexionsspektren von Adsorbaten verschiedener Belegungsdichte von K_2CrO_4 an MgO

angeregten und im Grundzustand entspricht und deshalb auch vom Adsorptionsmittel abhängig ist. Dies wird ebenfalls durch unsere Messungen bestätigt (vgl. Bild 3 und 4).

Auch die Reflexionspektren von Adsorbaten verschiedener Belegungsdichte fallen bei Parallelverschiebung der Ordinatenrichtung vollständig zusammen, wie Bild 7

¹¹⁾ J. H. de Boer, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 49 [1932], 21, 208 [1933].

zeigt. Das bedeutet, daß die Gl. (2a) und (4) erfüllt sind; $f(R_{\text{diff}})$ ist eine lineare Funktion der Belegungsdichte. Um die durch Gl. (4) gegebene Beziehung zwischen $f(R_{\text{diff}})$ und ϵ exakt zu prüfen, waren Reflexions- und Durchlässigkeitstests am gleichen System notwendig. Um diese machen zu können, wurde KBr als Verdünnungs- bzw. Adsorptionsmittel benutzt, weil sich KBr, wie schon erwähnt, unter hohem Druck leicht zu durchsichtigen Platten pressen läßt.

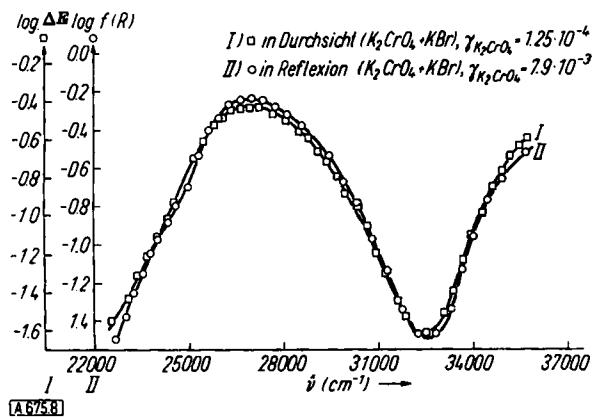


Bild 8
Typische Farbkurven von $K_2CrO_4 + KBr$ in Reflexion bzw.
in Durchsicht aufgenommen

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Bild 8. Die in Reflexion bzw. in Durchsicht gemessenen Kurven des Systems K_2CrO_4/KBr fallen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen, was beweist, daß die Funktion $f(R_{\text{diff}})$ dieser Mischsysteme tatsächlich die typische Farbkurve liefert. Die Gültigkeit der Gl. (2) zeigt Bild 9. $f(R_{\text{diff}})$ ist eine lineare Funktion von ΔE bzw. ϵ , wenn γ und Δs konstant

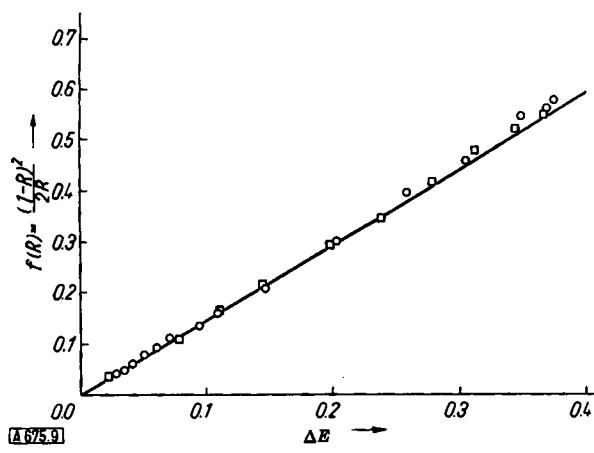


Bild 9
Gültigkeit der Beziehung $f(R_{\text{diff}}) = \text{prop. } \epsilon$ für K_2CrO_4/KBr -
Gemische $\gamma K_2CrO_4 = 7.9 \cdot 10^{-3}$.

gehalten werden. Die Kreise stellen Meßpunkte im Anstieg, die Quadrate Meßpunkte im Abfall der Bande dar. Die bei hohen ΔE -Werten beginnenden Abweichungen von der Geraden deuten wiederum auf merklich werdende reguläre Reflexionsanteile hin.

Anwendungen

Das Ergebnis dieser Messungen an Modellsubstanzen zeigt, daß man durch genügend feines Pulverisieren und ausreichendes Durchmischen mit einem Vergleichsstandard in großem Überschuß die typischen Farbkurven fester Stoffe ermitteln kann, so daß dieses Verfahren ganz allgemein anwendbar ist und eine recht wertvolle Bereicherung der Meßmethodik auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie darstellt. Voraussetzen ist lediglich, daß das „Lösungsmittel“ gegenüber dem untersuchten Stoff indifferent ist und in dem interessierenden Spektralbereich nicht absorbiert. Als Beispiele für die Anwendbarkeit der Methode sind in Bild 10 und 11 die Reflexions-

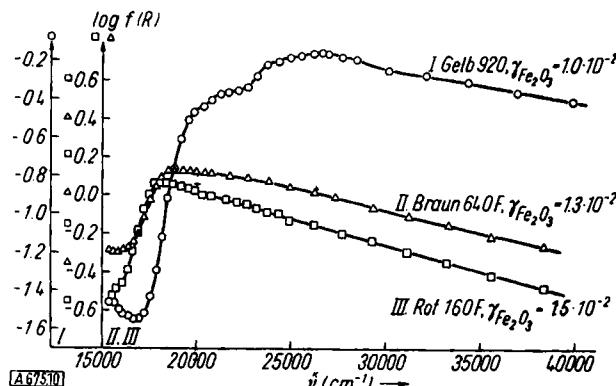


Bild 10
Typische Farbkurven von Eisenoxyd-Pigmentfarben

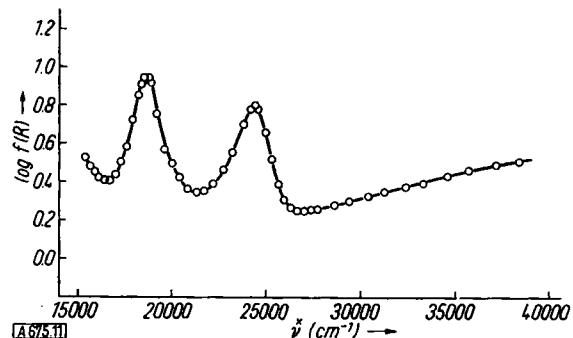


Bild 11
Typische Farbkurve von Chromoxydgrün G. X., $\gamma Cr_2O_3 = 1.5 \cdot 10^{-2}$

spektren $\log f(R_{\text{diff}})$ einiger Pigmentfarbstoffe im Sichtbaren und UV wiedergegeben¹²⁾, wobei MgO als „Lösungsmittel“ diente. Die Eisenoxyde unterscheiden sich durch verschiedenen Gehalt an Fe_3O_4 bzw. bei den gelben Farben an H_2O in der Grundsubstanz Fe_3O_3 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen herzlich zu danken.

Eingeg. am 20. August 1955 [A 675]

¹²⁾ Diese wurden uns freundlicherweise von den Farbenfabriken Bayer, Werk Leverkusen zur Verfügung gestellt.