

## Bestimmung der Brechzahl mit dem Refraktometer

### Versuchsziele

- Kennenlernen der Funktionsweise des Refraktometers
- Erstellen einer Kalibriergeraden zur Konzentrationsbestimmung
- Bestimmung des Brechungsindex eines Ethanol-Wasser-Gemisches

### Grundlagen

Licht bewegt sich in verschiedenen Medien unterschiedlich schnell. Die Phasengeschwindigkeit von Licht im Vakuum beträgt  $299.792,458 \text{ kms}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist die Phasengeschwindigkeit in Luft mit  $299.705,518 \text{ kms}^{-1}$  etwas langsamer und in Wasser mit  $225.000,000 \text{ kms}^{-1}$  deutlich langsamer. Des Weiteren ändert sich an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher optischer Dichte die Wellenlänge des Lichtes. Abhängig vom Einfallswinkel werden die Wellen dabei deformiert und ändern dadurch ihre Bewegungsrichtung. Dieses Phänomen wird als Lichtbrechung bezeichnet. Die Lichtbrechung am Übergang zweier Medien mit unterschiedlicher optischer Dichte wird durch das Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben.

$$\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = \frac{n_1}{n_2}$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind dabei Einfalls- und Ausfallswinkel des Lichtstrahls.  $n_1$  und  $n_2$  sind die Brechungsindices der beiden Medien. Der Brechungsindex  $n$  (auch Brechzahl genannt) eines

Mediums wird definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  zur Lichtgeschwindigkeit im betrachteten Medium  $c_x$ .

$$n = \frac{c_0}{c_x}$$

Beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium werden die Lichtstrahlen vom Lot weg gebrochen. Es kann sich somit für einen gegebenen Einfallswinkel des Lichtes ein Ausfallswinkel ergeben, der größer als  $90^\circ$  ist. In diesem Fall gelangt kein Licht mehr in das andere Medium. Stattdessen wird das Licht vollständig von der Oberfläche reflektiert. Man spricht von Totalreflexion.

Der Grenzwinkel der Totalreflexion  $\gamma$  lässt sich mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz berechnen. Er entspricht in diesem Fall dem Einfallswinkel  $\alpha$ :

$$\sin(90^\circ) = 1$$

$$\frac{\sin(\alpha)}{1} = \sin(\alpha) = \frac{n_1}{n_2}$$



Abb. 1: Refraktometer

Ist der Brechungsindex eines der beiden Medien bekannt, kann durch Finden des Grenzwinkels der Totalreflexion, der Brechungsindex des zweiten Mediums bestimmt werden.

In einem Abbe-Refraktometer wird hingegen der umgekehrte Strahlengang (von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium) verwendet (siehe Abb. 2). In diesem Fall werden die Strahlen zum Lot hin gebrochen. Für den maximalen Einfallswinkel von annähernd  $90^\circ$  ergibt sich ein Ausfallswinkel, der dem Grenzwinkel der Totalreflexion  $\gamma$  entspricht. Im optisch dichteren Medium entsteht somit eine beleuchtete Zone, die sich über den Winkelbereich  $2\gamma$  erstreckt und scharf zu einer dunklen Zone, in welche kein Licht fällt, abgegrenzt ist. Über einen verstellbaren Spiegel, lässt sich die Hell-Dunkel-Grenze ins Fadenkreuz des Sichtfeldes bewegen. Der Brechungsindex kann dann direkt auf einer Skala abgelesen werden.

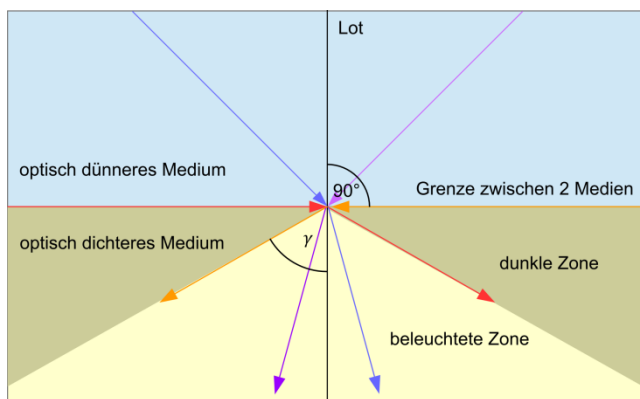


Abb. 2: Strahlengang im Abbe-Refraktometer

Ein wichtiger Aspekt ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes. Diese wird auch Dispersion genannt. Sie ist für alle Stoffe verschieden. Brechungsindizes werden daher für monochromatisches Licht der Wellenlänge 589 nm angegeben, entsprechend der Natrium-D-Linie.

Wenn im Abbe-Refraktometer mit Tageslicht gearbeitet wird, ist zunächst ein farbiger Saum um die Hell-Dunkel-Grenze zu erkennen, der ein genaues Messen verhindert. Das Abbe-Refraktometer verfügt aber über einen Korrekturmechanismus, mit dem sich der Farbsaum minimieren lässt. Zwei hinter einander geschaltete Amici-Prismen lassen sich mit der Stellschraube zur Dispersionskorrektur so gegeneinander verdrehen, dass die Ablenkung von rotem und blau-grünem Licht stufenlos korrigiert werden kann, während gelbes Licht davon nicht betroffen ist. Durch Drehen der Stellschraube zur Dispersionskorrektur kann der Farbsaum zum Verschwinden gebracht werden. Der erhaltene Brechungsindex ist auf die Natrium-D-Linie bezogen.

Neben der Wellenlänge ist der Brechungsindex abhängig von der Dichte und damit von der Temperatur des untersuchten Mediums. Üblicherweise werden Brechungsindizes für eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  angegeben. Unter Verwendung eines Umwälzthermostates mit Peltier-Element lassen sich die Prismen des Refraktometers auf die gewünschte Messtemperatur bringen. Ein Aufheizen während der Messungen wird so verhindert.

Häufige Anwendungen der Brechungsindexbestimmung sind unter anderem die Reinheitsprüfung von Stoffen in der Pharmazeutischen Industrie, die Echtheitsbeurteilung von Edelsteinen und die Konzentrationsbestimmung binärer Gemische.

Bei der Konzentrationsbestimmung eines binären Gemisches wird zunächst eine Kalibrierkurve anhand der Brechungsindex

von Proben mit bekannten Stoffmengenanteilen der beiden Komponenten erstellt. Dann wird der Brechungsindex des binären Gemisches mit unbekanntem Stoffmengenverhältnis bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Probe nicht mit einer dritten Komponente verunreinigt ist, kann das Stoffmengenverhältnis der Probe aus der Kalibrierkurve abgelesen werden.

Im hier vorgestellten Versuch werden Kalibrierkurven für ein binäres Gemisch aus Ethanol und Wasser bei zwei verschiedenen Temperaturen erstellt. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes soll so verdeutlicht werden.

Die Kurven können anschließend verwendet werden, um das Stoffmengenverhältnis eines unbekanntes Ethanol-Wasser-Gemisches mit Hilfe des Brechungsindexes zu bestimmen. Auf diese Weise lassen sich z.B. die Ethanolkonzentrationen von Destillaten aus Versuch C 2.4.3.1 „Destillation von Rotwein“ bestimmen.

## Gefährdungsbeurteilung

Da Ethanol eine brennbare Flüssigkeit ist sollte der Versuch nicht in der Nähe von Zündquellen durchgeführt werden. Es sollten Schutzbrille und Kittel getragen werden.

### Ethanol



Signalwort:  
Gefahr

#### Gefahrenhinweise

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

#### Sicherheitshinweise

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

## Geräte und Chemikalien

1	Labor-Refraktometer .....	667 359
1	Kompaktwage 440-3N, 200 g : 0,01 g .....	667 7977
2	Becherglas, Boro 3.3, 100 ml, nF .....	602 022
1	Spritzflasche PE, 500 ml .....	661 243
2	Messpipette 10 ml .....	665 997
1	Pipettierhilfe 10 ml .....	666 002
10	Schnappdeckelglas, 20 ml .....	661 251
1	Tropfpipette 150 x 7 mm, Satz 10 .....	665 953
1	Gummikappen (Pipettenhütchen), 10 Stück .....	665 954
1	Ethanol, Lösungsmittel, 1 l .....	671 9720

Zusätzlich erforderlich:

Destilliertes Wasser

Wasserfester Stift

Umwälz-Thermostat z.B. :

1	Peltier-Thermostat PT 30 .....	667 3551
2	Schlauch 8 mm Ø, 1 m, Kunststoff .....	307 70

## Versuchsaufbau und -vorbereitung

### Ansetzen der Lösungen

Zur Erstellung der Kalibrierkurve werden die Brechungsindizes von 10 Lösungen mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen von Ethanol und Wasser bestimmt (siehe Tabelle 1). Es werden jeweils 10 g der jeweiligen Lösung in verschließbaren Schnappdeckelgläsern angesetzt. Dazu wird die Stoffmenge an Ethanol abgewogen und mit destilliertem Wasser auf 10 g aufgefüllt. Die Schnappdeckelgläser werden mit einem wasserfesten Stift beschriftet und verschlossen um Verdunstung zu vermeiden.

Tab. 1: Angesetzte Lösungen

Gewichtsprozent Ethanol	Stoffmenge Ethanol in g
0	0
20	2
40	4
60	6
70	7
75	7,5
80	8
85	8,5
90	9
100	10

### Anschluss des Refraktometers

Zunächst wird das Thermometer in die dafür vorgesehene Öffnung des Refraktometers (m in Abb. 3) eingeschraubt. Die Beleuchtungsvorrichtung wird angebracht, indem eine der beiden Dioden in die dafür vorgesehene Öffnung am Beleuchtungsprisma (d) eingesteckt wird. Die zweite Diode dient zur Beleuchtung der Messskala. Sie wird auf das Beleuchtungsfenster (l) ausgerichtet und am Gehäuse des Refraktometers festgeschraubt. Durch Veränderung der Ausrichtung der Diode kann die Helligkeit der Skala variiert werden.

Für temperaturkonstantes Messen empfiehlt sich die Verwendung eines Peltier-Thermostates. Dieses kann mit Schläuchen an das Refraktometer angeschlossen werden. Benötigt werden drei Schläuche mit 8 mm Durchmesser. Die Länge des Eingangs- und des Ausgangsschlauches können abhängig von Entfernung zwischen Refraktometer und Thermostat frei gewählt werden. Das Verbindungsstück zwischen Beleuchtungsprisma und Messprisma sollte mindestens eine Länge von 30 cm haben, damit der Schlauch nicht knickt. Der Ausgang des Thermostates wird mit dem Eingang am Beleuchtungsprisma (h) verbunden. Das 30 cm lange Zwischenstück verbindet Beleuchtungsprisma und Messprisma. Der Ausgang des Messprismas (e) wird mit dem Eingang des Thermostates verbunden. Für die Kühlung sollte in jedem Fall entsalztes Wasser verwendet werden um Kalkablagerungen zu vermeiden.

### Kalibrieren des Refraktometers

Um zu testen ob eine Kalibrierung erforderlich ist, wird das Thermostat auf eine Temperatur von 20 °C eingestellt und die Zirkulation des Kühlwassers gestartet. Die Temperatur wird anhand des Thermometers am Refraktometer überprüft. Sobald sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Brechungsindex von destilliertem Wasser bestimmt. Hierzu werden einige Tropfen destilliertes Wasser auf das Messprisma (g) gegeben und das Beleuchtungsprisma (c) heruntergeklappt. Über die Einstellschraube (i) wird die Hell-Dunkel-Grenze in das Fadenkreuz des Sichtfeldes gebracht. Mit der Stellschraube zur Dispersionkorrektur (j) wird diese scharf eingestellt. Der Brechungsindex lässt sich auf der Skala ablesen. Der Brechungsindex von destilliertem Wasser bei 20 °C ist 1,3330. Sollte der gemessene Wert davon abweichen, wird zunächst der Wert 1,3330 mit der Einstellschraube (i) voreingestellt. Mit einem Kreuz-Schraubendreher wird die Kalibrierschraube (k) so gedreht, dass sich die Hell-Dunkel-Grenze exakt ins Fadenkreuz des Sichtfeldes verschiebt.

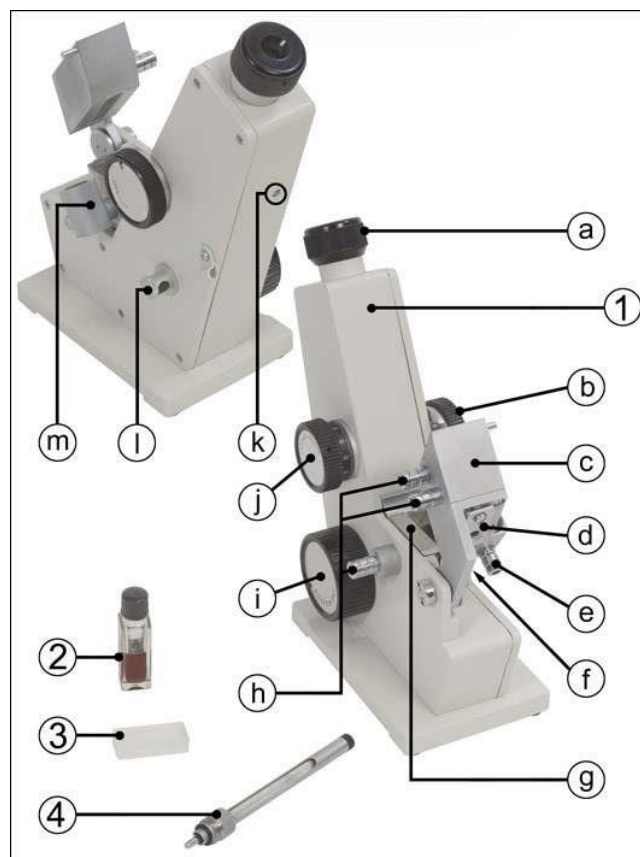


Abb 3: Übersicht über die Bauteile des Refraktometers:

- 1 Refraktometer
  - a) Okular
  - b) Verriegelungsknopf
  - c) Beleuchtungsprisma
  - d) Lichteintritt des Beleuchtungsprismas
  - e) Wasserauslass
  - f) Lichteintritt des Messprismas mit Spiegelklappe
  - g) Messprisma
  - h) Anschlüsse für Wasserdurchfluss
  - i) Einstellschraube
  - j) Stellschraube für Dispersionkorrektur
  - k) Kalibrierschraube
  - l) Beleuchtungsfenster für Skala
  - m) Halterung für Thermometer
- 2 Kontaktflüssigkeit
- 3 Kalibrierquader
- 4 Thermometer

### Versuchsdurchführung

Im Anschluss an die Kalibrierung werden die zuvor angesetzten 10 Proben wie oben beschrieben gemessen. Die Proben werden nacheinander auf das Messprisma (g) aufgebracht. Die Hell-Dunkelgrenze wird mit der Einstellschraube (i) in das Zentrum des Fadenkreuzes gebracht und mit der Stellschraube zur Dispersionkorrektur (j) scharf gestellt. Der Brechungsindex wird auf der Skala abgelesen. Nach jeder Messung wird die vorherige Substanz mit einem Zellstofftuch vom Messprisma (g) entfernt und kurz gewartet um das Verdamp-

fen der Reste zu ermöglichen. Um den Ablesefehler abzuschätzen, werden bei jeder Messung auch ein Maximalwert und ein Minimalwert bestimmt. Hierzu wird die Hell-Dunkel-Grenze so nach oben und unten verschoben, dass gerade eine Abweichung von der Mitte des Fadenkreuzes zu erkennen ist.

Um die Temperaturabhängigkeit der Messung zu untersuchen wird die Kalibrierkurve bei zwei Temperaturen aufgenommen (hier 20 °C und Raumtemperatur: ca. 22-23 °C).

Im Anschluss an das Erstellen der Kalibrierkurve können Proben mit unbekanntem Massenverhältnissen gemessen werden.

### Auswertung

Die Auswertung wird mit einem Tabellenkalkulationsprogramm durchgeführt. Anhand der Minimal- und Maximalwerte werden die Abweichungen vom Messwert ermittelt. Daraus wird der durchschnittliche Ablesefehler berechnet.

In einem Diagramm werden die Massenanteile von Ethanol gegen den Brechungsindex aufgetragen. Der durchschnittliche Ablesefehler kann als Fehlerbalken eingefügt werden. Es wird eine polynomische Trendlinie eingefügt.

### Ergebnis

Es wurden zwei Kalibrierkurven erstellt: Eine bei Raumtemperatur ohne Verwendung der Beleuchtungsvorrichtung und eine bei 20 °C unter Verwendung der Beleuchtungsvorrichtung.

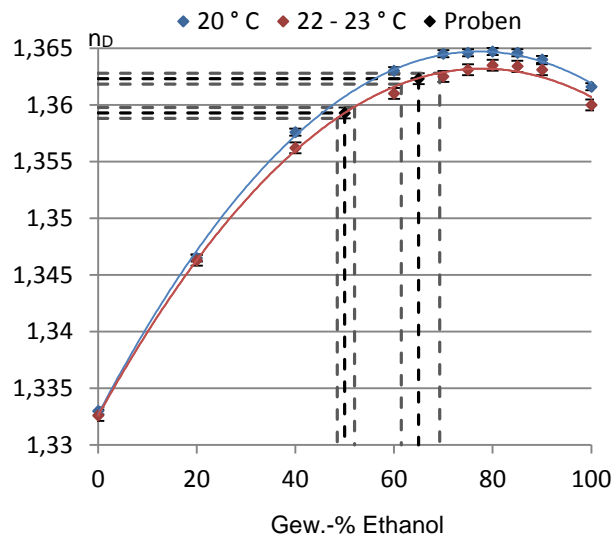


Abb. 3: Kalibrierkurven für 20 °C (blau) und 22 - 23 °C (rot)

Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass beide Kurven einen ähnlichen Verlauf zeigen, mit einem Maximum bei etwa 77 Gew.-% Ethanolanteil (Abb. 3). Die bei 20 °C gemessenen Werte liegen über den Messwerten, welche bei 22-23 °C gemessen wurden. Das liegt daran, dass der Brechungsindex mit der Dichte des Mediums zunimmt. Die Dichte des Mediums sinkt mit der Temperatur. Daher fällt der Brechungsindex mit steigender Temperatur.

Des Weiteren fällt auf, dass die Messwerte, die bei Raumtemperatur gemessen wurden, etwas stärker von der idealen Kurvenform abweichen. Das erklärt sich zum einen durch Schwankungen in der Raumtemperatur bzw. in der Temperatur der Prismen und zum anderen durch größere Ablesefehler, da hier die Beleuchtungseinrichtung nicht verwendet wurde.

Für ein exaktes Messen sollte die Temperatur daher auf mindestens 0,5 °C konstant gehalten werden. Es empfiehlt sich wenn möglich die Beleuchtungseinrichtung zu verwenden, da

es weniger anstrengend für die Augen ist, als nur mit Umgebungslicht zu arbeiten. Die durchschnittlichen Ablesefehler zeigen, dass dies auch Auswirkung auf die Messgenauigkeit haben kann (Tab. 2 und 3). Ohne die Beleuchtungseinrichtung ist der Ablesefehler etwa 1,5-fach größer.

Tab. 2: Messung bei Raumtemperatur (22 - 23 °C)

Gew.-% Ethanol	Messwert	Min	Max	Abweichung
0	1,3326	1,332	1,3331	0,00055
20	1,3463	1,3456	1,3468	0,0006
40	1,3562	1,3556	1,3567	0,00055
60	1,361	1,3605	1,3615	0,0005
70	1,3625	1,362	1,363	0,0005
75	1,3631	1,3627	1,3635	0,0004
80	1,3635	1,363	1,364	0,0005
85	1,3634	1,363	1,3638	0,0004
90	1,3631	1,3626	1,3635	0,00045
100	1,36	1,3596	1,3604	0,0004
<b>Mittelwert:</b>				0,00048

Tab. 3: Messung bei 20 °C

Gew.-% Ethanol	Messwert	Min	Max	Abweichung
0	1,3330			
20	1,3465	1,3461	1,3469	0,0004
40	1,3576	1,3573	1,3578	0,00025
60	1,363	1,3627	1,3633	0,0003
70	1,3645	1,3642	1,3648	0,0003
75	1,3646	1,3643	1,3648	0,00025
80	1,3647	1,3644	1,365	0,0003
85	1,3646	1,3643	1,3649	0,0003
90	1,364	1,3637	1,3643	0,0003
100	1,3616	1,3611	1,3619	0,0004
<b>Mittelwert:</b>				0,00031

Beide Kurven können als Kalibrierkurven zur Konzentrationsbestimmung von binären Ethanol-Wasser-Gemischen verwendet werden. Hierzu wird der Brechungsindex der Probe bei der jeweiligen Messtemperatur bestimmt. Der dazugehörige Massenanteil von Ethanol in der Probe kann dann aus der entsprechenden Kurve abgelesen werden.

Zur Bestimmung der Fehlergrenzen des abgelesenen Wertes werden waagerechte Linien durch die Fehlerindikatoren gelegt. Die Abszissenwerte der Schnittpunkte dieser Linien mit der Kalibrierkurve ergeben die Fehlergrenzen in Gewichtsprozent. In Abb. 2 lässt sich erkennen, dass schon kleine Ablesefehler bei der Bestimmung der Brechungsindices zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Volumenanteile führen können. Diese Fehler sind umso größer in den Bereichen der Kalibrierkurve mit geringer Steigung. Für eine möglichst genaue Bestimmung der Stoffmengenanteile ist daher der Ablesefehler so gering wie möglich zu halten.

### **Reinigung und Entsorgung**

Nach Beendigung des Versuches werden die Schläuche vom Refraktometer abgezogen. Das Refraktometer wird abgetrocknet und das Messprisma mit einem ethanolbenetzten Zellstofftuch gereinigt.

Die Reste der Ethanol-Wasser-Mischungen können im Abguss entsorgt werden. Reste von reinem Ethanol sollten entweder für andere Versuche aufbewahrt oder in den Behälter für wasserlösliche organische Lösemittelabfälle entsorgt werden.