

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 2: Molrefraktion

Betreuer: Dr. Yanchun Liu

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 21.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 03.12.2013

1 Einleitung

Neben ihrer Eigenschaft, von Materie absorbiert und emittiert zu werden, kann elektromagnetische Strahlung auch durch Brechung und Reflexion mit Materie in Wechselwirkung treten. Der Brechungsindex erlaubt es, Aussagen über eine untersuchte Probe zu treffen. Wie bei der Absorption ist auch die Brechung abhängig von der Wellenlänge und der Temperaturabhängigkeit der Probe.

Oft wird nur der Brechungsindex für monochromatisches Licht einer definierten Wellenlänge (meist 589 nm) bei einer bestimmten Temperatur bestimmt. Da der Informationsgehalt dieser Zahl wesentlich niedriger ist als der eines Spektrums, muss die Identität der Probe bereits vor der Analyse weitgehend bekannt sein. Andererseits ist die Messung einfach und erlaubt es, mehrere bekannte Stoffe zu unterscheiden oder die Identität eines Stoffes zu verifizieren und unter geeigneten Bedingungen auch seine Reinheit abzuschätzen. Genutzt wird dies beispielsweise zur Bestimmung des Zuckergehalts von Wein und Trauben sowie zur Bestimmung des Glycol-Gehalts von Frostschutzmittel.

Da die Lichtbrechung durch Wechselwirkung mit Teilchen resultiert, lässt sich eine entsprechende molare Größe, die Molrefraktion, definieren. Diese soll im vorliegenden Versuch untersucht werden.

2 Theorie

2.1 Reflexions- und Brechungsgesetz

Die beim Übergang von Wellen (insbesondere Licht-, aber auch Schall- und andere Wellen) zwischen zwei Medien (Transmission) entscheidende Eigenschaft eines Mediums ist der Brechungsindex n , der das Verhältnis zwischen Phasengeschwindigkeit c_0 im Vakuum und Phasengeschwindigkeit c im Medium beschreibt:

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (1)$$

Beim Übergang der Welle zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex ändert sich die Phasengeschwindigkeit c . Dabei kommt es zu Stauchung (Übergang in ein optisch dichteres Medium) oder Streckung (Übergang in ein optisch weniger dichtes Medium) der Lichtwellen in Richtung des Einfallslotes. Zwischen Einfallswinkel α und Winkel β des gebrochenen Strahls besteht folgender Zusammenhang:

$$n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta \quad (2)$$

Dieser Zusammenhang wird als SNELLIUSSches Brechungsgesetz bezeichnet. Der Fall $\sin \beta > 1$ ist dabei unphysikalisch, sodass an der Grenzfläche zu einem optisch weniger dichten Medium ab dem kritischen Grenzwinkel α_c

$$\alpha_c > \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

Totalreflexion auftritt. Durch Messung des kritischen Winkels kann bei Kenntnis des Brechungsindex des einen Mediums der des anderen bestimmt werden. Dieses Prinzip wird im ABBE-Refraktometer genutzt.

2.2 Wechselwirkung von Materie mit elektrischen Felder

Die Wechselwirkung von Materie mit elektrischen Feldern rührt aus der molekularen Eigenschaft der Teilchen, polarisierbar zu sein, her. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes kommt es zur Polarisation, wobei zwischen Orientierungs- und Verschiebungspolarisation unterschieden wird.

Orientierungspolarisation beruht auf der Ausrichtung des permanenten Dipols der Moleküle eines Stoffes parallel zu den Feldlinien eines elektrischen Feldes.¹ Orientierungspolarisation ist nur bei Stoffen möglich, deren Moleküle ein permanentes Dipolmoment aufweisen. Dies trifft auf praktisch alle nicht-inversionssymmetrischen Moleküle zu. Moleküle mit Inversionszentrum können dagegen kein permanentes Dipolmoment aufweisen.

Verschiebungspolarisation beruht auf Induktion. Dabei verschiebt sich die Elektronendichte in einem Molekül entgegen den Feldlinien. Verschiebungspolarisation tritt bei allen Stoffen auf, auch bei solchen, die Orientierungspolarisation erlauben.

Die Gesamtpolarisation eines Stoffes setzt sich aus Orientierungs- und Verschiebungspolarisation zusammen und ist proportional zur Stoffmenge. Für die molare Polarisation P_m gilt die DEBYE-Gleichung

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B \cdot T} \right) \quad (4)$$

mit den Größen

ϵ_0	...	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
N_A	...	AVOGADRO-Konstante
α	...	Polarisierbarkeit des Mediums
μ	...	permanentes Dipolmoment der Moleküle des Mediums
k_B	...	BOLTZMANN-Konstante
T	...	Temperatur

2.3 Wechselwirkung von Materie mit Licht

Da Licht als elektromagnetische Welle auch eine elektrische Feldkomponente aufweist, kann es mit Molekülen wechselwirken. Da sichtbares Licht jedoch sehr hohe Frequenzen aufweist, reicht die kurze Periodendauer der Welle nicht mehr aus, um eine Orientierung der Moleküle zu bewirken. Es wird nur noch Verschiebungspolarisation beobachtet. Die DEBYE-Gleichung geht in die CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung über:

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot V_m \quad (5)$$

$$= \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \quad (6)$$

Das molare Volumen berechnet sich dabei nach

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (7)$$

aus der molaren Masse M und der Dichte ρ des Stoffes.

¹Hierbei ist die Vorzeichenkonvention zu beachten: Die Linien des elektrischen Feldes verlaufen von positiven zu negativen Ladungen, während ein Dipolmoment vektoriell von der negativen zur positiven Ladung verläuft.

Die Polarisierbarkeit α hängt über

$$\alpha = 4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \alpha' \quad (8)$$

mit dem Polarisierbarkeitsvolumen α' zusammen. Einsetzen in Gleichung 6 liefert

$$P_m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha' \quad (9)$$

Das Polarisierbarkeitsvolumen α' ist ein Maß für die Stärke der Bindung der Elektronen an den Kern und ist umso kleiner je stärker die Bindung der Elektronen an den Atomkern ist. Kleine Kerne binden ihre Elektronen stark an sich und können einer Verschiebung der Elektronendichte durch ein externes Feld gut entgegenwirken. Bei größeren Kernen haben die äußeren Elektronen eine größere Entfernung zum Kern und sind weniger stark an ihn gebunden.

Das Polarisierbarkeitsvolumen ist auch ein grobes Maß für die Größe eines Teilchens. Bei Molekülen verhalten sich die Polarisierbarkeitsvolumina annähernd additiv gegenüber den Polarisierbarkeitsvolumina der Atome, aus denen sich das Molekül zusammensetzt. Dabei sind jedoch spezielle Wechselwirkungen bei verschiedenen Atomkombinationen (funktionellen Gruppen) zu berücksichtigen. Eine Tabelle mit Werten für atomare Refraktionen ist in der Versuchsbeschreibung [1] auf Seite 6 zu finden.

2.4 Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante

Nach MAXWELL gilt für die Lichtgeschwindigkeit c in einem Medium

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mu_0 \cdot \mu_r}} \quad (10)$$

Für das Vakuum gilt damit

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (11)$$

Mit Gleichung 1 folgt für den Quotienten der Gleichungen 10 und 11

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r} \quad (12)$$

Für die meisten Stoffe ist $\mu \approx 1$, sodass näherungsweise

$$n^2 = \varepsilon_r \quad (13)$$

gilt. Einsetzen dieser Näherung und Gleichung 7 in Gleichung 5 liefert

$$R_m = P_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (14)$$

Diese Gleichung verknüpft einfach messbare Größen – Brechungsindex n und Dichte ρ – mit der molaren Polarisation P_m (auch molare Refraktion: R_m) eines Stoffes.

2.5 Temperaturabhängigkeit der Dichte

Für die Temperaturabhängigkeit des Volumens V gilt über einen hinreichend kleinen Temperaturbereich

$$V = V_0 \cdot e^{\gamma \cdot (T - T_0)} \quad (15)$$

Wegen der Konstanz der Masse m folgt daraus für die Dichte $\rho = \frac{m}{V}$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \cdot e^{\gamma \cdot (T - T_0)} \quad (16)$$

Bei einer Referenztemperatur von $\vartheta_0 = 25\text{ °C}$ ergibt sich

$$\rho_{\vartheta} = \rho_{25\text{ °C}} \cdot e^{\gamma \cdot (25\text{ °C} - \vartheta)} \quad (17)$$

3 Durchführung

Um die molare Refraktion der vorgegebenen Flüssigkeiten zu bestimmen, wurden diese in einem ABBE-Refraktometer untersucht. Vor dem Auftragen der Flüssigkeiten auf das Prisma des Refraktometers wurden die Flüssigkeiten in einem Wasserbad sowie die Prismen über ein Schlauchsystem mit Wasser aus dem Wasserbad eines Thermostaten auf $(25,0 \pm 1,0)\text{ °C}$ temperiert. Dann wurde mit jeder Probe wie folgt vorgegangen:

Eine kleine Probenmenge wurde mittels EPPENDORF-Pipette auf das feststehende Prisma aufgetragen, sodass dieses von einem Flüssigkeitsfilm bedeckt wurde. Anschließend wurde das bewegliche Prisma auf den Film aufgesetzt und die Lampe so eingestellt, dass das Prisma beleuchtet war. Nach der Einstellung der Rot-Blau-Verschiebung wurde die Grenze zwischen der hellen und der dunklen Zone auf das Fadenkreuz des Refraktometers eingestellt. Die vom Gerät ausgegebenen Werte für Brechungsindex und Temperatur wurden notiert und die Flüssigkeit entfernt. Die Messung wurde zweimal wiederholt. Nach der dritten Messung wurden beide Prismen abgetrocknet, mit Ethanol gereinigt und gewartet, bis sich dieser verflüchtigt hatte.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Brechzahlen n und Temperaturen ϑ der untersuchten Proben

Probe	Stoff	n_1	$\frac{\vartheta_1}{\text{°C}}$	n_2	$\frac{\vartheta_2}{\text{°C}}$	n_3	$\frac{\vartheta_3}{\text{°C}}$
1	Ethan-1,2-diol	1,4284	24,5	1,4282	24,6	1,4283	24,6
2	Octan-1-ol	1,4272	24,6	1,4271	24,6	1,4271	24,7
3	Butan-1,4-diol	1,4442	24,7	1,4441	24,7	1,4441	24,7
5	Methanol	1,3298	24,2	1,3296	24,2	1,3297	24,2
7	Butan-1-ol	1,3966	24,4	1,3966	24,5	1,3966	24,5
8	Cyclohexanon	1,4481	24,7	1,4479	24,8	1,4479	24,8
9	Ethanol	1,3606	24,8	1,3606	24,8	1,3604	24,8
10	Propan-2-ol	1,3749	24,9	1,3748	24,9	1,3750	24,9

Tabelle 2: Gegebene Dichten ρ für 25 °C und Volumenausdehnungskoeffizienten γ

Probe	Stoff	$\frac{\rho_{25\text{ °C}}}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{\gamma}{10^3}$
1	Ethan-1,2-diol	1,1050	0,62
2	Octan-1-ol	0,8210	0,816
3	Butan-1,4-diol	1,0150	0,57
5	Methanol	0,7867	1,19
7	Butan-1-ol	0,8020	0,925
8	Cyclohexanon	0,9430	0,914
9	Ethanol	0,7851	1,101
10	Propan-2-ol	0,7810	1,06

5 Auswertung

Die Berechnung der molaren Refraktion R_m erfolgt nach Gleichung 14. Dazu müssen vorher Dichte ρ und molare Masse M berechnet werden.

5.1 Dichtekorrektur

Die Messungen wurden nicht bei exakt 25 °C durchgeführt. Es ist deshalb zunächst die Dichte nach Gleichung 17 zu korrigieren. Beispielsweise ergibt sich für die erste Messung von Probe 1:

$$\begin{aligned}\rho &= 1,1050 \text{ g cm}^{-3} \cdot e^{0,62 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot (25\text{ °C} - 24,5\text{ °C})} \\ &= 1,1053 \text{ g cm}^{-3}\end{aligned}$$

Anwendung auf alle Messwerte liefert die korrigierten Dichten in Tabelle 3.

Tabelle 3: Um die Volumenausdehnung korrigierte Dichten

Probe	Stoff	$\frac{\rho_1}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{\rho_2}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{\rho_3}{\text{g cm}^{-3}}$
1	Ethan-1,2-diol	1,1053	1,1053	1,1053
2	Octan-1-ol	0,8213	0,8213	0,8212
3	Butan-1,4-diol	1,0152	1,0152	1,0152
5	Methanol	0,7874	0,7874	0,7874
7	Butan-1-ol	0,8024	0,8024	0,8024
8	Cyclohexanon	0,9433	0,9432	0,9432
9	Ethanol	0,7853	0,7853	0,7853
10	Propan-2-ol	0,7811	0,7811	0,7811

5.2 Molare Massen

Die molaren Massen lassen sich aus den Summenformeln $C_cH_hO_o$ berechnen. Unter Verwendung der Atommassen in Tabelle 4

Tabelle 4: Verwendete Atommassen

Atom	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
C	$12,0107 \pm 0,0011$
H	$1,00794 \pm 0,00017$
O	$15,99940 \pm 0,00037$

ergeben sich die molaren Massen in Tabelle 5.

Tabelle 5: Berechnete molare Massen

Probe	Stoff	Formel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
1	Ethan-1,2-diol	$C_2H_6O_2$	62,068
2	Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	130,228
3	Butan-1,4-diol	$C_4H_{10}O_2$	90,121
5	Methanol	CH_4O	32,042
7	Butan-1-ol	$C_4H_{10}O$	74,122
8	Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	98,143
9	Ethanol	C_2H_6O	46,068
10	Propan-2-ol	C_3H_8O	60,095

5.3 Experimentelle molare Refraktion

Aus den experimentellen Daten kann die molare Refraktion anhand von Gleichung 14 berechnet werden. Für die erste Messung von Probe 1 ergibt sich

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{(1,4284)^2 - 1}{(1,4284)^2 + 2} \cdot \frac{62,068 \text{ g mol}^{-1}}{1,1053 \text{ g cm}^{-3}} \\ &= 14,458 \text{ mL mol}^{-1} \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die in Tabelle 6 angegebenen Werte. In der letzten Spalte von Tabelle 6 sind für jede Probe die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 6: Berechnete molare Refraktionen und deren Mittelwert

Probe	Stoff	$\frac{R_{m1}}{\text{mL mol}^{-1}}$	$\frac{R_{m2}}{\text{mL mol}^{-1}}$	$\frac{R_{m2}}{\text{mL mol}^{-1}}$	$\frac{\langle R_m \rangle}{\text{mL mol}^{-1}}$
1	Ethan-1,2-diol	14,458	14,453	14,456	14,456
2	Octan-1-ol	40,729	40,721	40,724	40,725
3	Butan-1,4-diol	23,590	23,586	23,586	23,587
5	Methanol	8,297	8,292	8,295	8,295
7	Butan-1-ol	22,224	22,226	22,226	22,226
8	Cyclohexanon	27,859	27,851	27,851	27,854
9	Ethanol	12,967	12,967	12,960	12,965
10	Propan-2-ol	17,608	17,604	17,612	17,608

5.4 Vergleich der molaren Refraktionen der Alkohole

Innerhalb der homologen Reihe der Alkanole sollte sich die Molrefraktion linear verhalten. Tatsächlich lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Kettenlänge und molarer Refraktion aus den experimentellen Daten feststellen:

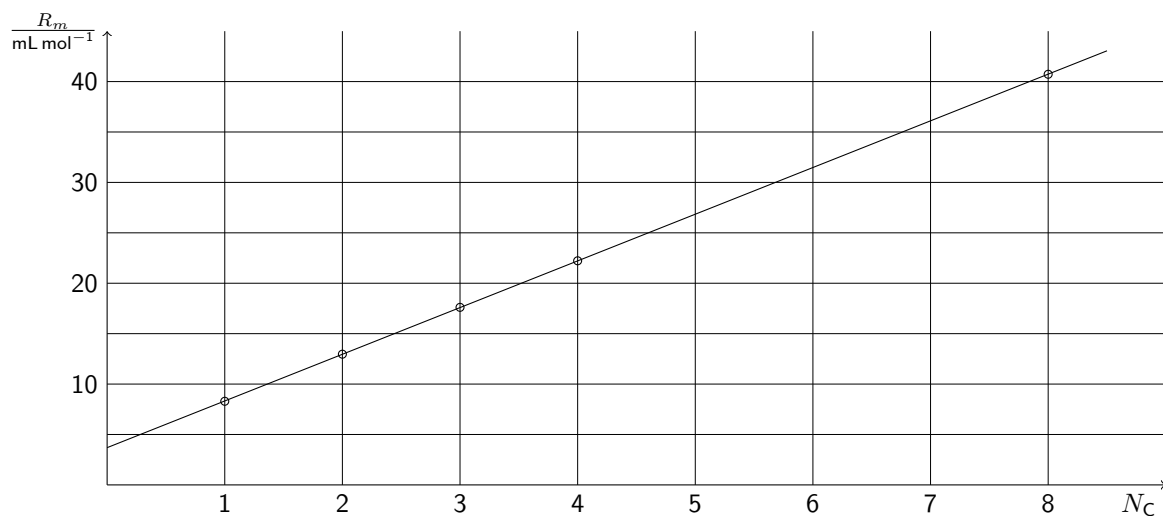


Abbildung 1: Auftragung der molaren Refraktion der untersuchten Alkohole gegen die Anzahl der C-Atome in den jeweiligen Molekülen

Die Fit-Gerade hat die Form

$$R_m(N_C) = R_m(\text{CH}_2) \cdot N_C + R_m(\text{O}) + 2 \cdot R_m(\text{H})$$

mit den Parametern

$$R_m(\text{CH}_2) = (4,630 \pm 0,005) \text{ mL mol}^{-1}$$

$$R_m(\text{O}) + 2 \cdot R_m(\text{H}) = (3,694 \pm 0,020) \text{ mL mol}^{-1}$$

Der Korrelationskoeffizient der Gerade ist mit $R^2 = 0,9999971$ äußerst hoch.

5.5 Bestimmung der Atomrefraktionen aus den experimentellen Daten

Aus den experimentellen Daten lassen sich auch die Atomrefraktionen von C-, H-, Hydroxyl-O- und Carbonyl-O-Atomen bestimmen. Hierzu wird in einer Tabellenkalkulation zeilenweise für jeden Stoff tabelliert, wie viele der entsprechenden Atome in seinen Molekülen vorhanden sind. An anderer Stelle werden Schätzwerte für die Atomrefraktionen vorgegeben. In der Zeile eines jeden Stoffes wird aus den Werten der vorgegebenen Atomrefraktionen und der Anzahl der Atomsorten die Refraktion des Moleküls berechnet. In einer weiteren Spalte wird das Quadrat der Abweichungen der so berechneten Werte von den tatsächlich gemessenen berechnet und mit dem reziproken Quadrat des in Tabelle 11 berechneten Größtfehlers gewichtet. Die Abweichungsquadrate werden in einer Zelle aufsummiert. Mithilfe eines Solvers wird nun das Minimum dieser Zelle bestimmt, wobei die Schätzwerte der Atomrefraktionen angepasst werden. Dies liefert als Ergebnis

Tabelle 7: Aus den experimentellen Ergebnissen mittels χ^2 -Methode ermittelte Atomrefraktionen

Atom	R_m mL mol ⁻¹
C	2,421
H	1,104
O (Hydroxyl)	1,479
O (Carbonyl)	2,290

Tabelle 8: Aus den Werten des Solvers (Tabelle 7) berechnete Molrefraktionen für die untersuchten Stoffe und ihre Abweichung von den experimentell ermittelten Werten

Probe	Stoff	R'_m mL mol ⁻¹	$R'_m - R_m$ mL mol ⁻¹	$\frac{(R'_m - R_m)^2}{u^2(R_m)}$
1	Ethan-1,2-diol	14,424	-0,032	2,02
2	Octan-1-ol	40,717	-0,008	0,01
3	Butan-1,4-diol	23,681	0,094	5,83
5	Methanol	8,316	0,021	1,42
7	Butan-1-ol	22,202	-0,024	0,28
8	Cyclohexanon	27,854	0,000	0,00
9	Ethanol	12,945	-0,020	0,54
10	Propan-2-ol	17,573	-0,035	0,91

5.6 Polarisierbarkeitsvolumen

Die Berechnung des Polarisierbarkeitsvolumens erfolgt nach Gleichung 9:

$$\alpha' = \frac{3R_m}{4\pi \cdot N_A} \quad (18)$$

Für die erste Probe ergibt sich

$$\begin{aligned}\alpha' &= \frac{3 \cdot 14,456 \text{ mL mol}^{-1}}{4 \cdot 3,141592 \cdot 6,022142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 5,731 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3\end{aligned}$$

Analog ergeben sich die Polarisierbarkeitsvolumina der anderen Substanzen.

Tabelle 9: Berechnete Polarisierbarkeitsvolumina α'

Probe	Stoff	$\frac{\alpha'}{10^{-30} \text{ m}^3}$
1	Ethan-1,2-diol	5,731
2	Octan-1-ol	16,144
3	Butan-1,4-diol	9,351
5	Methanol	3,288
7	Butan-1-ol	8,811
8	Cyclohexanon	11,042
9	Ethanol	5,139
10	Propan-2-ol	6,980

5.7 Theoretische molare Refraktion

Aus den in der Versuchsbeschreibung angegebenen Atomrefraktionen lassen sich die theoretisch zu erwartenden molaren Refraktionen berechnen. Beispielsweise ergibt sich für Ethylenglycol, welches 2 C-, 6 H- und 2 Hydroxyl-O-Atome aufweist

$$\begin{aligned}R_{m,th} &= (2 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 2 \cdot 1,525) \text{ mL mol}^{-1} \\ &= 14,486 \text{ mL mol}^{-1}\end{aligned}$$

Analog ergeben sich die theoretischen Werte deren anderen Stoffe.

Tabelle 10: Theoretische molare Refraktionen

Probe	Stoff	$\frac{R_{m,th}}{\text{mL mol}^{-1}}$
1	Ethan-1,2-diol	14,486
2	Octan-1-ol	40,669
3	Butan-1,4-diol	23,722
5	Methanol	8,343
7	Butan-1-ol	22,197
8	Cyclohexanon	27,719
9	Ethanol	12,961
10	Propan-2-ol	17,579

6 Fehler

6.1 Fehlerquellen

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern in den Ergebnissen geführt:

- Viele der untersuchten Stoffe sind hygroskopisch. Da nicht unter Wasserausschluss gearbeitet wurde, haben die Proben vermutlich Wasser aus der Luft aufgenommen. Aus dem sehr guten Zusammenhang zwischen molarer Refraktion und Kettenlänge bei den Alkoholen lässt sich jedoch ableiten, dass der Fehler durch die Hygroskopizität (zumindest bei den Alkoholen) sehr klein ist.
- Gemessen wurde die lokale Temperatur auf der Oberfläche eines Prisma. Es konnte nicht sichergestellt werden, dass die Temperatur der gesamten gemessenen Flüssigkeit gleich war. Da die untersuchte Flüssigkeitsschicht jedoch sehr dünn war, ist der Fehler vermutlich sehr klein.

Bei der Auswertung wurden folgende Näherungen gemacht:

- Es wurde angenommen, dass $\mu_r = 1$ ist, die Proben also keinerlei magnetische Eigenschaften zeigen. Die untersuchten Stoffe sind diamagnetisch, sodass $\mu_r < 1$. Die Abweichung des Koeffizienten μ_r von 1 ist für die untersuchten Proben jedoch sehr klein (Abweichungen im Bereich von 10^{-5} und weniger). Die Näherung ist deshalb sehr gut und hat bei der gegebenen Messgenauigkeit keinen Einfluss auf das Ergebnis.

6.2 Fehlerrechnung

Für die berechneten molaren Refraktionen soll eine Fehlerrechnung vorgenommen werden. Die Berechnung der molaren Refraktionen in der Auswertung erfolgt nach Gleichung 14, sodass zunächst die Fehler für den Brechungsindex n , die molare Masse M und die Dichte ρ abgeschätzt werden müssen.

6.2.1 Fehlerabschätzung – Molrefraktion

Die empirische Standardabweichung für den Brechungsindex n liegt bei $\pm 0,0001$. Für die Größtfehlerabschätzung wird ein Fehler von $\pm 0,0003$ angenommen.

Die Dichten der untersuchten Stoffe sind auf vier Nachkommastellen angegeben. Da kein Fehler angegeben ist, wird von einem Größtfehler von $\pm 0,0010 \text{ g cm}^{-3}$ ausgegangen. Der Fehler ist damit relativ großzügig abgeschätzt. Dafür wird der Einfluss der Temperatur vernachlässigt.

Der Fehler der molaren Masse ergibt sich aus der Unsicherheit über die Isotopenzusammensetzung der untersuchten Stoffe (Tabelle 4) und berechnet sich nach

$$u(M) = N_C \cdot u(M_C) + N_H \cdot u(M_H) + N_O \cdot u(M_O) \quad (19)$$

6.2.2 Fehlerfortpflanzung – Molrefraktion

Nach dem GAUSSSchen Fehlerfortpflanzungsgesetz lässt sich der Gesamtfehler aus den Einzelfehlern berechnen als

$$\begin{aligned}
 |u(R_m)| &= u(n) \cdot \left| \frac{\partial R_m}{\partial n} \right| + u(M) \cdot \left| \frac{\partial R_m}{\partial M} \right| + u(\rho) \cdot \left| \frac{\partial R_m}{\partial \rho} \right| \\
 &= u(n) \cdot \left| \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{\rho} \right| + u(M) \cdot \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \right| + u(\rho) \cdot \left| -\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho^2} \right| \\
 &= R_m \cdot \left(\frac{6n \cdot u(n)}{(n^2 - 1) \cdot (n^2 + 2)} + \frac{u(M)}{M} + \frac{u(\rho)}{\rho} \right) \quad (20)
 \end{aligned}$$

Beispielsweise ist für die erste Probe der Größtfehler der molaren Masse nach Gleichung 19

$$\begin{aligned}
 u(M) &= (2 \cdot 0,0011 + 6 \cdot 0,00017 + 2 \cdot 0,00037) \text{ g mol}^{-1} \\
 &= 0,004 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die molare Refraktion nach Gleichung 20 ein Größtfehler von

$$\begin{aligned}
 u(R_m) &= 14,456 \text{ mL mol}^{-1} \cdot \left(\frac{61,4283 \cdot 0,0003}{(1,4283^2 - 1) \cdot (1,4283^2 + 2)} + \frac{0,004 \text{ g mol}^{-1}}{62,068 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{0,0010 \text{ g cm}^{-3}}{1,1050 \text{ g cm}^{-3}} \right) \\
 &= 14,456 \text{ mL mol}^{-1} \cdot 0,16 \% \\
 &= 0,023 \text{ mL mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die Größtfehler der anderen gemessenen Refraktionen.

Tabelle 11: Größtfehler der Molrefraktionen – berechnet nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

Probe	Stoff	$\frac{u(R_m)}{\% R_m}$	$\frac{u(R_m)}{\text{mL mol}^{-1}}$
1	Ethan-1,2-diol	$\pm 0,16$	$\pm 0,023$
2	Octan-1-ol	$\pm 0,19$	$\pm 0,078$
3	Butan-1,4-diol	$\pm 0,16$	$\pm 0,039$
5	Methanol	$\pm 0,22$	$\pm 0,018$
7	Butan-1-ol	$\pm 0,20$	$\pm 0,045$
8	Cyclohexanon	$\pm 0,17$	$\pm 0,048$
9	Ethanol	$\pm 0,21$	$\pm 0,027$
10	Propan-2-ol	$\pm 0,21$	$\pm 0,037$

6.2.3 Fehlerfortpflanzung – Polarisierbarkeitsvolumen

Das Polarisierbarkeitsvolumen berechnet sich nach Gleichung 18. In der Gleichung sind die Unsicherheiten von π und N_A sind vernachlässigbar, sodass sich der Fehler des Polarisierbarkeitsvolumens nach

$$\begin{aligned}
 u(\alpha') &= u(R_m) \cdot \left| \frac{\partial \alpha'}{\partial R_m} \right| \\
 &= \frac{u(R_m)}{R_m} \cdot \alpha' \quad (21)
 \end{aligned}$$

berechnet. Für die erste Probe ergibt dies

$$\begin{aligned} u(\alpha') &= 0,16 \% \cdot 5,731 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \\ &= 1,0 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die Größtfehler der anderen Polarisierbarkeitsvolumina.

Tabelle 12: Größtfehler der Polarisierbarkeitsvolumina – berechnet nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

Probe	Stoff	$\frac{u(\alpha')}{\% \alpha'}$	$\frac{u(\alpha')}{\text{mL mol}^{-1}}$
1	Ethan-1,2-diol	$\pm 0,16$	$\pm 0,009$
2	Octan-1-ol	$\pm 0,19$	$\pm 0,031$
3	Butan-1,4-diol	$\pm 0,16$	$\pm 0,015$
5	Methanol	$\pm 0,22$	$\pm 0,007$
7	Butan-1-ol	$\pm 0,20$	$\pm 0,018$
8	Cyclohexanon	$\pm 0,17$	$\pm 0,019$
9	Ethanol	$\pm 0,21$	$\pm 0,011$
10	Propan-2-ol	$\pm 0,21$	$\pm 0,015$

7 Zusammenfassung

Bestimmt wurden die Molrefraktionen und Polarisierbarkeitsvolumina der gegebenen Stoffe:

Tabelle 13: Aus den experimentellen Daten berechnete Molrefraktionen und Polarisierbarkeitsvolumina mit Größtfehlern

Probe	Stoff	$\frac{R_m}{\text{mL mol}^{-1}}$	$\frac{\alpha'}{10^{-30} \text{ m}^3}$
1	Ethan-1,2-diol	$14,456 \pm 0,023$	$5,731 \pm 0,010$
2	Octan-1-ol	$40,725 \pm 0,079$	$16,144 \pm 0,032$
3	Butan-1,4-diol	$23,587 \pm 0,039$	$9,351 \pm 0,016$
5	Methanol	$8,295 \pm 0,018$	$3,288 \pm 0,008$
7	Butan-1-ol	$22,226 \pm 0,045$	$8,811 \pm 0,018$
8	Cyclohexanon	$27,854 \pm 0,049$	$11,042 \pm 0,020$
9	Ethanol	$12,965 \pm 0,028$	$5,139 \pm 0,011$
10	Propan-2-ol	$17,608 \pm 0,037$	$6,980 \pm 0,015$

Aus den experimentellen Molrefraktionen wurden außerdem die Atomrefraktionen bestimmt

Tabelle 14: Experimentell bestimmte Atomrefraktionen

Atom	R_m mL mol ⁻¹
C	2,421
H	1,104
O (Hydroxyl)	1,479
O (Carbonyl)	2,290

8 Diskussion

8.1 Vergleich der theoretischen und experimentellen Molrefraktionen

Beim Vergleich der theoretischen Werte (Tabelle 10) mit den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 13) fällt auf, dass die theoretischen Werte für die Proben 2 (Octan-1-ol), 7 (Butan-1-ol), 9 (Ethanol) und 10 (Propan-2-ol) gut im Intervall des abgeschätzten Größtfehlers der experimentellen Werte liegen, während die Proben 1 (Ethan-1,2-diol) und 5 (Methanol) größere Abweichungen zeigen. Bei den Proben 3 (Butan-1,4-diol) und 8 (Cyclohexanon) schließlich ergeben sich sehr große Abweichungen. Zur Erklärung dieser Abweichungen kommen hauptsächlich zwei Ansätze infrage:

Zum einen weist das Modell der additiven Berechnung der Molrefraktionen aus den Atomrefraktionen Unzulänglichkeiten auf. Die Tabellenwerte sind nur dann eine zuverlässige Grundlage, wenn sie durch Untersuchung ähnlicher Substanzen wie der im Experiment verwendeten bestimmt wurden. Wurden bei der Erstellung des Modells jedoch andere Substanzen genutzt, so sind größere Abweichungen für andere Verbindungen durchaus zu erwarten.

Zum anderen wurden die untersuchten Proben bereits von anderen Praktikanten genutzt und waren während dieses und auch vorhergehender Experimente der Luft ausgesetzt. Aus dieser konnten sie H₂O (und eventuell auch andere Bestandteile wie CO₂) aufnehmen und so ihre chemische Zusammensetzung und damit auch die optischen Eigenschaften verändern. Dieser und mögliche andere systematische Fehler wurden in der Fehlerrechnung nicht berücksichtigt.

Es lässt sich folgern, dass der tatsächliche experimentelle Fehler größer ist als der berechnete Größtfehler.

8.2 Vergleich der gegebenen und der experimentellen Atomrefraktionen

Beim Vergleich der in der Versuchsbeschreibung gegebenen Atomrefraktionen mit den aus den experimentellen Daten berechneten fällt zunächst die hohe Übereinstimmung der Atomrefraktionen für C- (Differenz zwischen experimentellem und gegebenem Wert: +0,003 mL mol⁻¹) und H-Atome (+0,004 mL mol⁻¹) auf. Für die O-Atome differieren die Werte stärker.

Der aus den experimentellen Daten ermittelte Wert für die Atomrefraktion der Hydroxyl-O-Atome ist klei-

ner als der in der Versuchsvorschrift tabellierte. Der Unterschied von $-0,046 \text{ mL mol}^{-1}$ liegt jedoch in der Größenordnung des experimentellen Fehlers und lässt sich somit durch diesen erklären. Für eine genauere Bestimmung wäre eine Untersuchung mehrerer verschiedener Polyole notwendig.

Die Abweichung der experimentellen Carbonyl-O-Atomrefraktion vom Tabellenwert ist noch größer. Der Wert wurde jedoch allein aus der Messung der Probe 8 gewonnen und spiegelt deshalb den gesamten Fehler dieser Messung wider. Insofern ist er wenig zuverlässig und die Differenz $+0,079 \text{ mmol L}^{-1}$ durchaus im Rahmen des experimentellen Fehlers.

8.3 Fit-Parameter der Alkohol-Kurve

Die Fit-Parameter der Alkohol-Kurve (Abbildung 1) stimmen ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen des Solvers überein. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass die entsprechenden Proben auch in der Auswertung mit dem Solver aufgrund ihrer Anzahl ein hohes Gewicht hatten.

Die Abweichungen der experimentellen Kurve von der aus den gegebenen Werten berechneten ist etwas größer, insgesamt aber so klein, dass die beiden Kurven optisch nicht voneinander unterscheidbar sind.

8.4 Polarisierbarkeitsvolumina

Die Polarisierbarkeitsvolumina liegen in der Größenordnung von 10^{-30} m^3 und damit in der Größenordnung der Moleküle der untersuchten Proben. Das Polarisierbarkeitsvolumen (wie auch die Molrefraktion) steigt mit der Molekülgröße an – besonders deutlich zu sehen ist dies an der homologen Reihe der Alkanole, aber auch beim Vergleich von etwa Butan-1-ol und Cyclohexanon. Das mit der Molekülgröße steigende Polarisierbarkeitsvolumen lässt sich damit erklären, dass mit steigender Anzahl verfügbarer Elektronen auch das Molekül stärker polarisiert werden kann.

9 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 2: Molrefraktion, Fassung vom 23.09.2008.