

# Refraktometrie

## Vorausgesetzte Kenntnisse

- Brechung, Dispersion und Absorption des Lichtes
- Brechungsgesetz, Brechungsindex (Brechzahl) und Totalreflexion
- Substanzabhängigkeit der Brechzahl: Molrefraktion und Polarisierbarkeit

## Literatur

- 1.) G.Rücker, M.Neugebauer, G.G.Willems "Instrumentelle pharmazeutische Analytik" Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1992
- 2.) P.W.Atkins "Physikalische Chemie" VCH Verlagsges. Weinheim 1990
- 3.) DAB 9 Kommentar, Vol.1 (1986)

## Ziel des Versuches

Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechzahl von Glucose- und Weinsäurelösungen ist zu messen. Unter Verwendung ausgeglichener Kalibrierungskurven sind Konzentrationsbestimmungen von Lösungen unbekannter Konzentration durchzuführen und statistisch zu bewerten.

Bei optisch aktiven Substanzen soll ein Vergleich mit polarimetrischen Konzentrationsbestimmungen vorgenommen werden.

## Methodisches

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes in einem Medium ist stoffabhängig. Diese Stoffabhängigkeit kann zur Substanzidentifizierung, zur Reinheitsprüfung und zur Konzentrationsmessung von Lösungen verwendet werden. Messtechnisch leicht zugänglich ist das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit  $c$  im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit  $v$  im untersuchten Stoff, dieses Verhältnis ist die Brechzahl  $n$ :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Der physikalische Ursache für die Änderung der Lichtgeschwindigkeit in einem Medium ist, dass beim Durchgang des Lichtes die Elektronenhülle der Moleküle im Takt der elektrischen Feldstärke der Lichtwelle deformiert ("polarisiert") wird. Die Brechzahl  $n$  hängt mit der "Polarisierbarkeit"  $\alpha$  der Moleküle wie folgt zusammen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{N_A}{3} \cdot \frac{\alpha}{\epsilon_0} \quad (2)$$

( $M$  = Molmasse,  $\rho$  = Dichte,  $N_A$  = Avogadrokonstante).

$\alpha/\epsilon_0$  hat die Maßeinheit eines Volumens, seine Größe liegt im Bereich des Molekülvolumens ( $10 \dots 500 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ). Bei gleichem Molvolumen  $M/\rho$  haben Moleküle mit leicht deformierbarer Elektronenhülle (z.B. ausgedehnte  $\pi$ -Systeme wie kondensierte Aromaten und Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen) i.a. eine größere Brechzahl als Moleküle mit  $\sigma$ -Bindungen (z.B. Aliphaten).

Die Polarisierbarkeit eines gegebenen Moleküls und damit die Brechzahl hängen von der Frequenz des Lichtes ab (Dispersion). Anschaulich ist diese Frequenzabhängigkeit als ein Resonanzeffekt zu verstehen: Zunahme der Amplitude der Schwingungen der Elektronenhülle, wenn sich die Lichtfrequenz einer "Resonanzfrequenz" des Moleküls, d.h. einer Absorptionsfrequenz nähert. Da die mit Elektronenübergängen verbundenen Absorptionen der meisten Stoffe im UV-Gebiet liegen, steigt die Polarisierung und damit die Brechzahl mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes an. Bei der Wellenlänge  $\lambda_0$  der Absorption ("Resonanzstelle") sollte die Brechzahl maximal sein.

Der generelle Verlauf der Wellenlängenabhängigkeit von Brechzahl und Absorbanz ist in Abb. 1 dargestellt.

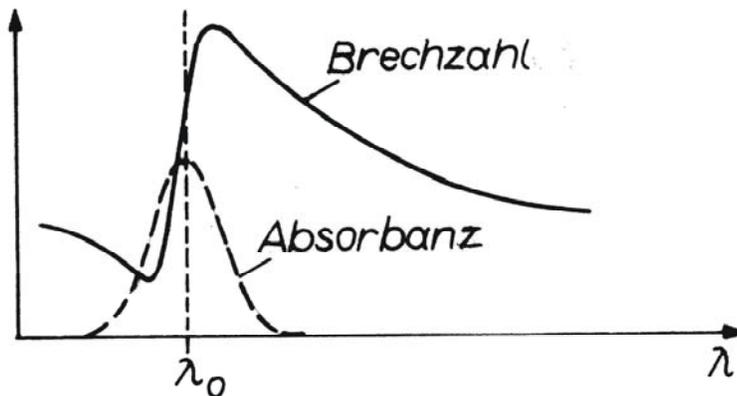


Abb.1

Für ein gegebenes Molekül hängt die Brechzahl nach Gl. (2) auch von der Dichte und damit von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur nimmt die Brechzahl im allgemeinen ab.

Bei der Angabe von Brechzahlen sind Wellenlänge und Temperatur immer mit anzugeben (z.B.  $n_D^{20}$  Brechzahl bei 589 nm (Na-D-Linie),  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Beim Übergang eines Lichtstrahles von einem Medium zum anderen sind Einfallswinkel und Ausfallwinkel mit den Brechzahlen der beiden Medien über das Snelliussche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

miteinander verknüpft. Wenn der Einfallswinkel  $\alpha_T$  im optisch dichteren Medium (Brechzahl  $n_2$ ) die Bedingung

$$\sin \alpha_T = \frac{n_1}{n_2} \quad (4)$$

erfüllt, ist nach Gl.(3) der Austrittswinkel im optisch dünneren Medium gerade  $90^\circ$ . Für Einfallswinkel, die größer als dieser "Grenzwinkel  $\alpha_T$  der Totalreflexion" sind, gelangt kein Licht mehr in das optisch dünnere Medium (Totalreflexion). Die Messung dieses Grenzwinkels der Totalreflexion erfolgt mit dem Abbé- Refraktometer (Abb.2).

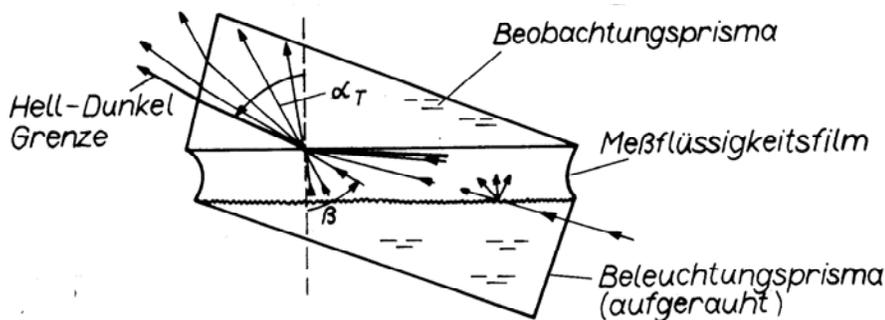


Abb.2

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird als dünne Schicht zwischen zwei Flintglasprismen (mit sehr hohem Brechungsindex) gebracht. Die Basisfläche des einen Prismas (des "Beleuchtungsprismas") ist aufgerauht, so dass das Licht in alle Richtungen in die zu messende Flüssigkeit hinein gestreut wird. Der Winkel  $\beta$  (Gl.(2)) variiert also zwischen  $0$  und  $90^\circ$ , der Austrittswinkel im optisch dichteren Flintglasprisma ("Beobachtungsprisma") kann nach Gl.(2) nur im Bereich  $0 \leq \alpha \leq \alpha_T$  liegen, wobei  $\alpha_T$  der Grenzwinkel der Totalreflexion ist (Gl.(4)). Im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres ist deshalb eine scharfe Hell- Dunkel- Grenze zu erkennen, die durch Kippen des Prismas verschoben werden kann und auf das Fadenkreuz im Okular einzustellen ist. Mit der Prismenkipfung gekoppelt ist ein Teilkreis, auf dem direkt die Brechzahl der untersuchten Flüssigkeit angezeigt wird. Wenn zur Beleuchtung weißes Licht verwendet wird, hat die Hell-Dunkel- Grenze wegen der Wellenlängenabhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion einen farbigen Saum, der durch einen Kompensator farblos gemacht werden kann. Bei korrekter Kompensation entspricht die angezeigte Brechzahl der bei der Na-D-Linie (589 nm) gemessenen.

Die Messprismen werden mit einem Thermostaten auf  $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  temperiert, die Temperatur wird direkt am Messprisma kontrolliert.

Die Kalibrierung des Refraktometers kann mit geeigneten Testsubstanzen überprüft und mit einer Justierschraube auf den Sollwert nachgestellt werden. Das DAB empfiehlt zur Kalibrierung 2,2,4-Trimethylpentan, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und 1-Methylnaphthalin.

Die Brechzahlen und Temperaturkoeffizienten der Brechzahl ( $\Delta n/\Delta T$ ) für diese Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Aus der Größe der Temperaturkoeffizienten folgt die Notwendigkeit einer sorgfältigen Thermostatierung: eine Temperaturänderung um  $\Delta T = 1$  K bewirkt eine Brechzahländerung von etwa 5 Einheiten in der 4. Dezimale.

Tabelle der Testsubstanzen

Substanz	$n_D^{20}$	$\frac{\Delta n}{\Delta T}$ [ $\text{K}^{-1}$ ]
Trimethylpentan	1.392	- 0.00049
Tetrachlorkohlenstoff	1.461	- 0.00057
Toluol	1.497	- 0.00056
Methylnaphthalin	1.616	- 0.00048

### Aufgaben

- 1.) Temperierung des Messprismas auf  $T = (20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , Übung der Geräteeinstellung durch Messung von dest. Wasser ( $n_D^{20} = 1.3330$ ). Sollte die Teilkreiseinstellung um mehr als 2 Einheiten der 4. Dezimale abweichen, ist eine Nachjustierung erforderlich (Assistenten befragen).
- 2.) Kalibrierungsmessung von Tetrachlorkohlenstoff (1.461), Toluol (1.497) und Monobromnaphthalin (1.6572). (alle Werte  $n_D^{20}$ ).
- 3.) Ansetzen von je 5 Eichlösungen von Weinsäure (je 25 ml im Konzentrationsbereich 1...20 Masse-%) und von D-Glucose (1...10 Masse-%). Die Lösungen werden auch für die polarimetrische Konzentrationsmessung benötigt.
- 4.) Messung der Brechzahlen der Lösungen; Berechnung der Kalibrierungskurve: Konzentration = f(Brechzahl) in Form einer Ausgleichsgeraden sowie einer Ausgleichsparabel nach der Methode der kleinsten Quadrate (Programm "regress"). Bestimmen Sie den maximalen Fehler der Konzentrationsmessung, wenn Sie im untersuchten Konzentrationsbereich eine lineare Ausgleichsfunktion verwenden. Geben Sie für beide Lösungen die kleinste Konzentrationsänderung an, die Sie bei sorgfältigster Messung mit dem Abbé-Refraktometer noch erfassen können.
- 5.) Messung je einer Glucose- und Weinsäure-Lösung unbekannter Konzentration. Angabe des 95%-Vertrauensintervalls.