

spricht. Es ist aber nicht auszuschliessen, dass sie auch angegriffen werden kann; aus der Menge der erhaltenen Decindisäure kann das Ausmass der ω -Oxydation nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Für die vorliegende Arbeit standen Mittel der HANS-BUSS-Stiftung zur Verfügung.

SUMMARY

Stearolic acid, when fed to rats as a triglyceride, is well absorbed and incorporated into depot fats to a considerable extent.

As a metabolite decyne-dicarboxylic acid was isolated from urine. This is considered as a proof that stearolic acid can be metabolized via ω - and β -oxidation without affecting the triple bond.

Physiologisch-Chemisches Institut
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BERNHARD & U. GLOOR, *Helv.* **36**, 296 (1953).
- [2] C. Y. HOPKINS & M. J. CHISHOLM, *Tetrahedron Letters* **1964**, 3011–3014.
- [3] F. MEYER, R. J. LIGHT & K. BLOCH, *Biochemical Problems of Lipids* **1**, 415–421, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York 1963.
- [4] J. D. CRAM & N. L. ALLINGER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2522 (1956).
- [5] U. GLOOR, *Diss. phil.* II, Basel 1953.
- [6] W. KUHN, P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, *Chimia* **8**, 109, 145 (1954).
- [7] L. WHEELDON & F. COLLINS, *Biochem. J.* **66**, 435 (1957).
- [8] H. WAGNER, J.-D. GOETSCHEL & P. LESCH, *Helv.* **46**, 2986 (1963).
- [9] M. E. MASON, M. E. EAGER & G. R. WALLER, *Analyt. Chemistry* **36**, 587 (1964).
- [10] E. RUDLOFF, *Canad. J. Chemistry* **34**, 1413 (1956).
- [11] H. WAGNER, E. SEELIG & K. BERNHARD, *Z. physiol. Chem.* **372**, 104 (1958); K. BERNHARD, F. LINDLAR & H. WAGNER, *Z. Ernährungswissensch.* **1**, 48 (1960).
- [12] B. PREISS & K. BLOCH, *J. biol. Chemistry* **239**, 85 (1964).

49. Über die Teilchengrössenabhängigkeit der Lichtabsorption in heterogenen Systemen.

II. Experimentelle Untersuchungen an Modell-Teilchen

von B. Felder

(9. X. 65)

Einleitung. – Unter der Voraussetzung, dass die Streuung des Lichts gegenüber der Absorption vernachlässigt werden kann, wurden sowohl von uns [1] als auch bereits von GLEDHILL [2] nach verschiedenen Methoden Gleichungen entwickelt, welche das Absorptionsvermögen von Systemen kugelförmiger Teilchen in Abhängigkeit der Partikelgrösse beschreiben. Danach ist mit zunehmendem Teilchendurchmesser eine Abnahme der Absorption und gleichzeitig eine Verflachung der Spektren zu erwarten. Die hergeleiteten Beziehungen unterscheiden sich im Fall stark konzentrierter monodisperser Systeme geringfügig; bei hoher Verdünnung werden sie jedoch miteinander identisch. Ebenso lässt sich zeigen, dass die Lösung des von GLEDHILL

approximativ behandelten Problems polydispenser Systeme im Grenzfall sehr niedriger Teilchenkonzentration in die von uns abgeleitete Gleichung übergeht.

In unserer 1. Mitteilung¹⁾ wurde die Theorie ferner auf Mischungen farbiger Teilchen mit einem in grossem Überschuss vorhandenen Weisspigment erweitert, wodurch sich eine Beziehung ergab, die das Reflexionsvermögen derartiger Weissverschnitte als Funktion der Grösse der absorbierenden Partikel ausdrückt.

Abgesehen von Untersuchungen [3], bei welchen weder die Bedingung vernachlässigbarer Lichtstreuung noch diejenige exakt definierter Teilchenform erfüllt sind, wurde das Absorptionsvermögen heterogener Systeme unseres Wissens nur von GLEDHILL & JULIAN [2] quantitativ untersucht. Diese Autoren beschränkten sich auf die Messung der Lichtabsorption an relativ konzentrierten, polydispersen Systemen gefärbter, in Gelatine eingelagerter Öltröpfchen. Obwohl die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Erwartungen gut übereinstimmen, erhebt sich aber doch die Frage, ob die Theorie auch einer schärferen Prüfung, d. h. der Messung des Effekts der Teilchengrösse an praktisch monodispersen Systemen, standhält.

Im weiteren wäre es von Interesse, nicht bloss über den Einfluss der Grösse kugelförmiger Partikel, sondern ebenfalls über den Effekt der geometrischen Form der Teilchen Aufschluss zu erhalten, also über die Frage, wie sich das Absorptionsvermögen eines Systems bei konstant gehaltener Teilchengrösse verändert, wenn die ursprünglich kugelförmigen Partikel in Nadeln von definiertem Achsenverhältnis übergeführt werden.

Wir haben uns etwas näher mit diesen Problemen befasst und in der Folge versucht, weitgehend monodisperse Systeme gefärbter, nicht lichtstreuender Modell-Teilchen exakt definierter geometrischer Form und Grösse herzustellen.

Die Untersuchungen erstrecken sich zunächst auf die Messung des Effekts der Grösse kugelförmiger Partikel sowohl auf das Absorptionsvermögen verdünnter Suspensionen wie auch auf die Remission des Lichts an Weisspigmentverschnitten. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist in beiden Fällen durchaus befriedigend. Es wurde jedoch darauf verzichtet, die Untersuchungen ebenfalls auf hochkonzentrierte, monodisperse Systeme auszudehnen, denn es dürfte in Anbetracht der durch die nie völlig eliminierbare Lichtstreuung verursachten Messfehler ausserordentlich schwierig sein, experimentell einen Entscheid zwischen den von GLEDHILL und uns abgeleiteten Formeln, die sich nur geringfügig voneinander unterscheiden, zu treffen.

Auf Grund einer geeigneten Wahl des Teilchenmaterials war es uns ferner möglich, die primär hergestellten kugelförmigen Teilchen in Nadelchen definierter Exzentrizität überzuführen und somit den Einfluss der Teilchengometrie experimentell zu verfolgen. Eine Erweiterung der für den Fall kugelförmiger Partikel durchgeführten Überlegungen auf ungeordnet orientierte Zylinderchen zeigt auch hier eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Prinzipielles zur Messung der Absorptionsspektren bei vernachlässigbarer Lichtstreuung. – Nach der im Experimententeil beschriebenen Methode wurden sowohl kugel- als auch nadelförmige, mit einem geeigneten Farbstoff ca. 2,5-proz. homogen durchgefärbte Teilchen aus Polyvinylacetat hergestellt. Um die Grenzflächenreflexion des Lichts an den Teilchen zu eliminieren, wurden dieselben in

¹⁾ Wird im folgenden mit (I) bezeichnet.

Glycerin, dessen Brechungsindex von 1,47 mit demjenigen des Teilchenmaterials, also des Polyvinylacetats, praktisch übereinstimmt, suspendiert.

Nun wird ja bekanntlich die Reflexion des Lichts an der Grenzfläche einer absorbierenden Partikel nicht bloss durch den gewöhnlichen Brechungsindex n , sondern durch die komplexe Grösse

$$n' = n(1 - i\kappa)$$

bestimmt, wobei κ den Absorptionsindex bedeutet, der zum Absorptionsmodul m in der folgenden Beziehung steht:

$$m = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \kappa \quad (\lambda_0 = \text{Wellenlänge des Lichts}).$$

Grundsätzlich lässt sich die Streuung des Lichts an absorbierenden Teilchen somit nicht einfach dadurch eliminieren, dass dieselben in ein farbloses Medium mit gleichem Realteil des Brechungsindex eingelagert werden. Vielmehr ist zusätzlich noch dafür zu sorgen, dass der imaginäre Teil des komplexen Brechungsindex klein gegenüber dem Realteil, d. h. $\kappa \ll 1$, wird. In unserem Fall ist diese Bedingung durchaus erfüllt: Der spezifische natürliche Extinktionskoeffizient des zur Färbung der Teilchen verwendeten Farbstoffs beträgt für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, $\lambda_0 = 540$ nm, $\epsilon_n = 1,52 \cdot 10^5$ cm²/g. Für die angewandte Farbstoffkonzentration von $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ ergibt sich demzufolge für den Absorptionsindex $n\kappa \approx 2 \cdot 10^{-2}$.

Da auf Grund nicht völlig abgeglicher Brechungsindices eine geringe Lichtstreuung stets bestehen bleibt, wodurch ein Teil des parallel in die Probe einfallenden Strahlenbündels aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird, wurde die Messanordnung so getroffen, dass das austretende Licht von einer unmittelbar an die Probe anschliessenden ULBRICHT-Kugel aufgefangen und gemessen wurde. Die Messungen erfolgten mit dem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II unter Verwendung des mit einem Photoelektronenvervielfacher 1 P 28 versehenen Kugelansatzes.

Messergebnisse. – a) *Monodisperse Suspensionen kugelförmiger Teilchen.* In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren der zur Messung verwendeten, praktisch monodispersen Systeme dargestellt. Die mittleren Partikeldurchmesser \bar{D} und die Streuung um die Mittelwerte wurden aus den durch mikroskopische Auszählung ermittelten Partikelgrössenverteilungen der fraktionierten Systeme berechnet.

Qualitativ erkennen wir sofort die Übereinstimmung mit der Theorie: Abnahme des Absorptionsvermögens und Verflachung der Spektren mit zunehmendem Teilchendurchmesser. Dabei ist hervorzuheben, dass in dem hier realisierten Fall eliminierter Lichtstreuung die Lage des Absorptionsmaximums durch die Teilchengrösse nicht beeinflusst wird. Das durch die strichpunktierte Kurve dargestellte Spektrum des zur Färbung der Partikel verwendeten Farbstoffs repräsentiert im vorliegenden Beispiel eines im Teilchenmaterial gelösten Farbstoffs entsprechend Gl. (1) den Grenzfall unendlich kleiner Teilchen.

Aus Fig. 2, in welcher für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, $\lambda = 540$ nm, die theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers aufgetragen sind, geht die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie unmittelbar hervor. Die ausgezogene, theoretische Kurve wurde auf Grund der in (1) für verdünnte, monodisperse

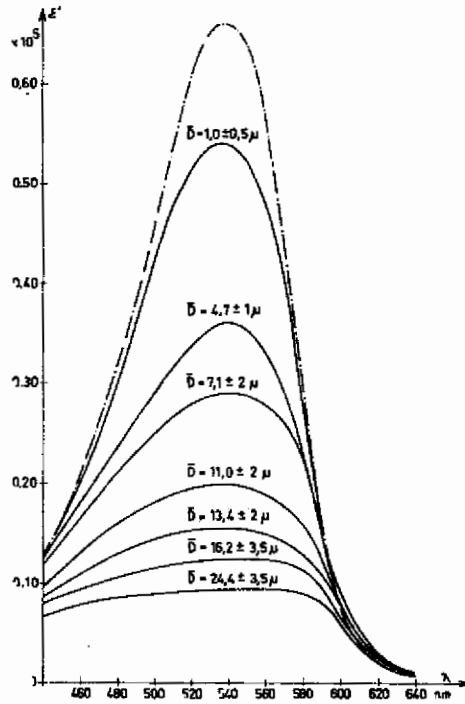


Fig. 1. Absorptionsspektren

— von monodispersen Fraktionen kugelförmiger Teilchen
 - - - des zur Färbung der Teilchen verwendeten Farbstoffs

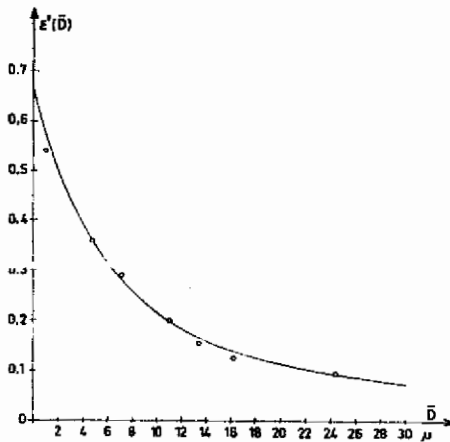


Fig. 2. Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers bei $\lambda = 540 \text{ nm}$

— Berechnet nach Gl. (1) für die Werte: $\epsilon_n = 1,52 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$; $\gamma_T = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$
 ○ Experimentalwerte für die Fraktionen vom mittleren Teilchendurchmesser \bar{D}

Systeme angegebenen Gl. (8a) berechnet, die sich im vorliegenden Fall von Suspensionen gefärbter Teilchen der Farbstoffkonzentration γ_T in die folgende Form überführen lässt:

$$\epsilon'(\lambda, D) = -\frac{\log T}{\gamma_0 \cdot l} \approx \frac{1}{2,3} \cdot \frac{3}{2} \frac{\left(1 - e^{-\frac{2}{3} \epsilon_n(\lambda) \gamma_T D}\right)}{\gamma_T \cdot D} \quad (1)$$

Dabei bedeuten γ_0 die Farbstoffkonzentration des Systems (in g/cm^3) und $\epsilon_n(\lambda)$ den spez. natürlichen Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs (in cm^2/g). l ist die Schichtdicke der Probe.

b) *Polydisperse Suspensionen kugelförmiger Teilchen.* Die in (1) für verdünnte polydisperse Systeme abgeleitete Gl. (16) wurde an zwei, bezüglich ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedlichen Fraktionen, deren mikroskopisch ermittelte Teilchengrößenverteilungen in Fig. 3 dargestellt sind, experimentell überprüft. Diese Gleichung kann im vorliegenden Fall in die folgende, der Gl. (1) entsprechende Form gebracht werden:

$$\epsilon'(\lambda) = -\frac{\log T}{\gamma_0 \cdot l} = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{\gamma_T} \sum_{D_0}^{D_m} \frac{\Delta q(D_i)}{D_i} \left(1 - e^{-\frac{2}{3} \epsilon_n(\lambda) \gamma_T D_i}\right) \quad (2)$$

Dabei ist $\Delta q(D_i) = f(D_i) \Delta D$ der Massenanteil der Teilchen im Durchmesserintervall zwischen D_i und $D_i + \Delta D$, wobei $f(D)$ die Massendichteverteilungsfunktion darstellt. Die übrigen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. (1).

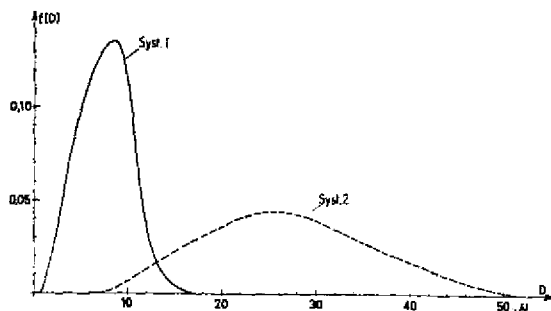


Fig. 3. Massendichteverteilungsfunktionen $f(D)$ der untersuchten polydispersen Systeme (1) und (2)

Aus Tab. 1, in welcher für $\lambda = 540 \text{ nm}$ die nach Gleichung (2) berechneten Extinktionskoeffizienten den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt sind, geht hervor, dass sowohl sehr breite als auch relativ schmale Korngrößenverteilungen durch die auf verdünnte polydisperse Systeme erweiterte Theorie quantitativ beschrieben werden.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse für die polydispersen Systeme (1) und (2) für $\lambda = 540 \text{ nm}$, $\epsilon_n = 1,52 \cdot 10^5$, $\gamma_T = 2,86 \cdot 10^{-2}$

System	$\epsilon_{\text{exp.}}$	$\epsilon_{\text{theor.}}$
1	$0,34 \cdot 10^5$	$0,31 \cdot 10^5$
2	$0,13 \cdot 10^5$	$0,12 \cdot 10^5$

c) *Reflexionsmessungen an Weissverschnitten gefärbter kugelförmiger Teilchen.* Wie bereits in (I) ausgeführt wurde, sind Weissverschnitte dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtstreuvermögen derartiger Systeme im wesentlichen durch das in grossem Überschuss vorliegende schwach oder nicht absorbierende Weisspigment gegeben ist, während die farbigen Teilchen hauptsächlich die Absorption des in die Schicht eindringenden Lichts bestimmen.

Für eine optisch unendlich dicke, also praktisch lichtundurchlässige Schicht wird die Reflexion eines derartigen Systems durch die Gleichung von KUBELKA [4] beschrieben, die auf Grund der Additivität der optischen Konstanten nach DUNCAN [5] in die folgende Form gebracht werden kann:

$$\frac{K}{S} = \frac{a \cdot k_W + b \cdot k_F}{a \cdot s_W + b \cdot s_F} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

Dabei bedeuten K die Absorptions-, S die Streukonstante und R das Reflexionsvermögen des Systems; a und b sind die Konzentrationen, k_W , k_F , s_W , s_F die spezifischen Absorptions- bzw. Streu-Konstanten der Komponenten, wobei sich die Indices W und F auf Weisspigment, bzw. farbige Teilchen beziehen.

Auf Grund der in (I) durchgeführten Überlegungen wird k_F im hier betrachteten Fall monodisperser Systeme durch Gl. (1) bestimmt:

$$b k_F = 2 \cdot 2,3 \cdot \varepsilon'(\lambda, D) \gamma_0.$$

Befinden sich die Teilchen in einem Medium von praktisch gleichem Brechungsindex, wird s_F gegenüber s_W vernachlässigbar, und Gl. (3) geht über in die Form:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k_W}{s_W} + c \cdot 2 \cdot 2,3 \frac{\varepsilon'(\lambda, D)}{s_W}, \quad (3')$$

die zusammen mit Gl. (1) das Reflexionsvermögen eines Weissverschnitts in Abhängigkeit vom Durchmesser der absorbierenden kugelförmigen Teilchen beschreibt. Das Verschnittverhältnis c ist dabei definiert als die relative Farbstoffkonzentration des Systems bezüglich der Konzentration des Weisspigments.

In Fig. 4 sind – mit dem mittleren Teilchendurchmesser als Parameter – die Reflexionsspektren von Verschnitten unserer kugelförmigen Modellteilchen mit ZnO als Weisspigment dargestellt. Der Einfluss der Teilchengrösse macht sich auch hier in einer Verflachung der Spektren und in einer Abnahme der Farbstärke mit zunehmendem Partikeldurchmesser bemerkbar. Ausserdem ist der Effekt im Absorptionsmaximum am ausgeprägtesten.

Zur experimentellen Überprüfung der Gl. (3') wurden die Reflexionsspektren von Weissverschnitten gefärbter, fraktionierter Polyvinylacetat-Kügelchen bei verschiedenen Konzentrationen unter der Bedingung diffuser Probenbeleuchtung aufgenommen und nach Vornahme der SAUNDERSON'schen [6] Korrektur für die Reflexion des Lichts an der Grenzfläche Luft/Probe nach der Gleichung von KUBELKA [4] ausgewertet.

In Fig. 5 sind – mit dem Partikeldurchmesser als Parameter – die für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, $\lambda = 540$ nm, berechneten Werte von K/S gegen das

Verschnittverhältnis c aufgetragen. In Übereinstimmung mit der Theorie resultiert eine Schar von Geraden, deren Neigungen mit abnehmender Teilchengröße anwachsen und deren Ordinatenabschnitte k_W/s_W miteinander zusammenfallen.

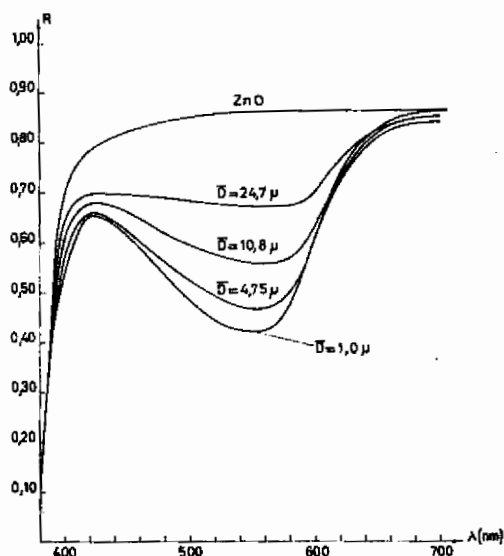


Fig. 4. Reflexionsspektren von ZnO-Verschnitten kugelförmiger Modellteilchen für verschiedene Partikeldurchmesser

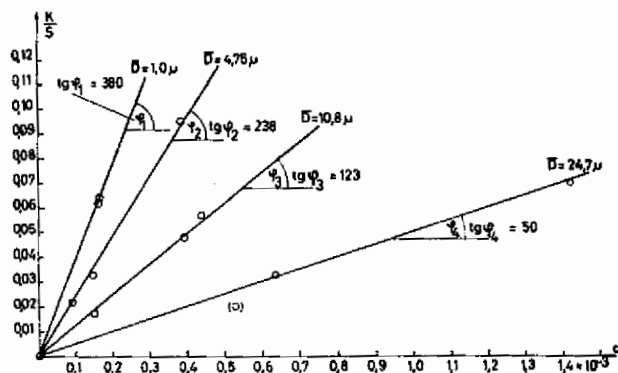


Fig. 5. Auswertung der Reflexionsmessungen an Weissverschnitten für $\lambda = 540 \text{ nm}$ nach KUBELKA

Die quantitative Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit Gl. (3') kann auch ohne Kenntnis der exakt nicht leicht zugänglichen spezifischen Streukonstanten s_W des Weisspigments gezeigt werden: Bilden wir aus jeweils zwei Geraden i und k den Quotienten der entsprechenden Neigungen, fällt s_W durch Kürzung heraus, und es folgt:

$$f_{ik} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_i}{\operatorname{tg} \varphi_k} = \frac{\epsilon'(\lambda, D_i)}{\epsilon'(\lambda, D_k)}, \quad (4)$$

wobei $\epsilon'(\lambda, D)$ durch Gl. (1) gegeben ist.

In Tab. 2 sind die experimentell gefundenen Quotienten f_{ik} den für die entsprechenden Teilchendurchmesser theoretisch berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 2. Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte von f_{ik} nach Gl. (4)

i, k	f_{ik} exp.	f_{ik} theor.
2,1	0,63	0,62
3,1	0,32	0,35
4,1	0,13	0,16

Die relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, das Reflexionsvermögen von Weissverschnitten relativ schwach gefärbter Teilchen, deren Lichtstreuung vernachlässigt werden kann, in Abhängigkeit der Partikelgrösse zu beschreiben. Es sei jedoch hervorgehoben, dass die Anwendung der vorliegenden Ergebnisse auf Teilchen mit stark komplexem Brechungsindex selbstverständlich nicht erlaubt ist, denn in diesem Fall wäre die Berechnung der in Gl. (3) auftretenden Absorptionskonstanten k_F im Rahmen der Theorie von MIE.[7] vorzunehmen.

d) *Suspensionen nadelförmiger Teilchen.* Nach Abschluss der Untersuchungen an Systemen kugelförmiger Teilchen war es nun von erheblichem Interesse, ebenfalls den Einfluss der Partikelgeometrie, und zwar bei ungeordneter Teilchenorientierung, experimentell zu verfolgen.

Fig. 6 demonstriert am Beispiel eines praktisch monodispersen Systems kugelförmiger Teilchen vom mittleren Durchmesser von $7,4 \mu$ die Deformation der Kugeln in Nadeln von definiertem Achsenverhältnis sowie die darauffolgende Überführung der primär gleichsinnig orientierten Partikel in ein System von ungeordneter Richtungsverteilung.

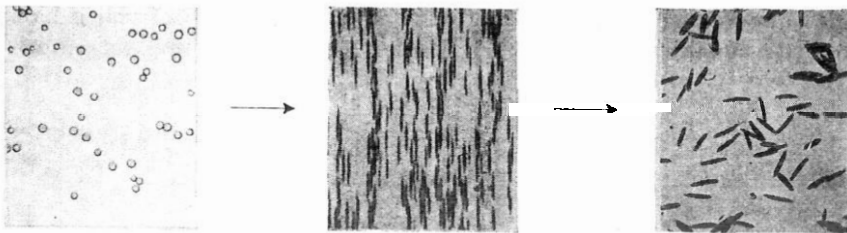


Fig. 6. Deformation der Kugeln in nadelförmige Teilchen

Die geometrische Form der Teilchen entspricht angenähert derjenigen eines Rotationsellipsoids.

In Fig. 7 wird anhand zweier Partikelgrössen die experimentell gefundene Veränderung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit des Achsenverhältnisses α der Teilchen gezeigt. Als Suspensionsmedium wurde, um die Streuung des Lichts auf ein Minimum zu reduzieren, auch im vorliegenden Fall Glycerin verwendet.

Wie qualitativ zu erwarten ist, wirkt sich die Deformation ähnlich wie eine Verkleinerung der Teilchen aus: Mit zunehmender Abweichung von der Kugelform

erfolgt – bei konstant gehaltenem Partikelvolumen – eine Erhöhung des Absorptionsvermögens, und zugleich wird die Struktur der Absorptionsbanden ausgeprägter. Die Farbe heterogener Systeme kann somit allein durch Variation der Teilchengometrie sowohl bezüglich Stärke als auch Reinheit erheblich beeinflusst werden.

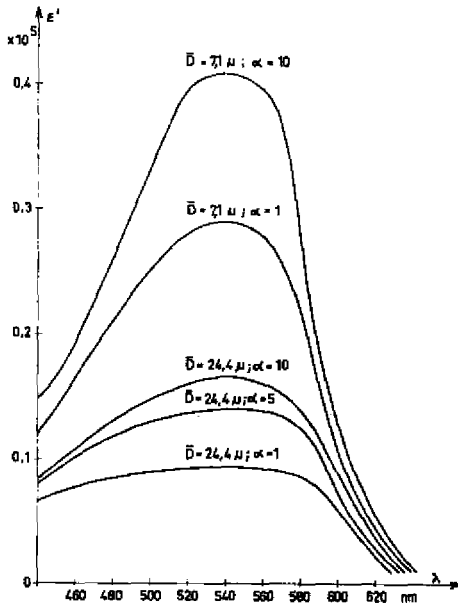


Fig. 7. Effekt der Deformation kugelförmiger Teilchen in Nadeln vom Achsenverhältnis α

Theorie des Effekts der Teilchendeformation. – Es soll nun versucht werden, den durch die Deformation der kugelförmigen Teilchen in Nadelchen experimentell gefundenen Effekt theoretisch zu interpretieren. Der Einfachheit halber ersetzen wir die annähernd ellipsoidischen Partikel durch Zylinder vom Achsenverhältnis

$$h/D = \text{ctg} \psi, \quad (5)$$

wobei, entsprechend Fig. 8, h die Länge, D den Durchmesser und ψ den Winkel, den die Zylinderdiagonale mit der Symmetrieachse bildet, bedeuten.

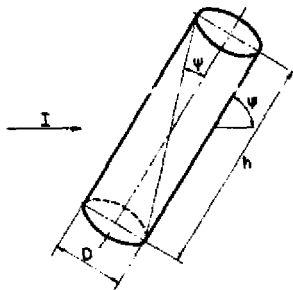


Fig. 8. Zylinderförmiges Teilchen vom Durchmesser D und der Länge h

Die folgende Betrachtung stellt eine Erweiterung der in (I) für kugelförmige Teilchen durchgeführten Überlegungen auf verdünnte, monodisperse Systeme zylinderförmiger Partikel dar; ihr Gültigkeitsbereich beschränkt sich somit ebenfalls auf den Fall vernachlässigbarer Lichtstreuung.

Nehmen wir an, dass die Teilchen völlig regellos im Raum orientiert sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Symmetrieachse eines Zylinderchens gegen die Einfallrichtung des Lichts um den Winkel φ geneigt ist, durch die Grösse des durch φ gebildeten Raumwinkelements $\Delta\Omega(\varphi)$ bestimmt:

$$w(\varphi)\Delta\varphi = \frac{\Delta\Omega(\varphi)}{2\pi} = \sin\varphi \Delta\varphi. \quad (6)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Teilchen von einem senkrecht zu den ebenen Begrenzungsflächen durch das System der Schichtdicke l hindurchtretenden Lichtstrahl getroffen wird und zugleich einen Winkel zwischen φ_i und $\varphi_i + \Delta\varphi$ gegen die Einfallrichtung einnimmt, ist ferner durch die Beziehung

$$\frac{q(\varphi_i)}{V} \cdot l \cdot \sin\varphi_i \Delta\varphi = \frac{\Delta\tau_i}{V} \quad (7)$$

gegeben, wobei V das Volumen des Systems und $q(\varphi_i)$ die Fläche des auf die Ebene senkrecht zur Strahlenrichtung projizierten Teilchens bedeuten, denn es muss noch zusätzlich zu Gl. (6) die Bedingung erfüllt sein, dass sich der Mittelpunkt des Teilchens längs des Strahls in einem Volumenelement $\Delta V(\varphi_i) = q(\varphi_i) \cdot l$ aufhält.

Beschränken wir uns auf die Behandlung sehr verdünnter Systeme, so kann die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen in ihren Anordnungsmöglichkeiten vernachlässigt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass n_i beliebige Partikel zum Element $\Delta\tau_i$ gehören, berechnet sich weiterhin nach der binomischen Verteilungsfunktion, die im hier betrachteten Fall sehr grosser Werte für die Zahl N der im System vorliegenden Teilchen und für $\Delta\tau_i/V \ll 1$ in eine Poisson-Verteilung übergeht:

$${}^i w_{n_i} = e^{-\frac{\Delta\tau_i}{V} N} \left(\frac{\Delta\tau_i}{V} N \right)^{n_i} \frac{1}{n_i!}. \quad (8)$$

Wenn sich, gemäss unserer Voraussetzung, die Teilchen gegenseitig nicht behindern, so lässt sich ferner die Wahrscheinlichkeit, dass der betrachtete Lichtstrahl $n_0, n_1, n_2, \dots, n_m$ Partikel unter den entsprechenden Winkeln $\varphi_0 = 0, \varphi_1 = 1 \cdot \Delta\varphi, \varphi_2 = 2 \cdot \Delta\varphi, \dots, \varphi_m = m \cdot \Delta\varphi = \pi/2$ schneidet, in Form des Produkts

$$w_{n_0, n_1, \dots, n_m} = {}^0 w_{n_0} \cdot {}^1 w_{n_1} \cdot {}^2 w_{n_2} \cdot \dots \cdot {}^m w_{n_m} \quad (9)$$

darstellen.

Bezeichnen wir die mittlere Lichtdurchlässigkeit einer unter dem Winkel φ_i geneigten Partikel mit T_i , so wird die Intensität eines durch n_i derartiger Teilchen hindurchtretenden Lichtstrahls im Mittel um den Faktor $(T_i)^{n_i}$ geschwächt, und die mittlere Transmission des Systems berechnet sich demnach durch Summation über alle Anordnungsmöglichkeiten zu

$$\bar{T} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots \sum_{n_m} {}^0 w_{n_0} (T_0)^{n_0} \cdot {}^1 w_{n_1} (T_1)^{n_1} \dots \cdot {}^m w_{n_m} (T_m)^{n_m}. \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (8) liefert dieser Ausdruck für $N \rightarrow \infty$ das Ergebnis:

$$\bar{T} = e^{-\frac{N}{V} \sum_{i=0}^{i=m} \Delta \tau_i (1 - T_i)} \quad (11)$$

das sich auf Grund der Gl. (7) in der folgenden Form schreiben lässt:

$$\bar{T} = e^{-\frac{N}{V} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} q(\varphi) \sin \varphi (1 - T(\varphi)) d\varphi} \quad (11')$$

wobei die Summe, die sich von $\varphi_0 = 0$ bis zu $\varphi_m = \pi/2$ erstreckt, durch das entsprechende Integral ersetzt wurde.

Um dieses Resultat auswerten zu können, ist nun noch die Kenntnis der Projektionsfläche $q(\varphi)$ und der mittleren Transmission $T(\varphi)$ einer unter dem Winkel φ zur Einfallrichtung des Lichts stehenden Partikel notwendig. Die exakte Berechnung dieser Grössen führt auf komplizierte Ausdrücke; wir begnügen uns deshalb mit der folgenden Approximation: Ein unter dem Winkel φ geneigtes zylinderförmiges Teilchen ersetzen wir jeweils durch ein volumengleiches, homogen mit Masse erfülltes Prisma vom Querschnitt der Teilchenprojektion

$$q(\varphi) = \sqrt{D^2 + h^2} \sin(\varphi + \psi) \cdot D \cdot f(\varphi) \quad (12)$$

wobei $f(\varphi)$ einen Korrekturfaktor bedeutet, der dem Umstand Rechnung trägt, dass die Projektionsfläche eines Teilchens von derjenigen eines Rechteckes abweicht. Als Näherung setzen wir

$$f(\varphi) \cong \frac{\pi}{4} + \frac{1 - \pi/4}{\pi/2} \varphi \quad (13)$$

Entsprechend dieser Approximation ergibt sich für $T(\varphi)$ der Ausdruck

$$T(\lambda, \varphi) \cong e^{-\epsilon_n(\lambda) \gamma_T \frac{\pi}{4} \frac{h \sin \psi}{f(\varphi) \sin(\varphi + \psi)}} \quad (14)$$

Dabei ist γ_T die Konzentration und $\epsilon_n(\lambda)$ der spez. natürliche Extinktionskoeffizient des innerhalb der Partikel homogen verteilten Farbstoffs.

Drücken wir den Durchmesser D und die Länge h der Teilchen als Funktionen des Winkels ψ und des Partikelvolumens V_T aus, so ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (11'), (12) und (14) mit

$$\begin{aligned} a(V_T, \lambda) &= \gamma_T \epsilon_n(\lambda) \sqrt[3]{V_T} \frac{\pi}{4} \\ b(\psi) &= \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}} (\text{ctg} \psi)^2 \sin \psi \end{aligned} \quad (15)$$

für die mittlere Transmission eines verdünnten Systems regelmässig orientierter zylinderförmiger Partikel schliesslich das Ergebnis:

$$\begin{aligned} -\frac{\ln \bar{T}}{\gamma_0'} &= 2,3 e'(\lambda, V_T, \psi) \\ &\cong \frac{\epsilon_n(\lambda)}{a(V_T, \lambda) b(\psi)} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} f(\varphi) \sin(\varphi + \psi) \sin \varphi \left[1 - e^{-\frac{a(V_T, \lambda) b(\psi)}{f(\varphi) \sin(\varphi + \psi)}} \right] d\varphi \end{aligned} \quad (16)$$

wobei $\varepsilon'(\lambda, V_T, \psi)$ den von der Teilchengometrie abhängigen spezifischen Extinktionskoeffizienten und γ_0 die Farbstoffkonzentration des Systems bedeuten.

In Fig. 9 ist der durch Gl. (16) beschriebene Effekt der Grösse zylinderförmiger Teilchen – mit $\text{ctg } \psi$ als Parameter – als Funktion der Variablen $a(V_T, \lambda)$ aufgezeichnet

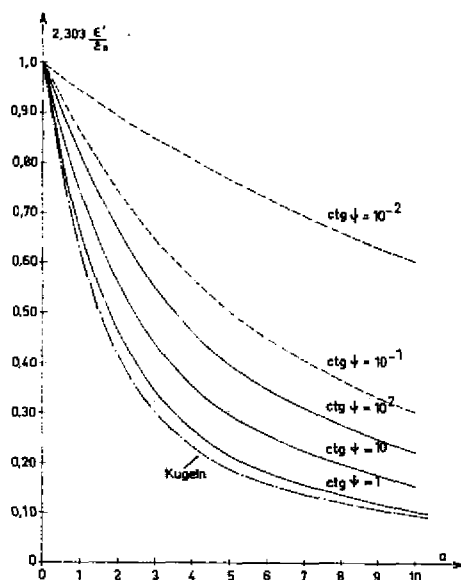


Fig. 9. Absorptionsvermögen von Systemen zylinderförmiger Teilchen in Abhängigkeit der Variablen $a(V_T, \lambda)$, mit $\text{ctg } \psi$ als Parameter

und den für kugelförmige Partikel bereits bekannten Verhältnissen gegenübergestellt. Die Integration der Gl. (16) wurde auf graphischem Wege durchgeführt. Gemäss der Definitionsgleichung (5) entsprechen dabei Werte von $\text{ctg } \psi > 1$ nadelförmigen, von $\text{ctg } \psi < 1$ plättchenförmigen Teilchen.

Das Ergebnis unserer theoretischen Betrachtung kann somit wie folgt zusammengefasst werden: Ebenfalls bei Systemen zylinderförmiger Teilchen ist mit zunehmender Partikelgrösse eine Abnahme des Absorptionsvermögens zu erwarten, nur ist der Effekt umso weniger ausgeprägt, je stärker die Form der Teilchen von der Kugelgestalt abweicht; d.h., das Absorptionsvermögen eines heterogenen Systems wird sich – bei konstant gehaltener Partikelgrösse – mit zunehmender Deformation der Teilchen erhöhen.

Experimentell werden diese Aussagen der Theorie, zumindest für den Fall nadelförmiger Teilchen, durch unsere Untersuchungen auch quantitativ bestätigt. In Tab. 3 sind die aus Fig. 7 zu entnehmenden, experimentell gefundenen Extinktionskoeffizienten der untersuchten Systeme für die Wellenlänge des Absorptionmaximums, $\lambda = 540$ nm, den theoretisch berechneten Werten gegenübergestellt. Die Abweichung beträgt in keinem Fall wesentlich mehr als 10%. Dass die geometrische Form der präparativ gewonnenen Partikel von derjenigen eines idealen Zylinders etwas abweicht, dürfte wohl kaum merklich ins Gewicht fallen, denn in erster Näherung werden sich Rotationsellipsoide und Zylinder optisch kaum unterscheiden.

Tabelle 3. Gegenüberstellung des experimentell und theoretisch gefundenen Effekts der Teilchendeformation für $\lambda = 540 \text{ nm}$

Mittlerer Durchmesser der kugelförmigen Teilchen	Achsenverhältnis	ϵ'	ϵ'
		exp.	theor.
7,1 μ	1 (Kugeln)	0,29	0,28
	10	0,41	0,38
24,4 μ	1 (Kugeln)	0,09	0,09 ₅
	5	0,12	0,13 ₅
	10	0,16 ₅	0,15 ₅

Es wäre selbstverständlich von Interesse, auch den Fall $\psi < 1$ experimentell zu untersuchen; leider ist es uns bis anhin nicht gelungen, exakt definierte plättchenförmige Partikel präparativ zu gewinnen.

Experimenteller Teil

Herstellung gefärbter kugelförmiger Teilchen aus Polyvinylacetat. 10 ml einer Lösung von exakt 0,25% des wasserunlöslichen Farbstoffs *p*-Aminoazobenzol \rightarrow *N*-Äthyl- β -naphthylamin und 10% Polyvinylacetat (Mowilith 50) in Benzol wurden jeweils in ca. 50 ml einer 4-proz. wässrigen Gelatine-Lösung mittels eines Vibromischers bei 30° emulgiert. Nach beendeter Emulgierung wurde das System durch rasches Abkühlen auf 15° zum Erstarren gebracht. Die in der gelierten Masse eingelagerten farbstoffhaltigen Tröpfchen wurden bei Raumtemperatur in einem Vakuum von ca. 100 Torr vom Lösungsmittel befreit. (Da die Teilchen in der erstarrten Gelatine praktisch in ihrer Lage fixiert sind, können sie während dieses Prozesses nicht miteinander kollidieren und sich dabei zu Agglomeraten zusammenschliessen.) Nach beendeter Verdunstung des Lösungsmittels wurde die Gelatine unter Rührung in heissem Wasser aufgelöst, und es entstand jeweils eine Suspension exakt kugelförmiger, homogen gefärbter Teilchen, die nach dem Verfahren des wiederholten Sedimentierens in weitgehend monodisperse Fraktionen gewünschter Partikelgrösse unterteilt werden konnte. Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers erfolgte jeweils durch Ausmessung von 300–500 Teilchen unter dem Mikroskop. Die experimentell ermittelte Farbstoffkonzentration der Partikel betrug $\gamma_T = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$.

Deformation der Kügelchen in nadelförmige Teilchen von definiertem Achsenverhältnis. Jeweils 2 ml einer wässrigen, fraktionierten Suspension mit einem Gehalt von 5% Polyvinylalkohol (Mowiol N 70–88) und 5% Glycerin als Weichmacher wurden auf einen Objektträger aufgebracht. Der nach dem Verdunsten des Wassers resultierende Film wurde vom Träger abgelöst und in einem auf 70–80° beheizten Rohr mittels einer speziellen Vorrichtung um einen definierten Faktor gestreckt. Die bei dieser Temperatur erweichenden Teilchen deformieren sich bei diesem Vorgang in nahezu ellipsoidische Nadelchen, deren Exzentrizität α zum Streckverhältnis α' des Films in der folgenden Beziehung steht:

$$\alpha = (\alpha')^3 \cdot 2.$$

Die im gestreckten Film eingelagerten, gleichsinnig orientierten Nadelchen wurden durch Auflösen des Filmmaterials in kaltem Wasser wiederum in Suspension und damit in eine regellose Orientierung übergeführt.

Überführung der Teilchen in Glycerin als Suspensionsmedium. Die zur Eliminierung der Lichtstreuung notwendige Überführung der Teilchen in Glycerin erfolgte durch Filtration der wässrigen Suspensionen durch Millipore-Filter der Porenweite 0,60 μ und augenblickliche Aufnahme des Filtrationsrückstandes mit Glycerin. Durch mehrtägiges schwaches Rühren konnten die Teilchen jeweils wieder dispergiert und eine bei der Filtration entstandene Agglomeration der Partikel wieder vollständig rückgängig gemacht werden.

Herstellung der Weissverschnitte. 5 ml einer wässrigen 16 Vol.-proz. Suspension von standardisiert gemahlenem Zinkoxid wurden jeweils mit 10 ml einer wässrigen Suspension bestimmter Teilchenkonzentration und einem Gehalt von 8 Vol.-% Gelatine bei 25–30° in einer zylinderförmigen Giessform miteinander vereinigt und unter Kühlung bis zum Erstarren der Masse geführt, wo-

durch eine gleichmässige Verteilung der Polyvinylacetat-Kügelchen im ZnO erreicht wurde. Die Proben wurden im Vakuum vom Wasser befreit und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die genaue Bestimmung des Verschnittverhältnisses erfolgte durch Extraktion und kolorimetrische Bestimmung des Farbstoffs.

Die Lichtdurchlässigkeit der Proben betrug über den gesamten Spektralbereich weniger als 2%; im Bereich des Absorptionsmaximums war sie jeweils unmessbar klein, so dass die Bedingung optisch unendlich dicker Schichten durchaus erfüllt war.

Reflexionsmessungen an ZnO-Verschnitten. Die Reflexionsmessungen wurden unter der Bedingung diffuser Probenbeleuchtung mit der ULBRICHT'schen Kugel RA₃ des ZEISS-Spektralphotometers PMQ II durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden nach der Gleichung von SAUNDERSON [6] für die auf Grund unterschiedlicher Brechungsindices an der Grenzfläche zwischen Luft und Probe auftretende Reflexion des Lichts korrigiert. Für die Grenzflächenreflexion Luft/Probe wurde der von DUNTLEY [8] für diffuses Licht und einen Brechungsindex von 1,5 (Gelatine) angegebene Wert $r_0 = 0,1$ angenommen, während für die Reflexion des vom Innern der Probe nach aussen tretenden Lichts der experimentell ermittelte Wert $r_1 = 0,35$ verwendet wurde.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. W. HERBST für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Herrn A. RAUSCHER für die Durchführung eines grossen Teils der Messungen und der übrigen experimentellen Arbeit bestens danken.

SUMMARY

A procedure has been worked out to produce homogeneously coloured rigid particles of well defined size and shape. The light absorption properties of diluted systems of such model particles, immersed in a medium of matching refractive index, has been studied as a function of particle size and eccentricity.

In the case of mono- and polydispersed suspensions of spherical particles, the experimental results are in good agreement with the theoretical predictions discussed in our first paper on this subject. Also in the case of reductions with white pigments, the reflection measurements are in satisfactory accordance with the theory.

By the method developed, the primary globules have been deformed into needle shaped particles and the absorption properties of suspensions have been studied as a function of particle eccentricity. The observed effect of rising absorption with increasing particle deformation has been explained by an extension of the theory of spherical particles to systems of cylindrical particles with random orientation.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. FELDER, *Helv.* 47, 488 (1964).
- [2] R. J. GLEDHILL & D. B. JULIAN, *J. opt. Soc. Amer.* 53, 239 (1963).
- [3] Siehe z. B. I. N. M. DUVEENS, *Biochim. Biophys. Acta* 10, 1 (1955); J. W. DEBOE, H. STONE & W. R. HARP, JR., *Spectrochim. Acta* 9, 148 (1957).
- [4] P. KUBELKA, *J. opt. Soc. Amer.* 38, 448 (1948).
- [5] D. R. DUNCAN, *Proc. physic. Soc.* 52, 390 (1940).
- [6] J. L. SAUNDERSON, *J. opt. Soc. Amer.* 32, 727 (1942).
- [7] G. MIE, *Ann. Physik* 25, 377 (1908).
- [8] S. Q. DUNTLEY, *J. opt. Soc. Amer.* 32, 61 (1942).