

II.H.36

Chemie bestimmt unser Leben

Refraktometrie – Blick in die Moleküle

Ein Beitrag von Hubert Giar, Gießen



© RAABE 2019

Wikipedia/CC BY-SA 3.0/Gottisleben

Bei der Durchdringung der Materie mit Strahlung tritt eine Wechselwirkung auf. Die Veränderung der wieder austretenden Strahlung lässt Rückschlüsse auf den Aufbau der Materie zu und ist die Grundlage aller spektroskopischen Methoden. Das Refraktometer misst die Veränderung der Geschwindigkeit der Lichtstrahlung beim Durchdringen transparenter Stoffe. Die Auswertung liefert dabei u. a. Erkenntnisse über Atomradien und über die Struktur organischer Verbindungen.

KOMPETENZPROFIL

Klassenstufe: 11/12 (G9), 11–13 (G9)

Dauer: 10 Unterrichtsstunden

Kompetenzen: 1. Naturwissenschaftliche Definitionen, Regeln, Gesetzmäßigkeiten und Theorien erarbeiten und anwenden; 2. Chemische Experimente durchführen und auswerten; 3. Sachverhalte in naturwissenschaftlichen Zusammenhängen bewerten; 4. Einsatz und Wirkung von Stoffen in der alltäglichen Anwendung reflektieren

Thematische Bereiche: Strukturmerkmale, Atombau, Stoffgruppen, Naturstoffe

Medien: Texte, Grafiken

Hintergrundinformationen

Die Refraktometrie bietet für Lernende eine weitere Möglichkeit, Experimente mit exakter Messung durchzuführen, die über Reagenzglasversuche mit Teststäbchen und Titrations hin ausgehen. Hinzu kommt, dass ein digitales Messinstrument verwendet wird, das robust ist, einfach zu bedienen ist und mit sehr geringen Stoffportionen auskommt. Die eingesetzten Stoffe sind z. B. Kohlenwasserstoffe, aliphatisch, cyclisch und heterocyclisch, Halogenalkane, unterschiedliche Amine, Zucker und Pflanzenöle. Damit werden grundlegende Stoffe der Kohlenstoffchemie angesprochen, die zum überwiegenden Teil einen unmittelbaren Alltagsbezug haben.

Neben dem Stoff-Teilchen-Konzept steht hier vorrangig das Struktur-Eigenschaft-Konzept im Mittelpunkt und wird so weit ausgeführt, dass aus den Brechungsindices Strukturmerkmale wie Atomradien, Bindungsarten und geometrische Isomerie korreliert werden. So finden schließlich die Themenbereiche funktionelle Gruppen, chemische Bindungen, quantitative Bestimmungen und chemische Produkte Eingang in die erstellten Materialien.

Nach der Erarbeitung der Grundlagen über die Funktion des digitalen Refraktometers (**M 1**) werden in Anwendungsbeispielen die Alkoholgehalte von Destillaten und Brandweinen (**M 2**, **M 3**) sowie die Zuckergehalte diverser Fruchtsäfte und Lösungen (**M 4**) untersucht. In den folgenden Arbeitsblättern werden das Polarisierbarkeitsvolumen, die Molrefraktion und die Molrefraktionsinkremente (**M 5**) eingeführt und Beispielrechnungen auch mit Atomradien durchgeführt (**M 6**). Die Bestimmung der Atomradien der Halogenatome wird sich an (**M 7**). Mit experimentellen Untersuchungen von ausgewählten Pflanzenölen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit ungesättigten Fettsäuren (**M 8**) wird abschließend noch einmal eine Anwendung mit unmittelbarem Alltagsbezug thematisiert.

Hinweise zur Didaktik und Methodik

Auch wenn die Refraktometrie nicht explizit in den Lehrplänen enthalten ist, ist sie als übergeordnetes Thema geeignet, um Themen wie Atombau, Stoffgruppen und wichtige Naturstoffe in einem alternativen Ansatz im Unterricht zu behandeln und zu vertiefen. Hinzu kommt, dass die Refraktometrie eine wenig aufwendige, kompakte und sehr genaue spektroskopische Methode der instrumentellen Analytik ist und sich so aus den Lehrplänen für den Chemieunterricht entwickeln lässt. Jedes Arbeitsblatt enthält Material, auch in Form von Versuchsanleitungen sowie Aufgaben mit direktem Bezug zu den Materialien und Versuchen. Das erste Arbeitsblatt ist die Grundlage für alle folgenden, in denen der Brechungsindex ebenso erläutert wird wie seine Messung mit dem Refraktometer. Die Arbeitsblätter **M 2**, **M 3** und **M 4** befassen sich mit der Bestimmung von Massenanteilen von Stoffen in verdünnten Lösungen und sind grundsätzlich in der Reihenfolge austauschbar. Dagegen sollten die Arbeitsblätter **M 5**, **M 6** und **M 7** in der vorgegebenen Reihenfolge bearbeitet werden, da hier in mehreren Schritten die Bestimmung von Atomradien aus den gemessenen Brechungsindices hergeleitet wird. Die Refraktometrie von Pflanzenölen (**M 8**) führt die theoretischen und praktischen Ansätze fort und ist für eine Projektarbeit geeignet, bei der die Lernenden die Kompetenzen durch weitgehend selbstständige Arbeit weiterentwickeln. Der Umgang mit den eingesetzten Gefahrstoffen, das sind im Wesentlichen einige Halogenalkane, ist vertretbar, da nur sehr geringe Mengen eingesetzt werden. Der Versuch zur Iodzahl, bei dem in einem geschlossenen Gefäß für eine kurze Zeit geringe Mengen an Brom entstehen, ist als Lehrerversuch ausgewiesen.

Durchführung

Der Lösungsteil enthält zu jeder Aufgabe einen Lösungsvorschlag. Zu den Versuchen sind dort auch immer tatsächlich ermittelte Ergebnisse angegeben. Für den Fall, dass kein Refraktometer zu Verfügung steht, ist es so auch grundsätzlich möglich, die Arbeitsblätter ganz ohne selbst gefundene Messergebnisse zu bearbeiten. Die Bearbeitung der Versuche und der Materialien ist mit Aufgaben strukturiert. Die Aufgaben sollten in der vorgegebenen Reihenfolge bearbeitet werden, da sich Aufgabenteile oft auf vorher gefundene Teillösungen beziehen.

Hinweise zum fachübergreifenden Unterricht

Fachübergreifende und fächerverbindende Projekte mit der Untersuchung des Zuckergehalts von Lebensmitteln bieten sich an, ebenso die Vertiefung der ernährungsphysiologischen Aspekte ungesättigter Fettsäuren.

Literatur

Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
Das Buch gilt als Standardwerk für Physikalische Chemie. Die Behandlung des Brechungsindex findet sich in dem Kapitel über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Molekülen.

Hessisches Kultusministerium: Kerncurriculum gymnasiale Oberstufe Chemie. Stand Januar 2016. https://kultusministerium.hessen.de/sites/default/files/media/chemie_kerncurriculum.pdf
Die Bildungsstandards, Basiskonzepte und Themenbereiche sind hier ebenso aufgeführt wie in entsprechenden Veröffentlichungen weiterer Bundesländer.

Ulich, Hermann; Jost, Wilhelm: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1970.

In diesem Buch wird im Kapitel über die Refraktometrie insbesondere auch der Zusammenhang von Polarisierbarkeitsvolumen und Atomränge behandelt.

Auf einen Blick

Ab = Arbeitsblatt

Sv = Schülerversuch

1./2. Stunde

Thema:	Wie funktioniert ein Refraktometer?
M 1 (Ab)	Refraktometer – Aufbau und Funktion
M 2 (Sv)	Ethanol in Destillaten

Bestimmung des Alkoholgehalts

Dauer: Vorbereitung: 30 min Durchführung: 45 min

Chemikalien: Weißwein (300 ml)

Geräte: Destillationsapparatur mit 500-ml-Rundkolben, Vorstoß, Aufsatz mit Thermometer, Liebigkühler, Vorstoß, Schläuche für Kühlwasser, 100-ml-Rundkolben, Reagenzglas, Siedestellen, Heizpilze für beide Rundkolben, Stativmaterial
 Messbecher (500 ml)
 Refraktometer (digital) mit dem Messbereich von 1,333 bis 1,5





Die GBUs finden Sie auf der CD 68.

3./4. Stunde

Thema:	Methanol – in Brandweinen unerwünscht
M 3 (Sv)	Methanol-Anteile in Brandweinen

Dichten und Brechungsindices von Destillaten

Dauer: Vorbereitung: 30 min Durchführung: 30 min

Chemikalien: Ethanol, absolut (250 g)  
 100 ml Lösungen mit 37 g (E1) und 43 g (E2) Ethanol pro 100 g wässrige Lösung
 100 ml Lösungen mit 37 g (M1) und 43 g (M2) Gesamtalkohol, davon 1 g Methanol pro 100 g wässrige Lösung
 100 ml Lösungen mit 37 g (M3) und 43 g (M4) Gesamtalkohol, davon 1,5 g Methanol pro 100 g wässrige Lösung
 Destillate mit der Dichte $0,935 \text{ g/cm}^3$ aus Weinbrand (S1), Wodka (S2), Grappa (S3) und Obstler (S4)

Geräte: Refraktometer (digital) mit dem Messbereich von 1,333 bis 1,5
 Aräometer (für Dichten von $0,78 \text{ g/cm}^3$ bis $1,00 \text{ g/cm}^3$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
 Messzylinder (100 ml)



Die GBUs finden Sie auf der CD 68.

5. Stunde

Thema: Zuckersüße Erfrischungen
M 4 (Sv) Bestimmung des Zucker-Anteils in Fruchtsäften

Bestimmung des Zuckergehalts in süßen Getränken

Dauer: Vorbereitung: 15 min Durchführung: 30 min

Chemikalien: Saccharose
 Apfelsaft, Traubensaft, weitere Obstsäfte (alle frisch gepresst, klar)
 Limonaden (weitgehend frei von CO₂, klar)

Geräte: 8 Erlenmeyerkolben (100 ml)
 Refraktometer (digital) mit dem Messbereich von 1,333 bis 1,5
 Waage

6./7. Stunde

Thema: Mit dem Brechungsindex zur Strukturaufklärung
M 5 (Ab) Brechungsindex und Molrefraktion
M 6 (Ab) Vom Brechungsindex zum Atomradius

8. Stunde

Thema: Atomradien im Vergleich
M 7 (Sv) Atomradien einiger Nichtmetalle

Brechungsindices von Octan und Halogenalkanen

Dauer: Vorbereitung: 15 min Durchführung: 15 min

Chemikalien: n-Octan
 1-Chlorbutan
 1-Brombutan
 1-Iodbutan

Geräte: Messkolben mit Stopfen (10 ml)
 Refraktometer (digital) mit dem Messbereich von 1,333 bis 1,5
 Waage



Die GBUs finden Sie
auf der CD 68.









9./10. Stunde

Thema: Refraktion von Pflanzenölen
M 8 (Sv) Ungesättigte Fettsäuren in Pflanzenölen

Iodzahl und Brechungsindices von Pflanzenölen

Dauer: Vorbereitung: 30 min Durchführung: 45 min

Chemikalien:

- Olivenöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl
- Lösungen der Pflanzenöle (10 ml Lösung mit 0,5-g-Probe Öl und 5 ml Methylchlorid)  
- Reagenz A (20 ml wässrige Lösung mit 15 g Natriumbromat und 1 g Kaliumbromid)   
- Salzsäure 10%ig  
- Reagenz B (20 ml wässrige Lösung mit 5 g Kaliumiodat) 
- Stärke-Lösung 2%ig
- Natriumthiosulfat-Lösung (0,1 mol/l)

Geräte:

- Erlenmeyerkolben (100 ml) mit Stopfen
- Refraktometer (digital) mit Messbereich von 1,333 bis 1,5
- Pipetten (10 ml, 5 ml, 2 ml)
- Bürette



Die GBUs finden Sie auf der CD 68.

Refraktometer – Aufbau und Funktion

M 1

Die Ausbreitung des Lichts erfolgt im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von 299792458 m/s. In der Luft ist dieser Wert nur unmaßgeblich kleiner, in anderen transparenten Medien, insbesondere in flüssigen und festen, ist er deutlich kleiner. In der Folge wird ein Lichtstrahl an der Grenzfläche beim Übergang von Luft in eine transparente Flüssigkeit (M_1) und beim Übergang von Luft in ein transparentes festes Medium (M_2) abgelenkt (gebrochen). Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (c_v) zu der Lichtgeschwindigkeit in einem anderen Medium (c_M) ist der Brechungsindex (n):

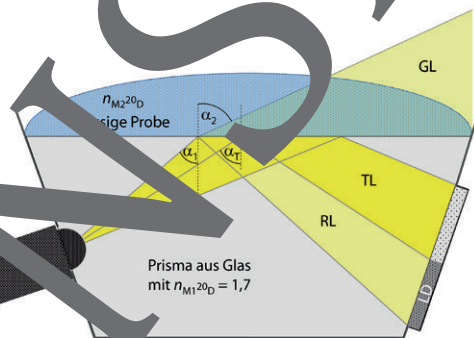
$$n_{M1} = \frac{c_v}{c_{M1}} \quad \text{und} \quad n_{M2} = \frac{c_v}{c_{M2}} \quad \text{und in der Folge} \quad \frac{n_{M1}}{n_{M2}} = \frac{c_{M2}}{c_{M1}}$$

Das Medium mit dem größeren Brechungsindex wird als das optisch dichtere und das mit dem kleineren Brechungsindex als das optisch dünnere bezeichnet.

Der Brechungsindex ist eine Stoffeigenschaft, die von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes abhängig ist. Er wird fast immer für 20 °C und für die Natrium-D-Linie angegeben ($n_{M,20^\circ D}$).

Die Brechungsindizes werden mit einem Refraktometer gemessen. Zur Messung werden wenige Tropfen der entsprechenden Flüssigkeit in die Mulde gegeben. Nachdem Schließen des Deckels wird der Messvorgang durch Drücken des Knopfes „READ“ gestartet. Der Brechungsindex wird sofort in dem Display angezeigt.

Mit dem Drücken des Knopfes trifft ein Bündel von Lichtstrahlen (L) auf die Grenzfläche zwischen dem Prisma und der zugefügten Probe (s. Skizze rechts). Wegen des schrägen Lichteinfalles werden die Einfallswinkel von links nach rechts immer größer. Das Licht mit relativ kleinen Einfallswinkeln wird teilweise an der Grenzfläche reflektiert (RL, Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel) und teilweise vom Lot weggebrochen (GL).



Dabei gilt:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_{M2}}{n_{M1}}$$

Bei einem bestimmten Einfallswinkel (α_T) verläuft der gebrochene Lichtstrahl parallel zu Grenzfläche. Damit tritt ab diesem Einfallswinkel kein Licht mehr aus dem Prisma aus, sondern alles wird reflektiert (Totalreflexion, TL). Das totalreflektierte Licht hat im Vergleich zu dem nur teilweise reflektierten Licht eine deutlich höhere Intensität und bewirkt an dem Lichtdetektor (LD) einen scharfen Übergang von schwacher zu starker Beleuchtung. Dieses Signal wird auch mithilfe der eingebauten Software als digitale Anzeige dargestellt.

Aufgaben

- Für die Beschriftung laut Skizze gilt: α_T ist 57°. **Berechnen** Sie den Brechungsindex der flüssigen Probe ($n_{M2,20^\circ D}$).
- Die Probe in dem skizzierten Refraktometer wird durch eine Probe einer anderen Flüssigkeit ersetzt. Diese hat den Brechungsindex 1,3340. **Berechnen** Sie dazu den Winkel α_T .

M 3 Methanol-Anteile in Destillaten

Die Dichten wässriger Lösungen von Ethanol und Methanol mit gleichen Alkoholanteilen unterscheiden sich nur wenig. 42%ige Lösungen beider Alkohole haben sogar die gleiche Dichte. 35%ige bis 45%ige Lösungen zeigen nur marginale Unterschiede. Daher kann der Anteil des Gesamtalkohols (Summe der Anteile von Ethanol und Methanol) in dem genannten Bereich über eine Dichtemessung bestimmt werden. Die Brechungsindices solcher Lösungen werden jedoch mit zunehmenden Methanolanteilen am Gesamtalkohol kleiner. Damit können mit der Kombination aus Dichtemessungen für solche Lösungen die Methanolanteile am Gesamtalkohol ermittelt werden.





Schülerversuch: Dichten und Brechungsindices von Destillaten

Vorbereitung: 30 min

Durchführung: 30 min

Chemikalien

- Ethanol, absolut (250 g)  
- 100 ml Lösungen mit 37 g (E1) und 43 g (E2) Ethanol pro 100 g wässrige Lösung
- 100 ml Lösungen mit 37 g (M1) und 43 g (M2) Gesamtalkohol, davon 1 g Methanol pro 100 g wässrige Lösung
- 100 ml Lösungen mit 37 g (M3) und 43 g (M4) Gesamtalkohol, davon 1,5 g Methanol pro 100 g wässrige Lösung
- Destillate mit der Dichte $0,935 \text{ g/cm}^3$ aus Weinbrand (S1), Wodka (S2), Grappa (S3) und Obstler (S4)

Geräte

- Aräometer (für Dichten von $0,70 \text{ g/cm}^3$ bis $1,00 \text{ g/cm}^3$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Messzylinder (100 ml)
- Refraktometer (digital) mit dem Messbereich von $1,333$ bis $1,5$
- Schutzbrille

Entsorgung: neutrale Rückstände in den Abfluss

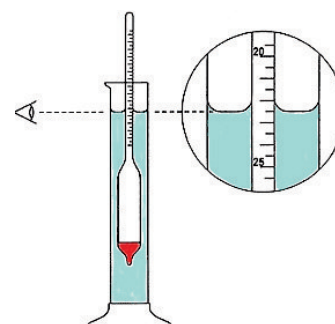
Versuchsdurchführung

(A) Durch Zusammengießen von Ethanol und Wasser werden die Lösungen A1 bis A3 mit unterschiedlichen Anteilen von Ethanol hergestellt: $w(\text{A1}) = 35 \%$, $w(\text{A2}) = 42 \%$ und $w(\text{A3}) = 45 \%$. Dazu werden in den ersten Erlenmeyerkolben 35 g Ethanol und 65 g Wasser eingebracht, in den zweiten 40 g Ethanol und 60 g Wasser und in den dritten schließlich 45 g Ethanol und 55 g Wasser.

Die Dichten (ρ_{20}) der Lösungen werden mit einem Aräometer bestimmt. Dazu müssen die Temperaturen in einem Wasserbad auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Für die Messung wird das Aräometer in einen 100-ml-Messzylinder mit etwa 80 ml Lösung eingetaucht.

Die Messung der Brechungsindices (n_{D}^{20}) erfolgt im Refraktometer mit einigen Tropfen der einzelnen Lösungen.

(B) Bestimmen Sie wie im Versuch A die Dichten (ρ_{20}) und die Brechungsindices (n_{D}^{20}) der Proben E1, E2, M1 bis M4 und S1 bis S4.



Skizze zur Funktionsweise eines Refraktometers

Wikipedia. Gemeinfrei

Aufgaben

1. **Tragen** Sie die Messergebnisse (ρ^{20} , n_D^{20}) in die Tabelle **ein**. **Ergänzen** Sie die Anteile an Gesamtalkohol ($w(A)$) und an Methanol ($w(M)$).
2. a) **Ergänzen** Sie oben im Koordinatensystem die gemessenen Dichten.
 b) **Tragen** Sie die Messwerte vom Versuch A in das vorgegebene Koordinatensystem **ein** und **zeichnen** Sie die Kurve dazu.
 c) **Tragen** Sie auch die Messwerte für die Proben E1 bis M4 und S1 bis S4 in das Koordinatensystem **ein**.
3. **Erörtern** Sie die Lage der Messwerte für die Proben E1 bis M4 und S1 bis S4 zur eingezeichneten Kurve im Hinblick auf die Methanolanteile.

Probe	Wasser	Methanol	Ethanol	A1	A2	A3	E1	E2
w(A)/w(M) in %	xxx	100	100					
ρ^{20} in g/cm ³	1	0,792	0,789					
n_D^{20}	1,3332	1,3288	1,3638					
Probe	M1	M2	M3	M4	S1	S2	S3	S4
w(A)/w(M) in %								
ρ^{20} in g/cm ³								
n_D^{20}								

