

mit Chloroform + 5–10% Äthanol ins Filtrat gewaschen wurde. Aus Methanol/Äther/Petroläther Nadelchen vom Smp. 223–224°. Im IR.-Spektrum Banden bei 1650 und 1705  $\text{cm}^{-1}$  (Nujol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Ber.	C 62,6	H 4,4	N 12,2	O 20,9%
(230,2)	Gef.	,, 62,4	,, 4,2	,, 12,2	,, 20,8%

16.  $\beta$ -(6-Hydroxy-indolyl-7)-alanin (**31**). 2 g **30** und 2 g Natriumhydroxid wurden in 20 ml Wasser 5 Std. unter Stickstoff rückfliessend gekocht, die Lösung durch Eintropfen von Essigsäure auf pH 6 gebracht, wobei **31** auskristallisierte. Smp. und Elementaranalyse s. Tabelle 2.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitt.: F. TROXLER, G. BORMANN & F. SEEMANN, *Helv.* 51, 1203 (1968).  
 [2] Vgl. z. B. die Monographie von H. HELLMANN & G. OPITZ: « $\alpha$ -Aminoalkylierung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1960.  
 [3] H. R. SNYDER & L. KATZ, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 3140 (1947).  
 [4] X. A. DOMINGUEZ, I. C. LOPEZ & R. FRANCO, *J. org. Chemistry* 26, 1625 (1961).  
 [5] A. EK & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5579 (1954).  
 [6] R. V. HEINZELMAN, W. C. ANTHONY, D. A. LITTLE & J. SZMUSZKOVICZ, *J. org. Chemistry* 25, 1548 (1960).

## 137. Einfluss der Partikelgeometrie auf die optischen Eigenschaften stark absorbierender Farbstoffteilchen

von B. Felder

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

(22. V. 68)

*Summary.* The extinction coefficients of spherical and ellipsoidal modelparticles of complex index of refraction have been measured. In the case of spherical particles the results are in good agreement with the predictions of the MIE theory. An empirical relationship has been worked out which relates the optical behaviour of needle-shaped ellipsoidal particles of defined eccentricity and size to an equivalent MIE diameter. The measurements have been performed in the range of size  $0,2 < D_0 < 1,3 \mu$  and eccentricity  $1 \leq p < 10$ .

**Einleitung.** – Die optischen Wirkungsquerschnitte der Einzelteilchen bezüglich Absorption und Lichtstreuung stellen die Grundlage zur Beschreibung des optischen Verhaltens heterogener Systeme dar. Erst ihre Kenntnis wird es ermöglichen, die komplizierten Verhältnisse in relativ konzentrierten Systemen fein verteilter Partikel, wie sie z. B. auf dem Gebiet der Pigmentfarbstoffe auftreten, im Rahmen einer Theorie der Vielfachstreuung bzw. der Streuwechselwirkung zu klären.

Das Problem der Einzelpartikel lässt sich im Prinzip durch Integration der MAXWELL'schen Gleichungen, unter Berücksichtigung der durch die Teilchengometrie gegebenen Randbedingungen, lösen. Der geometrisch einfachste Spezialfall kugelförmiger Teilchen wurde in der klassischen Arbeit von MIE [1] behandelt. Die Verallgemeinerung der Theorie auf andere Teilchenformen bereitet ausserordentlich grosse Schwierigkeiten, so dass praktisch nur die MIE'schen Gleichungen, die die Beugung und Absorption des Lichtes an einer beliebigen, durch den komplexen Brechungsindex  $m = n - ik$  und den Durchmesser  $D_0$  charakterisierten Kugel beschreiben, zur Diskussion der Zusammenhänge zwischen Partikelgrösse und optischen Eigenschaften Anwendung finden.

Anhand der Arbeiten von CHROMEY [2] und BROCKES [3], in welchen die Wirkungsquerschnitte kugelförmiger Teilchen für Absorption und Lichtstreuung in einem für Pigmentfarbstoffe interessierenden Parameterbereich im Rahmen der MIE-Theorie berechnet und tabellarisch zusammengestellt worden sind, wird die wesentliche Bedeutung, die der Partikelgrösse prinzipiell zukommt, klar ersichtlich.

Nun sind jedoch die in der Praxis vorliegenden Partikel in den wenigsten Fällen kugelförmig, und es wäre deshalb von Interesse, zu erfahren, in welcher Weise die optischen Eigenschaften durch die geometrische Form der Teilchen beeinflusst werden. Mit dieser Frage haben wir uns bezüglich des Absorptionsvermögens bereits früher, am theoretisch wesentlich einfacheren Modell relativ grosser, schwach absorbierender Teilchen unter der Bedingung vernachlässigbarer Lichtstreuung befasst [4], und es war zu vermuten, dass qualitativ ähnliche Verhältnisse auch im Fall relativ kleiner, bezüglich der Lineardimensionen mit der Lichtwellenlänge vergleichbarer Farbstoffpartikel mit stark komplexem Brechungsindex auftreten werden.

Eine theoretische Behandlung des uns interessierenden Problems statistisch orientierter, stäbchenförmiger Partikel dürfte, obwohl die theoretischen Ansätze prinzipiell bekannt sind, ausserordentlich aufwendig sein. Praktisch brauchbare Lösungen existieren nur für spezielle Lichteinfallrichtungen, bzw. für den Sonderfall extrem kleiner Teilchen [5]. Wir haben deshalb versucht, das vorliegende Problem auf experimentellem Weg zu lösen, wobei wir die bereits in [4] ausgearbeitete Technik zur präparativen Gewinnung weitgehend einheitlicher Partikel von definiertem Achsenverhältnis auf den vorliegenden Fall kleiner Farbstoffteilchen im Prinzip übertragen konnten.

Im besonderen verfolgten wir das Ziel, abzuklären, ob im untersuchten Teilchengrössenbereich nadelförmigen Partikeln ein MIE'scher Äquivalentdurchmesser zugeordnet werden kann, der eindeutig durch die Grösse und das Achsenverhältnis der Teilchen bestimmt wird.

**Ergebnisse.** - Über die relativ gute Übereinstimmung unserer, an verdünnten wässrigen Suspensionen einheitlicher kugelförmiger Teilchen durchgeführten Messungen des spezifischen Extinktionskoeffizienten mit der MIE-Theorie wurde bereits in einer früheren Mitteilung [6] berichtet. Einzig im langwelligen Bereich von 650-700 nm ergaben sich einige grössere Abweichungen von der Theorie.

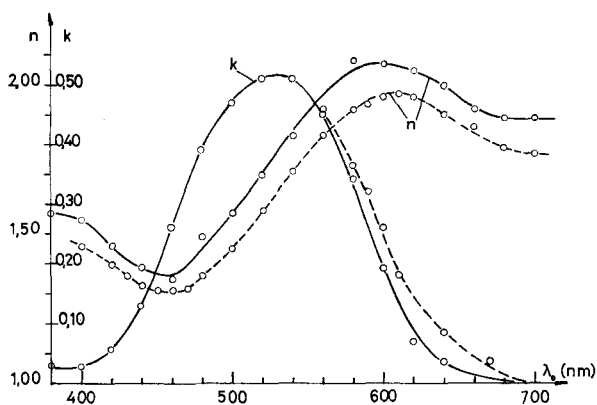


Fig. 1. Optische Konstanten des Teilchenmaterials bezüglich Luft

— nach Verfahren (a) (Transmissions-Reflexions-Methode)  
 - - - nach Verfahren (b) (Ellipsometrische Methode)

Eine nachträgliche Überprüfung der optischen Konstanten des Teilchenmaterials mittels einer, von früheren Messungen unabhängigen, zur Bestimmung des Brechungskoeffizienten günstigeren *ellipsometrischen* Methode ergab für die Absorptionskonstante  $k(\lambda_0)$  eine im allgemeinen ausgezeichnete Übereinstimmung, während für den Brechungsindex  $n(\lambda_0)$  um ca. 5% tiefer liegende Werte gefunden wurden (Fig. 1).

Mit den neu ermittelten optischen Konstanten ergibt sich, wie Tab. 1 an drei Beispielen zeigt, im gesamten Wellenlängenbereich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen MIE-Theorie und Experiment. Der Einfluss der um ca. 5% kleineren Brechungskoeffizienten wirkt sich vor allem im Gebiet oberhalb 600 nm aus, während im Bereich  $< 600$  nm nur geringfügige Unterschiede gegenüber den früher ermittelten theoretischen  $\epsilon$ -Werten<sup>1)</sup> auftreten.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen Werte von  $\epsilon_{tot}(\lambda_0, \bar{D}_0)$  mit der MIE-Theorie

$\bar{D}_0(\mu)$ (mittl. Durchm.)	$\lambda_0$ (nm)	$\epsilon_{tot}$ (cm <sup>2</sup> /g) gef.	$\epsilon_{tot}$ nach MIE-Theorie
$1,25 \pm 0,15$	520	$0,87 \cdot 10^4$	$0,94 \cdot 10^4$
	600	0,92	0,99
	700	1,07	1,18
$0,63 \pm 0,07$	520	1,73	1,84
	600	2,06	2,34
	700	2,20	2,18
$0,26 \pm 0,02$	520	3,45	3,39
	600	3,60	3,65
	700	0,90	0,86

Unsere Methode zur Deformation der Teilchen ermöglicht es, ausgehend von ursprünglich kugelförmigen Partikeln das Achsenverhältnis  $\beta$  unter Erhaltung des Teilchenvolumens in den Grenzen von 1 bis ca. 10 zu variieren. In den Fig. 2, 3 und 4 wird am Beispiel von drei Teilchengrößen der experimentell beobachtete Einfluss des Achsenverhältnisses für die – völlig unterschiedlichen optischen Konstanten entsprechenden – Wellenlängen 520, 600 und 700 nm demonstriert.

<sup>1)</sup> Die theoretischen Werte von  $\epsilon_{tot}$  wurden durch graphische Interpolation der Tabellen von BROCKES ermittelt. Sie stehen mit den von CHROMEV definierten relativen Wirkungsquerschnitten  $Q_a$  und  $Q_s$  der Teilchen in der folgenden, von BROCKES angegebenen Beziehung:

$$\epsilon_{tot} = \frac{E}{\gamma} = \frac{3\pi}{\varrho} \cdot \frac{n_m}{\lambda_0} \left( \frac{Q_a + Q_s}{2\alpha} \right),$$

wobei  $E$  die Extinktion,  $\gamma$  die Konzentration (in g/cm<sup>3</sup>),  $n_m$  den Brechungsindex des Suspensionsmediums,  $\varrho$  die Dichte der Teilchen,  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge des Lichts und  $\alpha$  den dimensionslosen Teilchengrößenparameter

$$\alpha = \frac{\pi \cdot D_0}{\lambda_0} n_m$$

bedeuten;  $D_0$  ist der Teilchendurchmesser und die relativen Wirkungsquerschnitte  $Q_a$  und  $Q_s$  sind definiert als das Verhältnis des für Absorption bzw. Streuung optisch wirksamen Querschnitts  $q_a$  bzw.  $q_s$  eines Teilchens relativ zu seinem geometrischen Querschnitt  $\pi/4 D_0^2$ .

Die aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmten mittleren Partikeldurchmesser der untersuchten Systeme werden im folgenden mit  $\bar{D}_0$  bezeichnet.

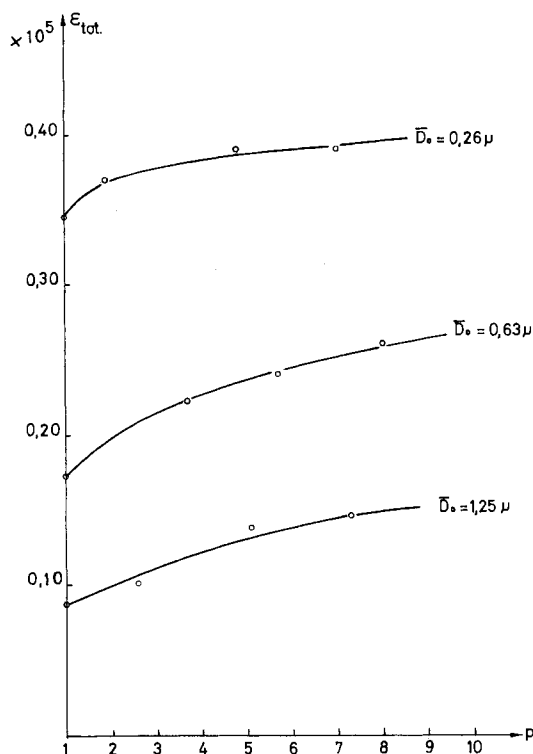


Fig. 2. Einfluss des Achsenverhältnisses  $p$  der Teilchen auf  $\epsilon_{tot}$  für  $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den in Fig. 5 für kugelförmige Partikel gezeichneten theoretischen Kurven  $\epsilon_{tot}(D_0)_{\lambda_0 = \text{const}}$  zeigt, dass sich, ähnlich wie in dem in [4] untersuchten Fall vernachlässigbarer Lichtstreuung auch hier die Vergrößerung des Achsenverhältnisses qualitativ wie eine Verkleinerung der Teilchen auswirkt; nur scheinen die Verhältnisse hier wesentlich komplizierter zu sein.

**Diskussion der Ergebnisse.** – Im folgenden geht es um die Beantwortung der Frage, ob in dem untersuchten Exzentrizitäts- und Teilchengrößenbereich den nadelförmigen Teilchen näherungsweise ein Äquivalentdurchmesser zugeordnet werden kann, der in eindeutiger Weise durch die Grösse und das Achsenverhältnis der Teilchen bestimmt wird.

Werden den aus Fig. 2–4 für festes  $p$  entnommenen Werten von  $\epsilon_{tot}$  die in Fig. 5 diesen Ordinatenwerten zugeordneten MIE'schen Partikeldurchmesser  $D = D_0$  abgelesen, so stellen wir zunächst fest, dass, wie Fig. 6 zeigt, innerhalb gewisser Streuungen jedem Wertepaar von  $\bar{D}_0$  und  $p$  ein von der Wellenlänge praktisch unabhängiger Äquivalentdurchmesser  $D$  entspricht. Die festgestellten mittleren Abweichungen von 5–10% liegen ungefähr in der Größenordnung der Standardabweichung von  $\bar{D}_0$ . Die für konstante Teilchengrösse über die drei Wellenlängen gemittelten Kurven  $\bar{D}(p)$  schneiden die Ordinate ( $p = 1$ ) bei Werten, die relativ gut mit  $\bar{D}_0$  übereinstimmen. (Die festgestellten Abweichungen sind auf kleine Fehler in  $\bar{D}_0$ , den optischen Konstanten und den Extinktionsmessungen zurückzuführen.)

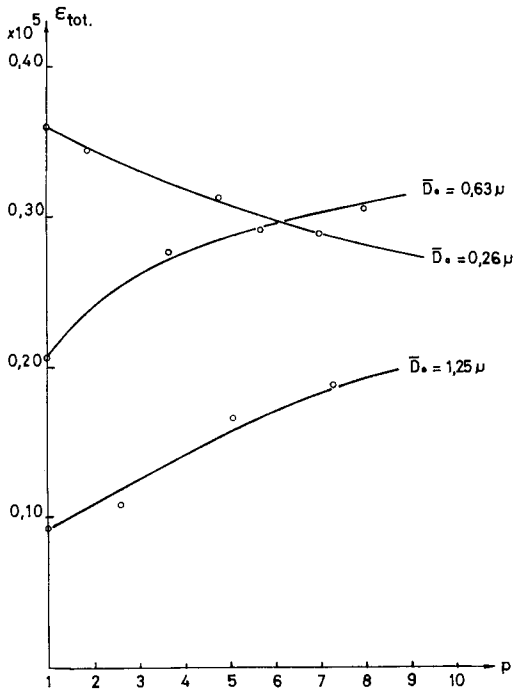


Fig. 3. Einfluss des Achsenverhältnisses  $p$  der Teilchen auf  $\epsilon_{tot}$  für  $\lambda_0 = 600$  nm

Dividieren wir die in Fig. 6 aufgetragenen mittleren Äquivalentdurchmesser  $\bar{D}$  durch die Ordinatenabschnitte  $\bar{D}(p=1)$ , so ergeben sich für  $p = \text{const.}$  innerhalb einer mittleren Streuung von ca.  $\pm 5\%$  ebenfalls konstante, d.h. von der mittleren Teilchengrösse  $\bar{D}_0$  unabhängige Werte  $\bar{D}(p)/\bar{D}(p=1)$ .

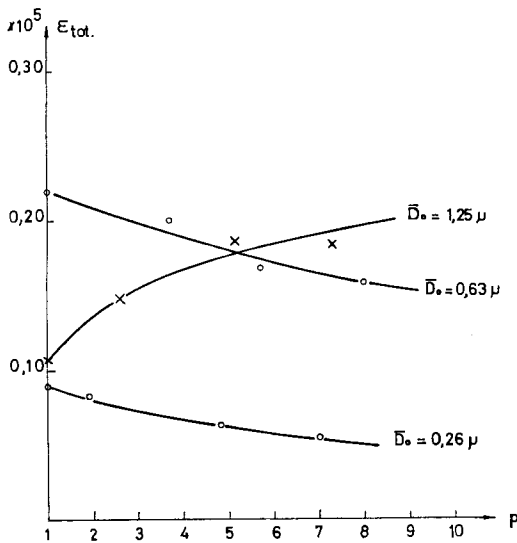


Fig. 4. Einfluss des Achsenverhältnisses  $p$  der Teilchen auf  $\epsilon_{tot}$  für  $\lambda_0 = 700$  nm

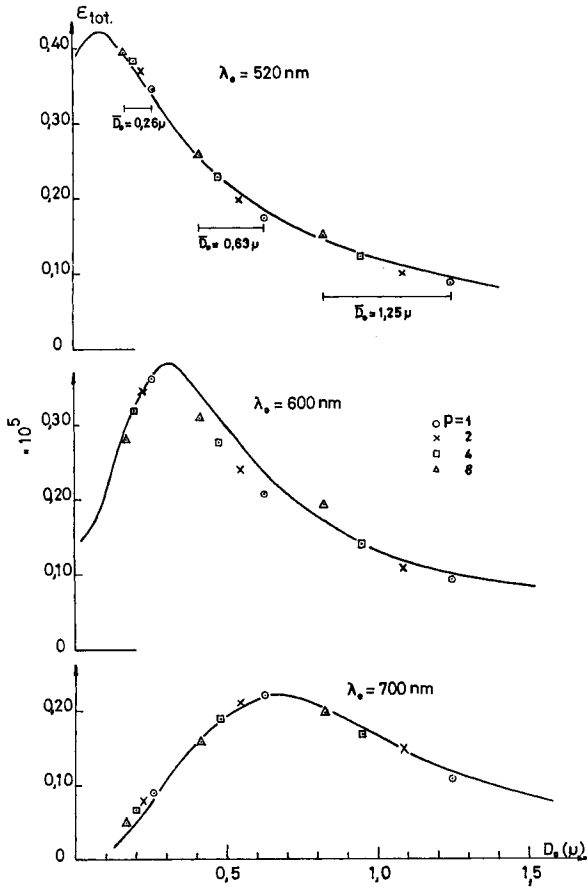


Fig. 5. — Aus der MIE-Theorie ermittelte Werte von  $\epsilon_{tot}(D_0)$  für ellipsoidisch gemessene optische Konstanten (Fig. 1) bezüglich  $n_m = 1,33$ .  
Eingezeichnete Punkte: Experimentelle Werte für die entsprechend  $f(p) = p^{-0,20}$  berechneten Äquivalentdurchmesser nadelförmiger Teilchen

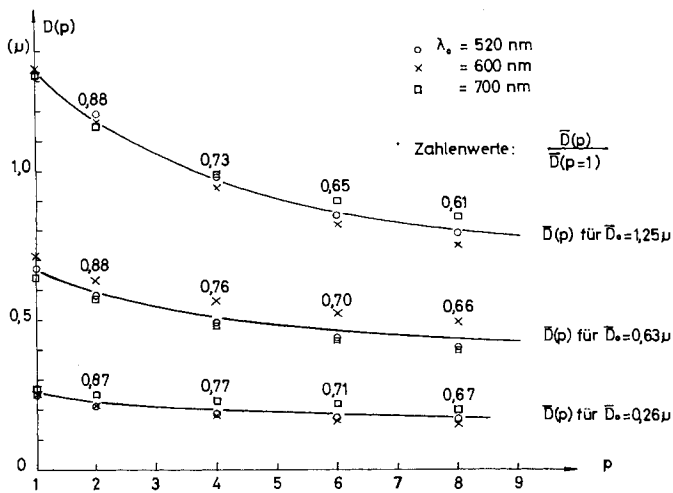


Fig. 6. Äquivalentdurchmesser  $D$  nadelförmiger Partikel in Abhängigkeit von  $p$ .  
——  $\bar{D}(p)$ : über die drei Wellenlängen gemittelten Werte von  $D(p)$

Die über alle drei Teilchengrößen gemittelten Werte dieser Quotienten  $\overline{D(p)}/\overline{D(p=1)}$  sind in Fig. 7 in Abhängigkeit von  $p$  aufgetragen. Der durch die eingezeichneten Punkte gelegte Kurvenzug lässt sich in guter Näherung durch die Funktion

$$f(p) = p^{-0,20}$$

darstellen.

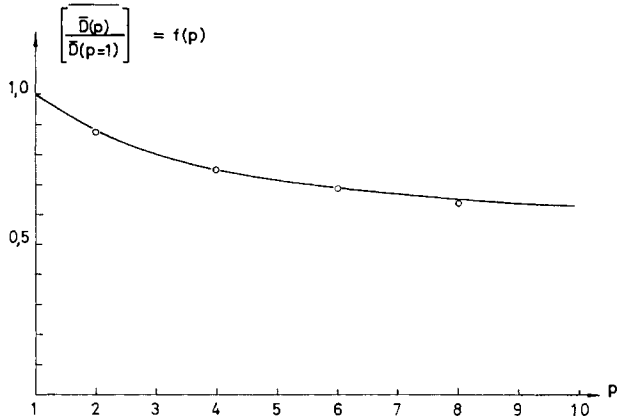


Fig. 7. Verlauf der Funktion  $f(p)$

Ellipsoidischen Teilchen kann somit näherungsweise ein von der Wellenlänge bzw. den optischen Konstanten unabhängiger, allein durch  $\overline{D}_0$  und  $p$  bestimmter MIE'scher Äquivalentdurchmesser

$$\overline{D} = \overline{D}_0 \cdot f(p)$$

zugeordnet werden.

Die Gültigkeit dieser Aussage können wir demonstrieren, indem wir die MIE'schen Äquivalentdurchmesser unserer Teilchen mittels obiger Beziehung berechnen und die entsprechenden theoretischen Extinktionskoeffizienten nach MIE in Fig. 5 den experimentell gefundenen Werten gegenüberstellen. Die sich ergebenden Abweichungen liegen innerhalb unserer Messgenauigkeit von schätzungsweise  $\pm 5\%$ .

Ersetzen wir  $D_0$  durch den kleinen Durchmesser  $d$  der als Rotationsellipsoide angenommenen Partikel

$$d = D_0 \cdot p^{-1/3},$$

so erhalten wir für den optischen Äquivalentdurchmesser ellipsoidischer Teilchen

$$D = p^{0,13} \cdot d.$$

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung lautet somit, dass praktisch unabhängig von den optischen Konstanten nadelförmige Teilchen vom Achsenverhältnis  $1 < p < 10$  sich bis auf den Faktor  $p^{0,13}$  bezüglich des spezifischen Extinktionskoeffizienten wie Kügelchen vom Durchmesser der kleinen Teilchenachse verhalten. Diese Aussage gilt zunächst nur für die Gesamtextinktion  $\epsilon_{tot} = \epsilon_{Abs} + \epsilon_{Streuung}$ . Da jedoch, wie Fig. 1 zu entnehmen ist, die Absorptionskonstante  $k$  des Teilchenmaterials für  $\lambda_0 = 700$  nm gleich Null ist und demnach bei dieser Wellenlänge die Schwächung des Lichts allein durch Streuung in den gesamten Raumwinkel zustande kommt, vermuten wir, dass unser Ergebnis ebenfalls für den Streukoeffizienten und demnach,

da die Gesamtextinktion in dem hier betrachteten Fall extrem verdünnter Systeme sich additiv aus Absorption und Streuung zusammensetzt, zwangsläufig auch für den Koeffizienten der Absorption allein gültig sein wird.

Diesen letztern Fall haben wir für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums,  $\lambda_0 = 520$  nm noch speziell untersucht, indem die Messanordnung so gewählt wurde, dass allein die durch Absorption verursachte Schwächung des Lichts zur Messung gelangte. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 für die drei ausgewählten Partikelgrößen zusammengestellt. Die gefundene Gesetzmässigkeit ist erwartungsgemäss auch hier innerhalb der erreichten Messgenauigkeit erfüllt.

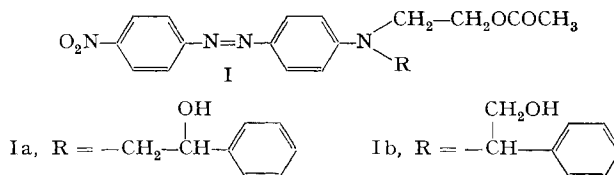
Tabelle 2. Vergleich der experimentellen Werte von  $\epsilon_{Abs}(\bar{D}_0, \lambda_0, p)$  gestreckter Teilchen mit den Absorptionskoeffizienten nach MIE für die nach  $f(p) = p^{-0,2}$  berechneten Äquivalent-Durchmesser  $\bar{D} = \bar{D}_0 \cdot f(p)$ , für  $\lambda_0 = 520$  nm

$\bar{D}_0(\mu)$	$p(\text{exp.})$	$f(p)$	$\bar{D} = \bar{D}_0 \cdot f(p)$ ( $\mu$ )	$\epsilon_{Abs}(\bar{D})$ nach MIE	$\epsilon_{Abs}$ gef.
1,25	1			$0,48 \cdot 10^4$	$0,4_1 \cdot 10^4$
	2,6	0,83	1,04	0,59	0,5 <sub>7</sub>
	5,1	0,72	0,90	0,69	0,7 <sub>7</sub>
	7,3	0,67	0,84	0,74	0,8 <sub>7</sub>
0,63	1			1,00	1,0 <sub>3</sub>
	3,7	0,77	0,49	1,30	1,3 <sub>0</sub>
	5,7	0,71	0,45	1,41	1,4 <sub>2</sub>
	8,0	0,66	0,42	1,51	1,5 <sub>5</sub>
0,26	1			2,33	2,26
	1,9	0,88	0,23	2,54	2,35
	4,8	0,73	0,19	2,86	2,59
	7,0	0,68	0,18	2,95	2,75

Wie aus dem Verlauf der Kurve  $f(p) = p^{-0,20}$  zu ersehen ist, wirkt sich eine Deformation der kugelförmigen Teilchen in Ellipsoide relativ ausgeprägt im Exzentrizitätsbereich  $1 < p < 6$  aus. Eine dem Äquivalentdurchmesser  $D = \frac{1}{2} D_0$  entsprechende Deformation würde bereits ein Achsenverhältnis von  $p \simeq 32$ , also extrem gestreckte Nadeln erfordern.

Inwieweit allerdings unser Ergebnis auch ausserhalb des hier untersuchten Exzentrizitäts- und Teilchengrössenbereichs gültig ist, müsste auf Grund einer weiteren Untersuchung abgeklärt werden.

**Experimentelles.** – 1. *Versuchsmaterial und Teilchenherstellung:* Um das in [4] angewandte Verfahren zur Herstellung kugel- und nadelförmiger Teilchen im Prinzip hier anwenden zu können, benötigten wir einen bei Raumtemperatur glasartig, also nicht kristallin erstarrenden, wasserunlöslichen Farbstoff mit einem Erweichungsgebiet oberhalb  $35-40^\circ$ . Als geeignet erwies sich ein nicht näher untersuchtes Isomerengemisch unbekannter Zusammensetzung der beiden folgenden Farbstoffe Ia und Ib.





1 a. *Herstellung der Teilchen*: Jeweils 10 ml einer 1-proz. Lösung des Farbstoffs in Benzol wurden in 100 ml einer 0,2% Polyvinylalkohol als Dispergator enthaltenden Lösung im Mixer emulgiert und hierauf während ca. 30' mit Ultraschall (18 kHz) behandelt. Die Emulsion wurde anschliessend mit 100 ml Wasser verdünnt und in offener Schale unter dem Ventilator bis zur vollständigen Verflüchtigung des Benzols in leichter Bewegung gehalten.

Aussehen unter dem Mikroskop: Praktisch agglomeratfreie Suspension exakt kugelförmiger Teilchen vom Durchmesserbereich  $\approx 0,1 \mu$  bis ca.  $2 \mu$ .

1 b. *Fraktionierung*: Die Ausgangssuspension wurde nach einer speziell entwickelten Übersichtungsmethode in einem Glycerin-Wasser-Dichtegradienten unter Verwendung der CHRIST-Zentrifuge Junior 15 S fraktioniert. Die Anwendung eines Dichtegradienten erwies sich als notwendig, da der Fraktioniereffekt in einem Medium von konstanter Dichte auf Grund der bekannten Erscheinung der Dichtekonvektion (Streaming) äusserst unbefriedigend ausfiel. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde wie folgt vorgegangen: Ein speziell konstruierter, mit einer dünnen Kanüle versehener Zentrifugenbecheraufsatz dient als Aufnahmegefäss für die zu zentrifugierende Suspension. Die Kanüle ist so bemessen, dass die Suspension erst unter der Wirkung des Zentrifugalfeldes auszufließen beginnt; damit wird bewirkt, dass die Übersichtung auf die Sedimentationsflüssigkeit erst bei laufender Zentrifuge erfolgt.

Im Zentrifugenbecher werden 20 g einer 25-proz. Glycerin-Lösung mit 30 ml (0,1% Polyvinylalkohol als Dispergator enthaltendem) Wasser überschichtet; hierauf wird der mit 5 ml Suspension gefüllte Übersichtungsapparat aufgesetzt.

Beim Ausschwingen der Zentrifugenbecher stellt sich momentan und reproduzierbar ein Dichtegradient ein, und die zu fraktionierende Suspension wird innerhalb sehr kurzer Zeit ( $\sim 10''$ ) auf die Sedimentationsflüssigkeit überschichtet. Die Partikel wandern während der Zentrifugation aus der Übersichtungszone entsprechend ihrer Grösse um genau definierte Strecken. Durch Einstechen von Kanülen in die (aus Kunststoff gearbeiteten) Zentrifugenbecher können die gewünschten Fraktionen nach beendeter Operation leicht und praktisch ohne Vermischung entnommen werden. Da sich der Dichtegradient gut reproduzierbar einstellt, kann die erforderliche Teilchenmenge einer bestimmten Fraktion durch mehrmaliges Wiederholen der gleichen Operation gewonnen werden. Das den Brechungsindex des Suspensionsmediums beeinflussende Glycerin wird hierauf noch durch Dialyse quantitativ entfernt.

Die an verschiedenen Fraktionen elektronenmikroskopisch aufgenommenen Teilchengrössenverteilungen wiesen durchschnittlich eine relative Standardabweichung von ca.  $\pm 10\%$  auf.

1 c. *Streckung der Teilchen*: Zur Deformation der Kügelchen in nadelförmige Teilchen wurde im Prinzip das in [4] beschriebene Verfahren angewandt. Eine leichte Abwandlung war nur insofern notwendig, dass den Polyvinylalkohol-Folien kein Glycerin als Weichmacher zugesetzt werden durfte, da sich der Farbstoff bei erhöhter Temperatur in Glycerin teilweise auflöst. Die Streckung der Folien wurde deshalb in einer bei  $40^\circ$  gesättigten Wasserdampf-atmosphäre durchgeführt. Die Folien liessen sich unter diesen Bedingungen im Maximum bis auf das 5fache ihrer ursprünglichen Länge ziehen.

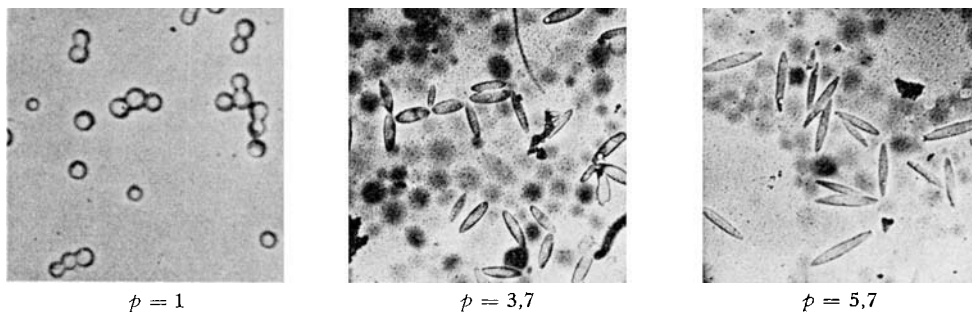


Fig. 8. Beispiele für kugel- und nadelförmige Teilchen  
Hüllabdrücke;  $\bar{D}_0 = 0,63 \mu$

1 d. *Messung der Teilchengrösse und des Achsenverhältnisses aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen*: Da sich der Farbstoff im Elektronenstrahl zersetzt, wurde das folgende Hüllabdruckverfahren angewandt: Bedampfung der Teilchen mit Kohle, Herauslösen des Farbstoffs mit Benzol, elektronenmikroskopische Aufnahme des Hüllabdrucks. Die Aufnahmen (s. Fig. 8) wurden nach Bedarf photographisch nachvergrössert und zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers bzw. Achsenverhältnisses mit Hilfe des ZEISS'schen Teilchengrössenanalysators TGZ 3 ausgemessen und gezählt. Die Mittelwerte wurden jeweils aus 100–200 Teilchen gebildet. Als Eichpräparate zur genauen Bestimmung der Mikroskopvergrösserung wurden monodisperse Polystyrol-Kügelchen (DOW CHEMICAL Corp.) von genau bekanntem Durchmesser verwendet.

2. *Bestimmung der optischen Konstanten des Teilchenmaterials*: Es wurden zwei Methoden a und b angewandt:

*Verfahren a*: Transmissions-Reflexionsmethode. – An extrem dünnen, homogenen Schichten (Schichtdickenbereich 0,025–0,15  $\mu$ ) des Farbstoffs, die durch Eintauchen von Objektträgern in Benzollösungen verschiedener Farbstoffkonzentration und anschliessendes Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt wurden, wurde der Absorptionskoeffizient aus Transmissionsmessungen unter Verwendung des ZEISS-Spektralphotometers PMQ II direkt bestimmt.

Über eine Fläche von ca. 10 cm<sup>2</sup> wurde jeweils die mittlere Extinktion  $\bar{E}(\lambda_0)$  der Schichten bestimmt.

$$\bar{E}(\lambda_0) = g(R) + \varepsilon_F(\lambda_0) \cdot m/F.$$

$\varepsilon_F(\lambda_0)$  ist der gesuchte spezifische Extinktionskoeffizient des festen Farbstoffs und  $g(R)$  berücksichtigt die Grenzflächenreflexion des Lichts. Die auf der Schichtfläche  $F$  befindliche Farbstoffmenge  $m$  wurde durch Auflösen und anschliessende kolorimetrische Bestimmung der Farbstoffkonzentration ermittelt. Um die Grenzflächenreflexion  $g(R)$  zu eliminieren, wurden verschiedene dicke Farbstoffschichten gemessen und  $\bar{E}$  gegen  $m/F$  graphisch aufgetragen. Aus der Neigung der resultierenden Geraden wurde der spezifische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_F(\lambda_0)$  bestimmt, der definitionsgemäss mit der optischen Konstante  $k(\lambda_0)$  des festen Farbstoffs in der folgenden Beziehung steht:

$$k(\lambda_0) = 2,303 \varepsilon_F(\lambda_0) \cdot \rho \cdot \lambda_0/4 \pi,$$

wobei  $\rho$  die zu 1,25 g/cm<sup>3</sup> gefundene Dichte des Farbstoffes bedeutet. Die Bestimmung des Brechungskoeffizienten  $n(\lambda_0)$  erfolgte schliesslich durch Messung der Reflexion einer aus der Schmelze des Farbstoffs hergestellten optisch unendlich dicken, ebenen Schicht bei senkrechtem Lichteinfall, gegen BaSO<sub>4</sub> als Reflexions-Standard. Die Messungen wurden an einem mit ULBRICHT'scher Kugel ausgerüsteten HARDY-Spektrophotometer durchgeführt.  $n(\lambda_0)$  lässt sich, unter Verwendung der direkt gemessenen Werte von  $k(\lambda_0)$ , aus der für senkrechte Lichtinzidenz gültigen FRESNEL-Gleichung berechnen:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}.$$

Bei dieser Methode wirken sich kleine Fehler in der Reflexion  $R$  relativ stark auf  $n$  aus, weshalb die so ermittelten Brechungskoeffizienten (Fig. 1) mit einem gewissen Vorbehalt aufzunehmen sind.

*Verfahren b*: Ellipsometrische Bestimmung der optischen Konstanten. Bei dieser Methode wurde die Messung der optischen Konstanten unter Verwendung eines GAERTNER-Ellipsometers durchgeführt, indem die Elliptizität, d. h. das Amplitudenverhältnis  $|\nu| = R_s/R_p$  und die Phasenverschiebung  $A$  zwischen den senkrecht und parallel zur Reflexionsebene polarisierten Komponenten  $R_s$  und  $R_p$  des an der Probe reflektierten elliptisch polarisierten Lichts gemessen wurden.

Die Auswertung der FRESNEL'schen Gleichungen

$$r^2 = \frac{a^2 + b^2 - 2 a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2 a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}, \quad \operatorname{tg} A = -\frac{2 b \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{a^2 + b^2 - \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi},$$

mit  $(n - i k)^2 - \sin^2 \varphi = (a - i b)^2$  und  $\varphi =$  Einfallswinkel des unter 45° zur Einfallsebene polarisierten Lichtes, zur Bestimmung von  $n$  und  $k$  erfolgte auf Grund eines zu diesem Zweck aufgestellten Computerprogramms.

Die Messprobe bestand, analog wie im Fall des ersten Messverfahrens, aus einer optisch unendlich dicken, ebenen Schicht des Farbstoffs, die folgendermassen hergestellt wurde: Auf eine zwei-

schen Stempeln von hoher Oberflächengüte gepressten KBr-Platte (Pressdruck 6 t/cm<sup>2</sup>) wurde eine Schmelze des Farbstoffs aufgetragen. Nach dem Erstarren wurde das KBr mit Wasser weggelöst. Die resultierende, spiegelglatte Oberfläche erwies sich als für die Messungen geeignet.

3. *Anordnung zur Extinktionsmessung der Suspensionen*: Die Messungen wurden mit einem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II unter Verwendung einer auf der optischen Bank in variablem Abstand aufstellbaren ULBRICHT-Kugel durchgeführt. Als Empfänger diente ein Photoelektronenvervielfacher RCA 1 P 28. Im Falle der Messung der Gesamtextinktion  $\epsilon_{tot} = \epsilon_{Abs} + \epsilon_{Streuung}$  wurde die ULBRICHT-Kugel in einem möglichst grossen Abstand von der Probe aufgestellt. Es erwies sich dabei als notwendig, das aus dem Monochromator austretende Lichtbündel mit Hilfe eines Linsensystems auf eine Strecke von ca. 1 m parallel zu richten. Vorversuche haben gezeigt, dass ein Empfängerabstand von ca. 75 cm genügt, um das nach vorwärts gestreute Licht aus dem Mess-Strahl auszublenden.

Als Blindproben wurden jeweils aus identisch gestreckten Folien hergestellte Lösungen gleicher Polyvinylalkoholkonzentration verwendet, um die durch das Polymere verursachte zusätzliche Lichtstreuung zu eliminieren.

Die Messung der reinen Absorption lichtstreuender Proben ist wesentlich problematischer. Indem die ULBRICHT-Kugel unmittelbar anschliessend an die Probe aufgestellt wird, kann zwar das in den vorderen Raumwinkel gestreute Licht aufgefangen werden. Der nach rückwärts gestreute Anteil geht jedoch verloren, und der gemessene Extinktionskoeffizient setzt sich somit aus Absorption und Rückwärtsstreuung zusammen. Auf Grund einer zusätzlichen Reflexionsmessung kann der nach rückwärts gestreute Lichtanteil zwar prinzipiell erfasst werden, doch sind diese Messungen im Fall der hier untersuchten, extrem verdünnten Systeme aus Intensitätsgründen mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet.

Wir haben uns deshalb auf die Messung des spezifischen Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum ( $\lambda_0 = 520$  nm) beschränkt, wo der Anteil des nach rückwärts gestreuten Lichts gegenüber der Absorption vernachlässigbar klein wird.

Konzentrationsbestimmung: Die zur Berechnung des spezifischen Extinktionskoeffizienten benötigte Konzentration der Suspensionen wurde durch Ausziehen des Farbstoffs mit Benzol und anschliessende kolorimetrische Messung des Gehalts ermittelt. Die Konzentration der Suspensionen bewegte sich, je nach den optischen Eigenschaften der Teilchen, im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>. Verwendet wurden Küvetten von 1 cm Schichtdicke.

Herrn Dr. H. WEGMUELLER danke ich für die Überlassung des zur Herstellung der Teilchen verwendeten Farbstoffs. Das Computerprogramm zur Berechnung der optischen Konstanten wurde von Herrn DEROUAUX, Wissenschaftl. Rechenzentrum, Leitung Herr Dr. DAELLENBACH, aufgestellt. Herrn F. STEFFENS, CYANAMID RESEARCH INSTITUTE, Cologny, Genf, danke ich für die wertvollen Ratschläge bezüglich der ellipsometrischen Methoden und Herrn W. GABRIEL für die geschickte Durchführung eines wesentlichen Teils der experimentellen Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. MIE, Ann. Physik [4] 25, 377 (1908).
- [2] F. C. CHROMEY, J. opt. Soc. Amer. 50, 730 (1960).
- [3] A. BROCKES, Optik 21, 550 (1964).
- [4] B. FELDER, Helv. 49, 440 (1966).
- [5] H. C. VAN DE HULST, «Light Scattering by Small Particles», John Wiley and Sons, Inc., New York 1957.
- [6] B. FELDER, Ber. Bunsengesellschaft 71 (Nr. 3), 323 (1967).