

ARBEITSMETHODEN DER MODERNEN NATURWISSENSCHAFTEN  
HERAUSGEGEBEN VON PROFESSOR DR. KURT FISCHBECK



# GRUNDLAGEN DER POLARIMETRIE

Gerätekunde und Meßtechnik

von

DR. PHIL. JOHANNES FLÜGGE

wissenschaftlichem Mitarbeiter der Fa. Carl Zeiss  
in Oberkochen und Göttingen

Mit 72 Abbildungen und 28 Tabellen



WALTER DE GRUYTER & CO.

Berlin 1970

©

Copyright 1970 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung  
J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.,  
Berlin 30 — Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdruckes, der photomechanischen  
Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen und der Übersetzung vorbehalten.

Archiv-Nr. 57 43 701.

Printed in Germany.

Satz und Druck: Hubert & Co., Göttingen

## Vorwort

Als optische Methode der analytischen Chemie gründet sich die Polarimetrie auf dem Biotschen Gesetz aus dem Jahre 1831. Sie ist also keine neue Technik. Aber die moderne Chemie bedient sich in jüngster Zeit mit großen Erfolgen polarimetrischer Verfahren auch bei der Erforschung des Moleküls und stellt neue und gesteigerte Anforderungen an das polarimetrische Instrumentarium. So gibt es heute Polarimeter von hoher Leistungsfähigkeit, nicht nur hinsichtlich der Genauigkeit, sondern auch und vor allem hinsichtlich der Anwendungsbreite und des Bedienungskomforts.

Da es im deutschen Schrifttum schon seit sehr langer Zeit kein selbstständiges zusammenfassendes Werk über Polarimeter gibt, entspricht es vermutlich einem Bedürfnis, nun eine solche Darstellung herauszubringen, die die physikalischen Grundlagen behandelt sowie mit den modernen Geräten und der diesbezüglichen allgemeinen Meßtechnik bekannt macht. Auf bestehendes Schrifttum wird im Text mit laufenden Nummern in eckiger Klammer wiederholt hingewiesen, es kann im Kapitel 10 anhand der Nummern gefunden werden.

Das Polarimetrieren verlangt dem Benutzer von Polarimetern nicht geringe geräte- und meßtechnische Kenntnisse ab, und diese zu vermitteln, soweit sie bis zum Abschluß des Manuskripts im Sommer 1969 verfügbar sind, ist die Hauptaufgabe des vorliegenden Buches. Arbeitsvorschriften für das angewandte Polarimetrieren werden bewußt nicht gegeben, weil dies über den nach Inhalt und Umfang gesteckten Rahmen weit hinausgehen würde.

Der Verfasser erfreute sich der Unterstützung durch die im Text, in den Abbildungen und Tabellen genannten Herstellerfirmen von Polarimetern, was ihn zu großem Dank verpflichtet. Ganz besonders sei Herrn MEINRAD MÄCHLER in der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, gedankt, der sich der Mühe unterzog, das Manuskript kritisch durchzusehen, und der aus seiner großen Erfahrung heraus wertvolle Anregungen beisteuerte.

Last not least bekundete Herr Professor Dr. K. FISCHBECK, Heidelberg, persönliches Interesse an diesem Buch und förderte in jeder Hinsicht seine Fertigstellung. Dafür ist der Verfasser Herrn Professor FISCHBECK zutiefst dankbar.

Schließlich sei auch dem Verlag für die verständnisvolle Bereitschaft zur Übernahme und technischen Ausführung des Werkes vielmals gedankt.

Göttingen, im Frühjahr 1970

*Dr. Johannes Flügge*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	V
<b>Einleitung</b> .....	XI
<b>1. Physikalische Grundlagen</b> .....	1
1.1. Optische Drehung und optische Aktivität .....	1
1.2. Normale und anomale Rotationsdispersion .....	4
1.3. Nicht-natürliche optische Drehung .....	6
1.3.1. Linearer Dichroismus .....	6
1.3.2. Magneto-optische Drehung (Faraday-Effekt) .....	6
1.4. Bezogene Größen der optischen Drehung .....	8
1.4.1. Die spezifische Drehung .....	8
1.4.2. Die molare (molekulare) Drehung .....	10
1.4.3. Abhängigkeiten der spezifischen Drehung .....	10
1.4.3.1. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Drehung .....	10
1.4.3.2. Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Drehung .....	11
1.4.3.3. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Lösungsmittel .....	12
1.4.3.4. Die Wellenlängenabhängigkeit der spezifischen Drehung .....	13
1.4.3.4.1. Optische Rotationsdispersion (ORD) ..	13
1.4.3.4.2. Kurven normaler und anomaler ORD ..	13
1.4.3.4.3. Drudesche Gleichungen .....	16
1.4.3.5. Die Zeitabhängigkeit der spezifischen Drehung (Mutarotation) .....	18
<b>2. Konstruktive Bauteile der Polarimeter (insbes. Kreispolarmeter)</b> .....	20
2.1. Polarisatoren .....	21
2.1.1. Kalkspatpolarisatoren .....	21
2.1.2. Polarisationsfilter .....	22
2.1.3. Polarisationsgrad .....	22
2.2. Analysatoren .....	23
2.3. Teilungen .....	24
2.4. Lichtquellen, Lichtfilter und Monochromatoren .....	25
2.5. Polarimeterröhren: Ausführungen, Pflege, Füllen .....	28
2.6. Optischer Aufbau eines Polarimeters .....	31

<b>3. Die Mitwirkung des Gesichtssinnes bei visuellen Polarimetern . . . .</b>	<b>34</b>
3.1. Die Helligkeitsempfindung . . . . .	34
3.2. Die Adaptation . . . . .	35
3.3. Empfindungsstörungen . . . . .	36
3.4. Die Kontrastempfindlichkeit und das Halbschattenprinzip . . . . .	36
3.5. Technische Verwirklichung des Halbschattenprinzips . . . . .	40
3.5.1. Halbschattenprismen nach JELLET und nach BECHSTEIN . .	40
3.5.2. Halbprisma nach LIPPICH . . . . .	41
3.5.3. Halbschattenplättchen nach LAURENT ( $\lambda/2$ -Plättchen) . . . .	41
3.5.4. Dreiteiliges oder zweiteiliges Halbschattenfeld? . . . . .	43
<b>4. Grundlagen und allgemeine Technik des Polarimetrierens . . . . .</b>	<b>46</b>
4.1. Meßtechnische Bedienungsanleitung . . . . .	46
4.2. Beispiele für eine Drehungsmessung . . . . .	47
4.3. Das Biotsche Gesetz . . . . .	49
4.3.1. Formulierungen des Biotschen Gesetzes . . . . .	49
4.3.2. Anwendungen des Biotschen Gesetzes . . . . .	51
4.3.2.1. Temperaturkorrektur . . . . .	51
4.3.2.2. Konzentrationskorrektur . . . . .	52
4.3.2.3. Das Biotsche Gesetz bei zwei optisch aktiven Substanzen ohne optisch aktive Beimengungen in Lösung. Anwendung auf ein reaktionskinetisches Problem . . . . .	53
4.3.2.4. Das Biotsche Gesetz bei Lösungen aus zwei optisch aktiven Substanzen mit optisch inaktiven Beimengungen . . . . .	54
4.3.2.5. Polarimetrischer Nachweis von Verunreinigungen optisch aktiver Stoffe . . . . .	55
4.3.2.6. Gültigkeit des Biotschen Gesetzes . . . . .	58
4.3.3. Vermeidung von zeitraubenden Berechnungen nach dem Biotschen Gesetz . . . . .	58
4.3.3.1. Prozentbeobachtungsröhren . . . . .	58
4.3.3.2. Tropenröhren . . . . .	59
4.3.3.3. Zuckerskala ( $^{\circ}$ S) . . . . .	59
4.3.4. Bestimmung kleinster Konzentrationen mit Präzisionspolarimetern . . . . .	59
<b>5. Beschreibung von Polarimetern . . . . .</b>	<b>63</b>
5.1. Visuelle Kreispolariometer . . . . .	63
5.1.1. Kreispolariometer für einfache Drehwinkelmessungen . . . . .	63
5.1.2. Kreispolariometer für präzise Drehwinkelmessungen (Lippich-Polariometer) . . . . .	65

5.1.3. Die wesentlichen Eigenschaften einiger visueller Polarimeter nach den Prospekten der Hersteller .....	66
5.2. Photoelektrische Polarimeter .....	67
5.2.1. Der Weg zur photoelektrischen Polarimetrie .....	67
5.2.2. Verfahren der photoelektrischen Polarimetrie .....	67
5.2.2.1. Photometrische Verfahren ohne Winkelmessung ...	70
5.2.2.2. Photometrische Verfahren mit Winkelmessung ...	72
5.2.2.3. Halbschattenmethoden mit Winkelmessung, insbesondere Wechselstrahlungsverfahren .....	74
5.2.3. Beschreibung photoelektrischer Polarimeter .....	81
5.2.3.1. Generelle technische Ausführung .....	81
5.2.3.1.1. Die Lichtquellen .....	81
5.2.3.1.2. Die Einstellgenauigkeit .....	82
5.2.3.1.3. Die Modulation des linear polarisierten Lichtes .....	82
5.2.3.1.4. Einstellung und Ablesung der Drehwerte .....	83
5.2.3.1.5. Küvetten .....	84
5.2.3.2. Die wesentlichen Eigenschaften einiger photoelektrischer Polarimeter nach den Prospekten der Hersteller .....	88
5.2.3.3. Institutsmäßige Einzelausführungen von photoelektrischen Polarimetern .....	88
5.2.4. Registrierende Spektralarimeter .....	88
5.2.4.1. Aus der Vorgeschichte der Spektralarimeter ...	89
5.2.4.2. Spezielle technische Ausführung von Spektralarimetern .....	90
5.2.4.3. Die wesentlichen Eigenschaften einiger Spektralarimeter nach den Prospekten der Hersteller .	92
<b>6. Ellipsometrie mit Polarimetern .....</b>	<b>93</b>
6.1. Grundformeln der Ellipsometrie bei Phasensprung in Reflexion an dünnen Schichten .....	93
6.2. Gegenüberstellung von ORD und CD .....	95
6.3. Wesen der Ellipsometrie .....	96
6.3.1. Definition der Elliptizität .....	96
6.3.2. Drehungsmeßgenauigkeit an einer zirkular-dichroitischen Substanz .....	98
6.3.3. Das $\lambda/4$ -Plättchen .....	98
6.3.4. Die Umwandlung von linear polarisierter Strahlung in elliptisch polarisierte Strahlung durch ein $\lambda/4$ -Plättchen. Praktische Anwendung bei der Ellipsometrie .....	100
6.3.5. Die Umwandlung von elliptisch polarisierter Strahlung durch ein $\lambda/4$ -Plättchen .....	102

6.4. Polarimetrie zirkular-dichroitischer Substanzen .....	105
6.4.1. Drehwertmessungen an zirkular-dichroitischen Substanzen mit dem Lippichschen Halbschattenpolarimeter .....	105
6.4.2. Messung der Elliptizität mit dem Lippichschen Halb- schattenpolarimeter .....	107
6.4.3. Weitere Möglichkeiten zur Umwandlung von linear polari- sierten Schwingungen in elliptisch polarisierte Schwingungen	110
6.4.3.1. Der Fresnelsche Rhombus .....	110
6.4.3.2. Der Babinet-Soleil-Kompensator .....	111
6.4.3.3. Die Billingszelle .....	112
6.4.4. Beispiele für Spektralkurven der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus .....	116
6.4.5. Schlußbemerkung zur Ellipsometrie mit $\lambda/4$ -Plättchen .....	116
<b>7. Saccharimeter .....</b>	<b>119</b>
7.1. Die internationale Zuckerskala .....	119
7.1.1. Grundlage der Zuckerskala .....	120
7.1.2. Die Basismessungen von BATES und JACKSON .....	120
7.1.3. Die 1936 vereinbarte internationale Zuckerskala .....	122
7.1.4. Kalibrierung von Saccharimetern ohne Quarzkeilkompens- sation, Grundformel der Zuckerskala 1966 .....	123
7.1.5. Vergleich der Zuckerskala 1966 mit der früheren .....	125
7.1.6. Die derzeitige Festlegung der internationalen Zuckerskala seit 1966 .....	125
7.2. Quarzkontrollplatten .....	126
7.2.1. Zuckerwerte .....	126
7.2.2. Eigenschaften der Quarze .....	126
7.2.3. Gestaltung und Abmessungen .....	127
7.2.4. Maximale Fehlergrenzen .....	127
7.2.5. Fassung der Quarzkontrollplatten .....	127
7.2.6. Bezeichnungen .....	128
7.3. Polarimeterröhren für die Saccharimetrie .....	128
7.3.1. Allgemeines .....	128
7.3.2. Röhrenlängen .....	128
7.3.3. Innendurchmesser der Röhren .....	129
7.3.4. Beschicken von Durchflußröhren mit neuer Lösung .....	129
7.3.5. Stirnflächen der Röhrenden .....	129
7.3.6. Röhrenfassungen .....	130
7.3.7. Abschlußgläser .....	130
7.3.8. Einsatzbereitschaft .....	130
7.3.9. Bezeichnungen .....	130

7.4. Anforderungen an polarimetrische Saccharimeter .....	131
7.4.1. Anwendungsbereich .....	131
7.4.2. Allgemeines .....	132
7.4.3. Skala .....	132
7.4.4. Werkstoffe .....	132
7.4.5. Konstruktion .....	133
7.4.6. Genauigkeitsklassen und Fehlertoleranzen .....	134
7.4.7. Bezeichnungen .....	134
7.5. Saccharimeter-Konstruktionen .....	135
7.5.1. Quarzkeil-Saccharimeter .....	135
7.5.1.1. Die Quarzkeil-Kompensation .....	135
7.5.1.2. Die Temperaturkorrektur bei Quarzkeil-Sacchari- metern .....	136
7.5.1.3. Beschreibung von visuellen Quarzkeil-Sacchari- metern .....	138
7.5.1.4. Tropen-Erfordernisse .....	139
7.5.2. Photoelektrische Saccharimeter .....	140
7.5.3. Die wesentlichen Eigenschaften einiger photoelektrischer Saccharimeter nach den Prospekten der Hersteller .....	143
<b>8. Magneto-optische Drehung und magneto-optische Rotationsdisper- sion. Magnetischer Zirkulardichroismus .....</b>	<b>144</b>
<b>9. Theorie der Meßfehler .....</b>	<b>150</b>
9.1. Zufällige Fehler .....	150
9.2. Fehlerfortpflanzung .....	152
<b>10. Schrifttum .....</b>	<b>154</b>
10.1. Bücher .....	154
10.2. Zeitschriften .....	155
<b>11. Register .....</b>	<b>157</b>

## Einleitung

Die Polarimetrie ist eine der quantitativen optischen Methoden der Chemie, die der chemischen Gewichtsanalyse an Empfindlichkeit überlegen sind. Die Anwendung der Polarimetrie ist allerdings auf Stoffe beschränkt, die man als „optisch aktiv“ bezeichnet, d. h. auf Stoffe, die optisches Drehungsvermögen aufweisen, eine physikalische Eigenschaft, die auf Wechselwirkungen zwischen polarisierten, speziell linear polarisierten Wellen und dem Aufbau des elektrischen Ladungssystems im Molekül beruht. Darüber wird weiter unten einiges ausgesagt.

Bei linear polarisierter Strahlung schwingt der elektrische Feldvektor in einer bestimmten Ebene, während natürliche Strahlung alle möglichen Schwingungszustände zwischen linearer Polarisation und zirkularer Polarisation als den beiden Grenzfällen allgemein elliptischer Polarisation aufweist, wobei statistisch die größte Häufigkeit bei den elliptischen Schwingungen des elektrischen Feldvektors liegt und die Schwingungsellipsen hinsichtlich ihrer Elliptizität, azimutalen Orientierung, Größe und Umlaufsrichtung in ihrer Aufeinanderfolge entlang der Fortpflanzungsrichtung ganz unregelmäßig verteilt sind.

Substanzen mit optischem Drehungsvermögen erteilen linear polarisierten Wellen eine Drehung der Schwingungsebene, die, wenn die optisch aktive Substanz homogen ist, mit der durchstrahlten Wegstrecke gleichförmig zunimmt. Solche Stoffe sind insbesondere „natürlich“ optisch aktiv, wenn die Drehung nicht erst durch von außen induzierte Kräfte (wie bei der magneto-optischen Drehung, vgl. S. 6) hervorgerufen wird.



# 1. Physikalische Grundlagen

## 1.1. Optische Drehung und optische Aktivität

Die optische Drehung ist eine Erscheinungsform optischer Anisotropie. Anisotrop sind Stoffe, bei denen physikalische Größen, wie z.B. der Ausdehnungskoeffizient, Elastizitätswerte, die elektrische Leitfähigkeit, die Lichtgeschwindigkeit, die Lichtabsorption u. a., richtungsabhängig sind. Optische Anisotropie äußert sich z.B. als Doppelbrechung: Lichtwellen werden beim Eintritt in den anisotropen Stoff in zwei Wellen von unterschiedlicher Geschwindigkeit, d. h. mit unterschiedlichen Brechungszahlen aufgespalten.

Es gibt *lineare* Doppelbrechung und *zirkulare* Doppelbrechung. Bei der erstgenannten sind die beiden aufgespaltenen und unterschiedlich schnell fortschreitenden Wellen linear polarisiert mit zueinander senkrechten Schwingungsrichtungen. Bei der zirkularen Doppelbrechung sind die beiden aufgespaltenen und unterschiedlich schnell fortschreitenden Wellen gegensinnig zirkular polarisiert, d. h. in jeder kreist der elektrische Feldvektor um den Strahl, der eine rechts herum, der andere links herum.

Linear polarisierte Schwingungen können resultierend gedacht werden aus einer rechts-zirkularen und einer links-zirkularen Komponente, beide von gleicher Amplitude und Kreisfrequenz (Abb. 1). Eine anisotrope

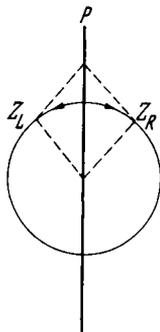


Abb. 1: Erzeugung einer linearen Schwingung  $P$  aus zwei gegensinnigen zirkularen Schwingungskomponenten  $Z_R$  und  $Z_L$

Substanz mit zirkularer Doppelbrechung erteilt den beiden Zirkular-komponenten auf dem Wege durch die Substanz wegen der unterschiedlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten einen angularen Gangunterschied  $\gamma$  (Abb. 2), demzufolge sich die Zirkularkomponenten beim Austritt aus der Substanz zwar wieder zu linearen Schwingungen zusammen-

setzen, aber mit einer um den Winkel  $\alpha = \gamma/2$  gedrehten Schwingungsrichtung.

Die Drehung kann bei Beobachtung gegen die Lichtrichtung im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn gerichtet sein, dies hängt von

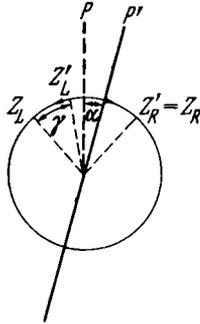


Abb. 2: Vereinigung einer rechtszirkularen Schwingung  $Z'_R$  mit einer um den Winkel  $\gamma$  verzögerten linkszirkularen Schwingung  $Z'_L$  zu einer um den Winkel  $\alpha = \gamma/2$  gedrehten linearen Schwingung  $P'$

der Substanz ab. Man spricht daher von *rechtsdrehenden* (im Uhrzeigersinn) und *linksdrehenden* (gegen den Uhrzeigersinn) Stoffen, die Drehungswinkel der ersteren werden mit Pluszeichen, die der letzteren mit Minuszeichen versehen. Rechtsdrehende Stoffe nennt man auch *dextrogyr*, abgekürzt d, linksdrehende Stoffe *lävogyr*, abgekürzt l. Man unterscheidet daher z. B. d-Quarz von l-Quarz.

Das optische Drehungsvermögen oder, wie man auch sagt, die natürliche *optische Aktivität* ist mit dem Aufbau des Ladungssystems des Moleküls der optisch aktiven Substanz eng verknüpft. Besitzt eine Substanz optisches Drehungsvermögen, so ist dies ein wichtiger Hinweis auf eine besondere Art jenes Aufbaus. In jedem Fall deutet optische Aktivität auf das Fehlen von Symmetriezentrum und Symmetrieebenen im Ladaufbau, dabei können aber Symmetrieachsen vorhanden sein. Man nennt solche Moleküle dissymmetrisch. Das ist z. B. bei Molekülen

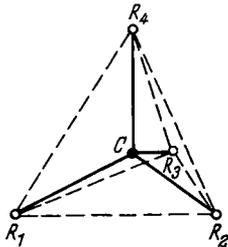
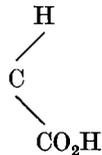


Abb. 3: Optisch aktive Tetraederbindung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms C

mit „asymmetrischem“ *Kohlenstoffatom* C der Fall, dessen vier Valenzen durch vier voneinander verschiedene Atome oder Radikale ( $R_1 \dots R_4$ ) in den vier Ecken eines Tetraeders abgesättigt sind (Abb. 3). In analoger

Weise gilt dies von Verbindungen mit vierwertigem S, Se, Si, Sn oder fünfwertigem P.

Ferner tritt optische Aktivität bei mangelnder Komplanarität in *Ringverbindungen* auf, z.B. beim Cyclohexan-Derivat 4-Methylcyclohexylden-essigsäure nach Abbildung 4, bei dem die Gruppe



in der gleichen Ebene wie der Cyclohexanring liegt, während CH<sub>3</sub> und H in einer zum Ring senkrechten Ebene liegen, so daß das Molekül keine Symmetrieebene hat.

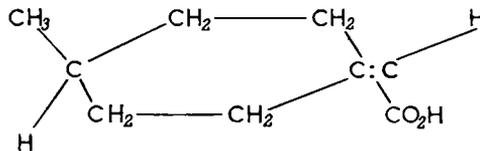


Abb. 4: Beispiel eines optisch aktiven Moleküls mit Ringbindung, räumlich dargestellt

Schließlich sind gewisse Makro-Moleküle, die man als *Helix* bezeichnet, optisch aktiv. Eine Helix ist eine Molekülstruktur, die einen schraubenförmig gewundenen Faden bildet, so z.B. bei den Polypeptiden, Proteinen usw.

Wenn ein Molekül eine gerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome enthält, jedoch in antisymmetrischer Anordnung, so ist die Asymmetrie kompensiert, d.h. das Molekül ist nicht optisch aktiv (z.B. die optisch nicht aktive Meso-Weinsäure gegenüber der optisch aktiven Weinsäure, Abb. 5).

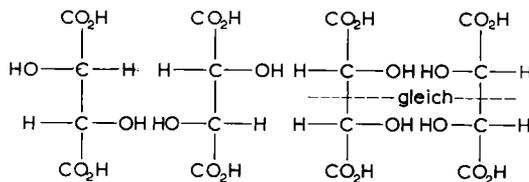


Abb. 5: Von links nach rechts: (—)-Weinsäure; (+)-Weinsäure; optisch inaktive Meso-Weinsäure

Dissymmetrische Moleküle sind in zwei *isomeren* Formen möglich, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Man spricht von *Antipoden*. Antipoden haben dem Betrage nach die gleiche optische Drehung, aber von entgegengesetztem Vorzeichen.

Eine Substanz mit Molekülen nur der einen Antipodenform hat die optische Drehung dieser Antipode. Eine Substanz, die im Verhältnis 1 : 1 aus Molekülen beider Antipoden besteht, hat die Drehung Null. Man spricht dann von einem *Racemat*. Das Fehlen von optischer Drehung ist also kein Beweis dafür, daß die Moleküle nicht dissymmetrisch sind.

Die optische Aktivität hängt somit einerseits von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab, andererseits von der geometrischen Konfiguration der die Aktivität erzeugenden schwingenden Gebilde, so daß man umgekehrt die optische Drehung dazu benutzen kann, Aufschluß über die Lage der Resonatoren im Molekül zu gewinnen. Die Theorie der optischen Drehung ist insbesondere von W. KUHN in mehreren Arbeiten [71], [72] behandelt worden. Sie sind in [15] zusammengefaßt. Auch ist sie zu finden bei BORN [2] und WEISSBERGER [23].

## 1.2. Normale und anomale Rotationsdispersion

Die optische Drehung eines Stoffes zeigt spektrale Dispersion, d.h. die Drehung ist wellenlängenabhängig. Man spricht von optischer *Rotationsdispersion* und kürzt sie mit den drei Buchstaben ORD ab.

Bei *normaler* ORD wächst die Drehung in zunehmendem Maße nach kürzeren Wellenlängen hin. Tritt in begrenzten Spektralbereichen entgegengesetzte ORD auf, so spricht man von *anomaler* ORD. Diese tritt als Folge von *zirkularem Dichroismus* auf. Als Dichroismus bezeichnet man eine Erscheinungsform optischer Anisotropie, die sich als anisotrope Absorption äußert. Bei linearem Dichroismus werden zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Schwingungen verschieden stark absorbiert, bei zirkularem Dichroismus werden rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht unterschiedlich absorbiert. Zirkular dichroitisch ist ein optisch aktiver Stoff im Bereich bestimmter Absorptionsbanden im Spektrum. Die sich als optische Aktivität äußernde Asymmetrie in der Molekülstruktur induziert in einer benachbarten chromophoren Gruppe (Atomgruppe des Moleküls, von der die Absorption abhängt) eine asymmetrische Störung, wodurch gewisse Absorptionsbanden stark optisch aktiv werden.

Als Folge davon wird die optische Drehung von linear polarisiertem Licht im Wirkungsbereich solcher Absorptionsbanden anomal verändert, zugleich wird das linear polarisierte Licht schwach elliptisch polarisiert (*Cotton-Effekt* [41], [42] Abb. 6).

Der Befund von Abb. 6 stellt sich analytisch wie folgt dar: In die Schwingungsrichtung  $P$  des linear polarisierten Lichts falle die  $y$ -Achse eines ebenen rechtwinkligen Koordinatensystems  $x, y$ . Dann lauten die Gleichungen der links-zirkularen Schwingung  $Z'_L$ :

$$x_L = -r_L \cdot \sin \omega t, \quad y_L = +r_L \cdot \cos \omega t, \quad (1)$$

der rechts-zirkularen Schwingung  $Z'_R$ :

$$\begin{aligned} x_R &= +r_R \cdot \sin(\omega t - \gamma), \\ y_R &= +r_R \cdot \cos(\omega t - \gamma). \end{aligned} \quad (2)$$

$Z'_L$  und  $Z'_R$  setzen sich zusammen zu der Schwingung  $E$  mit

$$x_E = x_R + x_L, \quad y_E = y_R + y_L.$$

$E$  ist eine elliptische Schwingung mit der Halbachse  $r_L + r_R$  im Winkel  $\alpha = \gamma/2$  und der Halbachse  $r_L - r_R$  im Winkel  $90^\circ + \alpha = 90^\circ + \gamma/2$ .

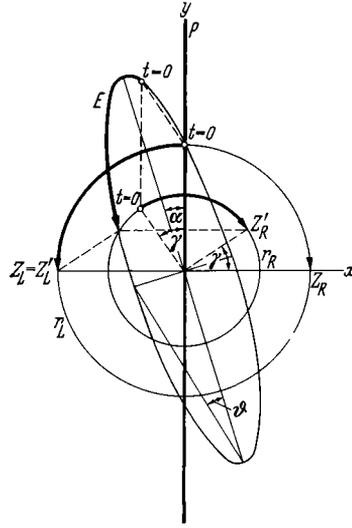


Abb. 6: Zusammensetzung zweier frequenzgleicher gegensinnig zirkulärer Schwingungen  $Z'_L$  und  $Z'_R$  mit Phasendifferenz  $\gamma$  und zirkularem Dichroismus zu einer um den Winkel  $\alpha = \gamma/2$  gedrehten elliptischen Schwingung  $E$

Hiermit sind der Drehwinkel  $\alpha$  und durch das Halbachsenverhältnis die *Elliptizität* bestimmt; letztere ist durch einen Winkel  $\vartheta$  ausdrückbar gemäß der Definition

$$\tan \vartheta = \frac{r_L - r_R}{r_L + r_R}. \quad (3)$$

$r_L$  ist in Abbildung 6 größer als  $r_R$  infolge des zirkulären Dichroismus. Das Verhältnis  $r_L/r_R$  ist um so größer, je länger die durchstrahlte Schichtlänge der optisch aktiven Substanz bei zirkulärem Dichroismus ist, d.h. je stärker die Absorption der rechts-zirkulären Schwingung relativ zur links-zirkulären Schwingung wird.

Auch  $\gamma$  wird mit zunehmender Schichtlänge größer. Also wachsen sowohl  $\alpha$  als auch  $\tan \vartheta$  proportional mit der Schichtlänge.

Die optisch aktiven Absorptionsbanden liegen für die meisten Substanzen im Ultraviolett (Beispiel: die allermeisten gesättigten Ketone zeigen Cotton-Effekt im spektralen Bereich zwischen 270 und 320 nm). Nicht alle Absorptionsbanden sind optisch aktiv, nicht alle zeigen daher Cotton-Effekt. Aber Cotton-Effekt ist immer mit Absorption und Elliptizität verbunden.

### 1.3. Nicht-natürliche optische Drehung

#### 1.3.1. Linearer Dichroismus

Gewisse Kristalle haben linearen Dichroismus. Die in den Hauptschwingungsrichtungen  $x, y$  des Kristalls schwingenden Wellenkomponenten werden verschieden stark absorbiert (Prinzip der Polarisationsfilter). Tritt linear polarisiertes Licht  $P$  in einen solchen Kristall ein, so verläßt es ihn mit gedrehter Schwingungsrichtung  $P'$  (Abb. 7).

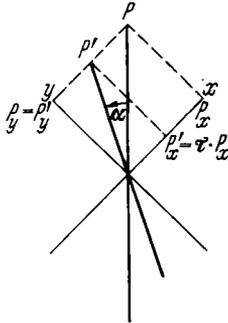


Abb. 7: Optische Drehung  $\alpha$  linear polarisierten Lichts  $P \rightarrow P'$  bei linearem Dichroismus

#### 1.3.2. Magneto-optische Drehung (Faraday-Effekt)

Alle Substanzen bekommen optisches Drehungsvermögen in einem Magnetfeld, dessen Kraftfluß in der Richtung des Lichtdurchgangs oder in Gegenrichtung eine nicht verschwindende Komponente hat, insbesondere also, wenn die magnetischen Kraftlinien parallel oder antiparallel zum Lichtdurchgang sind. Man nennt diese Wirkung des Magnetfeldes „*Faraday-Effekt*“ [48], [49]. Die durch das Magnetfeld induzierte optische Drehung heißt daher auch *magneto-optische Drehung*. Der Betrag ihres Drehwinkels  $\alpha$  ist zur Stärke  $H$  des Magnetfeldes in Lichtrichtung und zur Länge  $l$  des Lichtweges proportional:

$$\alpha = \omega \cdot l \cdot H. \quad (4)$$

Der Richtungssinn der Drehung kehrt sich um, wenn das Magnetfeld umgepolt wird.

Die Proportionalitätskonstante  $\omega$  heißt *Verdetsche Konstante*. In Tabelle 1 sind Verdetsche Konstanten  $\omega$  in Winkelminuten für 1 m Lichtweg und für die magnetische Feldstärke  $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  zusammengestellt.

Das horizontale erdmagnetische Nord-Süd-Feld hat in Mitteleuropa die Feldstärke  $15,4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ . Für Wasser ergibt sich somit (bei  $20^\circ \text{ C}$  und  $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ ) nach  $0,4 \text{ m}$  Lichtweg die Drehung  $\alpha = +0,0164 \times 0,4 \times 15,4$  Winkelminuten, d.h.  $\alpha = +0,10' = 0,0017^\circ$ . Bei präzisionspolarmetrischen Messungen muß man also gegebenenfalls das Polarimeter