

185. Zusatzgerät zu Spektropolarimetern für die Lösungsmittel-kompensierte Messung der magneto-optischen Rotationsdispersion (MORD.)

von J. T. Clerc, H.-K. Wipf und W. Simon

(25. VII. 67)

1. Einleitung. Der Mangel an geeigneten Routinegeräten zur Messung der magneto-optischen Rotationsdispersion (MORD.) dürfte ein Grund dafür sein, dass heute verhältnismässig wenige Arbeiten über die Messung des FARADAY-Effektes organischer Verbindungen, speziell im ultravioletten Spektralbereich, vorliegen (vgl. [1] bis [7]). Nachdem nun verschiedene leistungsfähige Spektropolarimeter erhältlich sind, ist es naheliegend (vgl. [8]), ein solches Gerät mit einer Zusatzeinrichtung zu versehen, die die Messung der magnetisch induzierten optischen Aktivität mit ähnlichem Aufwand und vergleichbarer Präzision erlaubt, wie dies bei der Erfassung der inhärenten optischen Aktivität der Fall ist. In der vorliegenden Arbeit wird über ein derartiges Zusatzgerät berichtet.

Ein wesentliches Problem der Messung der MORD. liegt darin, dass grundsätzlich alle Substanzen den FARADAY-Effekt zeigen [9]. Dementsprechend sind die verhältnismässig kleinen Unterschiede im magnetisch induzierten Drehvermögen der untersuchten organischen Verbindungen den Effekten des Zellenmaterials und eines eventuell vorhandenen Lösungsmittels überlagert.

2. Kompensationsverfahren. Mit Hilfe zweier gleich starker Magnete entgegengesetzter Feldrichtung kann bei Verwendung zweier gleicher Zellen die Untergrunddrehung der Zellenfenster exakt kompensiert werden [1] [10]. Wird in die eine Zelle die zu untersuchende Lösung (Probenzelle), und in die zweite das entsprechende Lösungsmittel (Referenzzelle) eingefüllt, so ist infolge der probebedingten Konzentrationsdifferenz im Lösungsmittel die Kompensation nicht exakt [8]. Allgemein ergibt sich für den resultierenden Drehwert (vgl. Fig. 1):

$$\alpha = H_1 [d_1 (c_S \cdot V_S + c_L \cdot V_L) + l_1 \cdot V_F] + H_2 [d_2 \cdot V_L + l_2 \cdot V_F]. \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- α : Drehung in Grad
- H : Magnetfeld in Gauss
- V : VERDET-Konstante in Grad · Gauss⁻¹ · cm⁻¹
- c : Volumenkonzentration (bezogen auf Gesamtvolumen), dimensionslos
- d : Schichtdicke der Küvette in cm
- l : Fensterdicke der Küvette in cm,

und die Indices lauten:

- 1: Probenmagnet bzw. Probenküvette
- 2: Kompensationsmagnet bzw. Kompensationsküvette
- S: Probe
- L: Lösungsmittel
- F: Fenstermaterial der Küvette.

Da $c_S + c_L = 1$ ist, folgt aus (1) bei Verwendung gleicher Küvetten ($d_1 = d_2$, $l_1 = l_2$) und entgegengesetzt gleicher Magnete ($H_1 = -H_2 = H$):

$$\alpha = H \cdot d_1 \cdot c_S \cdot (V_S - V_L) \quad (2)$$

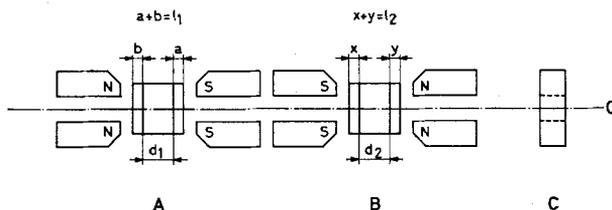


Fig. 1. Schematische Anordnung der Magnete

A: Probenmagnet (Feld: H_1) mit Probenküvette; B: Kompensationsmagnet (Feld: H_2) mit Kompensationsküvette; C: Zusatzmagnet; O: Optische Achse

Dementsprechend verhält sich die gelöste Probe bei der vorstehend beschriebenen, nicht vollkommenen Lösungsmittelkompensation wie eine Substanz mit einer VERDET-Konstanten, die der Differenz zwischen den VERDET-Konstanten von Probe und Lösungsmittel entspricht. Da sich die VERDET-Konstanten organischer Verbindungen im allgemeinen nur wenig voneinander unterscheiden, ist eine exakte Lösungsmittelkompensation unumgänglich. Dies lässt sich beispielsweise erreichen, indem die Schichtdicke d_2 der Kompensationsküvette auf den Wert

$$d_2 = d_1 (1 - c_S) = d_1 \cdot c_L \quad (3)$$

eingestellt wird ($H_1 = -H_2 = H$, $l_1 = l_2$) [8]. Durch Einsetzen von (3) in (1) ergibt sich denn auch:

$$\alpha = H \cdot c_S \cdot V_S \cdot d_1 \quad (4)$$

Diese Methodik hat zwei wesentliche Nachteile. Einerseits müssen die Fensterdicken der beiden Küvetten äusserst genau übereinstimmen und andererseits bedingt die Veränderung der Schichtlänge der Küvetten um 10^{-3} mm und weniger bei gleichzeitiger genauer Einhaltung der Planparallelität und Spannungsfreiheit der Endfenster eine aufwendige Konstruktion. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Tatsache, dass die Güte der Kompensation grundsätzlich bestimmend dafür ist, in wie weit die Empfindlichkeit des Spektropolarimeters voll ausgenutzt werden kann.

Eine andere Möglichkeit, die probebedingte Konzentrationsdifferenz des Lösungsmittels auszugleichen, besteht darin, die Feldstärke des Kompensationsmagneten auf den Wert:

$$-H_2 = (1 - c_S) \frac{d_1}{d_2} \cdot H_1 = c_L \cdot H_1 \cdot \frac{d_1}{d_2} \quad (5)$$

zu reduzieren, was sich mittels eines magnetischen Nebenschlusses auch bei Verwendung von Permanentmagneten leicht realisieren lässt. Dabei werden gleichzeitig auch eventuelle Ungleichheiten in der Schichtdicke der beiden Küvetten berücksichtigt.

Allerdings geht damit die Kompensation der Drehung der Zellenfenster teilweise verloren. Fügt man jedoch ein sich in einem dritten Magnetfeld H_3 befindliches Plätt-

chen der Dicke ρ , aus demselben Material wie die Küvettenfenster, in den Strahlengang ein, so erhält man bei geeigneter Wahl von ρ und H_3 , nämlich:

$$H_3 \cdot \rho = -H_1 \cdot l_1 + H_1 \cdot l_2 \cdot c_L \cdot \frac{d_1}{d_2}, \quad (6)$$

wiederum exakte Kompensation, wie sich durch Einsetzen von (5) in (1) ergibt.

Dieses vorstehend beschriebene exakte Kompensationsverfahren zeichnet sich einerseits durch die Einfachheit des mechanischen Aufbaus aus und erlaubt andererseits eine Kompensation auch bei unterschiedlichen Schichtdicken und Fensterdicken.

3. *Apparatur.* Der Aufbau der verwendeten Proben- und Kompensationsmagnete ist in Fig. 2 dargestellt. Zwei solche Magnetzusätze können ohne Modifikation des Gerätes in den Probenraum eines Spektropolarimeters¹⁾ eingebracht werden. Je nach Magnetisierungszustand der Permanentmagnete ergibt sich mit dieser Konstruktion eine mittlere Feldstärke von 2 bis 3 kGauss. Der magnetische Nebenschluss kann mittels der Schraube 8 (vgl. Fig. 2) fein eingestellt werden und erlaubt eine stufenlose Abschwächung des Magnetfeldes um bis zu 15%. Eine eventuelle Verminderung der Homogenität des Magnetfeldes durch diesen Nebenschluss ist insofern unkritisch, als

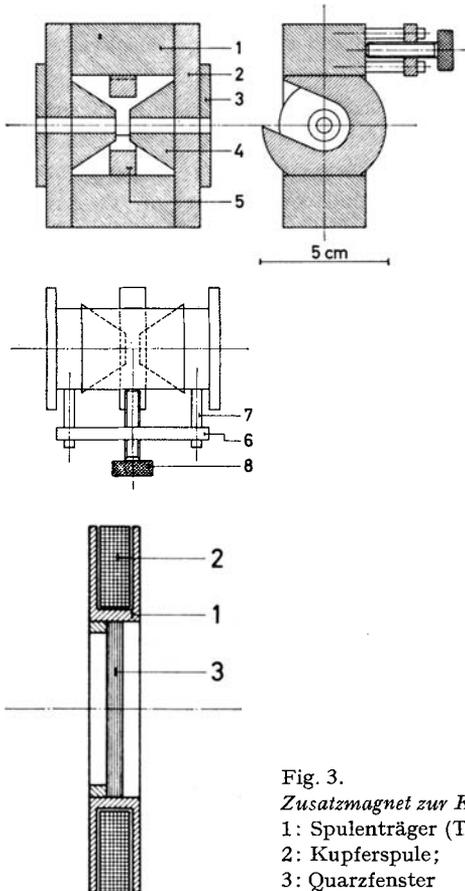


Fig. 2.

Aufbau von Proben- und Kompensationsmagnet

- 1: Permanentmagnet (Typ 3C.005.06 der Firma PHILIPS);
 - 2: Verbindungsstück (Weicheisen);
 - 3: Führungsscheibe (Aluminium);
 - 4: Polschuh (Weicheisen);
 - 5: Zellenhalterung (Aluminium);
 - 6: Magnetischer Kurzschluss (Weicheisen);
 - 7: Führungsstift (Messing);
 - 8: Einstellschraube (Messing)
- Sämtliche Verbindungen sind mit Araldit geklebt.

Fig. 3.

Zusatzmagnet zur Kompensation der Restdrehung des Fenstermaterials

- 1: Spulenträger (Teflon; Dicke 6,5 mm, Aussendurchmesser 48 mm);
- 2: Kupferspule;
- 3: Quarzfenster

¹⁾ Spektropolarimeter Modell P 22 der Firma BODENSEWERK PERKIN-ELMER & CO. GMBH, Überlingen, Deutschland.

dadurch die Drehung der Polarisationsrichtung des Lichtes nicht beeinflusst wird, sondern lediglich die Elliptizität (vgl. auch [11]).

Die spannungsfreien, in die Zellenhalterung passenden Quarzzellen mit 2,4 mm Schichtdicke wurden von der Firma HELLMA, Müllheim, Deutschland, bezogen.

Die Fig. 3 zeigt den zur Kompensation der Restdrehung des Zellenmaterials notwendigen Zusatzmagneten. Dieser wird zwischen dem Polarisator und der Aussenwand des Probenraumes in den Strahlengang eingesetzt.

4. *Leistungsfähigkeit der Apparatur.* Bezüglich Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit werden mit dem Magnetzusatz die Spezifikationen²⁾ des Grundgerätes im Wellenlängenbereich von 600–240 nm erfüllt, während die maximal zulässige optische Dichte des untersuchten Mediums von 4 auf 3 vermindert wird.

Bei der Bestimmung der Feldstärke der Magnete unter Verwendung von Wasser und veröffentlichten VERDET-Konstanten [12] ergaben sich im Wellenlängenbereich von 500–240 nm vorzüglich übereinstimmende Werte (Standardabweichung $s = 0,2\%$).

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Kompensationsverfahrens wurden die für eine Lösung von ca. 9% Benzol in *n*-Hexan gemessenen Drehungen mit jenen verglichen, die sich für eine solche Mischung unter Berücksichtigung sämtlicher Mischeffekte auf Grund einer Dichtebestimmung rechnerisch ergeben. Die Abweichungen betragen dabei im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 340 nm im Mittel etwa 1 Milligrad (grösste Abweichung 3 Milligrad) bei Messwerten zwischen 35 und 100 Milligrad.

Einen Anhaltspunkt über die erreichte spektrale Auflösung gibt die in Fig. 4 wiedergegebene magneto-optische Dispersionskurve einer salzsauren Lösung von Samariumchlorid in Wasser. Sie stimmt in allen Einzelheiten mit einem unter ähnlichen Messbedingungen und verschiedenen instrumentellen Gegebenheiten aufgenommenen Vergleichsspektrum überein³⁾.

Um die absolute Genauigkeit des Gerätes zu überprüfen, wurden die magneto-optischen Dispersionskurven einiger Kohlenwasserstoffe in Substanz aufgenommen und mit Literaturangaben verglichen. Aus den Ergebnissen (s. Tab. 1) geht hervor, dass die Messwerte befriedigend mit den relativ stark voneinander abweichenden Literaturdaten übereinstimmen.

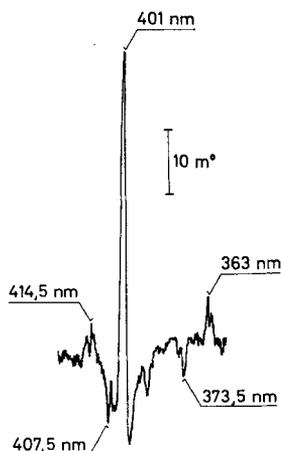


Fig. 4. *MORD* von Samariumchlorid

Konzentration: 0,56 M $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (techn., ca. 95%) in ca.

2,5 N HCl;

Feld: 2080 Gauss;

Eintrittspalt: 0,5 mm (0,8 nm);

Aufnahmegeschwindigkeit: 0,4 nm/min

5. *Messresultate.* Die magneto-optischen Dispersionskurven aller vermessenen Kohlenwasserstoffe zeigen im untersuchten Bereich von 500 bis 240 nm einen stetigen Verlauf (plain curve), doch sind sie in hohem Masse strukturabhängig. Man versuchte,

²⁾ Spezifikationen nach den Angaben der Herstellerfirma: Empfindlichkeit 0,002°; Reproduzierbarkeit 0,002°.

³⁾ Spektropolarimeter Modell REPM 12 mit Doppelmagnetsystem der Firma CARL ZEISS, Oberkochen, Deutschland. Wir danken Herrn M. MÄCHLER und der Firma CARL ZEISS für die Aufnahme des Vergleichsspektrums.

Tabelle 1. VERDET-Konstanten in $10^{-3} \cdot \text{Grad}/\text{Gauss} \cdot \text{cm}$

Probe	Literatur	Wellenlänge in nm							Feld in Gauss	Schicht- dicke in cm
		300	350	400	450	500	550	600		
Benzol	MIESCHER [2]	3,292	1,926	1,303	0,953	0,733	0,584	0,478	23000	0,5181
	PREISWERK [3]	3,151	1,838	1,241	0,907	0,697	0,555	0,454	551	5,00
	POLTZ [4]	3,343	1,950	1,317	0,963	0,740	0,590	0,482	1458,5	34,00
	eigene Messungen	3,307	1,930	1,304	0,953	0,733	0,584	0,477	2550	0,243
Hexan	MIESCHER [5]	0,938	0,641	0,469	0,360	0,286	0,233	0,193	550,1	20,00
	POLTZ [4]	0,942	0,645	0,474	0,364	0,289	0,236	0,196	1458,5	34,00
	eigene Messungen	0,926	0,635	0,466	0,358	0,284	0,232	0,192	2530	0,243

Die Werte sind auf die Dichte bei 20° umgerechnet [6] und teilweise auf die angegebenen Wellenlängen interpoliert bzw. extrapoliert worden.

Tabelle 2. Parameter λ_0' und C' für einige Kohlenwasserstoffe (bezogen auf Hexan)

Verbindung, Struktur		λ_0' in nm (bezogen auf $\lambda_0'_{(\text{Hexan})} = 0$)	C' (bezogen auf $C'_{(\text{Hexan})} = 1$)
C_5	Pentan	- 1,2	1,015
C_6	Hexan	0	1,000
C_7	Heptan	- 0,4	0,996
C_8	Octan	+ 1,0	0,983
C_9	Nonan	+ 1,0	0,981
C_{10}	Decan	+ 0,4	0,981
C_{12}	Dodecan	+ 1,4	0,973
C_6	Cyclohexan	- 8,9	0,887
C_7	Cycloheptan	- 4,1	0,900
C_{5+1}	Methylcyclopentan	- 0,7	0,936
C_{6+1}	Methylcyclohexan	+ 1,1	0,926
C_{5+1}	2-Methylpentan	+ 3,9	1,026
C_{6+1}	2-Methylhexan	+ 2,6	1,016
C_{5+1}	3-Methylpentan	+ 0,1	1,010
C_{6+1}	3-Methylhexan	+ 1,0	1,002
C_{4+2}	2,2-Dimethylbutan	+ 8,4	1,040
C_{5+2}	2,2-Dimethylpentan	+ 8,6	1,036
C_{4+2}	2,3-Dimethylbutan	+ 1,0	1,029
C_{5+2}	2,3-Dimethylpentan	0,0	1,013
C_{5+2}	2,4-Dimethylpentan	+ 6,4	1,044
C_{4+3}	2,2,3-Trimethylbutan	+ 6,2	1,028
C_{5+3}	2,2,4-Trimethylpentan	+ 12,5	1,047
Standardabweichung: (38 Freiheitsgrade)		$\pm 0,65$	$\pm 0,0025$
Absolutwerte für die Bezugsverbindung Hexan bei 32°		138,3 nm	64,74 $\frac{\text{Grad} \cdot \text{nm}^2}{\text{Gauss} \cdot \text{cm}}$

die Kurven durch verschiedene theoretisch fundierte Gleichungen [13] zu beschreiben, indem die Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (analog zu dem in [14] beschriebenen Verfahren) mit Hilfe eines programmgesteuerten Rechenautomaten optimalisiert wurden. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Information dieser stetig verlaufenden Kurven insofern zu gering war, als die Qualität der Anpassung nicht signifikant vom Typ der verwendeten Regressionsfunktion abhing. Zur vorläufigen Wiedergabe der Messresultate wurde deshalb die Gleichung (7) vom DRUDE-Typ verwendet, die die Messresultate im untersuchten Messbereich mit hinreichender Präzision wiedergibt (Standardabweichung eines Einzelmesswertes von dem nach Gleichung (7) berechneten Wert ≤ 1 Milligrad.)

$$\alpha = \frac{C}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad \begin{array}{l} \alpha: \text{ gemessene Drehung, normiert} \\ \lambda: \text{ Wellenlänge} \\ C, \lambda_0: \text{ substanzspezifische Parameter.} \end{array} \quad (7)$$

In Tab. 2 sind die ermittelten Daten für einige ausgewählte gesättigte Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Da Absolutmessungen der mangelnden Eichwerte wegen nur eine ungenügende Genauigkeit aufweisen, sind die angegebenen Grössen C' und λ'_0 bezüglich der für Hexan errechneten Parameter normiert. Im weiteren sind die C' -Werte jeweils auf die Dichte $d = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bezogen:

$$C' = \frac{d(\text{Hexan})}{d} \cdot \frac{C}{C(\text{Hexan})} \quad (8)$$

$$\lambda'_0 = \lambda_0 - \lambda_{0(\text{Hexan})}, \quad (9)$$

so dass der Einfluss der Dichteunterschiede ausgeschaltet ist.

Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Werten geht klar hervor, dass sowohl λ'_0 als auch C' deutlich strukturabhängig sind, wobei für λ'_0 weniger die Anzahl Kohlenstoffatome, sondern eher die Art ihrer Verknüpfung wesentlich erscheint. Für eine Rationalisierung dieser Abhängigkeiten erscheint uns das heute vorliegende Zahlenmaterial allerdings noch zu wenig umfangreich.

6. *Durchführung der Messungen.* Zur Messung der MORD. einer flüssigen Verbindung in Substanz genügt es, den Proben- bzw. Kompensationsmagneten so abzugleichen, dass mit leeren Zellen im Strahlengang eine den Spezifikationen entsprechende Nullinie erhalten wird. Die auf die Nullinie bezogene Drehung entspricht dann direkt der Drehung der untersuchten Substanz; die Drehung des Zellenmaterials wird so automatisch herauskompensiert, bzw. geht in die Nullinie ein.

Die bei der Messung der MORD. einer gelösten Substanz notwendige Kompensation der Drehung des Lösungsmittels und der Zellenfenster wird am einfachsten dadurch erreicht, dass vorerst die Drehung α_P des reinen Lösungsmittels in der Probenküvette bei einer beliebigen Wellenlänge bestimmt wird. Hierauf erfolgt in gleicher Weise die Messung der Drehung α_R des reinen Lösungsmittels in der Kompensationsküvette bei derselben Wellenlänge. Das Feld H_2 des Kompensationsmagneten wird nun so verändert, dass der Quotient der beiden Drehungen der vorgängig bestimmten Lösungsmittelkonzentration entspricht:

$$\frac{-\alpha_R}{\alpha_P} = c_L = (1 - c_S). \quad (10)$$

Da für den genannten Quotienten auch

$$\frac{-\alpha_R}{\alpha_P} = \frac{-H_2 \cdot d_2 \cdot V_L}{H_1 \cdot d_1 \cdot V_L} \quad (11)$$

gilt, ergibt sich für das Feld H_2 des Kompensationsmagneten der von Gleichung (5) geforderte Wert.

Die Einstellung von H_3 , die sich zur Erzielung einer einwandfreien Nulllinie prinzipiell entsprechend Gleichung (6) vornehmen liesse, erfolgt vorteilhaft empirisch, um so mehr als damit phänomenologisch eventuell nicht erfasste Unterschiede in der Dicke der Zellenfenster mitberücksichtigt werden.

Wird nun eine Lösung der Konzentration c_S in die Probenküvette und das entsprechende reine Lösungsmittel in die Kompensationsküvette eingefüllt, so entspricht die gemessene Drehung jener der gelösten Substanz allein; die Beiträge von Lösungsmittel und Zellenfenster sind auch dann exakt auskompensiert, wenn die Schichtdicken der Küvetten und die Dicken der Endfenster nicht genau übereinstimmen. Zudem gilt die einmal eingestellte Kompensation unabhängig von der Art der Probe und des Lösungsmittels für jede Lösung mit der Volumenkonzentration c_L des Lösungsmittels.

Der Zeitaufwand für den Abgleich des Magnetzusatzes auf eine gegebene Lösung beträgt höchstens 30 Minuten; er fällt demnach normalerweise gegenüber dem Zeitaufwand für die Registrierung der magnetischen Rotationsdispersion kaum ins Gewicht.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 4312) unterstützt. Der Firma BODEN-SEEWERK PERKIN-ELMER & Co. GmbH, Überlingen, Deutschland, danken wir für die leihweise Überlassung eines Spektropolarimeters Modell P 22.

SUMMARY

A simple attachment to a spectropolarimeter for recording fully compensated magneto-optical rotatory dispersion (MORD.) spectra is described.

To demonstrate the performance of the instrument, MORD. data for samarium chloride and alkanes are given.

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. A. SCHOOLEY, E. BUNNENBERG & C. DJERASSI, Proc. nat. Acad. Sci. USA 53, 579 (1965); V. E. SHASHOUA, Arch. Biochem. Biophysics 111, 550 (1965).
- [2] E. MIESCHER, Helv. physica Acta 3, 93 (1930).
- [3] P. PREISWERK, Helv. physica Acta 7, 203 (1934).
- [4] H. POLTZ, Z. physikal. Chem. B 32, 243 (1936).
- [5] E. MIESCHER, Helv. physica Acta 4, 398 (1931).
- [6] S. BROERSMA, H. I. WATERMAN, J. B. WESTERDIJK & E. C. WIERSMA, Physica 10, 97 (1943).
- [7] W. H. EBERHARDT & H. RENNER, J. mol. Spectroscopy 6, 483 (1961); E. G. FOEHR & M. R. FENSKE, Ind. engr. Chemistry 41, 1956 (1949); F. H. GARNER, C. W. NUTT & A. LABBAUF, J. Inst. Petroleum 41, 329 (1955); G. HABERMEHL, Z. Naturforsch. 21b, 27 (1966); D. B. HOWELL, Ph. D. Dissertation, Nebraska University 1965; A. LABBAUF, C. W. NUTT & F. H. GARNER, J. Inst. Petroleum 41, 336 (1955); ST. LANDAU, Physikal. Z. 9, 417 (1908); A. J. MCCAFFERY, G. N. HENNING, P. N. SCHATZ, A. B. RITCHIE, H. P. PERZANOWSKI, O. R. RODIG, A. W. NORVELLE & P. J. STEPHENS, Chem. Commun. 1966, 520; W. PFLEIDERER, Z. Physik 39, 663 (1926); R. W. ROBERTS, Philos. Mag. [7], 9, 361 (1930); R. W. ROBERTS, L. A. WALLACE & I. T. PIERCE, *ibid.* [7] 17, 934 (1934); R. E. ROELFS, Ph. D. Dissertation, Nebraska University 1965; V. E. SHASHOUA, J. Amer. chem. Soc. 86, 2109 (1964); 87, 4044 (1965); J. TADAYON, A. H. NISSAN & F. H. GARNER, Analyt. Chemistry 21, 1532 (1949); B. P. M. WALTERS & E. J. EVANS, Philos. Mag. [7] 23, 791 (1937).
- [8] H. LÖFFLER & M. MÄCHLER, Zeiss Informationen 14, 40 (1966).
- [9] T. M. LOWRY, Optical Rotatory Power, Dover Publications, Inc., New York 1964.
- [10] B. BRIAT, M. BILLARDON, J. BADOZ & J. LORIER, Analyt. chim. Acta 34, 465 (1966).
- [11] W. H. EBERHARDT, WU-CHIEH CHENG & H. RENNER, J. mol. Spectroscopy 3, 664 (1959).
- [12] G. BRUHAT, J. Physique Radium [7] 5, 152 (1934).
- [13] A. D. BUCKINGHAM & P. J. STEPHENS, Annu. Rev. physic. Chemistry 17, 399 (1966).
- [14] TH. BÜRER & L. I. KATZIN, J. physic. Chemistry 70, 2663 (1966).