

# Die optische Aktivität und ihre Anwendung in der analytischen Chemie

Ottmar Kling

Gastlaboratorium  
für optische Meßinstrumente,  
CARL ZEISS, Oberkochen

Daß die Messung der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus erst in den letzten beiden Jahrzehnten wirklichen Eingang in die analytische Chemie gefunden hat und neben vielen anderen Methoden „gesellschaftsfähig“ wurde, erscheint auf den ersten Blick einigermaßen erstaunlich. Ist doch die optische Drehung, das heißt das Vermögen einer optisch aktiven Substanz, die Schwingungsrichtung linear polarisierten Lichtes zu verändern, schon seit über 150 Jahren bekannt [1]. Auch die Gesetzmäßigkeiten dieses Phänomens [2, 3], die physikalisch-optischen Ursachen [4, 5] und die Methoden der experimentellen Messung [6] waren bis zur Jahrhundertwende weitgehend bekannt. Und vor etwa 4 Jahrzehnten waren auch die klassischen [7] und quanten-theoretischen [8] Grundlagen im wesentlichen erarbeitet.

Als Ursache dafür, daß die Messung der optischen Aktivität so lange zu den unterentwickelten Gebieten physikalisch-optischer Meßtechniken in der analytischen Chemie gehörte, lassen sich im wesentlichen drei Gründe anführen:

- Die Messung der optischen Aktivität war zunächst auf Naturstoffe beschränkt, die in optisch aktiven Formen vorkommen.
- Die Messung der optischen Aktivität erfolgte bislang hauptsächlich visuell und war damit auf das sichtbare Spektralgebiet beschränkt.
- Die visuelle Messung der optischen Aktivität erfolgte fast ausschließlich bei einer Wellenlänge, dem NaD-Dublett bei 589 nm.

Die Messung mit dem gelben Licht der Natrium-Emission ist im wesentlichen historisch bedingt, da die erste „monochromatische Lichtquelle“, die ohne großen Aufwand zur Verfügung stand, die mit Na-Salzen angereicherte Flamme des Bunsenbrenners war. Daß Messungen der optischen Aktivität zunächst auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkt waren, ist ein meßtechnisches Problem, das erst in den letzten Jahrzehnten zufriedenstellend gelöst werden konnte.

Diese beiden Punkte waren entscheidend dafür, daß insbesondere die Polarimetrie nicht den Platz in der Analytik fand, der ihr im Vergleich mit allen anderen optischen Methoden zugestanden hätte. Man stelle sich vor, man könne heute Absorptions-

photometrie routinemäßig nur mit einem Pulfrich-Photometer betreiben, das lediglich mit einer Natriumdampfampe als einziger Lichtquelle ausgerüstet wäre. Eine „Photometrie“ im heutigen Sinne wäre praktisch nicht denkbar. In vergleichbarer Lage befand sich aber bis vor kurzem die Polarimetrie.

Voraussetzung für eine breitere Anwendung der Messung der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus in der analytischen Chemie war und wird also sein, daß die oben angeführten Einschränkungen fallen:

- Messung der optischen Aktivität bei variabler Wellenlänge (Spektralpolarimetrie mit Linienstrahlern und Filtern bzw. Kontinuumstrahlern und Monochromatoren)
- Messung der optischen Aktivität außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs (Anwendung lichtelektrischer Methoden)
- Anwendung der Methode auf beliebige Stoffklassen der Chemie (durch Verbindungsbildung, Polarisationsgrad-Spektroskopie und die magnetooptischen Effekte in greifbare Nähe gerückt)

Die meßtechnischen Voraussetzungen für diese Punkte können heute als weitgehend erfüllt betrachtet werden [9]. Es soll deshalb an dieser Stelle zusammenfassend skizziert werden, welche Anwendungen die Messung der Rotationsdispersion (RD) und des Zirkulardichroismus (CD) bisher gefunden hat und welche Möglichkeiten sie für die chemische Analytik bietet.

Eine *qualitative Analyse* erfordert grundsätzlich den größten meßtechnischen Aufwand, da sie die Kenntnis möglichst vieler Stoffparameter verlangt. In unserem Falle bedeutet das, daß man RD und CD über einen möglichst großen Spektralbereich hinweg kennen sollte.

Die Analyse von RD- und CD-Kurven gewann ihre größte Bedeutung in der Ermittlung der absoluten Konfiguration chemischer Verbindungen. Es ist dies der letzte Schritt der Strukturanalyse. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß sie im allgemeinen zunächst nur Aussagen über relative Konfigurationen zuließ. Die absolute räumliche Zuordnung wurde dann über eine Reihe analoger Verbindungen erschlossen, von denen zumindest eine absolute räumliche Anordnung genau bekannt war, zum Beispiel durch die Röntgenstrukturanalyse.

Die wohl bekanntesten Beispiele der Bestimmung absoluter Konfigurationen sind die bahnbrechenden Arbeiten von Djerassi und Mitarbeitern [10]. Von einfachen Cyclohexanon-Derivaten ausgehend wurde das weite und biochemisch bedeutsame Gebiet der Terpene und Steroide bearbeitet und weitgehend aufgeklärt. In diesen Arbeiten zeigte sich das Prinzipielle dieser Meßmethode: Ein großes statistisches Material war kritisch zu sichten, und aus einer Summe von Analogien resultierte schließlich die Oktanten-Regel, die sich dann ihrerseits wieder sehr befruchtend auf die organische Stereochemie auswirkte.

Die Erfolge dieser zunächst empirisch erhaltenen Regel bei der heuristischen sterischen Zuordnung neuer Verbindungen war es auch, die das Interesse an der Messung der RD und des CD so stark förderten. Dies führte wiederum zur Aufstellung weiterer Regeln [11] und ermöglichte in zunehmendem Maße, neben der Ermittlung weiterer absoluter Konfigurationen auch die Konformationsanalyse [12] zu intensivieren.

Dies ist auch einer der Gründe dafür, daß es inzwischen erforderlich wurde, die chemische Nomenklatur entsprechend zu erweitern. Der Versuch, die Struktur- (Strich-) Formeln entsprechend zu modifizieren, um eine einmal erkannte absolute räumliche Anordnung bleibend darstellen zu können, reichte bald nicht mehr aus. Es wurde deshalb eine Symbolik neu erarbeitet, die es erlaubt, die sterischen Eigenschaften von Molekülen eindeutig wiederzugeben [13].

Die Erfolge der Strukturaufklärung in der organischen Chemie [10, 14, 15] haben die Bedeutung der optischen Aktivität für die anorganische Chemie zunächst etwas zurücktreten lassen. Eine wesentliche Stütze für die Theorien von A. Werner, dessen grundlegende Arbeiten die Chemie der Koordinationsverbindungen begründeten [16], lag aber gerade im Nachweis des Auftretens optischer Aktivität bei Metall-Komplexverbindungen. Allerdings ist bei der Untersuchung anorganischer Koordinationsverbindungen die Problemstellung etwas anders als in der organischen Chemie. Es interessieren weniger die absoluten Konfigurationen als solche, sondern vielmehr die Symmetrieeigenschaften des Moleküls und deren Einfluß auf das Termschema des Zentralions

Bild 1: Hand-Saccharimeter (ZEISS 1902). Polarisator mit Doppelquarzplatte als Halbschattenelement, Einstellung auf gleiche Übergangsfarbe der Gesichtsfeldhälften. Ablesegenauigkeit:  $0,1^\circ$ . Lichtquelle: von weißer Fläche reflektiertes Tageslicht. Röhrenlänge: 100 und 200 mm.

Bild 3: Polarisations-Apparat (ZEISS-Winkel, 1930). Quarzkeil-Saccharimeter, Halbschatten nach Lippich. Ablesegenauigkeit:  $0,1^\circ$  V (ca.  $0,1^\circ$  S). Lichtquelle: Petroleumlampe, Gasglühlampe, elektr. Glühlampe (Messung mit weißem Licht). Röhrenlänge: 200, 400 mm.

Bild 4: Polarisationsapparat mit Monochromator (ZEISS-Winkel 1939). Halbschatten nach Lippich zwischen  $+15^\circ$  und  $-15^\circ$  beliebig einstellbar. Teilkreisablesung an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen.

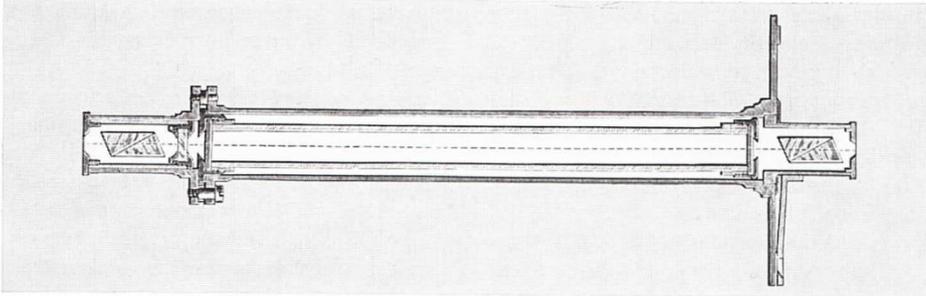
Ablesegenauigkeit:  $0,01^\circ$ . Lichtquelle: elektr. Natriumdampflampe mit Klein-Monochromator, Punktlichtlampe mit Geradsicht-Monochromator, Röhrenlänge: bis 220 oder 400 mm, 95,04 u. 190,09 mm für Glukose

Bild 2: Taschenpolarimeter (ZEISS 1927). Dreiteiliger Halbschatten mit Laurent-Platte am Polarisator. Ablesegenauigkeit:  $0,1\%$  Harnzucker (Glukose). Lichtquelle: Tageslicht, Glühlampe (eingebautes Gelbfilter). Röhrenlänge: 94,7 mm.

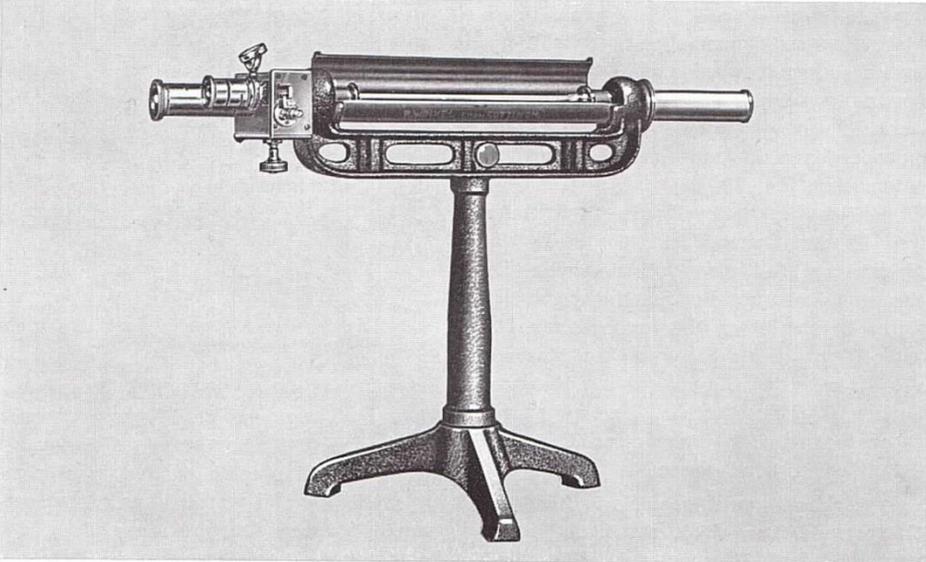
Bild 5: Kreispolarimeter (ZEISS 1935). Dreiteiliger Halbschatten mit Laurent-Platte am Polarisator

Ablesegenauigkeit:  $0,05^\circ$   
Lichtquelle: Natrium-Gasbrenner, Glühlampe, elektr. Natriumdampflampe (eingeb. Orange-gelb-Filter)  
Röhrenlänge: bis 220 mm, Spezialrohren f. Rohrzucker, Glukose

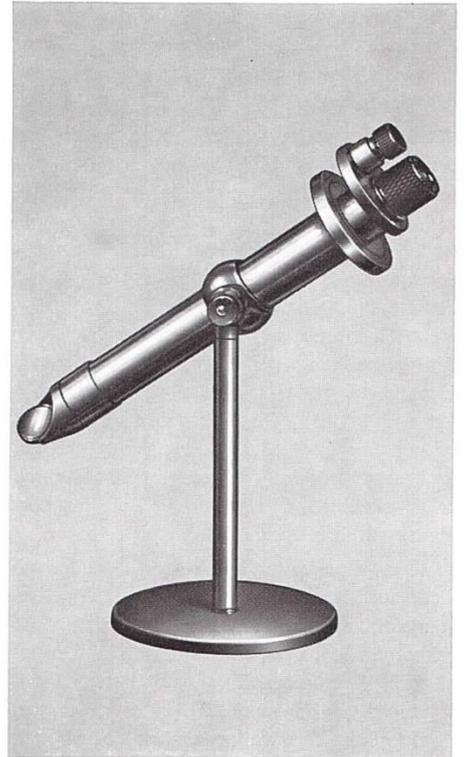
1



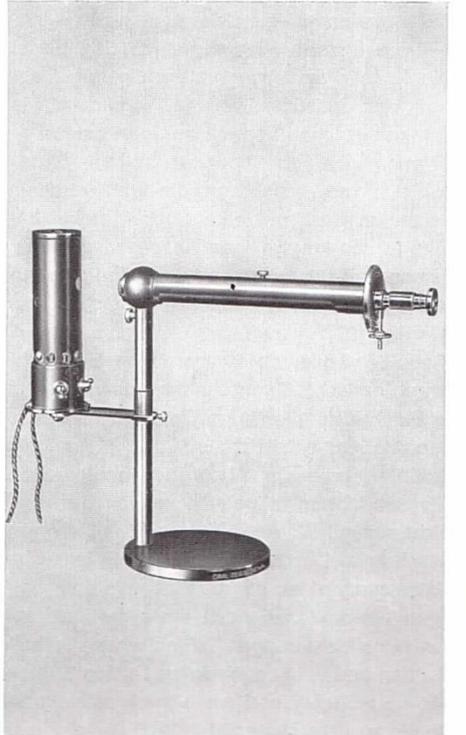
3



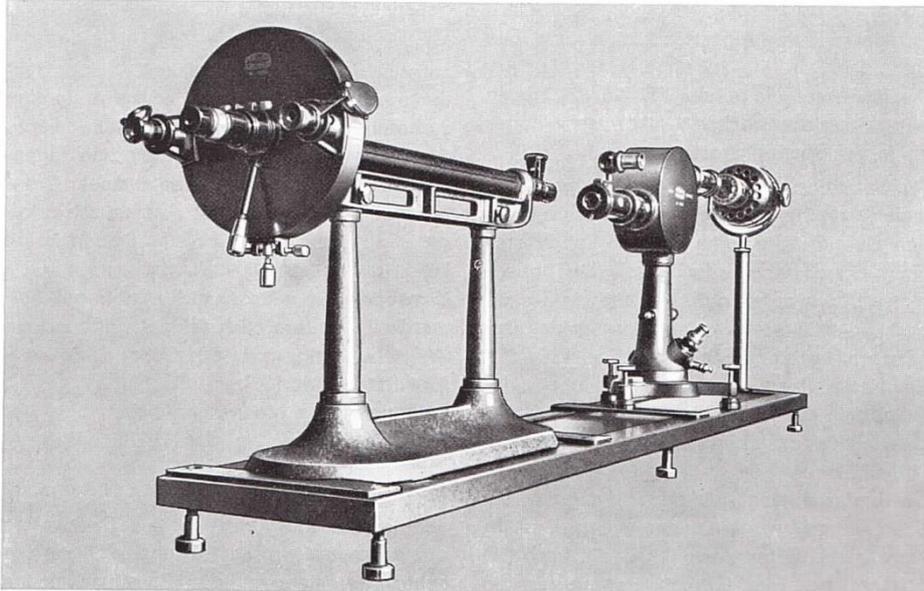
2



5



4



oder der Liganden [18, 19]. Die Messung der optischen Aktivität ermöglicht dabei feinere Differenzierungen als die Absorptionsphotometrie [20].

Mit dem Termschema des Zentralions stehen innermolekulare Energie-Eigenschaften in direktem Zusammenhang. Da im Pflanzen- und Tierreich fast alle Lebensvorgänge über mehr oder weniger labile Metall-Koordinationsverbindungen ablaufen, werden damit die Erkenntnisse der anorganischen Komplexchemie auch für den Biochemiker wieder interessant, wie zum Beispiel in der Chemie der pflanzlichen und tierischen Farbstoffe [21, 22, 23]. Die systematische Zuordnung zu den Teilgebieten der organischen und anorganischen Chemie wird dadurch zwar zunehmend schwieriger, sie verliert aber auch ihre Bedeutung.

In der Biochemie interessieren indessen nicht nur absolute Konfigurationen von Einzelmolekülen. Bedeutend wichtiger sind die Erkenntnisse über den sterischen Bau organischer Makromoleküle. Dabei liefern Messungen von RD und CD im kurzwelligen Spektralbereich weitergehende Aussagen zum Beispiel über Helixanteile von Polypeptiden [24], als es durch mathematische Extrapolationen von Messungen im langwelligen Bereich möglich ist [25, 26]. Es ist allerdings nicht immer notwendig, die Messung der optischen Aktivität wirklich bis in den kurzwelligen Bereich der spektralen Absorption der Proteine vorzutreiben. Durch Addition von Farbstoffen, die von Proteinen gebunden werden, treten Cotton-Effekte bereits in den langwelligen Absorptionsbanden der an und für sich inaktiven Farbstoffe auf und sind damit der Messung leichter zugänglich [27].

Diese Methode, durch chemische Hilfsreaktionen optische Eigenschaften der Materie in meßtechnisch günstigere Spektralgebiete zu verschieben, entspricht in völliger Analogie den Verfahren der Absorptionsphotometrie. Sie ist darum allgemein anwendbar und nicht nur auf RD und CD von Eiweißkörpern beschränkt. Durch entsprechende chemische Umsetzungen ist es möglich, die kurzwelligen Absorptionsbanden einer großen Zahl funktioneller Gruppen organischer Verbindungen und damit auch deren Cotton-Effekte bis ins nahe UV und das sichtbare Spektralgebiet zu verschieben [14, 32].

Bei der heute erreichbaren hohen Genauigkeit der Messung der optischen Aktivität wird es zunehmend schwieriger, Meßwerte zu reproduzieren. Optisch aktive Verbindungen können praktisch niemals in gasförmigem Zustand untersucht werden. Sie stehen aber in festem Zustand unter dem Einfluß des Kristallfeldes und in Lösung unter dem Einfluß der Lösungsmittelmoleküle [28]. Diese Wechselwirkungen, die zusätzlich merklich temperaturabhängig sind, machen sich in vielen Fällen als Störung bei der Messung der optischen Aktivität bemerkbar. Diese Abweichungen können aber umgekehrt gerade dazu benutzt werden, Lösungszustände, Assoziations- und Tautomerie-Gleichgewichte, sterische Umlagerungen und deren Enthalpieänderungen qualitativ und quantitativ zu untersuchen [14, 29–32].

Wesentlich für die qualitative Strukturanalyse ist der Cotton-Effekt, das heißt das gleichzeitige Auftreten von zirkularem Dichroismus und anomaler Rotationsdispersion [5] im Bereich einer Absorptionsbande. Damit erhebt sich die Frage, ob die Messung der RD oder des CD bei der Lösung strukturemischer Probleme zu bevorzugen sei. Diese Frage ist im Sinne eines Entweder/Oder nicht zu beantworten.

Der Zirkulardichroismus liefert Aussagen über chirale bzw. chiral gestörte Chromophore und damit über molekulare Einzelbausteine. Die Messung kann nur im Bereich maximaler Absorption erfolgen, was meßtechnische Schwierigkeiten bieten kann. Die Kurvenanalyse ist im allgemeinen leichter durchzuführen als bei der RD [15, 32], wegen des Vorzeichenwechsels aber schwieriger als in der Spektralphotometrie.

Die Rotationsdispersion reicht mit ihrem normalen Anteil auch in den nicht absorbierenden Bereich. Sie kann deshalb mit Vorteil dann eingesetzt werden, wenn die optisch aktive Bande selbst nicht erreicht wird [3, 26]. Der kompliziertere spektrale Verlauf erschwert die Kurvenanalyse. Dafür erleichtert die Feststellung des Inflexionspunktes der Anomalie die Lokalisierung des Schwerpunktes der zugehörigen Absorptionsbande [14, 32].

Die umfassendsten Aussagen können darum dann gemacht werden, wenn neben dem Absorptionsspektrum sowohl CD als auch RD bekannt sind. Im übrigen werden für die

Kurvenanalyse in zunehmendem Maße entsprechend programmierte Computer eingesetzt [10, 14, 67].

Nachdem die Bedeutung der optischen Aktivität für die Strukturaufklärung und damit für die qualitative chemische Analyse allgemein anerkannt ist, beginnt auch die *quantitative Analytik* sich in zunehmendem Maße dieser Stoffeigenschaften zu bedienen. Grundlage insbesondere der quantitativen polarimetrischen Messungen ist dabei das Biot'sche Gesetz [33, 34]

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot \frac{C \cdot l}{100} \quad (1)$$

$\alpha$  = gemessener Drehwert  
 $[\alpha]_{\lambda}^t$  = spezifischer Drehwert bei der Wellenlänge  $\lambda$  und der Temperatur  $t$   
 $C$  = Konzentration in g/100 ml  
 $l$  = Schichtlänge in dm

Die Analogie zum Lambert-Beer'schen Gesetz [35]

$$E = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (2)$$

$E$  = Extinktion  
 $\varepsilon_{\lambda}$  = (molarer dekadischer) Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$   
 $c$  = (molare) Konzentration  
 $d$  = Schichtdicke in cm

deutet bereits an, daß die Möglichkeiten der Anwendung der quantitativen Polarimetrie denen der Photometrie durchaus vergleichbar sind [36]. Die wesentlichen Voraussetzungen für eine breitere Anwendung der Polarimetrie wurden bereits am Anfang angeführt. Im folgenden seien einige Methoden genannt, die in diese Richtung weisen.

In der pharmazeutischen Chemie zeigt sich zunehmend die Notwendigkeit, durch Synthese erhaltene Razemate in ihre Antipoden zu trennen, da meist nur ein Stereomeres die gewünschten pharmakologischen Eigenschaften besitzt. Die Kontrolle dieser Trennung soll dabei möglichst automatisch erfolgen, wie es in der Zuckerfabrikation heute schon üblich ist [37].

Enzymaktivitäten lassen sich nicht nur photometrisch, sondern auch auf polarimetrischem Wege ermitteln, wenn das Substrat optische Aktivität besitzt [38].

Polarimetrische Messungen haben eine gewisse Bedeutung in der Radiodosimetrie. Setzt man Lösungen von Glucose, Saccharose oder Maltose radioaktiver Strahlung aus, so ist die Abnahme des Drehwertes direkt proportional der absoluten Dosis, unabhängig von der zeitlichen Strahlungsmenge

6



8

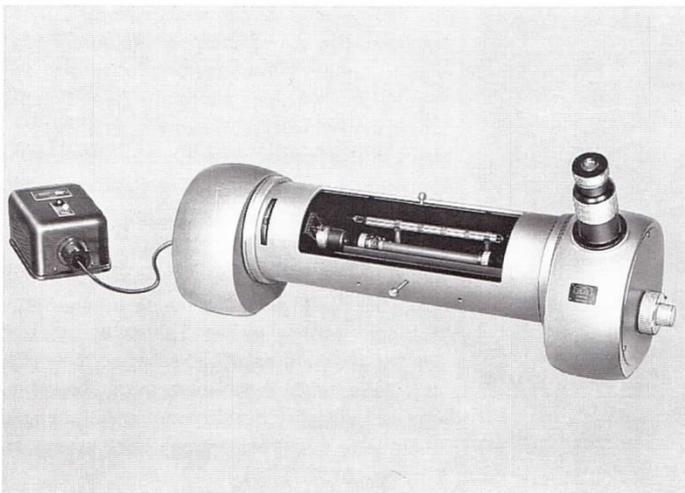


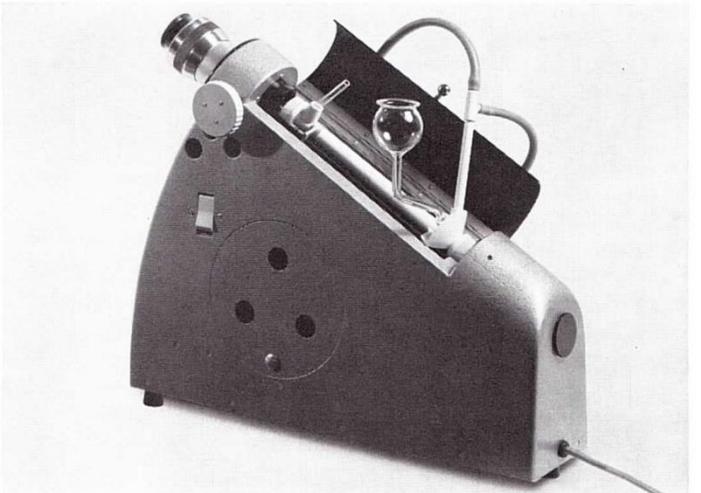
Bild 6: Prozentpolarimeter (ZEISS 1954)  
Folienpolarisatoren, zweiteiliger Halbschatten analy-  
satorseitig, Messung mit grünem Licht  
Ablesegenauigkeit: 0,1 % Harnzucker (Glukose)  
Lichtquelle: Tageslicht, Glühlampe (eingeb. Inter-  
ferenz-Filter 546 nm)  
Röhrenlänge: 80,5 mm (Harnzucker)  
64,1 mm (Rohrzucker)  
Druckschrift: 50-350

Bild 7: Kreispolarimeter 0,05° (1954)  
Folienpolarisatoren, dreiteiliger Halbschatten durch  
Laurent-Platte am Analysator  
Ablesegenauigkeit: 0,05°  
Lichtquelle: eingeb. Glühlampe oder Natrium-Spek-  
trallampe mit eingebautem Interferenzfilter  
Röhrenlänge: bis 200 mm  
95,04 u. 190,09 mm (Glukose), 75,16 u. 150,32 mm  
(Rohrzucker), 190,1 mm Spezialröhre für Harnzucker-

Serienmessungen (s. Bild)  
Röhrendurchmesser: 8 mm, 3,5 mm  
Druckschrift: 50-320

Bild 8: Kreispolarimeter 0,01° (1954)  
Halbschatteneinrichtung nach Lippich, zweiteiliges  
Gesichtsfeld. Halbschattenwinkel zwischen + 15° und  
- 15° beliebig einstellbar  
Ablesegenauigkeit: 0,01°, Ablesung an zwei einander  
gegenüberliegenden Stellen des Teilkreises  
Lichtquelle: Natrium-Spektrallampe mit Doppelband-  
Interferenzfilter, Hg-Spektrallampe mit bis zu sechs  
Doppelband-Interferenzfiltern in Filterrevolver  
Röhrenlänge: bis 200 mm oder 400 mm  
95,04 u. 190,09 mm (Glukose)  
75,16 u. 150,32 mm (Rohrzucker)  
Thermostatenröhre 100, 200 u. 400 mm  
Röhrendurchmesser: 8 mm, 3,5 mm, 1,6 mm  
Druckschrift: 50-320

7



9

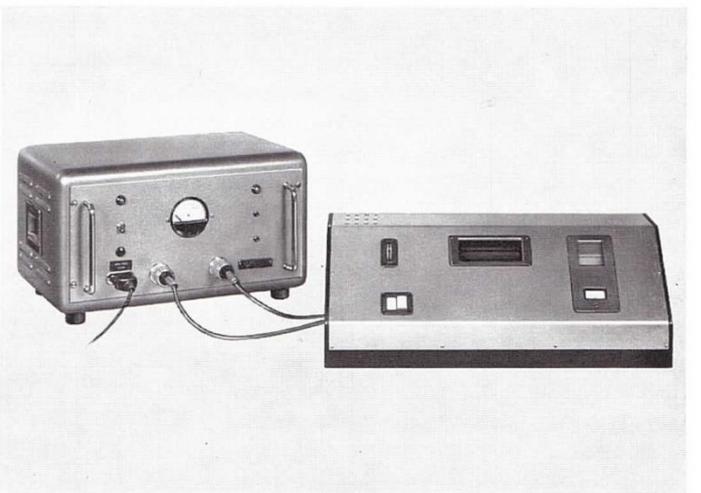


Bild 9: Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter LEP  
(1957)  
Prinzip: Lichtelektrisches Kreispolarimeter mit Far-  
aday-Modulator, Kompensation des Drehwertes durch  
Nachdrehen des Polarisators, Ablesung des Dreh-  
winkels an zwei einander gegenüberliegenden Stel-  
len des Teilkreises  
Ablesegenauigkeit: 0,005°  
Lichtquelle: Hg-Spektrallampe mit 5 Interferenz-Dop-  
pelbandfiltern in Filterrevolver  
Röhrenlänge: bis 100 mm  
Thermostatenröhre 100 mm  
thermostatisierbare Polarimeterdurchflußröhre mit  
variabler Schichtlänge  
Röhrendurchmesser: 6 mm, 3 mm  
Druckschrift: 50-381

(Dosis/h). Reaktionsmechanismus und Reaktionsprodukte sind meist noch nicht bekannt, aber es kommt dabei hauptsächlich auf die Proportionalität und die exakte Reproduzierbarkeit des Meßwertes an [39, 40].

Ein ähnliches Problem stellt in der Geologie die Bestimmung der Durchschnittstemperatur einer bestimmten Gegend, einer Gesteinsformation, einer Höhle o. ä. dar. Anstelle des Einsatzes registrierender Thermometer, deren Meßkurven später auszuwerten sind, läßt sich die Polarimetrie einsetzen. Bei gegebenem pH-Wert ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion temperaturabhängig. Der Inversionsgrad einer am Untersuchungsort deponierten Rohrzuckerlösung ist damit ein integrales Maß für die über die Versuchsdauer herrschende geologische Mitteltemperatur [41].

Aromatische Aldehyde lassen sich mit optisch aktiven Aminen zu Schiff'schen Basen koppeln. Da deren Drehwert von denen des Amins verschieden ist, läßt sich durch polarimetrische Messung bei zwei Wellenlängen die Ausgangskonzentration an Aldehyd quantitativ ermitteln [42].

Entsprechendes gilt für die Bestimmung von Karbonylen durch Kopplung mit optisch aktiven Semikarbaziden [43].

Die gleichzeitige Bestimmung von zwei oder mehr Komponenten einer Lösung durch Messung bei zwei oder mehr Wellenlängen entspricht völlig dem Verfahren der photometrischen Simultanbestimmung [35]. Im Falle des Gemisches Ephedrin/Pseudoephedrin ist es jedoch möglich, die Zusammensetzung des Mischlösungsmittels Äthanol/Wasser so zu variieren, daß  $[\alpha]_{\lambda} = 0$  für Ephedrin zwischen 589 und 395 nm beliebig verschoben werden kann, so daß Pseudoephedrin direkt bestimmbar wird [44]. Die polarimetrische Zellulose-Bestimmung in Zellulose-Cuoxam-Lösungen [45] läßt sich direkt an der hochviskosen Lösung durchführen [46], sofern der Cu-Gehalt bekannt ist.

Auch für die quantitative Bestimmung anorganischer Ionen werden ständig neue polarimetrische Analysenverfahren bekannt. Die Änderung des Drehwertes von D-Weinsäure wurde angewandt zur Bestimmung von Borat, Phosphat, Ag, Be, Fe, Mo, Sb, Te, Ti, U, W [47–55].

Eine große Zahl anorganischer Ionen kann dadurch bestimmt werden, daß sie durch Verbindungsbildung mit optisch aktiven Substanzen gefällt oder anderweitig isoliert werden können. Aus der Drehung des Filtrats oder der Lösung der isolierten Verbindungen wird die Menge des betreffenden Ions ermittelt. Auf diese Weise sind u. a. bestimmbar: Bi, Cd, Cu, Fe, Hg; Br', J', CN', SCN' u. v. a. [56].

Wie es möglich ist, die Dissoziationskonstanten der Weinsäure durch polarimetrische Messungen zu bestimmen [57], so kann die optische Aktivität des Tartrat-Ions umgekehrt in völliger Analogie zur Photometrie auch als Titrationsindikator benutzt werden. So wurde der Äquivalenzpunkt der Titration von Salzsäure mit Natronlauge polarimetrisch bestimmt und die Komplexbildung zwischen Kupfer und Histidin quantitativ untersucht [58]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der quantitativen Analytik folgende Bestimmungsverfahren eingesetzt werden können:

1. Die Reinheitskontrolle optisch aktiver Substanzen.
2. Die direkte Mengen- (Konzentrations-) Bestimmung optisch aktiver Substanzen.
3. Die Bestimmung optisch inaktiver Substanzen durch Reaktion mit optisch aktiven Verbindungen.
4. Die indirekte Bestimmung optisch inaktiver Substanzen mit Hilfe optisch aktiver Indikatoren.

Voraussetzung ist dabei im allgemeinen die Möglichkeit, bei verschiedenen, jeweils optimalen Wellenlängen, möglichst auch im ultravioletten Spektralbereich messen zu können.

Alle bisher genannten Anwendungsmöglichkeiten der Wechselwirkung zwischen polarisiertem Licht und Materie beruhen auf dem Vorhandensein der sogenannten „natürlichen“ optischen Aktivität [6]. In einem magnetischen Längsfeld zeigen aufgrund des Faraday-Effektes [59] auch optisch isotrope Körper optische Aktivität, das heißt, man findet magnetisch induzierten Zirkulardichroismus (MCD) und magnetisch induzierte zirkulare Doppelbrechung, deren Spektralfunktion die magneto-optische Rotationsdispersion ist (MORD). Die Ursache dieses Effektes ist die Zeeman-Aufspaltung von Atom- und Molekültermen im magnetischen Feld [60, 61].

Damit ist auch der Anwendungsbereich dieser Meßmethode umrissen [62]. Die magnetisch erzwungene Aufspaltung der Terme, die durch Messung der erzeugten optischen Aktivität untersucht werden kann, erlaubt die eindeutige Zuordnung von Energieübergängen, die allein auf absorptionsphotometrischem Wege nicht eindeutig möglich wären [63]. Da das Termschema von Atomen und Molekülen im wesentlichen durch Symmetrieeigenschaften bestimmt ist, gewinnt man zusätzliche Aussagen über die Feinstruktur des Termschemas und Übergangswahrscheinlichkeiten, die wiederum Rückschlüsse auf den Molekülbau zulassen [62–66].

Die meßtechnischen Voraussetzungen zur Ermittlung von MCD und MORD – hohe spektrale Auflösung und Doppelmagneten großer Feldstärken in Tandemaufstellung [67, 68] – sind heute als gegeben zu betrachten. Die Anwendungen auf dem analytischen Gebiet liegen sowohl im Bereich der organischen wie der anorganischen Chemie. Bei organischen Verbindungen sind es konjugierte Systeme [66] und insbesondere kondensierte Aromaten [67]. Daneben gewinnen in der Biochemie die tierischen und pflanzlichen Farbstoffe zunehmendes Interesse [61], wie zum Beispiel auch die Oxydationsstufen von Cytochrom C [17, 69, 70].

Auf dem anorganischen Sektor deutet sich die Möglichkeit an, Gemische seltener Erden, eventuell auch einzelner Aktiniden, ohne chemische Vortrennung qualitativ und quantitativ nebeneinander bestimmen zu können [61, 67, 70].

Optisch isotrope Körper können auch ohne magnetisch induzierte optische Aktivität in Wechselwirkung mit linear polarisierter Strahlung treten. Besitzt eine Substanz eine bestimmte Vorzugsrichtung, zum Beispiel durch Einbau in ein Kristallgitter, Adsorption an einer gestreckten Folie oder Ausrichtung durch ein elektrisches Feld, so zeigt sie unterschiedliche spektrale Absorption für linear polarisiertes Licht, je nachdem, ob die Schwingungsrichtung des Lichtstrahles parallel oder senkrecht zu dieser Vorzugsrichtung steht (linearer Dichroismus). Aus den so erhaltenen Polarisationsgradspektren und ihrem dichroitischen Verhältnis lassen sich die Orientierungsrichtungen elektrischer Übergangsdipolmomente im Molekül ermitteln [71]. Man erhält mit diesem Verfahren

Bild 10: Digitalpolarimeter OLD (1957)

Prinzip: Vollautomatisches Kreispolarmeter mit Faraday-Modulator und mechanischer Nachdrehung des Analysators. Digitale Anzeige des Meßwertes mit Vorzeichenangabe. Analog- und Digitalanschlüsse für Schreiber, Fernschreiber und Drucker sowie für Analog- und Digital-Rechenanlagen.

Anzeigegenauigkeit:  $0,01^\circ$  S bzw.  $0,01\%$  Glukose,  $0,001^\circ$  Drehwinkel

Lichtquelle: Hg-Spektrallampe mit Interferenz-Doppelbandfilter

Röhrenlänge: bis 100 mm

Schichtlänge kalibriert für Digitalanzeige in  $^\circ$ S,  $\%$  Glukose,  $^\circ$ Bx oder andere Konzentrationseinheiten

Druckschrift: 50-347

Bild 11: Registrierendes Spektralarimeter REPM 12 (1965)

Prinzip: Vollautomatisches Kreispolarmeter mit Faraday-Modulation und mechanischer Kompensation des Drehwertes durch motorische Nachstellung des Polarisators.

Registrierung des Meßwertes wahlweise linear in Wellenlänge oder Wellenzahl. Spaltregulierung nach Energie oder Programm.

Meßgenauigkeit:  $0,001^\circ$

Lichtquelle: Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 W Monochromator: Doppelmonochromator MM 12 mit Quarzprismensatz

Polarisatoren: Modifizierte Glan-Prismen

Spektralbereich: 215-750 nm

Zusätze: MORD-Zusatz zur Messung der magnetooptischen Rotationsdispersion. 2 Permanentmagnete in Tandem-Aufstellung. Teflonküvetten mit Quarzfenstern und kontinuierlich variabler Schichtdicke zwischen 0 u. 5 mm.

Druckschrift: 50-390

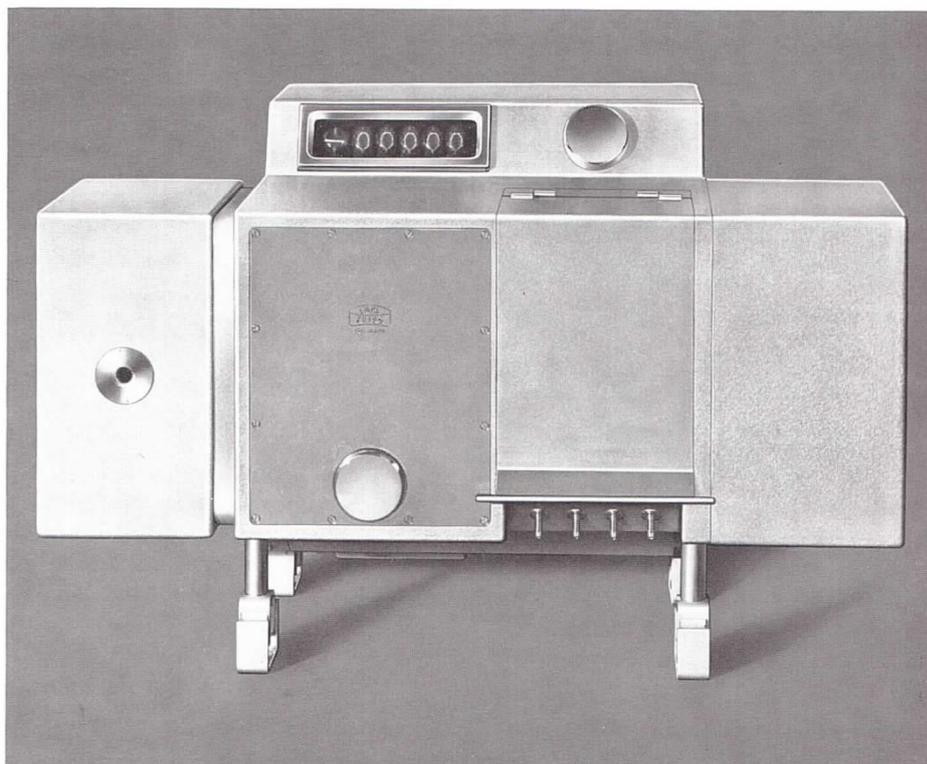
Angaben über den innermolekularen Aufbau, der über die räumliche Zuordnung der Einzelbausteine hinausgeht.

Etwas universeller anwendbar als die Bestimmung des linearen Dichroismus ist bei gleicher Aussagekraft die Messung der Lumineszenz-Polarisation (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) organischer Verbindungen. Diese Untersuchungen sind unter gewissen einschränkenden Bedingungen [71] in Lösung möglich und wurden bereits erfolgreich in der Biochemie zur Ermittlung der Form und der chemischen Reaktionsfähigkeit makromolekularer Verbindungen eingesetzt. Dabei wurde nicht die native Fluoreszenz von Proteinen zur Messung herangezogen, sondern die der Addukte mit speziellen fluoreszierenden Substanzen [72]. Man erkennt dabei die Analogie zu den Messungen der natürlichen optischen Aktivität, wo die Helizität von Proteinen nach Anfärbung mit entsprechenden Farbstoffen ermittelt wurde [27]. Diese Möglichkeiten vergrößern den Anwendungsbereich dieses Verfahrens noch weiter.

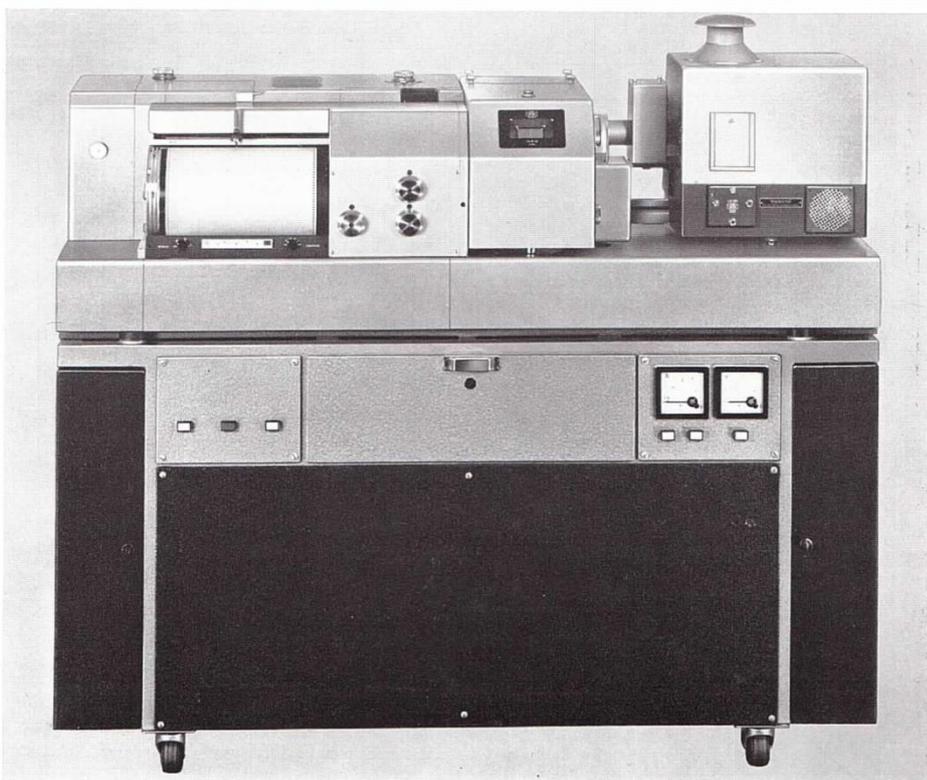
Wie aus diesem Überblick zu ersehen ist, zählt die optische Aktivität zu den Eigenschaften der Materie, die einen den anderen optischen Methoden durchaus vergleichbaren Informationsgehalt besitzen. Die Messung der optischen Aktivität ist deshalb ein wissenschaftliches Hilfsmittel, das sowohl für den theoretisch arbeitenden als auch für den analytisch tätigen Chemiker ständig weiter zunehmende Bedeutung erlangen wird.

#### Literatur:

- [1] vgl. T. M. Lowry: „Optical Rotatory Power“ Longmans, London, 1935
- [2] J. B. Biot: Mém. Acad. Sci. Paris 2 (1817), 114
- [3] P. Drude: „Lehrbuch der Optik“ Hirzel, Leipzig, 1900
- [4] A. Fresnel: Ann. Chim. Phys. Paris 28 (1825), 147
- [5] A. Cotton: Ann. Chim. Phys. 8 (1896), 347
- [6] vgl. J. P. Mathieu: „Handbuch der Physik“, XXVIII, Spektroskopie II, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957
- [7] W. Kuhn: in K. Freudenberg: „Stereochemie“ F. Deuticke, Leipzig, 1932
- [8] E. U. Condon: Rev. Mod. Physics 9 (1937), 432
- [9] G. Snatzke: Z. Instr. 75 (1967), 111



10



11

- [10] C. Djerassi: „Optical Rotatory Dispersion“  
Mac Graw-Hill, New York, 1963
- [11] W. Klyne: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, **297** (1967), 66
- [12] H. H. Lau: Angew. Chem. **73** (1961), 423
- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog: Angew. Chem. **78** (1966), 413
- [14] P. Crabbé: „Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry“  
Holden-Day, San Francisco-London-Amsterdam 1965
- [15] L. Velluz, M. Legrand u. M. Grosjean: „Optical Circular Dichroism“  
Verlag Chemie, Weinheim, 1965
- [16] A. Werner: Bull. Soc. Chim. France **11** (1912), 1
- [17] G. Snatzke: „Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry“  
Heyden & Son, London, 1967
- [18] F. Woldbye: in (17)
- [19] C. E. Schäffer: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **297** (1967), 96
- [20] S. F. Mason: in (17)
- [21] D. D. Ulmer: Biochem. **4** (1965), 902
- [22] R. D. Gillard u. a.: Nature **208** (1965), 769
- [23] J. G. Foss: Biochim. Biophys. Acta **79** (1964), 41
- [24] J. Brahms und W. B. Grätzer: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **297** (1967); 151 u. 163
- [25] E. Shechter u. E. R. Blout: Proc. Natl. Acad. Sci. **51** (1964), 695
- [26] E. R. Blout u. a.: in (17)
- [27] J. A. u. C. Scheilmann: in H. Neurath „The Proteins“ II  
Academic Press, New York/London 1964
- [28] A. J. Mukhedkar: Z. physik. Chem. [N. F.] **25** (1960), 56
- [29] S. Kirshner: „Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds“  
The Macmillan Comp., New York, 1961
- [30] S. F. Mason: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **297** (1967), 3
- [31] V. M. Potapov u. A. P. Terentjev: Zhur. Obshch. Khim. **31** (1961), 1720
- [32] C. Djerassi u. P. Crabbé: in (17)
- [33] J. B. Biot: Mém. Acad. Sci. Paris **15** (1838), 93
- [34] J. Flügge: „Grundlagen der Polarimetrie“  
CARL ZEISS, Oberkochen/Württ., Druckschrift 50-305
- [35] G. Kortüm: „Kolorimetrie, Photometrie u. Spektrometrie“  
Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 4. Aufl. 1962
- [36] O. Kling: Acta Chem. Scand. **15** (1961), 229
- [37] M. Mächler u. a.: ZEISS-Mitt., im Druck
- [38] A. S. Keston: Anal. Biochem. **9** (1964), 228
- [39] S. W. Starodubzew u. a.: Atomijaja Energija **8** (1960), 264
- [40] A. L. Glass: Nucleonics **20** (1962), 66
- [41] W. Schmitz: ZEISS-Mitt. **3** (1964), 227
- [42] V. M. Potapov u. a.: Zhur. Anal. Khim. **20** (1965), 730
- [43] V. M. Potapov: Vestn. Moskov. Univ., Ser. Khim. **1963**, 3
- [44] V. M. Potapov u. a.: Zhur. Anal. Khim. **19** (1964), 254
- [45] H. Wilsing: Leitz-Mitt. Wiss. Techn. **1** (1960), 133
- [46] O. Kling u. W. Laege: unveröffentlicht
- [47] W. Haas u. F. Faber: Z. Anal. Chem. **193** (1963), 89, **195** (1963), 177
- [48] W. Haas: loc. cit. **202** (1964), 407
- [49] K. Jacobsohn u. M. D. Azevedo: loc. cit. **202** (1964), 417
- [50] G. Patriarche u. L. Maricq: J. Pharm. Belgique **19** (1964), 477
- [51] M. Freegarde: Chem. & Ind. **1957**, 984
- [52] W. Beyer u. E. Mack: Mikrochim. Acta **1965**, 953
- [53] K. Kodama u. H. Shio: Anal. Chem. **34** (1962), 106
- [54] J. G. Lanese u. B. Jasek: Anal. Chem. **35** (1963), 1880
- [55] N. I. Kovalenko u. N. N. Zakharova: Uch. Zap. Saratovsk. Univ. **75** (1962), 82
- [56] C. Liteanu u. M. Cosma: Talanta (London) **8** (1961), 313  
Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. **7** (1962), 47
- [57] L. I. Katzin u. E. Gulyas: J. physic. Chem. **64** (1960), 1739
- [58] S. Kirshner u. D. Bhatnagar: Anal. Chem. **35** (1963), 1069
- [59] M. Faraday: Phil. Trans. **1846**, 136
- [60] J. G. Dawber: Analyst **89** (1964), 755
- [61] J. Badoz: in (17)
- [62] A. Moscovitz: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **297** (1967), 24
- [63] I. Tobias u. W. Kauzmann: J. Chem. Phys. **35** (1961), 538
- [64] H. F. Hameka: loc. cit. **36** (1962), 2540
- [65] P. N. Schatz u. a.: loc. cit. **44** (1966), 4592, **45** (1966), 772
- [66] J. G. Foss u. M. E. McCarville: loc. cit. **44** (1966) 4350
- [67] B. Briat: Dissertation, Paris, 1966
- [68] H. Löffler u. M. Mächler: ZEISS-Inf. **14** (1966) 60; 40
- [69] D. A. Schooley u. a.: Proc. Nat. Acad. Sci. **53** (1965), 579
- [70] O. Kling u. M. Mächler: ZEISS-Mitt. (1968), im Druck
- [71] F. Dörr: Angew. Chem. **78** (1966), 457
- [72] R. F. Steiner u. H. Edelhoch: Chem. Rev. **62** (1962), 457