[11] Voir par exemple E. PULKKINEN, Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia, Sara A. II. *74*, 14 (1956); W. HUECKEL & J. SCHEEL, Liebigs Ann. Chem. *664*, 19 (1963); W. HUECKEL & D. VOLKMANN, *ibid.* *664*, 31 (1963).
[12] B. WILLHALM, A. F. THOMAS, M. STOLL & E. G. E. HAWKINS, Helv. *46*, 2098 (1963).
[13] W. F. NEWHALL, J. org. Chemistry *23*, 1274 (1958); H. PINES & H. E. ESCHINAZI, J. Amer. chem. Soc. *78*, 1179 (1956).
[14] A. F. THOMAS & M. STOLL, Helv. *47*, 412 (1964).
[15] F. W. SEMMLER & J. FELDSTEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. *47*, 386 (1914).
[16] G. OHLOFF, H. FARNOW, W. PHILIPP & G. SCHADE, Liebigs Ann. Chem. *625*, 206 (1959).
[17] Voir par exemple A. B. BOOTH, Amer. Perfumer, March *1957*, p. 45.
[18] B. MITZNER & E. T. THEIMER, J. org. Chemistry *27*, 3359 (1962).
[19] J. SIMONSEN, J. chem. Soc. *117*, 570 (1920).
[20] A. J. BIRCH, J. chem. Soc. *1945*, 811.
[21] R. RYHAGE & E. VON SYDOW, Acta chem. scand. *17*, 2025 (1963).

57. Über die Teilchengrössenabhängigkeit der Lichtabsorption in heterogenen Systemen.

I. Theoretische Betrachtungen

von **B. Felder**

(4. I. 64)

Einleitung

Heterogene Systeme unterscheiden sich im allgemeinen von echten Lösungen durch ihr Lichtstreuvermögen, welches einerseits von der Teilchengrösse und der Wellenlänge und andererseits vom Brechungsindex des Dispersionsmediums und demjenigen der Teilchen bestimmt wird. Aus entsprechenden Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur [1] [2] [3] [1]) geht weiterhin hervor, dass sich derartige Systeme auch noch durch eine ausgesprochene Teilchengrössenabhängigkeit der Lichtabsorption auszeichnen, die insbesondere im Bereich starker Absorptionsbanden gut zu beobachten ist.

Den Zusammenhang zwischen Absorption und Streuung liefern die Theorien von KUBELKA [4] und DUNTLEY [5], in welchen das Remissions- und Transmissionsvermögen als Funktion der Streu- und Absorptionskoeffizienten beschrieben wird. Insbesondere die Gleichungen von KUBELKA finden auf dem Gebiet der pigmentierten Filme und Anstrichschichten häufige Verwendung. Die Kenntnis der Teilchengrössenabhängigkeit der Absorption und Streuung würde es somit ermöglichen, Transmission und Remission, und damit wichtige optische Eigenschaften derartiger Systeme, als Funktion der Korngrössenverteilung im Rahmen dieser Theorien zu diskutieren.

In der vorliegenden Arbeit wird die Teilchengrössenabhängigkeit der Lichtabsorption zunächst für den Fall vernachlässigbarer Lichtstreuung untersucht. Dass diese Betrachtungsweise durchaus sinnvoll ist, geht einerseits aus eigenen, an Dispersionen fein verteilter Farbstoffe durchgeführten Messungen hervor, welche zeigten, dass im Falle von Teilchen in der Grössenordnung von 0,01–0,3 μ der Anteil der Rückwärts-

[1]) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 497.

streuung des Lichts gegenüber demjenigen der Absorption im Bereiche des Absorptionsmaximums in guter Näherung unberücksichtigt bleiben kann. Andererseits teilen GLEDHILL & JULIAN [3] mit, dass ihre an hochkonzentrierten, dünnen Schichten durchgeführten Extinktionsmessungen selbst bei Teilchen oberhalb 1 μ durch die Lichtstreuung um weniger als 1% beeinflusst werden. Allgemein ist die Lichtstreuung – zumindest im Gebiet hoher Absorption – stets dann vernachlässigbar, wenn der Brechungsindex des Dispersionsmediums weitgehend mit demjenigen der dispergierten Teilchen übereinstimmt.

Die Teilchengrössenabhängigkeit der Lichtabsorption wurde bereits von verschiedener Seite untersucht. In ihrer oben erwähnten Arbeit haben GLEDHILL & JULIAN dieses Problem, z.B. in Anlehnung an die Arbeiten von DUYCKAERTS [1], ebenfalls unter der Voraussetzung vernachlässigbarer Lichtstreuung theoretisch behandelt, und zwar auf Grund folgender Modellvorstellung: Das von zwei ebenen, parallelen Flächen begrenzte monodisperse System wird in eine Anzahl Schichten unterteilt und jeder derselben wird – unter der Annahme völlig regelloser Verteilung der Teilchen – dieselbe Teilchenzahl zugeordnet. Die Zahl n der Schichten wird so gewählt, dass ein senkrecht auffallender Lichtstrahl in jeder Schicht nicht mehr als ein Teilchen antreffen wird. Anhand der bekannten Lichtdurchlässigkeit T_s einer einzelnen Schicht ergibt sich die Transmission des gesamten Systems zu $T = T_s^n$. GLEDHILL weist darauf hin, dass DUYCKAERTS' Ergebnis insoweit mit der Realität in Widerspruch steht, als nach dessen Theorie der Zusammenhang zwischen Transmission und Schichtdicke bzw. Teilchengrösse infolge der Ganzzahligkeit von n diskontinuierlich wird.

Den Fall sehr verdünnter Systeme haben OTVOS, STONE & HARP [2] unter der für hohe Verdünnung zutreffenden Annahme behandelt, dass die räumliche Anordnung der Teilchen einer POISSON-Verteilung entspricht. Sie erhalten ein auf heterogene Systeme erweitertes LAMBERT-BEER'sches Gesetz, dessen Absorptionskoeffizient eine kontinuierliche Funktion der Teilchengrösse darstellt.

GLEDHILL versucht, die in DUYCKAERTS' Theorie auftretende oben erwähnte Schwierigkeit durch die Einführung nicht ganzzahliger Werte von n zu umgehen: Das System der Länge l wird in $n = l/D$-Schichten von der Dicke eines Teilchendurchmessers D unterteilt. Gebrochene Werte von n sollen dabei dem Beitrag der Überlappungsmöglichkeit der Teilchen in den einzelnen Schichten Rechnung tragen. Mit dieser Definition erreicht GLEDHILL die der Forderung von OTVOS gerechtwerdende Proportionalität zwischen Extinktion und Schichtdicke. Die maximale Teilchenkonzentration, die mit diesem Modell vereinbar ist, entspricht der orthorhombischen Kugelpackung. In dieser Hinsicht erscheint uns GLEDHILL's Modell als zu speziell.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, das Problem im Rahmen statistischer Überlegungen allgemeiner zu fassen. Unsere Theorie zeigt, dass die räumliche Verteilung der Teilchen unter Berücksichtigung ihres Volumens durch eine hypergeometrische Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Die anhand dieses Ergebnisses abgeleitete Gleichung für die Lichttransmission monodisperser Systeme ist formell sehr ähnlich dem von GLEDHILL erhaltenen Resultat, jedoch mit dem Unterschied, dass die maximale Packungsdichte des Systems im vorliegenden Fall nicht durch ein Modell festgelegt ist, sondern als Parameter in der Transmissionsgleichung auftritt. Für hohe Verdünnung werden die Ergebnisse der hier erwähnten Theorien – einschliesslich der unsrigen – identisch.

Die neue Theorie

Bei der theoretischen Behandlung der Lichtabsorption heterogener Systeme ohne Berücksichtigung der Lichtstreuung sind die erhaltenen Formeln für die Transmission des Lichts grundsätzlich nur dann gültig, wenn der Brechungsindex des Dispersionsmediums mit demjenigen der Teilchen weitgehend übereinstimmt.

A. Monodisperse Systeme. Eine von zwei ebenen, parallelen Flächen begrenzte Schicht vom Volumen V und der Schichtdicke l enthalte pro Volumeneinheit $\varrho = N/V$ Teilchen. Unterteilen wir dieses Volumen in relativ kleine, aber noch repräsentative Ausschnitte, so wird bei völlig regelloser Anordnung der Teilchen die Teilchendichte ϱ in jedem Ausschnitt mit grösster Wahrscheinlichkeit die gleiche sein.

Betrachten wir hingegen sehr kleine Bereiche, deren Grösse mit der der Teilchen vergleichbar ist, so sind Abweichungen vom Mittelwert ϱ zu erwarten, und die Absorptionseigenschaften heterogener Systeme lassen sich aus der Betrachtung dieser Schwankungen herleiten. Grundsätzlich ist hier das von einem Teilchen beanspruchte Volumen α zu berücksichtigen. Nehmen wir an, dass sich aus Gründen der Teilchenform oder infolge von Abstossungskräften sehr kleiner Reichweite nur Anhäufungen von begrenzter Packungsdichte P_m ausbilden können, so ergibt sich das von einem Teilchen vom Eigenvolumen v tatsächlich beanspruchte Volumen α zu:

$$\alpha = \frac{v}{P_m}. \tag{1}$$

Wir betrachten nun einen irgendwo senkrecht auf die Schicht auffallenden Lichtstrahl im Zentrum eines Volumenelementes ΔV vom Querschnitt a und der Länge l. Das Flächenelement a entspricht dem Wirkungsbereich – d.h. dem mittleren Flächenanspruch – eines Teilchens bezüglich der zum Lichteinfall senkrechten Ebene, und seine Form und Grösse sind durch die dichtest mögliche Packungsart der Teilchen festgelegt. Allgemein setzen wir daher:

$$a = h(P_m)\, q\,. \tag{2}$$

q ist der mittlere Querschnitt eines Teilchens und $h(P_m) > 1$ eine in der Regel nahe bei 1 liegende Zahl.

Die Wahrscheinlichkeit W_i, mit der der oben betrachtete Lichtstrahl auf seinem Weg durch die Schicht in den Wirkungsbereich von i Teilchen gelangt, ist offenbar gleich derjenigen, in ΔV i Teilchenschwerpunkte anzutreffen.

Es ist nun zu beachten, dass der effektive Querschnitt eines Teilchens, dessen Schwerpunkt sich in ΔV befindet, nur mit der Wahrscheinlichkeit $1/h$ von dem betrachteten Lichtstrahl getroffen wird. Bezeichnen wir mit T_D die mittlere Transmission eines kugelförmigen Teilchens vom Durchmesser D, so wird die Intensität I_0 sämtlicher Strahlen, die auf ihrem Weg durch die Schicht in den Wirkungsbereich von i Teilchen gelangen, im Mittel auf den Wert

$$I = I_0 \left(1 - \frac{1}{h(P_m)}\,(1 - T_D)\right)^i$$

geschwächt.

Die mittlere Transmission des gesamten Systems berechnet sich somit zu

$$T = \sum_{i=0}^{i=L} W_i \left(1 - \frac{1}{h(P_m)}\,(1 - T_D)\right)^i, \tag{3}$$

mit Summation von $i = 0$ bis zur maximalen Zahl L der Teilchen, die bei dichtester Kugelpackung P_m von einem Volumenelement ΔV aufgenommen werden können.

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten W_i denken wir uns das System in der Weise aufgebaut, dass die mit Nummern versehenen Teilchen völlig regellos in das Volumen V hineingeworfen werden. Es stellt sich zunächst die Frage nach der Wahrscheinlichkeit, mit der dabei die Schwerpunkte der ersten i Teilchen $1, 2, 3 \ldots i$ in eine bestimmte Zelle vom Volumen ΔV, alle übrigen aber in den Raum $V–\Delta V$ fallen werden. Wenn jedes Teilchen sich an einem rein zufälligen Ort befindet und dabei jeweils das Volumen α beansprucht, berechnet sich diese Wahrscheinlichkeit zu

$$W_{1,2,\ldots i} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)\left(\frac{\Delta V-\alpha}{V-\alpha}\right)\left(\frac{\Delta V-2\alpha}{V-2\alpha}\right)\cdots\left(\frac{\Delta V-(i-1)\alpha}{V-(i-1)\alpha}\right)\left(\frac{V-\Delta V}{V-i\alpha}\right)\times$$
$$\times\left(\frac{V-\Delta V-\alpha}{V-(i+1)\alpha}\right)\cdots\left(\frac{V-\Delta V-(N-i-1)\alpha}{V-(N-1)\alpha}\right). \quad (4)$$

Da der Zustand, bei dem i beliebige Teilchen in einer Zelle anzutreffen sind, auf $\binom{N}{i}$ Arten realisiert werden kann, ergibt sich schliesslich für die Wahrscheinlichkeit W_i:

$$W_i = \binom{N}{i} W_{1,2,\ldots i} \, . \quad (5)$$

Um dieses Resultat in eine anschaulichere Form zu bringen, bezeichnen wir mit K bzw. L die Zahl der Schwerpunkte, die bei maximaler Packungsdichte von V bzw. ΔV aufgenommen werden können. Unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$V = K\alpha \quad \text{und} \quad L = \frac{\Delta V}{V} K = \frac{\Delta V}{\alpha} \quad (6)$$

erhalten wir an Stelle der Gl. (5) nach einiger Umformung den Ausdruck:

$$W_i = \frac{\binom{K-N}{L}}{\binom{K}{L}} \binom{N}{i}\binom{L}{i} \frac{1}{\binom{K-N-L+i}{i}} \, . \quad (7)$$

Häufigkeitsverteilungen dieser Art sind als hypergeometrische Verteilungen [6] bekannt.

Durch Kombination von (3) und (7) ergibt sich der gesuchte allgemeine Ausdruck für die Transmission eines monodispersen Systems:

$$T = \frac{\binom{K-N}{L}}{\binom{K}{L}} \sum_{i=0}^{L} \frac{1}{\binom{K-N-L+i}{i}} \binom{N}{i}\binom{L}{i}\left(1 - \frac{1}{h(P_m)}(1-T_D)\right)^i . \quad (3a)$$

Dieser etwas umständliche Ausdruck kann unter Anwendung der für grosse Zahlen gültigen STIRLING'schen Approximation

$$n! \cong \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}$$

wesentlich vereinfacht werden. Diese Approximation führen wir für den Fall $(K-N) \gg L$ durch. Da K stets um viele Zehnerpotenzen grösser sein wird als L (vgl. Gl. (6)), bleibt diese Bedingung bis zu sehr hohen Konzentrationen erfüllt. Die Häufigkeitsverteilung (7) vereinfacht sich dabei auf:

$$W_i \cong \left(1 - \frac{N}{K}\right)^L \binom{L}{i}\left(\frac{N}{K-N}\right)^i . \quad (7a)$$

Die Kombination dieses Ausdruckes mit Gl. (3) liefert als Summe eine Binomialreihe. Diese bricht, da L eine ganze Zahl ist, für $i = L$ von selbst ab, und für die Transmission T ergibt sich damit nach einiger Umformung:

$$T \cong \left\{1 - \frac{1}{h(P_m)} \frac{N}{K}(1-T_D)\right\}^L . \quad (3b)$$

Für den Fall kugelförmiger Teilchen kann (3b) durch Einführung der Packungsdichte $P = (N/V)\, D^3 \pi/6$ und unter Berücksichtigung der Gl. (1), (2) und (6) in (8) übergeführt werden:

$$\log T = \frac{3}{2}\, \varphi(P_m)\, \frac{l}{D} \log\left(1 - \frac{P}{\varphi(P_m)}\,(1 - T_D)\right), \tag{8}$$

mit

$$\varphi(P_m) = h(P_m)\, P_m\,.$$

Dieses Resultat ist formell sehr ähnlich der von GLEDHILL abgeleiteten Beziehung:

$$\log T = \frac{l}{D} \log\left(1 - \frac{3}{2}\, P\,(1 - T_D)\right);$$

beide werden im Grenzfall hoher Verdünnung identisch. Für $P \ll 1$ resultiert aus der Reihenentwicklung der beiden Gleichungen ein auf monodisperse Systeme verallgemeinertes LAMBERT-BEER'sches Gesetz der Form:

$$\log T = -\frac{1}{2{,}3}\, P\, l\, \frac{3}{2}\, \frac{1}{D}\,(1 - T_D)\,. \tag{8a}$$

Diese Gleichung ist von P_m und damit von der Volumenbeanspruchung der Teilchen unabhängig.

Für den Fall höherer Konzentration unterscheidet sich das Resultat der vorliegenden Theorie insofern von GLEDHILL's Ergebnis, als die maximale Packungsdichte des Systems nicht durch ein Modell festgelegt ist, sondern – in Kombination mit dem durch Gl. (2) definierten Faktor h – als Parameter $\varphi(P_m)$ in der Transmissionsgleichung erscheint, der zur Anpassung an das experimentelle Ergebnis zur Verfügung steht. Die vorliegende Theorie beschreibt somit die Absorptionseigenschaften heterogener Systeme in einer etwas allgemeineren Form.

Bezüglich T_D, der Transmission eines Teilchens vom Durchmesser D, ist zu erwähnen, dass DUYCKAERTS für kugelförmige Teilchen den folgenden Ausdruck abgeleitet hat:

$$T_D = \frac{2}{(k\, c_0\, D)^2}\left(1 - (1 + k\, c_0\, D)\, e^{-k c_0 D}\right). \tag{9}$$

Dabei bedeuten k den molaren Absorptionskoeffizienten der Molekeln im Kristallverband und c_0 deren Konzentration innerhalb eines Teilchens in Mol./cm³.

Anhand der Reihenentwicklung

$$T_D = 1 - \frac{2}{3}\, k\, c_0\, D + \frac{1}{4}\,(k\, c_0\, D)^2 - + \cdots \tag{9a}$$

lässt sich die etwas umständliche Gl. (9) näherungsweise wie folgt vereinfachen:

$$T_D \approx e^{-2/3\, k c_0 D}\,. \tag{10}$$

Aus Fig. 1 geht unmittelbar hervor, dass diese Approximation für die meisten Fälle ausreicht. Der relative Fehler in $(1 - T_D)$ erreicht bei $k\, c_0\, D \sim 3{,}5$ ein Maximum von ca. 5%.

Der allgemeine Charakter des durch Gl. (8) beschriebenen Teilchengrösseneffektes ist in Fig. 2 dargestellt und lässt sich zusammenfassend wie folgt beschreiben:

Bei konstanter Konzentration nimmt die Absorption mit zunehmender Teilchengrösse ab und wird schliesslich unabhängig von k und umgekehrt proportional zu D. Mit abnehmender Teilchengrösse strebt sie formal dem Grenzwert der molekular gelösten Substanz zu; allerdings mit der Einschränkung, dass dem Fall $D \to 0$ keine reale Bedeutung beigemessen werden kann, denn die hier verwendete Formel für die

Lichtdurchlässigkeit der Teilchen bleibt beim Übergang vom kristallinen Zustand in die molekulare Verteilung selbstverständlich nicht mehr gültig. Ausserdem wird dieser Übergang im allgemeinen mit einer Änderung des Absorptionskoeffizienten k verbunden sein.

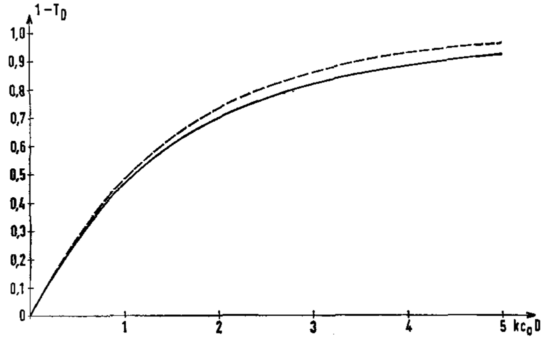

Fig. 1. *Absorptionsvermögen kugelförmiger Teilchen als Funktion von $k\,c_0\,D$.* ——— nach Gl. (9), – – – – nach Gl. (10) (Approximation).

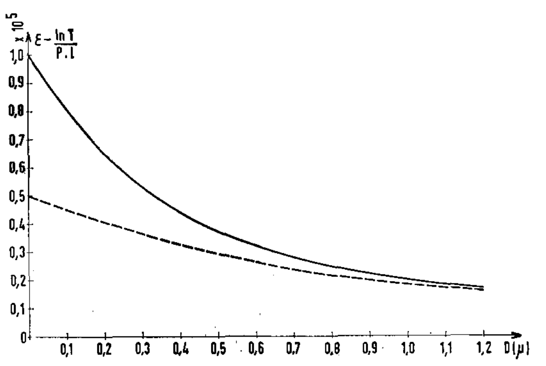

Fig. 2. *Teilchengrösseneffekt der Lichtabsorption nach Gl.* (8) *für $P/\varphi(P_m) = 0,5$.* ——— für $k\,C_0 = 10^{-5}$, – – – – für $k\,C_0 = 0,5 \cdot 10^{-5}$.

B. Monodisperse Systeme kugelförmiger Teilchen von verschiedenem Absorptionsvermögen. Der Einfacheit halber betrachten wir zunächst ein binäres System aus $N = N_1 + N_2$ Teilchen vom Durchmesser D und der mittleren Transmission T_D^1 bzw. T_D^2. Die maximale Teilchenzahl, die bei gegebenem P_m vom Gesamtvolumen aufgenommen werden kann, sei wiederum mit K bezeichnet.

Die Berechnung der mittleren Transmission des Systems schliesst sich an die Überlegungen des Abschnitts A an. Unter Berücksichtigung des von jedem Teilchen beanspruchten Volumens α ist die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der in einem Volumenelement ΔV gleichzeitig p und q Teilchen der Art 1 bzw. 2 vorhanden sein werden. Dies gelingt anhand der bereits beschriebenen Methode, in Analogie zu Gl. (7), nach der Formel:

$$W_{p,q} = \frac{\binom{K-N}{L}}{\binom{K}{L}} \frac{1}{\binom{K-N-L+i}{i}} \binom{L}{i} \binom{N_1}{p} \binom{N-N_1}{i-p}, \qquad (11)$$

mit $$i = p + q\,; \quad N = N_1 + N_2\,.$$

Die Verallgemeinerung der Überlegungen, die im vorigen Abschnitt zu Gl. (3) führten, liefert hier für die Transmission des Systems das Ergebnis:

$$T = \sum_{i=0}^{L} \sum_{p=0}^{p=i} W_{p,\,i-p} \left(1 - \frac{1}{h(P_m)}\,(1 - T_D^1)\right)^{p} \left(1 - \frac{1}{h(P_m)}\,(1 - T_D^2)\right)^{i-p}. \tag{12}$$

Auch dieser Ausdruck kann unter Anwendung der STIRLING'schen Approximation auf $W_{p,\,i-p}$ wesentlich vereinfacht werden. Die für den Fall $(K - N) \gg L$ durchgeführte Näherung liefert, nach einiger Umformung, in Analogie zu Gl. (8) das Ergebnis:

$$\log T = \frac{3}{2}\,\varphi(P_m)\,\frac{l}{D}\,\log\left\{1 - \frac{1}{\varphi(P_m)}\,\left[P_1\,(1 - T_D^1) + P_2\,(1 - T_D^2)\right]\right\}. \tag{13}$$

Für $T_D^1 = T_D^2$ wird, da $P_1 + P_2 = P$, dieser Ausdruck selbstverständlich identisch mit Gl. (8).

Die Verallgemeinerung des Problems für ein monodisperses System beliebig vieler Teilchenarten vom Transmissionsvermögen $T_D^1, T_D^2, \ldots T_D^i$ und den entsprechenden Packungsdichten $P_1, P_2, \ldots P_i$ ergibt offenbar:

$$\log T = \frac{3}{2}\,\varphi(P_m)\,\frac{l}{D}\,\log\left\{1 - \frac{1}{\varphi(P_m)}\sum_i P_i\,(1 - T_D^i)\right\}. \tag{13a}$$

Diese Gleichung ist – in Übereinstimmung mit der durchgeführten Approximation – gültig für

$$P = \sum_i P_i < P_m\,.$$

Im Falle sehr verdünnter Systeme, bzw. für

$$\frac{1}{\varphi(P_m)}\sum_i P_i\,(1 - T_D^i) \ll 1\,,$$

konvergiert (13a) in einen der Gl. (8a) entsprechenden Ausdruck:

$$\log T = -\frac{1}{2{,}3}\,\frac{3}{2}\,\frac{l}{D}\sum_i P_i\,(1 - T_D^i)\,. \tag{13b}$$

Diese Beziehung stellt das Analogon zum BEER'schen Gesetz für eine ideale Lösung verschieden absorbierender Komponenten dar.

C. Approximative Behandlung verdünnter polydisperser Systeme. Eine exaktere Behandlung polydisperser Systeme im Rahmen der vorliegenden Theorie stösst hauptsächlich auf die Schwierigkeit, dass die maximale Packungsdichte des Systems und damit die Volumenbeanspruchung der Teilchen eine komplizierte Funktion der Teilchengrössenverteilung wird. Beschränken wir uns hingegen auf die Behandlung sehr verdünnter Systeme, so kann die Volumenbeanspruchung der Teilchen in guter Näherung vernachlässigt werden. Dies ersehen wir direkt anhand der Gleichungen (8) und (13a), die beide für den Fall $P \ll 1$ von P_m unabhängig werden.

Die Teilchengrössenverteilung des hier betrachteten verdünnten Systems umfasse einen Bereich $D_0 \leq D_i \leq D_m$ und sei durch die Massenanteile $q\,(D_i)$ bzw. die Anzahlverteilung N_i festgelegt. Die Teilchen seien kugelförmig, und im Rahmen unserer Näherung setzen wir in Gl. (2): $h\,(P_m) = 1$.

An einer beliebigen Stelle des Systems umgeben wir einen senkrecht auf die Schicht auffallenden Lichtstahl mit konzentrisch angeordneten Zylindern, deren aufeinander folgende Halbmesser jeweils um die Grösse der vorhandenen Teilchen zunehmen sollen. Jedes Teilchen, dessen Schwerpunkt im entsprechenden Zylinder liegt, wird offenbar von dem betrachteten Lichtstrahl durchsetzt, und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zylinder vom Durchmesser D_i n_i Teilchen der Art i enthält, berechnet sich nach Gl. (5), die sich unter Vernachlässigung des Teilchenvolumens auf die Formel der binomischen Verteilung reduziert:

$$^{i}W_{n_i} = \left(1 - \frac{\Delta V_i}{V}\right)^{N_i} \binom{N_i}{n_i} \left(\frac{\Delta V_i/V}{1-\Delta V_i/V}\right)^{n_i}. \tag{14}$$

Wenn sich – voraussetzungsgemäss – die Teilchen in ihren Anordnungsmöglichkeiten nicht beeinflussen, lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass $n_0, n_1, \dots n_i, \dots n_m$ Teilchen der entsprechenden Grösse $D_0, D_1, \dots D_i, \dots D_m$ in den Weg eines Lichtstrahls treten, in der folgenden Produktform schreiben:

$$W_{n_0, n_1, n_2, \dots n_i, \dots n_m} = {}^{0}W_{n_0}\, {}^{1}W_{n_1}\, {}^{2}W_{n_2} \dots {}^{i}W_{n_i} \dots {}^{m}W_{n_m}. \tag{14b}$$

Für die Transmission des gesamten Systems resultiert demzufolge, mit $h(P_m) = 1$, als Verallgemeinerung der Gl. (3):

$$T = \sum_{n_0=0}^{N_0} \sum_{n_1=0}^{N_1} \cdots \sum_{n_m=0}^{N_m} {}^{0}W_{n_0} (T_{D_0})^{n_0}\, {}^{1}W_{n_1} (T_{D_1})^{n_1} \cdots {}^{m}W_{n_m} (T_{D_m})^{n_m}. \tag{15}$$

Da wir die Volumenbeanspruchung der Teilchen nicht berücksichtigen, erstrecken sich die einzelnen Summationen jeweils bis zur Gesamtheit N_i aller Teilchen der Art i.

Die obige Summation lässt sich in Faktoren zerlegen:

$$T = T_0\, T_1 \cdots T_i \cdots T_m\,,$$

wobei jedem Faktor

$$T_i = \sum_{n_i=0}^{N_i} {}^{i}W_{n_i} (T_{D_i})^{n_i}$$

unter Berücksichtigung von $\frac{\Delta V_i}{V} \ll 1$ in guter Näherung ein Ausdruck entsprechend Gl. (8a) zukommt.

Setzen wir $P_i = P\, q(D_i)$, ergibt sich somit für die Transmission des Systems:

$$\log T \cong -\frac{1}{2{,}3}\, \frac{3}{2}\, P\, l \sum_{i=0}^{m} \frac{q(D_i)}{D_i} \left(1 - T_{D_i}\right). \tag{16}$$

Dabei bedeutet T_{D_i} die mittlere Durchlässigkeit eines Teilchens der Grösse D_i, die sich anhand der Gl. (9) oder approximativ nach Gl. (10) berechnen lässt.

Der Gültigkeitsbereich der Beziehung (16) ist selbstverständlich auf verdünnte Systeme beschränkt; es ist aber zu erwarten, dass sie für den Fall $P \ll 1$ eine gute Näherung darstellt.

D. Erweiterung der Theorie für den Fall $P \ll 1$ auf stark lichtstreuende Systeme von relativ hohem Weisspigmentgehalt. In dem jetzt zu betrachtenden Spezialfall, der insbesondere auf dem Gebiet der pigmentierten Anstrichfilme häufig auftritt, wird praktisch die gesamte Lichtstreuung des Systems durch ein beigefügtes, schwach oder nicht absorbierendes Weisspigment erzeugt, während der in relativ geringer Konzentration vorhandene Farbstoff im wesentlichen für die Lichtabsorption verantwortlich ist.

Das Remissionsvermögen derartiger stark streuender Systeme wird, unter der Annahme eines ideal diffusen Lichtstromes innerhalb der Probe, durch die Gleichung von KUBELKA [4] beschrieben, die für den hier betrachteten Fall einer optisch unendlich dicken Schicht die folgende Form annimmt:

$$R_\infty = \left(\frac{K}{S} + 1\right) - \sqrt{\left(\frac{K}{S} + 1\right)^2 - 1} \,. \tag{17}$$

Dabei bedeuten K und S die Absorptions- bzw. die Streukonstante des Systems, und es gelten unter den oben festgelegten Verhältnissen die folgenden Beziehungen, wobei sich die Indices F und W auf «Farbstoff» bzw. «Weisspigment» beziehen:

$$\frac{K_W}{K_F} \ll 1\,; \quad K = K_F + K_W \qquad\qquad \frac{S_W}{S_F} \rangle\rangle\rangle 1\,; \quad S = S_W + S_F \cong S_W$$

Die Absorptionskonstante K ist durch die Schwächung der Intensität i eines diffusen Lichtstromes innerhalb einer differentiellen Schicht $\mathrm{d}x$ durch die folgende Gleichung definiert:

$$K \equiv -\left(\frac{1}{i}\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}x}\right)_{j\to 0} - S\right),$$

wobei j die Intensität des nach rückwärts gerichteten Lichtstromes an der Stelle x bedeutet.

Es ist nun zu beachten, dass diffuses Licht beim Durchschreiten einer differentiellen Schicht $\mathrm{d}x$ im Mittel den Weg $2\,\mathrm{d}x$ zurücklegt, und es geht aus der Theorie von KUBELKA hervor, dass die bezüglich des effektiven Lichtweges definierte Absorptionskonstante ε zu K in der folgenden Beziehung steht:

$$\varepsilon = K/2 \,. \tag{18}$$

Fassen wir nun die Gesamtheit aller Strahlen des aus der Schicht austretenden Lichts zusammen, die in der Schicht insgesamt einen Weg zwischen x und $x + \mathrm{d}x$ zurückgelegt haben, so beträgt der Anteil derselben an der gesamten Lichtremission offenbar

$$\mathrm{d}R_\infty = y(S, x)\, e^{-\varepsilon x}\, \mathrm{d}x \,. \tag{19}$$

Dabei repräsentiert $y\,(S, x)$ die von der Streuung abhängige Wegverteilungsfunktion des austretenden Lichts.

Nehmen wir an, dass die Verteilung der absorbierenden Farbstoffteilchen in der Schicht vollständig zufällig ist, so können wir die Schwächung des durch die Wegverteilungsfunktion $y(S, x)$ festgelegten Anteils aller Strahlen, die bis zum Austritt aus der Schicht den definierten Weg x zurücklegen, wie in dem im Abschnitt C behandelten Fall verdünnter Systeme berechnen, und erhalten dann für ε, entsprechend Gl. (16):

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\, P \sum_{i=0}^{m} \frac{q(D_i)}{D_i}\left(1 - T_{D_i}\right) + \frac{K_W}{2}, \tag{16'}$$

wobei $Kw/2$ die Eigenabsorption des Weisspigmentes berücksichtigt.

Die Remission R_∞ der unendlich dicken Schicht berechnet sich somit – einerseits unter Berücksichtigung der Gleichung (19) und andererseits auf Grund der Gl. (17) und (18) – zu

$$R_\infty(S, \varepsilon) = \int_0^\infty y\,(S, x)\, e^{-\varepsilon x}\, \mathrm{d}x = \left(\frac{2\,\varepsilon}{S} + 1\right) - \sqrt{\left(\frac{2\,\varepsilon}{S} + 1\right)^2 - 1} \,. \tag{20}$$

Dieses Resultat liefert zunächst den folgenden interessanten Gesichtspunkt: Für ein gegebenes Streuvermögen, das im wesentlichen durch die hohe Lichtstreuung des

Weisspigments bestimmt wird, besteht folgende Zuordnung zwischen den beiden Funktionen $R_\infty (S, \varepsilon)$ und $y (S, x)$: R_∞ kann als Bildfunktion der LAPLACE-transformierten Lichtwegverteilungsfunktion $y (S, x)$ aufgefasst werden:

$$_sR_\infty(\varepsilon) = L \{y_s (x)\} .$$

Unter Voraussetzung eines ideal diffusen Lichtstromes innerhalb der Probe ist R_∞ durch die Gleichung von KUBELKA gegeben; es ergibt sich somit grundsätzlich die Möglichkeit, die Lichtwegverteilungsfunktion $y (S, x)$ in Abhängigkeit von S zu berechnen. Vom Standpunkt der vorliegenden Arbeit ist vor allem folgendes Ergebnis von Bedeutung: Sofern die Lichtdiffusion wirklich ideal ist, ermöglicht Gl. (16'), in Kombination mit der Theorie von KUBELKA, die Remissionsverhältnisse stark streuender Systeme mit relativ hohem Weisspigmentgehalt in Abhängigkeit der Korngrössenverteilung der absorbierenden Farbstoffteilchen zu beschreiben.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass insbesondere dieser letzte Fall sich für eine experimentelle Prüfung der oben für verdünnte Systeme hergeleiteten Beziehungen eignet, denn selbst eine gegenüber ε ins Gewicht fallende Lichtstreuung der Farbstoffteilchen würde vom Streuvermögen des Weisspigmentes praktisch völlig überdeckt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. HERBST für seine zahlreichen Anregungen bei der Diskussion der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

SUMMARY

Based on the laws of probability and light scattering being neglected, an equation is derived which describes the light absorption properties of concentrated and diluted monodispersed heterogeneous systems as a function of particle size. Taking into account the volume occupied by a single particle, it is shown that the particle distribution within a concentrated system can be described by a hypergeometric distribution function. The theory is extended to monodispersed systems containing particles of different absorption properties and also to diluted polydispersed systems.

Using the theory of KUBELKA, the theory of diluted polydispersed systems is also applied to mixtures of absorbing particles with white pigments of high light scattering power.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel,
Farbstoff-Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. DUYCKAERTS, Spectrochim. Acta *7*, 25 (1955); Analyst. *84* 201 (1959).
[2] J. W. OTVOS, H. STONE & W. R. HARP JR., Spectrochim. Acta *9*, 148 (1957).
[3] R. J. GLEDHILL & D. B. JULIAN, J. opt. Soc. Amer. *53*, 239 (1963).
[4] P. KUBELKA, J. opt. Soc. Amer. *38*, 448 (1948).
[5] S. Q. DUNTLEY, J. opt. Soc. Amer. *32*, 61 (1942).
[6] K. A. BROWNLEE, Statistical Theory and Methodology in Science and Engeneering, p. 131, John Wiley & Sons Inc. 1960. BROWNLEE stellt seine Gleichung in einer etwas anderen Form dar.