

tn. równa się nieparzystej wielokrotności  $\lambda/2$ , drgania zno-  
szą się i powstają ciemne prążki. Tak jest w punktach 1, 1',  
3, 3'. Obok ekranu na rys.1.115 jest pokazany wykres natężenia  
światła. Widać na nim, że jasność prążków interferen-  
cyjnych 0, 2, 2', 4, 4' zmniejsza się w miarę wzrostu rzędu  
interferencji. Najjaśniejszy jest prążek zerowego rzędu. Taki  
obraz interferencji powstaje tylko wtedy, kiedy żarówka  $\Sigma$   
emituje światło monochromatyczne. Przy użyciu światła białego,  
stosowanego w interferometrach, jedynie prążek zerowego rzędu  
jest biały, ponieważ jest położony symetrycznie względem  
szczelin A i B i tu nakładają się na siebie fale o wszystkich  
długościach. Pozostałe prążki są w mniejszym lub większym  
stopniu zabarwione. Z pokazanego również na rys.1.115 obrazu  
prążków obserwowanego na ekranie widać, że tylko prążki 1 i 1'  
zarówno dla światła monochromatycznego, jak i białego są wąs-  
kie i czarne (prawie całkowite wygaszenie światła). Natomiast  
prążki 3 i 3' mają większą szerokość i (dla światła monochro-  
matycznego) mniejsze natężenie czerni, zaś prążki uzyskane  
w świetle białym są barwne.

### 1.30. Polarymetria

#### 1.30.1. Podstawy ogólne

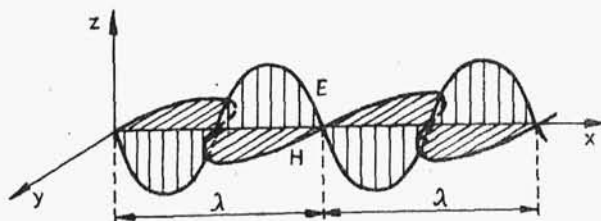
Rozchodzące się w przestrzeni fale elektromagnetyczne,  
czyli szybkie periodyczne zmiany pól elektrycznych i magne-  
tycznych, nazywamy promieniowaniem elektromagnetycznym.

Zmianę tych pól opisują wektory natężenia pola: elektrycz-  
nego  $E$  i magnetycznego  $H$ , zmieniające się jednocześnie w kie-  
runkach wzajemnie prostopadłych do kierunku  $x$ , w którym roz-  
chodzi się promieniowanie (rys.1.116).

Wektory te możemy opisać funkcją sinusową lub cosinusową,  
np.:  $E = E_0 \cos x$ ,  $H = H_0 \cos x$ , gdzie  $E_0$  i  $H_0$  są amplitudami  
odpowiednich składowych.

Wąski zakres promieniowania elektromagnetycznego o długoś-  
ciach fali od 400 nm do 750 nm stanowi promieniowanie widzial-

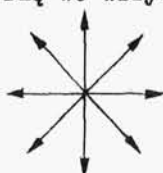
ne (dla człowieka), nazywane światłem. W fizyce przez światło rozumie się zakres promieniowania obejmującego poza obszarem widzialnym także nadfiolet i podczerwień.



Rys.1.116

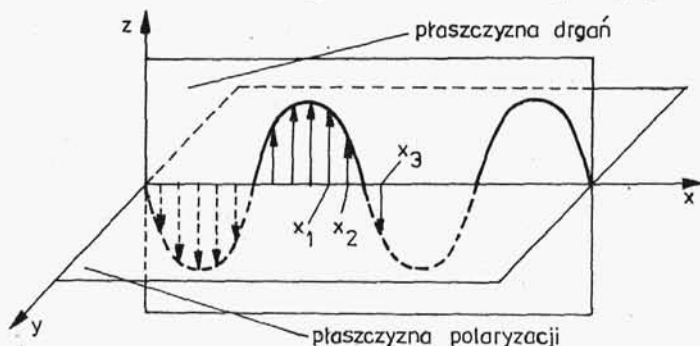
Ponieważ zgodnie z teorią Maxwella drgania pola elektrycznego wywołują zawsze zmianę pola magnetycznego i odwrotnie, więc do określenia drgań świetlnych wystarczy tylko wektor  $E$ , nazywany wektorem świetlnym.

Światło wypromieniowane przez pojedynczy atom jest spolaryzowane liniowo, ale ponieważ naturalne źródło promieniowania składa się z olbrzymiej liczby promieniujących atomów rozmieszczonych chaotycznie, więc uzyskane z niego światło nie jest spolaryzowane, tzn. drgania wektora świetlnego odbywają się we wszystkich możliwych płaszczyznach prostopadłych do



Rys.1.117

jego biegu (rys.1.117). Jeżeli drgania zostaną uporządkowane tak, że zachodzą w jednej płaszczyźnie (np.  $xz$ ), to otrzymamy światło spolaryzowane liniowo (rys.1.118). Proces ten nazywamy polaryzacją światła. Płaszczyznę prostopadłą do kierunku drgań wektora  $E$  nazywamy płaszczyzną



Rys.1.118

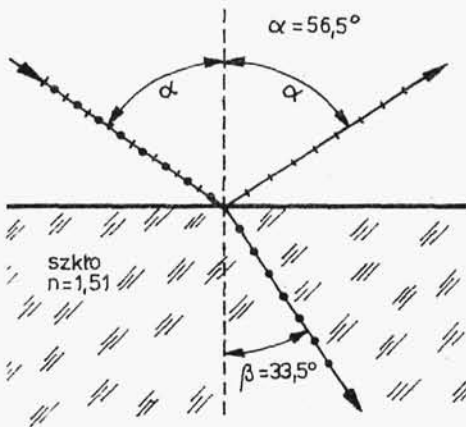
polaryzacji. Uporządkowanie drgań fali świetlnej może być również częściowe. Światło częściowo spolaryzowane jest mieszaniną światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego liniowo.

### 1.30.2. Metody polaryzacji światła

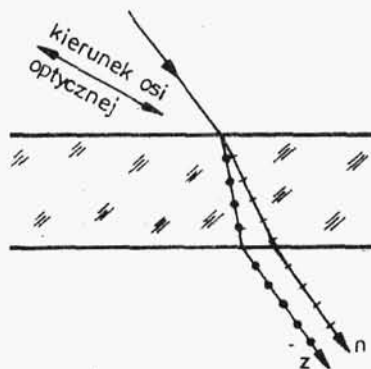
Światło spolaryzowane można uzyskać różnymi sposobami:

- 1) podczas odbicia światła od gładkiej powierzchni substancji przezroczystej, np. płytki szklanej,
- 2) przez podwójne załamanie światła w kryształach dwójkomnych,
- 3) przez wykorzystanie zjawiska dichroizmu.

Jeżeli promień światła niespolaryzowanego pada na płytkę szklaną pod kątem  $\alpha$ , to promień odbity jest częściowo spolaryzowany. Przez zmianę kąta padania zmieniamy stopień polaryzacji światła odbitego. Już w 1815 roku Brewster stwierdził, że wiązka odbita jest całkowicie spolaryzowana wtedy, kiedy kąt padania  $\alpha$  spełnia zależność  $\operatorname{tg} \alpha = n$ , gdzie  $n$  jest współczynnikiem załamania światła substancji przezroczystej. Wtedy promień odbity i załamany tworzą ze sobą kąt prosty (rys. 1.119). Promień załamany jest zawsze spolaryzowany tylko częściowo. Całkowicie spolaryzowany promień odbity zawiera 8% energii promienia padającego. Reszta przypada na promień załamany. Współczynnik załamania światła zależy od długości



Rys. 1.119



Rys. 1.120

fali i w związku z tym kąt Brewstera  $\alpha$  jest różny dla różnych barw światła, ale różnice te są niewielkie.

Podwójne załamanie światła odkrył Bartholin w 1669 roku, obserwując podwójne obrazy za płytką ze szpatu islandzkiego. Dalsze badania wykazały, że zjawisko to występuje również w innych kryształach, nazwanych ogólnie dwójłomnymi (rys.1.120).

Promień światła niespolaryzowanego padając na powierzchnię takiego kryształu pod dowolnym kątem ulega podwójnemu załamaniu, tzn. rozkłada się na dwa promienie spolaryzowane liniowo, w których wektory świetlne drgają w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Stwierdził to po raz pierwszy Huygens w 1678 roku wskazując, że obydwa promienie załamane mają pewne "cechy poprzeczne", co było równoznaczne z odkryciem polaryzacji światła.

Promień, w którym drgania są prostopadłe do przekroju głównego kryształu (płaszczyzna przechodząca przez kierunek promienia padającego i oś optyczną kryształu), nazywamy zwyczajnym, bo podlega on zwykłemu prawom załamania (jego prędkość nie zależy od kierunku rozchodzenia się w kryształach).

Jeżeli drgania wektora  $E$  odbywają się w płaszczyźnie równoległej do przekroju głównego kryształu, to taki promień nazywamy nadzwyczajnym, ponieważ nie podlega zwykłemu prawom załamania (jego prędkość zależy od kierunku rozchodzenia się w kryształach).

Oba promienie mają jednakową prędkość, jeżeli światło przechodzi przez kryształ jednoosiowy w kierunku osi optycznej kryształu (nie jest to jedna prosta, lecz określony kierunek, czyli nieskończenie wiele prostych równoległych). Istnieją również kryształy dwuosiowe, w których są dwa takie wyróżnione kierunki.

Ciała optycznie izotropowe mogą stać się dwójłomnymi, wskutek działania czynników zewnętrznych. Faraday już w 1846 roku odkrył, że każde ciało optycznie nieczyste (np. woda) umieszczone w silnym polu magnetycznym skręca płaszczyznę polaryzacji światła biegnącego równoległe do linii sił pola magnetycznego. Obserwowany kąt skręcenia można również obliczyć wykorzystując zależność

$$\alpha = V B b, \quad (1.443)$$

gdzie:  $V$  - stała Verdetta charakterystyczna dla badanej substancji,

$B$  - wartość indukcji pola magnetycznego,

$b$  - grubość warstwy substancji, przez którą przechodzi wiązka światła.

Znak kąta skręcenia zależy od tego, czy wiązka światła spolaryzowanego biegnie zgodnie ze zwrotem wektora indukcji magnetycznej  $B$ , czy przeciwnie. Opisany efekt powstaje przez oddziaływanie pola magnetycznego na polaryzowalność elektronową cząsteczek. Dzięki temu zostaje "wymuszona" czynność optyczna.

Podobne zjawisko odkrył Kerr w 1876 roku, który stwierdził, że ciało optycznie izotropowe (o współczynniku załamania światła  $n$ ) umieszczone w silnym polu elektrycznym staje się anizotropowe. Cząsteczki tego ciała, mające trwałe lub indukowany przez zewnętrzne pole elektryczne moment dipolowy, ustawiają się w kierunku tego pola. To powoduje powstanie dwójłomności (światło o kierunku drgań równoległym do linii sił pola rozchodzi się w nim z inną prędkością niż światło o drganiach prostopadłych do kierunku pola). Różnica współczynników załamania promieni: nadzwyczajnego  $n_n$  i zwyczajnego  $n_z$  jest proporcjonalna do kwadratu natężenia pola elektrycznego  $E$

$$n_n - n_z = K E^2, \quad (1.444)$$

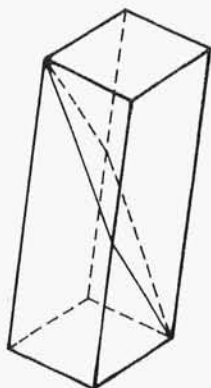
gdzie  $K$  - stała Kerr'a dla danej substancji, zależna od długości fali oraz od temperatury i gęstości ośrodka.

Dwójłomność w cieczach, powstającą pod wpływem pola magnetycznego, odkryli w 1910 roku Cotton i Mouton.

Światło po przejściu przez kryształ dwójłomny zawiera oba promienie. Uzyskanie światła spolaryzowanego liniowo sprowadza się do wyeliminowania jednego z tych promieni. Zadanie to wykonał po raz pierwszy Nicol w 1828 roku, konstruując pryzmat nazwany później nikolem<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Pryzmat Nicola jest najczęściej używanym polaryzatorem w polarymetrach wyższej klasy i spektropolarymetrach, ale czasami korzystniejsze do zastosowania w tych przyrządach są pryzmaty Glan-Thompsona lub Rochona.

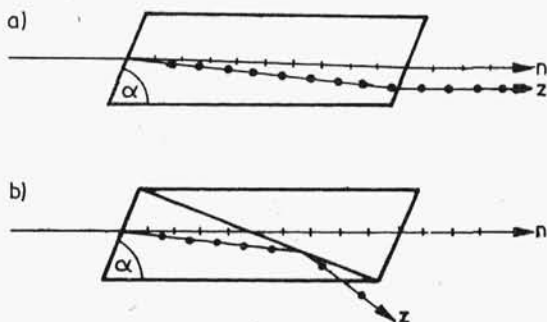
Pryzmaty Nicola wykonuje się z kryształów kalcytu, czyli szpatu islandzkiego, występującego w naturze w postaci równoległościennych słupków romboedrycznych. Przez oszlifowanie



Rys.1.121

podstaw kryształów kalcytu pod kątem  $\alpha = 68^\circ$  otrzymuje się graniastosłup o podstawach równoległych i następnie rozcina płaszczyzną przechodzącą tylko przez najkrótszą przekątną na dwie symetryczne części. Po wypolerowaniu powstałych płaszczyzn, skleja się obie części balsamem kanadyjskim o współczynniku załamania światła  $n = 1,530$  (rys.1.121). Przekrój graniastosłupa oraz wykonanego z niego pryzmatu Nicola (płaszczyzną przechodzącą przez najkrótszą i najdłuższą przekątną) przedstawiono na rys.1.122a,b.

Promień świetlny wchodząc do pryzmatu rozkłada się na dwa promienie: zwyczajny i nadzwyczajny, ponieważ współczynniki załamania światła kalcytu dla tych promieni są



Rys.1.122

różne (promień zwyczajny rozchodzi się w kalcyocie z inną prędkością niż promień nadzwyczajny). Współczynnik załamania światła kalcytu dla promienia zwyczajnego wynosi 1,658, zaś dla promienia nadzwyczajnego (zależy od kąta między kierunkiem tych promieni a osią optyczną) może wynosić od 1,658 do 1,486.

Padające na warstewkę balsamu pod różnymi kątami promienie: zwyczajny i nadzwyczajny zachowują się więc odmiennie. Warstewka balsamu kanadyjskiego jest ośrodkiem optycznie rzad-

szym niż kalcyt, więc promień zwyczajny pada na powierzchnię balsamu pod kątem większym od kąta granicznego i ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu, po czym zostaje pochłonięty przez czarną oprawę nikola. Dzięki odpowiednio dobranemu przez szlifowanie kątowi  $\alpha$ , współczynnik załamania światła kalcytu dla promienia nadzwyczajnego jest równy współczynnikowi załamania światła balsamu kanadyjskiego, więc promień nadzwyczajny przechodzi przez kryształ bez zmiany kierunku, doznając jedynie nieznacznego przesunięcia równoległego.

W tzw. ośrodkach dichroicznych (np. w kryształach turmalinu) współczynnik absorpcji światła zależy od kierunku drgań wektora elektrycznego. Można tak dobrać grubość warstwy krystalicznej, że podczas przechodzenia promienia świetlnego, światło o kierunku drgań wektora elektrycznego innym niż charakterystyczny dla danego ośrodka zostaje zaabsorbowane. Na drugą stronę warstwy przejdzie promień o mniejszym natężeniu, ale za to spolaryzowany liniowo.

Zjawisko anizotropowej absorpcji wykorzystano do otrzymywania światła spolaryzowanego za pomocą polaroidów. Obecnie wytwarza się dwa typy polaroidów:

W pierwszym typie wykorzystuje się znaczny dichroizm kryształków minerału, zwanego herapatytem. Kryształki te mają kształt igiełek i można dość łatwo układać je obok siebie na błonie z przezroczystego tworzywa, np. celofanu. Błona materiału plastycznego z tak ułożonymi kryształkami działa jak bardzo cienka płytki (o grubości rzędu 0,1 mm), wycięta z bardzo dużego kryształu.

W drugim typie polaroidów wykorzystuje się zasadę działania polaryzatora siatkowego, zbudowanego podobnie jak pierwsza siatka dyfrakcyjna, skonstruowana w 1821 roku przez Fraunhofera (który na metalowej ramce poumieszczał w równych odstępach co 0,05 mm cieniutkie druciki srebrne). Dzięki dobremu przewodnictwu elektrycznemu drucików, siatka pochłania światło, w którym wektor elektryczny drga w płaszczyźnie równoległej do drucików, a przepuszcza światło, w którym wektor  $E$  drga w płaszczyźnie prostopadłej.

Polaroidy tego typu wykonuje się najczęściej z błony otrzymanej z polialkoholu winylowego, którą rozciąga się po ogrzaniu



ciąga. W trakcie tego większość makrocząsteczek ustawia się równolegle do kierunku rozciągania. Następnie zanurza się błonę w roztworze jodu. Atomy jodu dyfundują w głąb i dołączając się do cienkich, równoległych cząsteczek polialkoholu winylowego również układają się w długie cienkie łańcuchy. Pochłaniają one silnie drgania elektryczne o kierunku do nich równoległym, natomiast drgania o kierunku prostopadłym do osi cząsteczek zostają przepuszczone praktycznie bez straty energii.

### 1.30.3. Skręcalność optyczna

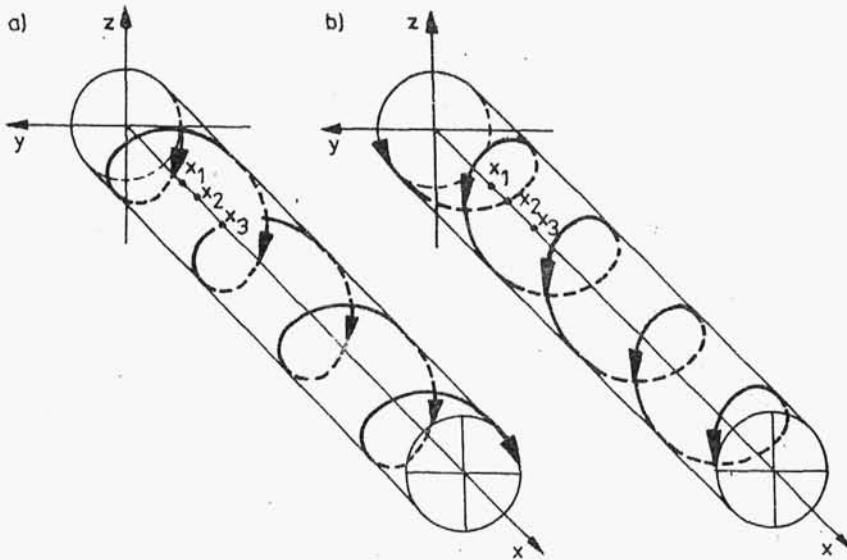
Już w 1811 roku Arago wykrył skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego przez kryształ kwarcu, a Biot w 1817 roku zauważył, że istnieją dwie odmiany kryształów kwarcu, z których jedna skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo, a druga w lewo. Substancje takie nazwano optycznie czynnymi.

W 1822 roku Fresnel podał, że przyczyną skręcania przez ośrodek materialny płaszczyzny światła spolaryzowanego jest właściwość tego ośrodka, zwana dwójłomnością kołową.

Wykazano już poprzednio, że zwykła wiązka światła może być rozdzielona na dwie wiązki spolaryzowane liniowo. Promieniowanie spolaryzowane liniowo można rozdzielić dalej na dwie wiązki spolaryzowane kołowo. Wiazkę liniowo spolaryzowanego monochromatycznego światła możemy więc traktować jako współistnienie dwu wiązek świetlnych o tej samej częstotliwości, spolaryzowanych kołowo, odpowiednio w prawo i w lewo. Jeśli wiązka kołowo spolaryzowanego światła biegnie w kierunku osi  $x$ , to koniec wektora świetlnego opisuje kołową linię śrubową w wyniku obrotu wokół tej osi w prawo (zgodnie z ruchem wskazówek zegara) albo w lewo. Rysunek 1.123a przedstawia linię, jaką zakreśla w przestrzeni koniec składowej prawostronnej wektora świetlnego, zaś rys. 1.123b - linię zakreśloną w przestrzeni przez koniec składowej lewostronnej wektora świetlnego.

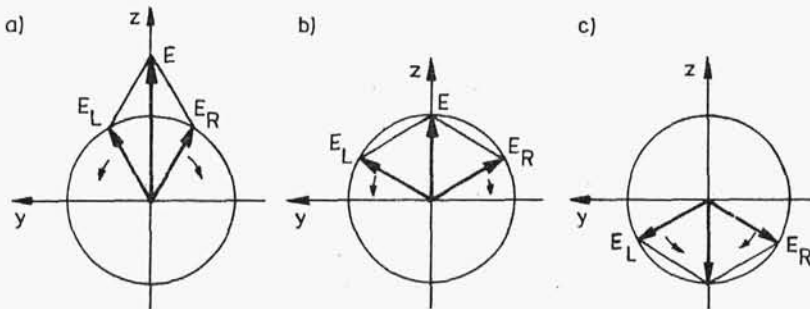
Wektor  $E$  światła liniowo spolaryzowanego, jako suma wektorów  $E_R$  i  $E_L$  światła spolaryzowanego kołowo w prawo i w lewo, drga w płaszczyźnie  $xz$  (rys. 1.118).





Rys. 1.123

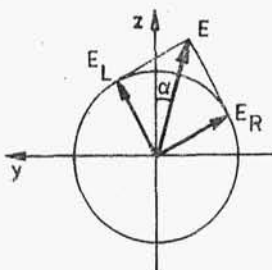
Wartości wektora świetlnego  $E$  w położeniach np.  $x_1$ ,  $x_2$  i  $x_3$  (rys. 1.118 i rys. 1.123) przedstawiono na rys. 1.124 (oś  $x$  jest prostopadła do płaszczyzny rysunku).



Rys. 1.124

Dwójłomność kołowa ośrodka polega na tym, że wiązka światła spolaryzowanego kołowo w prawo porusza się w nim z prędkością  $v_R$  inną, niż prędkość wiązki, równa  $v_L$ , światła spolaryzowanego kołowo w lewo. Odpowiednio do tego, współczynniki załamania światła dla składowej kołowej prawoskrętnej i lewo-

skrętniej również nie są jednakowe i wynoszą:  $n_R$  i  $n_L$ . Ponieważ w warstwie optycznie czynnej substancji prędkości rozchodzenia się światła spolaryzowanego kołowo w prawo i w lewo są różne, to po przejściu przez taką warstwę wiązki światła spolaryzowanego liniowo następuje odchylenie wektora  $E$  od płaszczyzny  $xz$ , w jakiej odbywają się jego drgania przy jednakowych prędkościach obu wektorów (rys.1.125).



Rys.1.125

To zjawisko nazywamy skręceniem płaszczyzny liniowo spolaryzowanego światła. Kąt skręcenia  $\alpha$  jest proporcjonalny do długości drogi przebytej przez spolaryzowaną wiązkę światła w ośrodku optycznie czynnym i do różnicy współczynników załamania światła składowej kołowej lewoskrętnej i składowej kołowej prawoskrętnej. Ta różnica nosi nazwę dwójłomności kołowej. Kąt skręcenia, wyrażony w radianach, jest określony zależnością

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R) b \quad [\text{rad}], \quad (1.445)$$

gdzie  $\lambda$  - długość fali przechodzącego światła.

Jeżeli  $v_R > v_L$ , to  $n_R < n_L$  i  $\alpha > 0$ . Taką substancję nazywamy prawoskrętną. Odpowiada to przypadkowi pokazanego na rys.1.125.

Dla substancji lewoskrętnej mamy:  $v_L > v_R$ ,  $n_L < n_R$  i  $\alpha < 0$ .

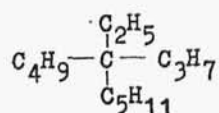
#### 1.30.4. Substancje optycznie czynne i skręcalność właściwa

Substancje optycznie czynne można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej, stosunkowo nielicznej, należą takie związki, jak:  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  czy  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$  (dibenzoil). Skręcają one płaszczyznę polaryzacji tylko jako substancje krystaliczne; w roztworze i w stanie stopionym są one optycznie nieczynne.

Druga grupa, znacznie liczniejsza, obejmuje związki, które zachowują aktywność optyczną również po stopieniu, w swoich roztworach, a nawet w stanie gazowym, ponieważ aktywność ta

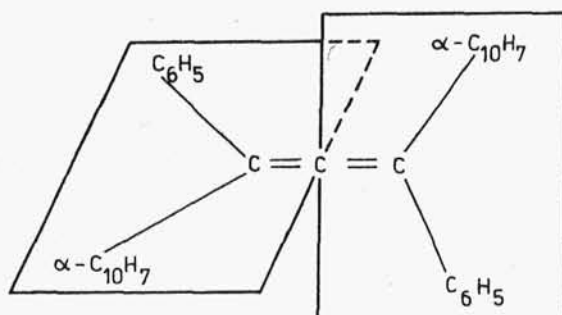
jest związana z budową ich cząsteczek. Do drugiej grupy związków optycznie czynnych należą te, które charakteryzują się brakiem pewnych elementów symetrii w cząsteczce. Są to przede wszystkim związki zawierające tzw. węgiel asymetryczny, czyli atom węgla połączony z czterema różnymi podstawnikami. Cząsteczki takie nie mają ani płaszczyzny, ani środka symetrii.

Należy zauważyć, że niesymetryczny węglowodór  $C_{15}H_{32}$  wykazuje aktywność optyczną dopiero w nadfiolecie próżniowym (poniżej 185 nm).

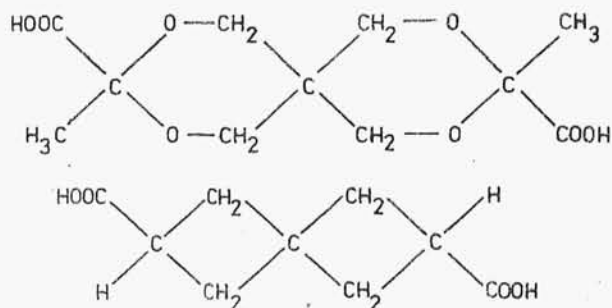


Aktywność optyczną wykazują nie tylko asymetryczne związki węgla. Podobnie zachowują się asymetryczne związki zawierające np. azot, fosfor, siarkę, a także wiele związków kompleksowych metali.

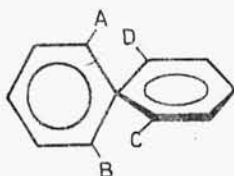
Optycznie czynne są również te związki, które nie mają wprawdzie żadnego atomu węgla asymetrycznego, lecz charakteryzują się brakiem płaszczyzny symetrii w cząsteczce, np. alleny i spirany. Allen jest związkiem o skumulowanych wiązańach podwójnych  $CH_2=C=CH_2$ , a jego pochodna 1,3-difenylo-1,3-dinaftyloallen jest optycznie czynna.



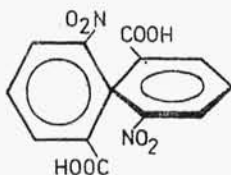
Spirany są związkami o budowie pierścieniowej, w których pierścienie są skondensowane za pomocą wspólnego atomu węgla



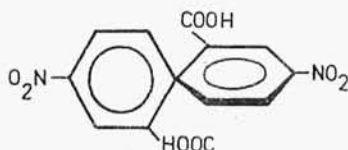
Dużą grupę związków optycznie czynnych stanowią tzw. atropoizomery, w których asymetria cząsteczki powstaje wskutek zniesienia swobodnego obrotu dookoła wiązania pojedynczego. Należą tu pochodne difenyłu. Po wprowadzeniu do obu pierścieni w położenie orto podstawników o dużej objętości, swobodny obrót wokół centralnego wiązania C—C staje się niemożliwy i istnieją tylko dwa położenia stabilne, gdy płaszczyzny obydwu pierścieni są w przybliżeniu względem siebie prostopadłe. W przypadku niesymetrycznego podstawienia obydwu pierścieni powstają dwie atropoizomeryczne odmiany, nie mające płaszczyzny i środka symetrii.



Od czasu, kiedy Christie i Kenner w 1922 roku rozdzielili pierwszy związek tego typu, a mianowicie kwas o,o'-dinitrodifenowy, na trwałe antypody optyczne, odkryto dużą liczbę związków analogicznych.

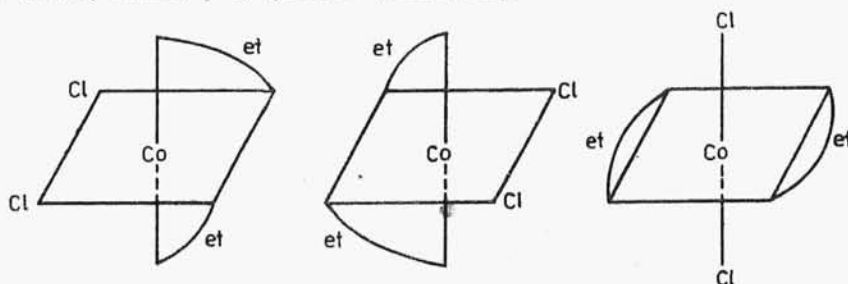


Należy zauważyć, że zahamowanie swobodnego obrotu w kwasie p,p'-dinitrodifenowym jest już tak niewielkie, że związku tego nie udało się nikomu rozdzielić na antypody optyczne



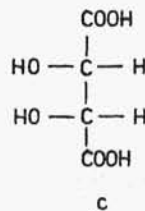
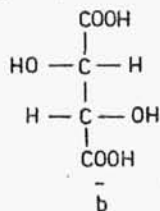
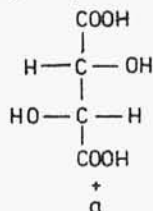
Do związków optycznie czynnych należą także białka mające spiralną strukturę.

Czynność optyczna występuje również w kompleksach o liczbie koordynacyjnej 6, ale tylko wówczas, gdy zawierają one ligandy dwukleszczowe. Na przykład kation związku  $[\text{CoCl}_2(\text{etylenodiamina})_2]\text{Cl}$  ma dwie odmiany optycznie czynne i jedną odmianę optycznie nieczynną.



Każda równocząsteczkowa mieszanina obu izomerów optycznych jest optycznie nieczynna i nosi nazwę racematu.

Związki zawierające dwa węgle asymetryczne w cząsteczce, np. kwas winowy (prawoskrętny a i lewoskrętny b), mogą występować także w postaci optycznie nieczynnej (mezo), spowodowanej wewnętrzną kompensacją skręcalności dwu węgli asymetrycznych (kwas mezowinowy c).



Zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego przez substancję optycznie czynną charakteryzuje skręcalność właściwa  $[\alpha]$ . Jest ona funkcją długości fali światła użytego do pomiaru skręcalności i zależy w niewielkim stopniu od temperatury, a w przypadku roztworów substancji optycznie czynnych - także od rozpuszczalnika. Dla czystych substancji ciekłych skręcalność właściwą definiujemy wzorem

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{b \cdot c}, \quad (1.446)$$

zaś dla roztworów

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{b \cdot c}, \quad (1.447)$$

gdzie:  $\alpha$  - obserwowany kąt skręcenia (wyrażony w stopniach),  
 $b$  - wyrażona w dm grubość warstwy roztworu, przez którą przechodzi spolaryzowane światło,  
 $c$  - stężenie, podane w gramach badanej substancji na 1 cm<sup>3</sup> roztworu,  
 $t$  - temperatura pomiaru,  
 $\lambda$  - wybrana do pomiaru długość fali świetlnej; najczęściej jest to długość fali odpowiadająca linii D widma emisyjnego sodu, równa średniej arytmetycznej długości fal linii D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub>, czyli 0,5(589 nm + 589,6 nm) = 589,3 nm.

Najszerze zastosowanie analityczne znajdują pomiary skręcalności w przemyśle cukrowniczym. Polarymetryczne oznaczenie sacharozy wyróżnia się spośród innych metod prostotą i precyzją, jednak w obecności niesukrów skręcających płaszczyznę polaryzacji światła, wskazania polarymetru mogą być obciążone znacznymi błędami.

Ponieważ skręcalność właściwa charakteryzuje rozpuszczoną substancję w określonym rozpuszczalniku (np.  $[\alpha]_D^{298}$  sacharozy w wodzie wynosi 66,67°, a w 75% metanolu 68,63°), należy zawsze podawać rozpuszczalnik, w którym wyznaczono daną skręcalność.

Na wartość skręcalności właściwej sacharozy w wodzie wpływa również obecność innych rozpuszczonych substancji. Szcze-

gólnie silne jest działanie alkaliów, np.  $\text{Ca(OH)}_2$  (1 g  $\text{CaO}$  maskuje obecność około 1 g sacharozy).

Skręcalność właściwa sacharozy w roztworach wodnych w niewielkim stopniu zależy od stężenia. Maksimum skręcalności przypada na stężenie około  $0,185 \text{ g/cm}^3$ . Odchylenia od proporcjonalności są jednak bardzo małe i w oznaczeniach polarymetrycznych sacharozy przyjmuje się, że kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła jest proporcjonalny do masy substancji optycznie czynnej, zawartej w jednostce objętości.

Skręcalność właściwa zależy silnie od długości fali, a niewiele od temperatury.

Dla kwarcu

$$[\alpha]_{686,7}^{293} = 15,74^\circ, \quad [\alpha]_{396,8}^{293} = 51,12^\circ.$$

Dla roztworów sacharozy o stężeniu  $0,26 \text{ g/cm}^3$

$$[\alpha]_{589,3}^{293} = 66,53^\circ, \quad [\alpha]_{546,2}^{293} = 78,35^\circ.$$

Dla kamfory ciekłej

$$[\alpha]_D^{477} = 70,55^\circ.$$

Dla kamfory gazowej

$$[\alpha]_D^{493} = 70,52^\circ.$$

#### 1.30.5. Dyspersja skręcalności optycznej i dichroizm kołowy

Dla wielu związków skręcalność właściwa zmienia się ze zmianą długości fali. Zależność ta, nazywana dyspersją skręcalności optycznej lub dyspersją rotacyjną, oznaczana jest skrótowo jako krzywa ORD (od angielskiej nazwy - optical rotatory dispersion).

Dla niektórych związków aktywność optyczna zmienia się ze zmianą długości fali w sposób ciągły i taką zależność nazywamy normalną dyspersją rotacyjną (krzywa I na rys. 1.126).

Kiedy jednak dana substancja czysta pochłania w pewnym zakresie widma część promieniowania, to na krzywej dyspersji