

SECCION CIENTIFICA

Apuntes de Análisis Químico General

Por **MARÍA MERCEDES RODRIGUEZ REGO**

Profesora Agregada de la asignatura en la Facultad de Química y Farmacia

Polarimetría y Sacarimetría

El método polarimétrico es uno de los procedimientos físicos de dosificación más frecuentemente empleados en la química analítica. Consiste en dosificar la cantidad de sustancia activa contenida en una solución por la desviación que imprime al plano de vibración de la luz polarizada.

Según el sentido de la desviación, las sustancias activas se dividen en dextrógiras y levógiras.

La desviación que estas sustancias imprimen al plano de polarización de la luz se rige por las leyes de Biot, que se resumen en la fórmula siguiente:

$$D = [\alpha]_D \cdot l \cdot d \quad (1).$$

En efecto, según dicha leyes, la desviación angular es proporcional al número de moléculas atravesadas por la luz (número que evidentemente es proporcional al espesor l , en milímetros, y a la densidad d) y a un coeficiente de proporcionalidad $[\alpha]_D$ que depende de la naturaleza de la sustancia y de las unidades empleadas.

Este coeficiente se denomina poder rotatorio específico o simplemente poder rotatorio, y expresa la desviación que una sustancia imprime al plano de polarización de la luz, cuando se la observa bajo la unidad de espesor y la unidad de densidad, según se ve por la fórmula (1), haciendo en ella

$$d = l = 1$$

Convencionalmente este coeficiente se representa por el símbolo $[\alpha]_D^{t^\circ}$. El índice D indica que el poder rotatorio ha sido tomado con relación a la raya D , del espectro solar. Es necesario hacer esta indicación porque la desviación que sufre el plano de polarización de la luz, bajo la acción de una sustancia activa, no es la misma para los diferentes colores del espectro, sino que en

general es mayor a medida que son más refrangibles.

Así, la desviación que una placa de cuarzo de 1 milímetro de espesor imprime al plano de polarización o vibración de la luz, es de 15° , 17° , 22° , y 51° cuando las observaciones se hacen respectivamente con relación a las rayas B — C — D — H del espectro solar.

La temperatura influye también sobre el poder rotatorio, ya sea aumentando o disminuyendo su valor; de ahí, que sea conveniente indicar a qué temperatura se efectúa la observación. La concentración de la solución que se ensaya y la naturaleza de su disolvente sólo es necesario mencionárselas en experiencias de gran precisión.

Como $[\alpha]_D$ es una constante característica para cada cuerpo, como es su punto de fusión o de ebullición, su determinación es un dato muy valioso en análisis cualitativo (caracterización de alcaloides, aceites, etc.).

DOSIFICACION POLARIMETRICA

Toma de ensayo racional

La fórmula de Biot:

$$D = [\alpha]_D \cdot l \cdot d.$$

aplicada a las soluciones de sustancias activas en disolventes inactivos y sin acción química mutua, se expresa así:

$$D = [\alpha]_D \cdot l \cdot \frac{p}{v} \quad (2)$$

convencionalmente l se expresa en decímetros y v , en centímetros cúbicos. Despejando p en la fórmula (2), se tiene el peso de sustancia pura contenida en la toma de ensayo,

Mediante un cálculo sencillo, se determina su valor.

$$p = D \frac{v}{[\alpha]_D l} \quad (3)$$

Cuando se opera sobre la toma de ensayo racional, la desviación observada da directamente el peso de sustancia pura contenida en 100 gramos de sustancia impura.

La toma de ensayo racional es igual a 100 veces el peso de sustancia pura capaz de producir una desviación de 1°.

En efecto, si en la (3) hacemos l y v constantes, para una sustancia dada se tiene:

$$p = D k. \quad (4)$$

p , representa el peso de sustancia pura contenida en la toma de ensayo P , de donde:

$$x \% = \frac{p}{P} 100.$$

sustituyendo p , por su valor se tendrá:

$$x \% = \frac{D k}{P} 100.$$

De la observación de esta fórmula se deduce que para que x % sea igual a D , necesariamente el valor de P deberá ser $100 k$.

Obsérvese que k representa el peso de sustancia pura correspondiente a la desviación de 1°.

He aquí el valor de la toma de ensayo racional para la sacarosa, según se exprese la desviación en grados polarimétricos o sacarimétricos,

$$T = 100 k = 100 \times \frac{v}{[\alpha]_D l} = 100 \times \frac{100}{66.5 \times 2} = 75 \text{ gms. } 18.$$

$$T = 100 k = 100 \times \frac{v}{[\alpha]_D l} = 100 \times \frac{100}{306.92 \times 2} = 16 \text{ gms. } 29.$$

La desviación que la sustancia activa imprime al plano de vibración de los rayos de luz polarizada se determina por medio de los POLARIMETROS.

No nos detendremos en el estudio de su construcción; mencionaremos sólo detalles característicos y cuyo conocimiento consideremos conveniente para el empleo de estos aparatos,

Constan esencialmente de dos nicóles, polarizador y analizador, entre los cuales se coloca el tubo que contiene la solución de la sustancia activa a analizar.

Supongamos ambos nicóles situados de modo que sus secciones principales sean perpendiculares entre sí e iluminados por luz monocromática. Se observará el mínimo de iluminación; pero al interponer entre ambos nicóles el tubo que contiene la sustancia activa, la luz reaparecerá, como si las secciones principales de los nicóles no fueran ya perpendiculares, y para obtener nuevamente la extinción de la luz será necesario hacer girar el analizador hacia la derecha o izquierda, según se trate de sustancias levóginas o dextróginas.

La amplitud del ángulo recorrido es dada, en grados de círculo, por la escala polarimétrica situada delante del analizador.

Es imprescindible emplear luz monocromática para obtener, mediante el movimiento del analizador, la extinción total; cuando se emplea luz blanca, ésto no se consigue en ningún momento y el campo aparece siempre coloreado. Se explica que así sea, porque las sustancias activas al mismo tiempo que desvían el plano de vibración de la luz producen una verdadera dispersión, semejante a la que sufre la luz natural cuando atraviesa un prisma. Esta dispersión se debe a que la rotación del plano de polarización es tanto mayor cuanto mayor es la refrangibilidad del rayo luminoso y como la luz blanca está compuesta por radiaciones de longitudes de onda distintas, es decir, de distinta refrangibilidad, necesariamente la ro-

tación que sufre el plano de polarización, variará para cada radiación.

El plano de polarización de los rayos violetas es el más desviado; el de los rojos, el menos desviado y los rayos de refrangibilidad intermedia sufren una desviación comprendida entre los dos mencionados.

En efecto: sean $O P$ y $O A$ las seccio-

nes principales de los nicoles polarizador y analizador. Después de la acción de la sustancia activa, Or, representa la posición del plano de polarización de los rayos rojos; Ov, la de los violetas y Oj, la de los amarillos (fig. 1).

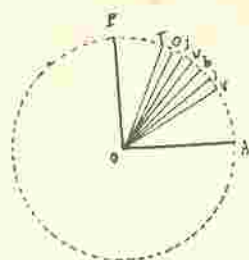


Fig. 1

Se comprende que en ninguna posición el analizador podrá ser perpendicular a todas las radiaciones a la vez; de modo que se extinguirán sucesivamente una por una, todas las radiaciones dando nacimiento a los tintes complementarios de la radiación extinguida.

Cuando el color extinguido es el amarillo, el campo aparece coloreado por el tinte que resulta de la fusión de todos los demás colores del espectro solar, tinte que es semejante al de la flor de durazno, y al que se denomina tinte sensible, por modificarse notablemente al menor movimiento del analizador.

La luz monocromática que se emplea comúnmente es la amarilla de sodio y se le obtiene manteniendo en la llama una sal de sodio volátil.

Se obtiene así luz sensiblemente homogénea y bastante viva para que pueda hacerse la observación sin dificultades.

Si en lugar de considerar como hasta ahora, un solo haz de luz monocromática polarizada, suponemos que se reciben dos haces formando ángulo, será imposible extinguirlos por completo puesto que de ningún modo el analizador podrá estar a la vez en posición perpendicular con respecto a los dos haces; pero en cambio podrá iluminarse regularmente el campo, considerado en dos mitades, cuando la sección principal del analizador sea perpendicular a la bisectriz del ángulo formado por los dos haces. En las demás posiciones, mientras una de

las dos mitades se ilumina, la otra se oscurece (fig. 2).

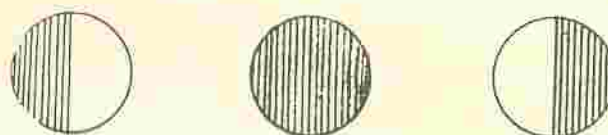


Fig. 2

En esta forma el aparato se hace doblemente sensible.

Veamos cómo se obtiene este doble haz angular en los polarímetros de Cornú - Duboscq, Laurent y Landolt.

Polarímetro Cornú - Duboscq

Su polarizador es un prisma Jellet: consiste en un nicol que se ha dividido longitudinalmente en dos, siguiendo el plano de las diagonales cortas y que se ha vuelto a unir, después que cada una de las caras del corte ha sido desgastada en un ángulo de $2^{\circ}3'$. Las secciones principales quedan, así formando un ángulo de unos 5° .

Sean A B C D la base de un prisma nicol y A C, su sección principal (las líneas de puntos indican los planos de vibración).

Se corta el nicol (fig. 3) según A C, y de cada mitad se desgasta una porción que corresponda a un ángulo α (fig. 4). Al unir las dos mitades queda construido un nuevo prisma (fig. 5) de base m D C B en el cual existen dos planos de vibración distintos formando ángulo.

Cuando el plano principal del analizador se coloca perpendicularmente a la bisectriz m C habrá igualdad de iluminación en las dos mitades del ángulo que forman los dos planos de vibraciones.

En este aparato no es posible variar el ángulo que forman los dos haces polarizados, pero en cambio puede usarse con cualquier clase de luz monocromática.

Polarímetro de Laurent

En este aparato se consigue el efecto precisado mediante la pieza llamada lámina de semi-onda.

Esta lámina cubre la mitad del campo representado por un diafragma circular.

Consta de una lámina de cuarzo tallada paralelamente a su eje (así tallada presenta el fenómeno de la doble refracción), y de tal espesor que imprima a las dos vibraciones que resultan de la descomposición

do por lo tanto a la resultante de la dirección $O B$.

Como en la mitad inferior de la lámina sucede lo mismo, la vibración emergente tomará la dirección $B B'$.

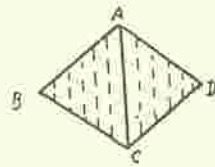


Fig. 3

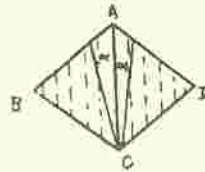


Fig 4

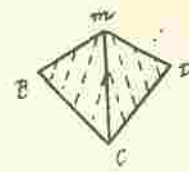


Fig 5.

del rayo incidente, una diferencia de media longitud de onda en el camino recorrido.

Toda vibración que en un medio birrefringente, sufre un retardo de media longitud de onda en una de sus componentes, es sustituida, al emerger y recomponerse la vibración, por otra de igual amplitud pero desplazada en la mitad opuesta, en una posición simétrica.

Consecuencia: un rayo que incide en la dirección $A A'$, al emerger, toma la dirección $B B'$.

En cambio, en la otra mitad del campo, no cubierta por la lámina, las vibraciones seguirán un plano paralelo a $A A'$, resultando así, dos planos de vibraciones formando ángulo de modo que cuando un haz de rayos incida en la dirección d_1 emergerá siguiendo la dirección d_2 (fig. 7).

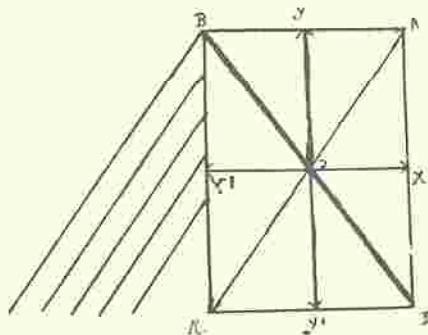


Fig 6.

Todo rayo polarizado que incida en la dirección $Y - Y'$ y $X - X'$ (fig. 6) no sufrirá desviación en su plano de vibraciones: pero si incide en cualquiera de las otras posiciones, se descompondrá, al atravesar el medio, en las vibraciones correspondientes a las dos direcciones perpendiculares antes mencionadas. Sea el rayo $A A'$, por ejemplo, que origina, en la mitad superior de la lámina, las dos componentes $Y O$, $O X$.

La componente $O X$, dada la construcción de la lámina, sufrirá en su movimiento un retardo de media longitud de onda, y será reemplazada por $O X'$; correspondien-

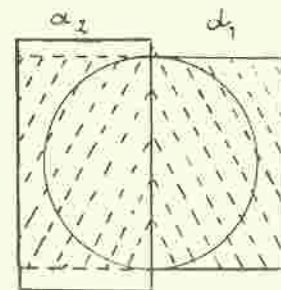


Fig 7

Las placas de semi-onda sólo actúan como tales para una clase de vibraciones. Si en vez de luz amarilla, se emplease luz roja, habría que darle a la placa distinto espesor, porque a cada color corresponde, como es natural, una velocidad dada de propagación.

Polarímetro de Landolt, construido por la casa Schmidt & Haensch

En este polarímetro el efecto de los dos semidiscos se obtiene mediante dos prismas de Glan, cuyas secciones principales forman un ángulo conveniente.

El prisma de Glan es un nicol con sus caras talladas de modo que sean perpendiculares entre sí y en el cual se ha sustituido el bálsamo de Canadá por una capa delgada de aire.

Los dos prismas Glan están situados, según el dispositivo de Lippich, de modo que uno de ellos, el menor, cubre exactamente la mitad de la superficie del otro (fig. 8).

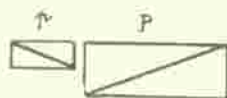


Fig. 8

El prisma pequeño *p* es fijo; en cambio, el grande *P* puede girar alrededor de su eje de manera que las secciones de *P* y *p* formen un ángulo más o menos agudo. En esta posición es evidente que una de las mitades del diafragma estará iluminada por un haz de luz polarizada que formará un ángulo con las vibraciones que atraviesa la otra mitad.

Este aparato tiene todas las ventajas de los dos anteriores (Cornú-Duboseq y Laurent) porque puede variarse el ángulo que formen los dos haces polarizados, dando así más sensibilidad al aparato, y a más, su uso no está limitado para una sola clase de luz monocromática.

De lo dicho se deducen dos características de los polarímetros.

- 1.º Solamente operando con luz monocromática, se produce la extinción completa de la luz cuando los planos de vibración de los nicoles son perpendiculares entre sí.
- 2.º La desviación del plano de vibración producida por la sustancia activa se compensa moviendo el analizador y se mide por el ángulo que éste describe.

SACARIMETRIA

El procedimiento polarimétrico se aplica muy frecuentemente en la dosificación de los azúcares.

Para efectuar esta determinación puede emplearse cualquier polarímetro; pero, existen aparatos especialmente contruidos con ese fin, los sacarímetros, cuyo uso es más cómodo.

En la construcción de los sacarímetros se ha aprovechado la feliz coincidencia de que el poder dispersivo de los azúcares es prácticamente igual al del cuarzo (las sustancias activas no sólo desvían los rayos sino que también los dispersan en virtud de la dispersión cromática) de modo que la acción producida por una de esas sustancias puede ser anulada por la otra. En efecto, así como en los polarímetros la desviación que experimenta el plano de polarización, se mide por el ángulo que gira el analizador, en los sacarímetros, esta misma desviación se deduce por el espesor de cuarzo de poder rotatorio contrario que anula exactamente la acción de la disolución azucarada. Esta pieza de cuarzo, denominada sistema compensador, es la parte esencial de los sacarímetros. Su construcción varía según el fabricante.

Recordemos que debido a la dispersión que originan las sustancias activas, se emplea luz monocromática en las observaciones polarimétricas; en cambio, en los sacarímetros, como esa dispersión no se manifiesta, puede usarse luz blanca sin inconveniente alguno.

Esto constituye la principal ventaja de los sacarímetros.

Sistema compensador del sacarímetro de Soleil

En este aparato, el compensador está formado por dos sistemas de cuarzo con poder rotatorio inverso: uno de ellos (fig. 9) consiste en una sola placa de cuarzo levógira, fija y de espesor constante, *K*; el otro, en dos láminas prismáticas dextrógiras cortadas perpendicularmente al eje y movibles de modo que pueda variarse el espesor *Q* del sistema, haciéndolo igual, superior o inferior a *K*.

Cuando los espesores *K* y *Q* son iguales, los efectos de ambos sistemas se compensan y destruyen; pero, si en esas condiciones se observa una disolución de sustancia activa, supongámosla levógira, su acción equivale a aumentar el espesor de la lámina *K* y para neutralizarla será necesario aumentar el espesor *Q*. Si por el contrario, la sustancia activa fuera dextrógira, su

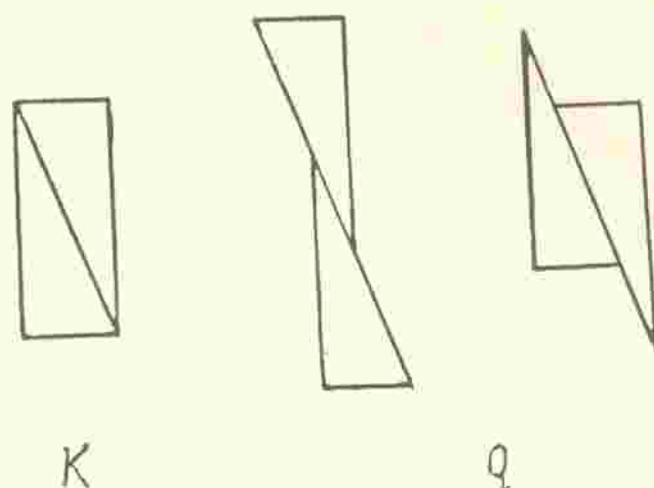


Fig. 9.

acción equivaldría a disminuir el espesor K y entonces para anularla habría que disminuir el espesor Q del sistema móvil.

Sistema compensador del sacarámetro de Laurent

Consta de dos láminas prismáticas de cuarzo levógira de ángulo muy agudo y talladas de modo que su espesor varíe de 0mm. a 1mm. permitiendo así, neutralizar las desviaciones producidas por las soluciones dextrógiras.

Para la observación de soluciones levógiras, se coloca a continuación del tubo que las contiene, una lámina de cuarzo dextrógira de 1 mm. de espesor. La igualdad de iluminación en las dos mitades del campo se restablece variando el espesor del sistema levógira.

Para sensibilizar la observación se emplean distintos dispositivos según se trate de sacarámetros de tinta sensible o de penumbra. En los primeros —Sacarámetros de Soleil-Ventzke— se usa la placa de bicuarzo y en los segundos —Sacarámetros de Laurent— la lámina de semi-onda, de la que ya nos hemos ocupado.

Lámina de bicuarzo

Esta lámina está formada por dos láminas de cuarzo talladas perpendicularmente

al eje: una dextrógira y otra levógira. Su espesor debe ser tal que al ser atravesada por la luz blanca, las vibraciones amarillas giren 90° polarimétricos hacia la derecha en una de las placas y 90° hacia la izquierda en la otra. El espesor correspondiente es de 3 mm. 75.

La figura 10, representa esquemáticamente el efecto que produce esta lámina considerando únicamente los rayos rojos, amarillos y violetas.

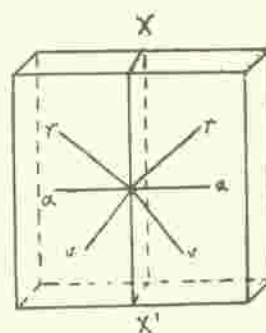


Fig. 10

Los rayos que llegan a la placa vibrando en sentido paralelo a $X - X'$ sufrirán al atravesarla, la misma dispersión, pero en sentido opuesto en cada mitad, según indica la figura.

Cuando la posición del analizador corresponda a la interceptación de las vibraciones amarillas, el observador percibirá en

cada mitad idéntica coloración: la correspondiente a la llamada tinta sensible, que resulta de la fusión de todos los colores del espectro excepto el amarillo; pero, si el analizador gira en cualquier sentido, inmediatamente las dos mitades adquirirán distinta coloración, puesto que en una de ellas aparecerá el rojo, extinguiéndose el violeta, mientras que en la otra sucederá exactamente lo contrario, es decir, se extinguirá el rojo y aparecerán las radiaciones violadas, apreciándose así doblemente, por contraste, las pequeñas variaciones de posición del analizador.

El inconveniente de los sacarímetros a tinta sensible es que se aprecia en ellos identidad de coloración, siendo para la vista menos fatigoso reconocer la igualdad de iluminación, como ocurre con los polarímetros, los cuales tienen en cambio la desventaja de exigir luz monocromática.

Salvan estas dificultades los sacarímetros a penumbra como el de Laurent, en los que se emplea luz blanca y la vista aprecia igualdad de iluminación.

Escalas Polarimétricas y Sacarimétricas

La desviación que el plano de polarización de la luz experimenta por la acción de una disolución azucarada se mide, respectivamente, en los polarímetros y sacarímetros por el ángulo que es necesario girar el analizador, o por el espesor que debe darse a la placa de cuarzo del compensador. En ambos casos la desviación se indica en las escalas graduadas que llevan dichos aparatos.

La escala polarimétrica se basa en la desviación que al plano de vibración de la luz polarizada hace sufrir una lámina de cuarzo de 1mm. de espesor, tallada perpendicularmente al eje. Esta desviación es de 21°67 polarimétricos (grados de círculo).

En la escala sacarimétrica francesa este ángulo de 21°67 está dividido en 100 partes iguales. Cada uno de estos grados equivale a la centésima parte de la rotación producida por una solución de 16 gr. 29 de sacarosa en 100 cc. y observada en un tubo de 2 decímetros de longitud.

En efecto, una disolución de azúcar que contenga 16 gr. 29 en 100 cc. produce la

misma desviación que una placa de cuarzo de 1 mm. de espesor (21°67 polarimétricos) puesto que según se dedujo de la fórmula de Biot:

$$p = D \frac{v}{[\alpha]_D l}$$

Reemplazando las letras por sus valores, se tiene:

$$p = 21^{\circ}67 \times \frac{100}{66.5 \times 2} = 16 \text{ gr. } 29$$

Esta cantidad de 16 gr. 29, se denomina "peso normal del sacarímetro"; y ya demostramos que es precisamente el valor de la toma de ensayo racional.

Para transformar los grados sacarimétricos en polarimétricos o vice-versa, basta recordar que 100° de los primeros equivalen a 21°67 de los segundos, de lo cual se deduce que:

$$1^{\circ} \text{ polarimétrico} = 4^{\circ}615 \text{ sacarimétricos.}$$

$$1^{\circ} \text{ sacarimétrico} = 0^{\circ}2167 \text{ polarimétricos.}$$

Los sacarímetros alemanes tienen una escala distinta: se basa en la desviación que imprime al plano de polarización de la luz, una disolución de sacarosa que a la temperatura de 17°5, tiene por densidad 1.1, con relación al agua destilada a 17°5, y no a 4°. Esta disolución contiene 26 gr. 048 de sacarosa en 100 cc. y produce una desviación de 34°6 polarimétricos.

DOSIFICACION DE LA SACAROSA POR INVERSION

Procedimiento de Clerget

Cuando la sacarosa se halla mezclada con otras sustancias activas no puede dosificarse efectuando una simple observación sacarimétrica; se recurre entonces a su dosage por inversión óptica.

Cuando se invierte la sacarosa por medio del ácido clorhídrico, la solución de azúcar invertida que resulta desvía hacia la izquierda el plano de polarización de la luz, porque el poder levógiro de la levulosa es superior al dextrógiro de la glucosa.

Clerget observó que cuando se invierte una solución de sacarosa pura que contenga 16 gr. 29 en 100 cc. de solución y que producirá, por lo tanto, una desviación de 100° sacarimétricos, se origina una solución que desvía 44° a la izquierda, a la temperatura de 0° C. Como la desviación del azúcar invertido disminuye un grado sacarimétrico por cada aumento de temperatura de dos grados centígrados, se tendrá que a la temperatura t , su desviación levórgica será

$44 - \frac{t}{2}$. De modo que las desviaciones correspondientes a una solución normal de azúcar puro serán.

Antes de la inversión — 100°

Después de la inversión — $44^\circ - \frac{t}{2}$

Su suma, $144 - \frac{t}{2}$, corresponde pues a la sacarosa con el 100 %.

Supongamos, que para la solución a ensayar que contiene 16 gr. 29 de azúcar impuro en 100 cc., la suma de las desviaciones antes y después de la inversión sea S .

Evidentemente, se cumplirá la proporción:

$$144 - \frac{t}{2} : 100 :: S : X$$

de donde:

$$X = \frac{100 \times S}{144 - \frac{t}{2}}$$

$$X = \frac{200 \times S}{288 - t}$$

Landolt ha modificado algo esta fórmula y la expresa así:

$$X = \frac{200 \times S}{284,8 - t}$$

La fórmula de Clerget puede aplicarse solamente cuando se opera sobre la toma de ensayo racional.

En los demás casos debe establecerse la siguiente proporción:

$$\frac{16 \text{ gr. } 29 \text{ de sacarosa al } 100 \%}{144 - \frac{t}{2}} = \frac{X}{S}$$

de donde:

$$X = S \times \frac{16,29}{144 - \frac{t}{2}}$$

