

Die Messung der Rotationsdispersion als Hilfsmittel für die Untersuchung chemischer Zeit- und Gleichgewichtsreaktionen

O. KLING*

Chemisches Laboratorium A, Technische Hochschule, Kopenhagen, Dänemark

Die weitgehenden Analogien zwischen spektraler Absorption und optischer Drehung deuten darauf hin, dass die Messung der optischen Aktivität dieselbe Bedeutung erlangen kann wie sie die Spektralphotometrie heute besitzt. Die allgemeine Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes für ein Mehrkomponentensystem lautet

$$E_{\text{ges}} = \sum_i E_i = \sum_i \epsilon_i \cdot c_i \cdot d \quad (1)$$

wobei E_{ges} die Gesamtextinktion des Systems und E_i die Extinktion, ϵ_i der molare dekadische Extinktionskoeffizient und c_i die Konzentration der i -ten Komponente in Mol/l ist. d ist die Schichtdicke in cm¹.

Für die optische Drehung gilt im allgemeinen eine analoge Beziehung

$$\alpha_{\text{ges}} = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{[M]_i}{100} \cdot c_i \cdot d \quad (2)$$

Dabei ist α_{ges} der Gesamtdrehwinkel des Mehrkomponentensystems mit dem Einzeldrehwert α_i , dem molaren Drehwert $[M]_i$ und der Konzentration c_i (Mol/l) der i -ten Komponente. d ist ebenfalls die Schichtdicke in cm. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge λ liefert die "typische Farbkurve" oder das "charakteristische Absorptionsspektrum" der betreffenden Substanz¹. Der Zahlenwert des molaren Drehvermögens $[M]$ als Funktion der Wellenlänge ist die "Rotationsdispersion" (vgl. z.B. Ref. 2).

Bei der spektralphotometrischen Untersuchung chemischer Zeit- und Gleichgewichtsreaktionen findet man bisweilen, dass die erhaltenen Absorptionskurven an

einer oder mehreren Stellen durch gemeinsame Schnittpunkte laufen. Die Bedingungen für das Auftreten dieser sogenannten "isosbestischen Punkte" (Punkte gleichbleibender Extinktion)^{3,4} auch bei komplizierten Systemen und die Schlussfolgerungen, die daraus gezogen werden können, sind bereits an anderer Stelle ausführlich dargestellt^{5,6}.

Die Untersuchung chemischer Reaktionen mit Hilfe von Messungen der Rotationsdispersion lässt auf Grund der völligen Analogie der Gl. (1) und (2) erwarten, dass die dabei sukzessive erhaltenen Drehwertkurven unter bestimmten Bedingungen ebenfalls gemeinsame Schnittpunkte konstanten Drehwinkels liefern. Solche ausgezeichneten Punkte sind auch bereits beobachtet worden⁷. In Anlehnung an A. Thiel³, der die Bezeichnung "isosbestische Punkte" in der Spektralphotometrie einführte, wird vorgeschlagen, die entsprechenden Punkte im Falle der Rotationsdispersion "isodinetische Punkte"^{*} zu nennen. Diese Bezeichnung erscheint wegen des philologischen Zusammenhangs⁸ und auch aus phonetischen Gründen günstiger als "isorotatorisch" und ähnliche Wortbildungen.

Die Bedingungen, unter denen bei der Messung der Rotationsdispersion isodinetische Punkte zu erwarten sind, entsprechen völlig denen, die das Auftreten isosbestischer Punkte in der Spektralphotometrie bestimmen. Die hierfür abgeleiteten Beziehungen^{5,6} können völlig analog übernommen werden, indem anstelle des Extinktionskoeffizienten ϵ der molare Drehwert $[M]$ eingesetzt wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass ϵ immer ≥ 0 ist, während $[M]$ positive und negative Werte annehmen kann.

Daraus ergeben sich für die isodinetischen Punkte besondere quantitative Unterschiede gegenüber den isosbestischen Punkten. So ist z.B. bei der Interpretation von Racemisierungsreaktionen von Bedeutung, ob die isodinetischen Punkte auf der Nulllinie des $[M]/\lambda$ -Diagramms oder abseits davon liegen. Da sich die entsprechenden Beziehungen in konkreten Fällen leicht ableiten lassen⁶, sei an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion verzichtet.

Die fortschreitende Entwicklung automatischer Spektralpolarimeter der verschiedensten Systeme macht es möglich, Rotationsdispersionskurven optisch aktiver

* Derzeitige Anschrift: Institut für physikalische Chemie, Universität Frankfurt a.M., Deutschland.

* griech. *δινητός*, im Kreise gedreht, drehbar.

Lösungen relativ einfach zu ermitteln. Kinetische und Gleichgewichtsuntersuchungen mit Hilfe der optischen Drehung bei monochromatischer Strahlung sollten darum auf kolorimetrie-analoge Messungen (wie z.B. die Saccharimetrie) beschränkt bleiben, bei denen es nicht auf die Kenntnis des Chemismus selbst sondern nur auf seine exakte Reproduzierbarkeit ankommt. In allen anderen Fällen sollten quantitative Messungen bei einzelnen Wellenlängen erst dann erfolgen, wenn vorher die Änderung der Rotationsdispersion in einem grösseren Spektralbereich untersucht wurde. Das Auftreten oder Nichtvorhandensein isodinetischer Punkte liefert dann bereits wichtige Hinweise auf den Reaktionsverlauf.

Die Anwendbarkeit der Messung der optischen Drehung ist naturgemäss zunächst auf Systeme beschränkt, die optisch aktive Zentren enthalten. Sie wird jedoch oft noch weiter eingeschränkt dadurch, dass die Rotationsdispersion oft nicht konzentrationsunabhängig ist, wie in Gl. (2) vorausgesetzt, und auch durch andere Lösungspartner stark beeinflusst werden kann. Dies bietet jedoch andererseits die Möglichkeit des Einsatzes optisch aktiver "Indikatoren" zur Untersuchung optisch inaktiver Systeme. Bei diesen indirekten Methoden wirken Konzentrations- und sonstige Änderungen der Ausgangslösun-

gen auf den Indikator ein und können dadurch messend verfolgt werden. Die Anwendung empfindlicher, automatischer Spektralphotometer als Hilfsmittel für die Aufklärung chemischer Probleme eröffnet somit ein weites Arbeitsgebiet, dessen Möglichkeiten heute erst zum Teil übersehen werden können.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. J. Bjerrum und F. Woldbye für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit, die im Rahmen eines Auslandsstipendiums der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durchgeführt wurde.

1. Kortüm, G. *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*. Springer 1955, 3. Aufl., S. 28.
2. Kortüm, G. *Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme*. Ferd. Enke, Stuttgart 1922.
3. Thiel, A. *Fortschr. Chem., Physik u. physik. Chem.* **19** (1924) 36.
4. Weigert, F. *Ber.* **49** (1916) 1527.
5. Schläfer, H. L. und Kling, O. *Angew. Chem.* **68** (1956) 667.
6. Kling, O. und Schläfer, H. L. *Z. Elektrochem.* (1961) *Im Druck*.
7. Woldbye, F. *Optical Rotatory Dispersion of Transition Metal Complexes*, European Research Office, U.S. Army, Frankfurt a.M. 1959.

Eingegangen am 14. Januar 1961.