

Polarimetrie

Vorausgesetzte Kenntnisse

- elektromagnetische Wellen: Brechung, Dispersion, Absorption, Molpolarisation (Anleitung "Refraktometrie")
- polarisiertes Licht: lineare, zirkulare, elliptische Polarisation
- Drehung der Schwingungsebene des E-Vektors: optische Aktivität
- Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Molekülstruktur (optische Isomerie, asymmetrische Kohlenstoffatome, optische Isomere)
- Rohrzuckerinversion, Mutarotation, Säure- und Basenkatalyse

Literatur

- [1] G.Rücker, M.Neugebauer, G.G. Willems "Instrumentelle pharmazeutische Analytik", Wiss.Verlagsges. Stuttgart 1992
- [2] H.Naumer, W. Heller (Hrsg.) "Untersuchungsmethoden in der Chemie" Georg Thieme-Verlag Stuttgart, New York 1986 , Kap. 18
- [3] Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1970
- [4] H.Beyer "Lehrbuch der Organischen Chemie" Leipzig 1970

Ziel des Versuches

- Bestimmung der spezifischen Drehung optisch aktiver Substanzen
- Untersuchung der Wellenlängen-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Drehung.
- qualitative Untersuchung des Mutarotationsgleichgewichtes von Glucoselösungen
- Konzentrationsbestimmung von Glucose und Weinsäurelösungen, Vergleich mit refraktometrischen Bestimmungen

Methodisches

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes in einem Medium (und damit die Brechzahl) wird dadurch bestimmt, in welchem Maße die Elektronenhülle der Moleküle durch das elektrische Wechselfeld der Lichtwelle deformiert werden kann. Leicht deformierbare Elektronenhüllen haben in der Regel einen großen Brechungsindex zur Folge (s.a. Anleitung "Refraktometrie").

Bei spiralförmig aufgebauten ("chiralen") Molekülen ist die Deformation der Elektronenhülle beim Durchgang einer zirkular polarisierten Lichtwelle davon abhängig, ob die Drehrichtung des elektrischen Feldstärkevektors mit dem Drehsinn der Schraubenstruktur des Moleküls (der "Chiralität") übereinstimmt oder nicht. Deshalb ist bei chiralen Molekülen die Brechzahl vom Drehsinn des zirkular polarisierten Lichtes abhängig.

Linear polarisiertes Licht kann man sich zusammengesetzt denken aus zwei gegenläufigen zirkular polarisierten Wellen. Wenn also linear polarisiertes Licht durch ein "chirales" Medium läuft, wird die Brechzahl für die eine zirkular polarisierte Teilwelle eine andere sein als für die andere, entgegengesetzt umlaufende zirkular polarisierte Welle. Beim Austritt aus dem Medium haben die gegenläufigen zirkular polarisierten Wellen deshalb einen von der durchlaufenen Wegstrecke l und der Brechzahldifferenz abhängigen Phasenunterschied:

$$\Delta\phi = 2 \cdot \pi (n_{links} - n_{rechts}) \cdot l / \lambda \quad (1)$$

Sie setzen sich wieder zu einer linear polarisierten Welle zusammen, deren Schwingungsebene aber gegenüber der einfallenden Welle gedreht ist. Diese "Drehung der Polarisationssebene" ist das Kennzeichen "optisch aktiver" Substanzen.

Der Winkel α , um den sich die Polarisationssebene beim Durchgang durch ein Medium dreht, ist zur Schichtdicke l und (zumindest bei kleinen Konzentrationen) zur Konzentration der optisch aktiven Substanz proportional:

$$\alpha = \text{const.} \cdot l \cdot c \quad . \quad (2)$$

Die strukturelle Ursache der optischen Aktivität ist die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, das eine optische Isomerie der betreffenden Verbindung bedingt. (siehe Lehrbücher der organischen Chemie, z.B.[4]). Die Strukturen der optischen Isomeren sind zueinander spiegelbildlich und werden mit den Buchstaben D (dextro = rechts) bzw. L (laevo = links) bezeichnet. Da die spezifische Drehung der Polarisationssebene (und sogar der Drehsinn) auch von Lösungsmittel und Konzentration abhängen kann, wird der Drehsinn zusätzlich zu diesen Symbolen mit den Symbolen (+) und (-) angegeben (also z.B. D(-)-Milchsäure). Rechtsdrehung (+) bedeutet dabei, dass ein Beobachter, der dem Lichtstrahl entgegen blickt, eine Drehung der Schwingungsebene in Uhrzeigerichtung feststellt.

Die optische Drehung ist wie die Brechzahl (siehe "Refraktometrie") von der Wellenlänge abhängig: mit abnehmender Wellenlänge nimmt der Drehwinkel zu und erreicht seinen Maximalwert nahe der Absorptionswellenlänge der Substanz ("Rotationsdispersion"). Bei Substanzen, die im Sichtbaren nicht absorbieren (dafür aber im UV), kann deshalb die spezifische Drehung mit abnehmender Wellenlänge u.U. sehr stark zunehmen.

Die spezifische Drehung (die Konstante "const." in Gl(2)) wird nach Arzneibuch wie folgt definiert:

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{100 \cdot \alpha}{c \cdot l}$$

α = Drehwinkel in Grad
 c = Konzentration in g/100ml
 l = Schichtdicke in dm

Man beachte, dass diese Formel auf ganz spezielle Einheiten zugeschnitten ist, die von den üblicherweise verwendeten Konzentrations- und Längeneinheiten abweichen!

Wegen der Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit ist stets die Messwellenlänge (normalerweise Na-D-Linie 589 nm) und die Messtemperatur (i.a. 20°C) am Symbol für die spezifische Drehung mit anzugeben.

Die spezifische Drehung kann bei einigen Substanzen konzentrationsabhängig sein (z.B. Weinsäure), gelegentlich wird sogar eine Änderung der Drehrichtung mit steigender Konzentration beobachtet (z.B. bei Apfelsäure). In diesen Fällen müssen zusätzlich die Konzentration und das Lösungsmittel zur eindeutigen Bestimmung der spezifischen Drehung mit angegeben werden.

Hinweis:

Bei großen Drehwinkeln kann aus einer einzelnen Messung die Drehrichtung nicht eindeutig bestimmt werden. Ein gemessener Winkel $+\alpha$ kann sowohl einer Rechtsdrehung um α (oder um $(\alpha + 180^\circ)$) oder einer Linksdrehung um $(180^\circ - \alpha)$ bzw. um $(360^\circ - \alpha)$ entsprechen. Eine zweite Messung bei halber Konzentration oder Schichtdicke schafft hier Klarheit: misst man jetzt $\alpha/2$ (oder $\alpha/2 + 90^\circ$), liegt Rechtsdrehung vor. Misst man jedoch $90^\circ - \alpha/2$ (bzw. $180^\circ - \alpha/2$), so liegt Linksdrehung vor.

Aufgaben

- 1.) Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der spezifischen Drehung einer Glucoselösung (visuelles Halbschattenpolarimeter, Hg-Spektrallampe mit Interferenzfiltern, Messung bei 587 nm, 546 nm und 436 nm)
- 2.) Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Drehung einer Weinsäurelösung ($c = 10\text{g}/100\text{ml}$, 5 Temperaturen im Bereich $T = 18\text{...}30^\circ\text{C}$, photoelektrisches Polarimeter, Wellenlänge 589 nm). Berechnung des Temperaturkoeffizienten $d[\alpha]/dT$!
- 3.) Qualitative Untersuchung der Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes von Glucoselösungen: Messung der Zeitabhängigkeit des Drehwinkels einer 10 %-igen Glucoselösung über etwa 30 min. Wiederholung der Messung mit einer frischen Lösung, der 1...4 Tropfen NH_4OH zugesetzt worden sind. Interpretation der Ergebnisse!
- 4.) Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der spez. Drehung von wässrigen Glucose- und Weinsäurelösungen. Je 5 Lösungen im Bereich 1...10% (Glucose) bzw. 1...20% (Weinsäure) ansetzen und vermessen ($T = (20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$). Die Glucoselösungen sind mit einem Tropfen NH_4OH zu versehen und vor der Messung 30 min ruhen zu lassen (Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes). Berechnung von Ausgleichsgeraden!

$$[\alpha]_{20}^D = A + B \cdot c \quad (\text{Programme "ausgl" oder "regress"})$$

Angabe der Streuungen von Ordinatenschnittpunkt und Anstieg sowie der 95%-Vertrauensintervalle.

- 5.) Polarimetrische Messung der Konzentration je einer Glucose- und Weinsäurelösung unter Verwendung der unter 4. gemessenen Eichkurven. Angabe der 95% Vertrauensintervalle. Vergleich der Ergebnisse mit den refraktometrischen Konzentrationsbestimmungen derselben Lösungen.