

demjenigen der höheren Homologen. Unter Annahme eines verschwindenden COLE-Parameters lässt sich die dielektrische Relaxationszeit aus den etwas unsicheren Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Frequenzen schätzen. Sie beträgt bei 25° 12  $\mu\text{sec}$  und ist damit in derselben Grössenordnung wie bei den nächsthöheren Homologen<sup>2)</sup>:

Cyclobutanon (l), 25° . . .	12 $\mu\text{sec}$	Cyclohexanon . . . . .	15 $\mu\text{sec}$
Cyclopentanon . . . . .	10 $\mu\text{sec}$	Cycloheptanon . . . . .	13 $\mu\text{sec}$

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Gesuch Nr. 721).

#### SUMMARY

The dielectric behavior of solid and liquid cyclobutanone in the frequency range from 40 kcps to 250 Mcps at temperatures between  $-75^\circ$  and  $+55^\circ$  C has been investigated. The substance melts at  $-52^\circ$  C and shows no indication of free orientation in the solid state. The dipole moment, calculated from the liquid phase dielectric constant by ONSAGER's theory agrees reasonably with the DEBYE theory value determined from benzene solutions. The relaxation time at 25° in the liquid state is approximately the same as for the next higher homologues.

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

## 235. Spektropolarimetrie organischer Verbindungen

### I. Automatisches Spektropolarimeter für das Ultraviolett und das sichtbare Gebiet

von Th. Bürer, M. Kohler und Hs. H. Günthard

(29. IX. 58)

1. *Einleitung.* Die heute gebräuchlichen Spektropolarimeter für das UV. und das sichtbare Gebiet basieren zu einem grossen Teil auf dem Halbschattenprinzip im weitesten Sinn. Dieses besteht in einem Vergleich zweier Lichtintensitäten, wie sie z. B. entstehen, wenn in einem System aus Analysator und Polarisator der eine dieser beiden aus der Dunkelstellung (gekreuzte Nicols) um einen bestimmten Winkel nach links bzw. rechts gedreht wird.

Es existieren heute eine Anzahl Geräte, die – wenn auch in beschränktem Drehbereich – eine hohe Messgenauigkeit erlauben. Diese Polarimeter sind nicht konstruiert zur Ermittlung des Drehvermögens als kontinuierliche Funktion der Wellenlänge, sondern es wird dabei das Drehvermögen bei bestimmten Wellenlängen visuell, photographisch oder photoelektrisch gemessen<sup>1)</sup>. Die

<sup>1)</sup> W. HELLER, Polarimetry; WEISSBERGER, Technique of Org. Chemistry, Bd. I, p. 1508 bis 1603 (Interscience Publishers, New York 1949). – J. P. MATHIEU, *Activité optique naturelle*; S. FLÜGGE, *Handbuch der Physik*, Bd. 28, p. 343 bis 351 (Springer, 1957). – E. W. FOLTZ, A. E. LIPPMANN & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4354 (1955). – H. WENKING, *Zeiss-Mitteilungen* 1, 155 (1958); *Z. Instrumentenkunde* 66, 1 (1958).

meisten der beschriebenen Geräte gestatten keine direkte Aufzeichnung des gemessenen Drehvermögens. Eine Ausnahme in letzter Hinsicht machen ein von LEVY<sup>2)</sup> beschriebenes photoelektrisches Polarimeter und ein ganz kürzlich beschriebenes Polarimeter<sup>3)</sup>, welches den FARADAY-Effekt zur Herstellung eines magneto-optischen Halbschattenapparates benützt.

Eine Diskussion verschiedener photoelektrischer Messprinzipien findet sich bei WENKING<sup>4)</sup>. Es liegt nahe, ein automatisches Halbschattenpolarimeter auf Grund einer Idee von BRUHAT & GUINIER<sup>5)</sup> für ein manuelles photoelektrisches Polarimeter zu konstruieren. In dieser Arbeit berichten wir über die Konstruktion eines Spektralpolarimeters für den Bereich des Sichtbaren und des nahen Ultraviolett mit vollständig automatischer Messung und direkter Registrierung. In einer späteren Mitteilung werden wir auf die prinzipielle Leistungsfähigkeit (erreichbare Messgenauigkeit, minimales Fehlerquadrat) und den Vergleich mit den wie oben erwähnt beschriebenen Polarimetern eingehen.

2. *Prinzip der verwendeten Halbschattenmethode* (s. Fig. 2). Die Intensität eines schlanken, aus einem Monochromator austretenden Lichtbündels wird nach dem Durchlaufen des Polarisators (P), der Messzelle (Z), der Halbschattenvorrichtung (H) und des Analysators (A) mittels eines photoelektrischen Detektors gemessen. Dabei werde die Schwingungsrichtung des Lichts beim Durchtritt durch die Messzelle (relativ zur Schwingungsrichtung des Polarisators) um den Winkel  $\varphi$  gedreht. Die Halbschattenvorrichtung bestehe aus zwei optisch aktiven Teilen mit dem Drehvermögen  $\Delta_+$  bzw.  $\Delta_-$ , ( $\Delta_+ \neq \Delta_-$ ), welche mechanisch zeitlich periodisch in das aus der Messzelle austretende Lichtbündel gebracht werden. Nach dem Passieren des Analysators ist die Intensität des Bündels periodisch moduliert. Man kann experimentell angenähert erreichen, dass (s. a. Fig. 1)

$$I_+ = \cos^2(\varphi - \alpha + \Delta_+) \quad 0 < t < T/2, \quad (1)$$

$$I_- = \cos^2(\varphi - \alpha + \Delta_-) \quad T/2 < t < T, \quad (2)$$

wenn die Analysatorstellung (relativ zum Polarisator) mit dem Winkel  $\alpha$  gemessen wird und die Halbschattendrehungen  $\Delta(t)$  zeitlich gemäss

$$\Delta(t) = \Delta_+; \quad 0 < t < T/2, \quad (3)$$

$$\Delta(t) = \Delta_-; \quad T/2 < t < T \text{ (Periode des Halbschattenapparates),} \quad (4)$$

aufeinander folgen. Praktisch macht man am einfachsten

$$0 > \Delta_- = -\Delta_+ = -\Delta. \quad (5)$$

Die Intensität des auf den Empfänger auftreffenden Bündels lässt sich als FOURIER-Reihe darstellen ( $\omega T = 2\pi$ )

$$I(t) = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) + \frac{1}{2}(I_+ - I_-) \frac{2}{i\pi} \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} e^{i(2\nu+1)\omega t} \cdot \frac{1}{(2\nu+1)}; \quad (6)$$

dabei ist

$$I_+ + I_- = 1 + \cos 2(\varphi - \alpha) \cos 2\Delta, \quad (7)$$

$$I_+ - I_- = -\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2\Delta. \quad (8)$$

<sup>2)</sup> G. B. LEVY, P. SCHWED & D. FERGUS, *Rev. sci. Instruments* **21**, 693 (1950).

<sup>3)</sup> J. W. GATES, *Chemistry & Ind.* **1958**, 190.

<sup>4)</sup> H. WENKING, *Zeiss-Mitteilungen* **1**, 19 (1957).

<sup>5)</sup> G. BRUHAT & A. GUINIER, *Rev. Optique Théor. instrument.* **12**, 396 (1933).

Die Rechteckmodulation verschwindet gemäss (8) für  $2(\varphi - \alpha) = 0, \pm \pi; \dots$ , d. h. für Parallel- oder Senkrechtstellung des Analysators bez. der Schwingungsebene des Lichts nach der Zelle. Ferner nimmt die Modulationsamplitude für  $\Delta = \pi/4$  ein Maximum an (optimaler Halbschattenwinkel). Der konstante Term wird dann unabhängig vom «Fehler»  $\varphi - \alpha$ . Diese Tatsache lässt sich zur Konstruktion eines das Fehlersignal  $\varphi - \alpha$  (mit Frequenz  $\omega$ ) minimalisierenden Servosystems verwenden unter gleichzeitiger elektro-mechanischer Messung des Drehwinkels  $\alpha$ <sup>6)</sup>. Dazu bemerken wir, dass nur bei kleinen Fehlern ( $\varphi - \alpha$ ) die Modulationsamplitude proportional zum Fehler ist; mit wachsendem Fehler wird die Outputfunktion eine nichtlineare Funktion des Fehlersignals.

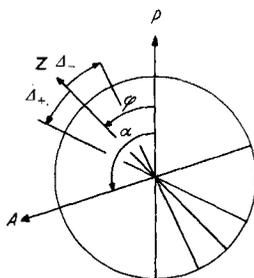


Fig. 1

P	Polarisationsrichtung des Polarisators
Z	Schwingungsrichtung nach Durchgang durch Messzelle
A	Polarisationsrichtung des Analysators
$\varphi$	optische Drehung durch Substanz in Messzelle
$(\varphi - \alpha)$	Winkel zwischen Z und A
$\alpha$	Winkel zwischen P und A
$\Delta_+, \Delta_-$	Halbschattenwinkel

3. *Beschreibung der Apparatur.* Das Gerät wurde unter Verwendung eines BECKMAN DK-1 Quarzspektrographen gebaut. (Vgl. Blockschema Fig. 2.) Monochromator (M) und 400-Hz-Chopper wurden unverändert übernommen. Die Doppelstrahleinheit (beam switching-System für reference and sample beam) wurde durch das Halbschattenpolarimeter ersetzt<sup>7)</sup>. Als Polarisator (P) und Analysator (A) wurden GLAN-THOMPSON-Prismen aus Kalkspat verwendet, die durch ihre Absorption den Messbereich des Gerätes im kurzwelligeren UV. begrenzen. Die mit ca. 12 Hz rotierende Halbschattenscheibe (H) besteht aus je einer halbkreisförmigen Platte von links- bzw. rechts-Quarz. Empfänger (Photomultiplier PM) und Vorverstärker (PA) vom BECKMAN DK-1 wurden unverändert verwendet. Zur Demodulation wird in einem phasenempfindlichen Detektor (D-1) zunächst der 400-Hz-Träger eliminiert (Ringdemodulator mit Siliciumdioden Intermetall S35, Zeitkonstante 4 bzw. 2 ms, photoelektrisch erzeugte Referenzspannung von ca. 100 V). Zur Messung der durch den Halbschattenmodulator (HS) produzierten 12-Hz-Welle wird die Ausgangsspannung des 400-Hz-Detektors mit einem 12-Hz-phasenempfindlichen Detektor (D2) demoduliert (mechanischer Zweiweggleichrichter, Zeitkonstante ca. 1 s) und direkt einem

<sup>6)</sup> Patent angemeldet.

<sup>7)</sup> Wir möchten betonen, dass diese Nullmethode nicht an die Benützung einer Trägermodulation höherer Frequenz geknüpft ist, sondern ebenso einfach mit der Halbschattenmodulation allein arbeitet. Der 400-Hz-Träger wurde in unserem Fall nur beibehalten, weil dadurch der Vorverstärker des BECKMAN DK-1 unverändert übernommen werden konnte.

BROWN-Servoverstärker (BA) zugeführt. Dessen Motor treibt einerseits ein lineares Multi-  
turnpotentiometer und andererseits *via* ein Schneckengetriebe den Analysator an. Durch  
passende Wahl der Gesamtspannung am Potentiometer kann erreicht werden, dass die  
mit einem BROWN-Recorder gemessene Ausgangsspannung direkt das Drehvermögen als  
Funktion der Wellenlänge anzeigt.

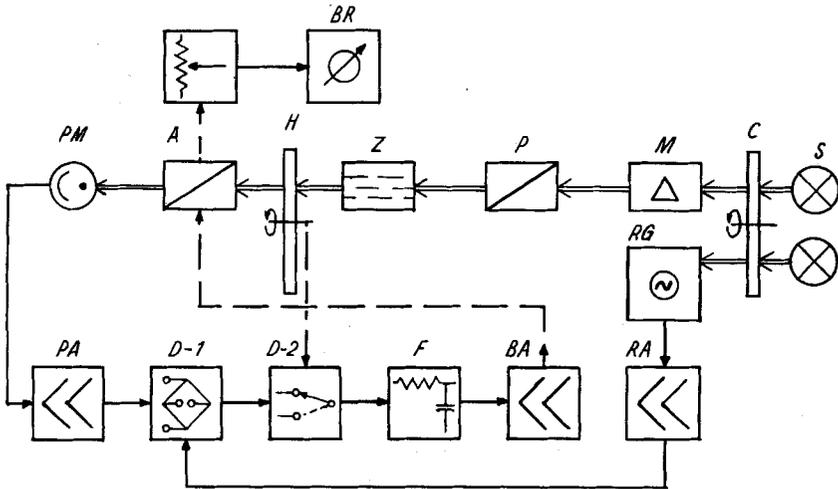


Fig. 2: Blockschema

Optischer Teil:

- A Analysator (drehbar)
- C Chopper (400 Hz)
- H Halbschattenscheibe
- M Monochromator
- P Polarisator (fest)
- S Lichtquelle
- Z Messzelle

Elektrischer Teil:

- BR BROWN-Positions-Recorder
- BA BROWN-Servoverstärker
- D-1 Phasempfindlicher Detektor für Chopperfrequenz
- D-2 Phasempfindlicher Detektor für Halbschattenfrequenz
- F Tiefpass-Filter
- PA Vorverstärker
- PM Photomultiplier
- RG Referenzsignal-Generator
- RA Referenzsignal-Verstärker

Wir danken insbesondere Herrn Dr. J. RENZ für die Unterstützung und Herrn Dr. H. G. LEMANN für die Anregung zu dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wurde ein Gerät entwickelt zur kontinuierlichen Messung und Registrierung der optischen Rotation, basierend auf der Halbschattenmethode. Eine rotierende Halbschattenscheibe zwischen Polarisator und Analysator erzeugt bei nicht parallel (bzw. senkrecht<sup>t</sup>) gestelltem Analysator ein Licht-Wechsel-signal auf einem Photomultiplier. Dieses wird als Fehlersignal verstärkt und zur Korrektur der Analysatorstellung verwendet (Nullmethode). Die Stellung des Analysators wird elektronisch laufend registriert.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
SANDOZ A. G., Basel, Pharmazeutische Abteilung