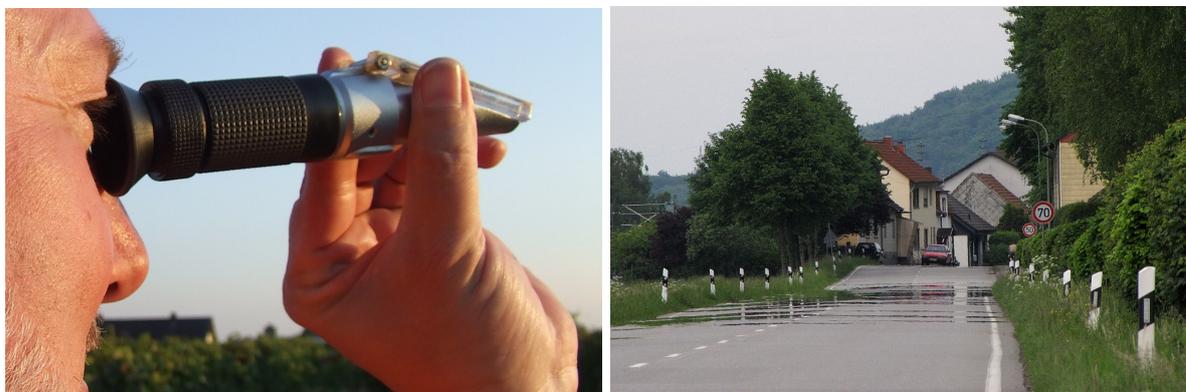


O-01: Refraktometer nach Wollaston

(Version 2 – 15. November 2022)



Einfache Refraktometer werden bereits seit Jahrhunderten im Weinbau eingesetzt, um den Reifegrad der Trauben und damit den optimalen Zeitpunkt für die Lese zu bestimmen. Das grundlegende Messprinzip findet bis heute noch seine Anwendung für solche und ähnliche Zwecke zur Qualitätskontrolle und Bestimmung von Konzentrationen u. a. in der Lebensmittelindustrie. Seine Funktionsweise beruht auf der Totalreflexion, die auch der Grund für Luftspiegelungen am Boden ist, sog. Fata Morganas, die man vor allem im Sommer über dem heißen Asphalt oder in der Wüste beachten kann.

In diesem Versuch wird mit einer sehr einfachen Anordnung, die im Wesentlichen nur aus einem Halbzylinder aus Glas besteht, zunächst der Brechungsindex dieses Glases bestimmt. Mit dieser Kenntnis werden anschließend verschiedene unbekannte Flüssigkeiten untersucht und anhand ihres experimentell bestimmten Brechungsindex identifiziert.

Brechung von Licht

Die Geschwindigkeit, mit der sich Licht ausbreitet, hängt in erster Linie von dem Material ab, durch das es sich bewegt. Am schnellsten ist das Licht im Vakuum mit der Geschwindigkeit $c_0 = 2,998 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, dem universellen Tempolimit. In allen anderen Medien ist das Licht um einen bestimmten Faktor n_m langsamer, den man Brechungsindex nennt, $c_m = \frac{c_0}{n_m}$. Diese Materialabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts hat eine interessante Konsequenz, wenn Licht über eine Grenzfläche von einem Medium zu einem anderen tritt: es ändert seine Richtung. Dieses Verhalten bezeichnen wir als *Brechung*, und wir können es uns anhand von Abb. 1 veranschaulichen.

Hier wird eine geradlinige Wellenfront betrachtet, die durch eine Schar paralleler Strahlen dargestellt ist und sich im Medium 1 mit der Geschwindigkeit $c_1 = \frac{c_0}{n_1}$ ausbreitet, bis sie unter dem Winkel α (gemessen gegen das Lot) auf die Grenzfläche zu Medium 2 trifft. Ein ausgewählter Strahl der Wellenfront (rot) tritt zum Zeitpunkt t_0 im Punkt A in das Medium 2 ein und breitet sich von nun an mit der Geschwindigkeit $c_2 = \frac{c_0}{n_2}$ aus, die beispielsweise kleiner als c_1 sein möge. Gemäß dem *Huygensschen Prinzip* erregt die elektromagnetische Welle des Lichtfelds im Punkt A Elementarwellen, die sich im Medium 2 radial ausbreiten und durch Überlagerung mit den Elementarwellen der Erregungszentren entlang der Grenzfläche zwischen den beiden Medien erneut eine geradlinige Wellenfront ausbilden.

Selbststudium: Machen Sie sich mit dem Huygensschen Prinzip vertraut.

Bildnachweis: Kandschwar, CC BY-SA 2.0 de, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2801282>

dichteren zum optisch dünneren Medium gebrochen wird, also z. B. beim Austritt aus Glas zurück in Luft. Hier ist gemäß dem Brechungsgesetz (1) der Brechungswinkel β *größer* als der Einfallswinkel. Dies ist aber nur möglich, solange β nicht größer als 90° wird, da das Licht sonst überhaupt nicht die Grenzfläche passieren kann, sondern vollständig reflektiert wird – daher der Name *Totalreflexion*. Es gibt einen *Grenzwinkel* α_T , unter dem das Licht einfallen muss, damit β gerade 90° wird. Für alle Einfallswinkel $\alpha < \alpha_T$ wird das Licht normal gebrochen und, wie immer, auch *teilweise* an der Grenzfläche reflektiert. Für Einfallswinkel $\alpha > \alpha_T$ hingegen wird das Licht nicht mehr an der Grenzfläche gebrochen, sondern vollständig zurück reflektiert. Anhand des Brechungsgesetzes (1) lässt sich der Grenzwinkel α_T aus den Brechungsindizes der beiden Medien berechnen, oder einer der beiden Brechungsindizes, wenn der andere und der Grenzwinkel bekannt sind.

Selbststudium: Leiten Sie aus dem Brechungsgesetz (1) einen Ausdruck für den Brechungsindex des *optisch dichteren* Mediums in Abhängigkeit von dem anderen Brechungsindex und dem Grenzwinkel für Totalreflexion her.

Die Gaußsche Normalverteilung

Bei einem Experiment geht es in aller Regel darum, den Wert einer unbekannt GröÙe x zu messen – dies kann z. B. eine Länge sein, ein Zeitintervall, oder eine beliebige andere *direkt* messbare GröÙe. Oft sind wir letztlich an einer nicht direkt messbaren GröÙe interessiert, wie in diesem Fall dem Brechungsindex eines Materials. Daher müssen wir diese GröÙe mit experimentell zugänglichen HilfsgröÙen in Zusammenhang setzen, aus denen wir dann die gesuchte GröÙe berechnen können.

Neben dem experimentell bestimmten Wert der GröÙe möchten wir aber außerdem die Präzision bzw. *Unsicherheit* dieses Messergebnisses kennen und quantifizieren können. Dazu suchen wir nach einer verlässlichen Methode, die experimentellen Unsicherheiten abzuschätzen, und ihren Einfluss auf das Messergebnis zu bestimmen. Es zeigt sich, dass die meisten Ursachen von Unsicherheiten in Messwerten denselben Gesetzmäßigkeiten folgen, und zwar immer dann, wenn die Messwerte *statistisch* um ihren Mittelwert streuen. Solche Unsicherheiten können wir mathematisch behandeln und ein Maß für ihre GröÙe bestimmen. Wir können sogar an der Verteilung der Messwerte ablesen, ob diese statistischen Ursprungs sind, oder ob andere, sog. *systematische* Fehler in der Messung vorliegen, die möglicherweise im Aufbau korrigiert oder rechnerisch eliminiert werden können. Im folgenden betrachten wir ausschließlich statistische Messunsicherheiten.

Zur Behandlung solcher Unsicherheiten betrachten wir die Wahrscheinlichkeit, beim Messprozess an einer GröÙe x einen bestimmten Messwert x_i zu finden. Wir gehen davon aus, dass die Wahrscheinlich am größten ist für den *tatsächlichen* Wert μ der GröÙe, und dass sie zu beiden Richtungen gleichmäßig abnimmt, je weiter ein gemessener Wert x_i vom tatsächlichen Wert entfernt ist. Dies wird beschrieben durch die *Gaußsche Normalverteilung*, die beispielhaft in Abb. 2 (links) gezeigt ist und mathematisch beschrieben werden kann durch folgenden Ausdruck:

$$f_{|\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} . \quad (2)$$

Ihre sog. *Glockenkurvenform* ist qualitativ immer gleich und hängt nur von den zwei Parametern μ und σ ab. Dabei beschreibt die sog. *Standardabweichung* σ die Breite der Verteilung, d. h. wie schnell die Wahrscheinlichkeit nach außen hin abnimmt. Ihre Höhe im Maximum folgt entsprechend, so dass Wahrscheinlichkeit *normiert* ist, d. h. die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Messwerte ergibt 1.

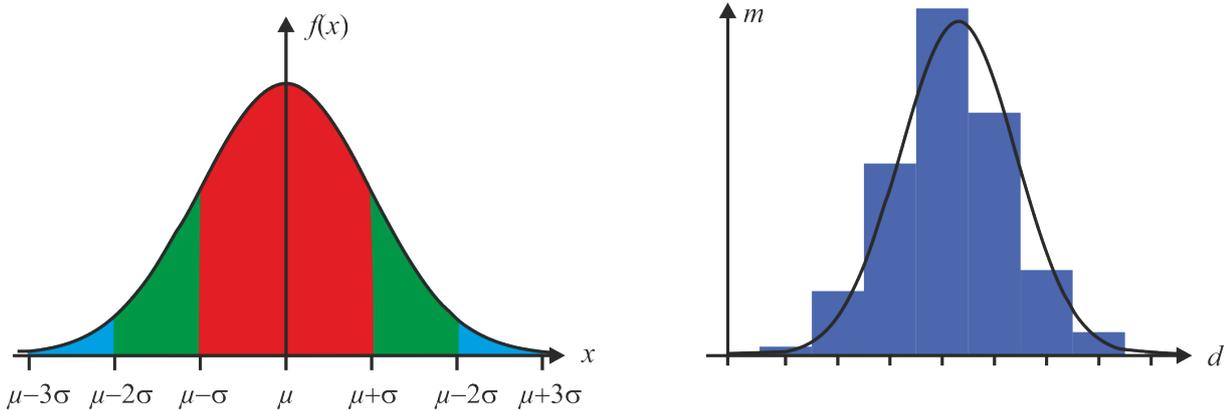


Abbildung 2: (Links) Die Gaußsche Normalverteilung einer Messgröße x um ihren tatsächlichen Wert μ mit einer Standardabweichung σ . Messwerte innerhalb eines Intervalls $\{\pm\sigma\}$ liegen im rot unterlegten Bereich, das Intervall $\{\pm 2\sigma\}$ ist grün unterlegt, $\{\pm 3\sigma\}$ blau. Die Wahrscheinlichkeit für noch weiter außen liegende Messwerte ist bereits extrem gering. (Rechts) Beispiel eines Balkendiagramms der Häufigkeit m der Messwerte für die Größe d , wie sie in einer echten Messreihe auftreten könnte. Die einzelnen Balken folgen der Wahrscheinlichkeit des zugehörigen Messwertes und spiegeln bei Abwesenheit von systematischen Fehlern die Normalverteilung wider.

Wir können nun mit Hilfe der beiden Parameter μ und σ die Verteilung der im Experiment gesammelten Messwerte $\{x_i\}$ beschreiben. Dabei dürfen wir nicht vergessen, dass diese mathematische Beschreibung nur ein Hilfsmittel ist. Eine reale Messung liefert niemals den tatsächlichen Wert μ einer Messgröße x mit *absoluter* Genauigkeit, d. h. $\sigma = 0$. Wir können uns ihm aber beliebig nahe annähern, indem wir die Messung nicht nur einmal, sondern viele Male wiederholen, und die Verteilung der gefundenen Messwerte mit der Normalverteilung vergleichen. Im Experiment werden wir folglich stets nur einen *Stichprobenmittelwert* $\langle x \rangle$ bestimmen können, den wir nur im Rahmen seiner Standardabweichung[†] Δx mit dem tatsächlichen Wert μ identifizieren. Die Standardabweichung des Mittelwertes ist dabei ein Maß dafür, wie sicher wir uns bei dem Wert des Messergebnisses sein können, bzw. wie weit dieser um den tatsächlichen Wert streuen könnte. Auch diese Größe muss mit Bedacht benutzt werden, da sie lediglich einen Anhaltspunkt liefert, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der tatsächliche Wert in einer gewissen Entfernung zum experimentellen Ergebnis liegt. In Abb. 2 (links) sind Intervalle der Breite $\pm\sigma$ in rot, $\pm 2\sigma$ in grün, und $\pm 3\sigma$ in blau, die deutlich machen sollen, dass auch noch Messwerte in relativ großem Abstand zum tatsächlichen Wert eine endliche Wahrscheinlichkeit besitzen, im Experiment gefunden zu werden.

Selbststudium: Wie berechnet sich für einen Datensatz von N Messwerten $\{x_i\}$ der Mittelwert der Messreihe $\langle x \rangle$ und dessen Unsicherheit Δx ?

Berechnen Sie den Funktionswert der Normalverteilung im Maximum $f(\mu)$, sowie im Abstand der Standardabweichung $f(\mu \pm \sigma)$. Bestimmen Sie außerdem die integrierte Wahrscheinlichkeit für Messwerte innerhalb des in Abb. 2 rot hinterlegten Intervalls $\int_{\mu-\sigma}^{\mu+\sigma} f(x) dx$ und interpretieren Sie die Werte.

[†]Die Standardabweichung des *Mittelwertes* Δx ist zu unterscheiden von der Standardabweichung der *Einzelmessung* σ : letztere ist eine Eigenschaft des Messprozesses und hängt dementsprechend nicht davon ab, wie häufig man die Messung wiederholt – ein bestimmter Wert hat stets dieselbe Wahrscheinlichkeit bei einer Messung gefunden zu werden; Dagegen wird die Standardabweichung eines Stichprobenmittelwertes zunehmend kleiner, je größer die Stichprobe ist.

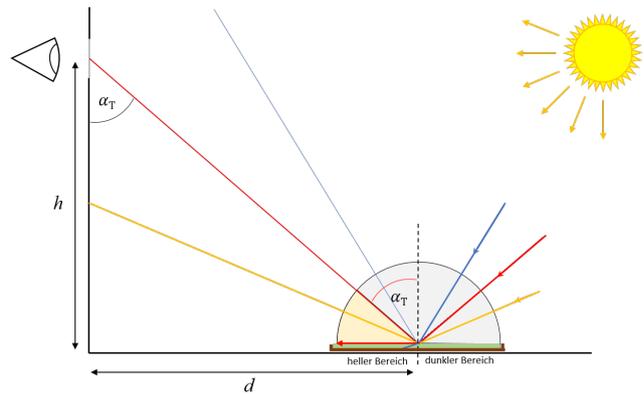


Abbildung 3: (Links) Foto des Versuchsaufbaus. (Rechts) Das Messprinzip des Refraktometers: in rot ist der Strahl gezeigt, der unter dem Grenzwinkel α_T von rechts senkrecht auf den Glaszylinder einfällt.

Versuchsaufbau – Refraktometer

In Abbildung 3 ist links ein Foto des Versuchsaufbaus zu sehen, wie er hier verwendet wird. Daneben ist eine schematische Darstellung der experimentellen Anordnung gezeigt. Das Messprinzip basiert auf der Lichtbrechung an der Unterseite eines gläsernen Halbzylinders. Wir verwenden dazu *diffus gestreutes* Licht, d. h. es fällt nicht unter einem festen Winkel, sondern gleichmäßig verteilt aus allen Richtungen ein. Sollte das Tageslicht nicht ausreichen, kann eine Mattscheibe verwendet werden, die von hinten mit einer Lampe beleuchtet wird. Durch diese Beleuchtung gibt es an jedem Punkt auf der Zylinderoberfläche einen Strahl mit dem Einfallswinkel $\alpha = 0$, d. h. senkrecht zur Grenzfläche. Dieser Strahl tritt laut Brechungsgesetz unter dem Winkel $\beta = 0$ rechtwinklig in das Glas ein, es findet also *keine Brechung* statt. Dies vereinfacht den Strahlengang innerhalb des Halbzylinders und macht die Funktionsweise dieser Anordnung überhaupt erst möglich. Alle übrigen Strahlen mit Einfallswinkeln $\alpha \neq 90^\circ$ werden gebrochen und ganz oder teilweise an der Unterseite reflektiert, sie ergeben aber insgesamt nur eine diffuse Streustrahlung, die im Versuch als gleichmäßige Resthelligkeit beobachtet wird und das Ergebnis nicht beeinflusst.

Wir betrachten nun die rechtwinklig auf die Zylinderoberfläche einfallenden Strahlen, s. Abb. 3 rechts. Für Einfallswinkel unterhalb des Grenzwinkels für Totalreflexion α_T (z. B. der blaue Strahl in Abb. 3) wird das Licht an der Unterseite des Glaskörpers gemäß dem Brechungsgesetz gebrochen und teilweise reflektiert. Betrachtet man nun wie in der Skizze gezeigt den Halbzylinder aus einiger Entfernung, so erscheint dieser Bereich dunkel, da nur wenig Licht reflektiert wird. Da das Licht an der Unterseite des Glases an einer Grenze vom optisch dichteren Glas zur optisch dünneren Luft bzw. Flüssigkeit gebrochen wird, tritt für Einfallswinkel oberhalb des Grenzwinkels (z. B. gelber Strahl) Totalreflexion auf, und dieser Bereich erscheint hell. Die Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Bereich beobachtet man exakt unter dem Grenzwinkel (roter Strahl).

Im Experiment verwendet man zwei Markierungen, die mit der Grenze zwischen den beiden Bereichen zur Deckung gebracht werden, um den Grenzwinkel zu ermitteln: Die erste befindet sich auf der Unterseite in der Mitte des Glaszylinders, d. h. genau auf der Zylinderachse. Die andere ist eine horizontale Strichmarke in einem von zwei transparenten Fenstern auf dem vertikalen Teil des Refraktometers. Aus den in Abb. 3 angegebenen Längen h und d für die Positionen dieser beiden Markierungen lässt sich nun der Grenzwinkel berechnen. Mit Hilfe des Brechungsgesetzes (1) und unter der Annahme des Brechungsindex von Luft $n_{\text{Luft}} \approx 1$ kann daraus der Brechungsindex des

Glases bestimmt werden.

Selbststudium: Wie berechnet man $\sin \alpha_T$ aus den gemessenen Größen h und d ?

Die eigentliche Anwendung des Refraktometers besteht allerdings darin, den Brechungsindex einer unbekanntes Flüssigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zweck steht der Glaszylinder in einer flachen Schale, in welche eine geringe Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben werden kann. Aus dem zuvor bestimmten Brechungsindex des Glases und dem gemessenen Grenzwinkel errechnet man ähnlich wie oben den Brechungsindex der Flüssigkeit.

Versuchsdurchführung und Auswertung

Es sollen zunächst die Brechungsindizes zweier Glashalbzyylinder bestimmt werden. Anschließend werden drei unbekanntes Flüssigkeiten untersucht. Dafür benutzt man den Glaszylinder mit dem *größeren* Brechungsindex, so dass der Grenzwinkel nicht zu flach wird.

Selbststudium: Woran sieht man ohne Rechnung, welcher der beiden Glaszylinder den größeren Brechungsindex besitzt?

Teil 1: Bestimmung der Brechungsindizes zweier Gläser

Tipp: Sehen Sie sich zu Beginn der Messung kurz die beiden Glashalbzyylinder im Aufbau an, um zu identifizieren, welcher von beiden den größeren Brechungsindex hat. Führen Sie mit diesem die Messung mit 30 Werten durch, damit Sie für die Auswertung der Messung an den Flüssigkeiten eine möglichst geringe Unsicherheit im Brechungsindex des verwendeten Glases haben.

Durchführung:

1. Setzen Sie einen der Halbzyylinder in die verschiebbare Aufnahme der Messvorrichtung und betrachten Sie durch eines der beiden Sichtfenster die Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Bereich des Glaskörpers. Sollte das Tageslicht dazu nicht ausreichen, verwenden Sie die Lampe und beleuchten damit die Mattscheibe von der Rückseite.
2. Verschieben Sie den Halbzyylinder, bis diese Grenzlinie mit der Markierung im Sichtfenster und der Markierung der Zylinderachse zur Deckung kommt. Messen und notieren Sie die Höhe h der Markierung im Sichtfenster sowie die Position d des Glaszylinders jeweils mit Unsicherheit.
3. Wiederholen Sie diese Messung, indem Sie den Glaszylinder verschieben und erneut in die Position bringen, wo die Grenzlinie mit den beiden Markierungen in Deckung ist. Nehmen Sie auf diese Weise 30 Messwerte auf.
4. Wiederholen Sie die Messreihe mit den zweiten Glaszylinder, hier genügen zehn Messwerte. Beachten Sie, dass Sie evtl. ein anderes Sichtfenster als beim ersten Glaszylinder verwenden möchten. Notieren Sie daher auch hier die Höhe der Markierung mit Unsicherheit im Messprotokoll.

Auswertung:

1. Bestimmen Sie für die 30 Messwerte der Position d in der ersten Messreihe die Häufigkeit m der verschiedenen Werte, und tragen Sie diese in ein Balkendiagramm ein, vgl. Abb. 2.
2. Bestimmen Sie den Mittelwert $\langle d \rangle$ und die Standardabweichung der Messwerte σ_d sowie die des Mittelwerts $\Delta \bar{d}$. Tragen Sie $\langle d \rangle$ und σ_d in geeigneter Weise in das Balkendiagramm ein.

3. Berechnen Sie den Brechungsindex des Glashalbzylinders und dessen Unsicherheit nach dem Gauß'schem Fehlerfortpflanzungsgesetz.
4. Berechnen Sie ebenso für die zweite Messreihe den Mittelwert $\langle d \rangle$ mit Standardabweichung $\Delta \bar{d}$ sowie den Brechungsindex des Glashalbzylinders und dessen Unsicherheit.

Teil 2: Untersuchung von Flüssigkeiten

Durchführung:

1. Wählen Sie eine der drei zur Verfügung stehenden Flüssigkeiten aus und notieren Sie sich die Nummer der Probe. Entnehmen Sie der Vorratsflasche *vorsichtig* mit Hilfe der zugehörigen Pipette einige Tropfen. Achten Sie darauf, die Pipetten nicht zu verwechseln, damit sich die verschiedenen Proben nicht mischen.
2. Geben Sie eine geringe Menge der Flüssigkeit in die Aufnahmeschale des Versuchsaufbaus. Es genügen bereits wenige Tropfen, um einen dünnen Flüssigkeitsfilm unter dem Glaskörper zu erhalten.
3. Stellen Sie nun vorsichtig den Glashalbzylinder mit dem *größeren Brechungsindex* in die Schale mit der Probenflüssigkeit.
4. Verschieben Sie wie zuvor die Position d des Glaskörpers, bis die Grenze zwischen dem hellen und dunklen Bereich in Deckung mit den beiden Markierungen ist.
5. Messen und notieren Sie die Höhe h der Markierung im Sichtfenster sowie die Position d des Glaszylinders jeweils mit Unsicherheit. Nehmen Sie in dieser Weise zehn Messwerte auf.
6. Reinigen Sie den Glaszylinder und die Aufnahmeschale bis die Probenflüssigkeit ohne Rückstände entfernt ist.
7. Wählen Sie nun eine zweite Flüssigkeit aus und notieren Sie auch hier die Nummer der Probe. Untersuchen Sie diese Flüssigkeit in derselben Weise wie zuvor. Untersuchen Sie danach auch die dritte Probenflüssigkeit.
8. Reinigen Sie nach Abschluss der Messung den Glaszylinder, die Aufnahmeschale und den gesamten Versuchsaufbau gründlich.

Auswertung:

Gehen Sie genauso vor wie bei der Bestimmung der Brechungsindizes der Gläser.

1. Ermitteln Sie für jede der drei Proben zunächst den Mittelwert $\langle d \rangle$ und dessen Standardabweichung $\Delta \bar{d}$.
2. Berechnen Sie daraus die Brechungsindizes der drei Flüssigkeiten sowie deren Unsicherheiten.

Diskussion und Fazit

Der Versuchsbericht soll mit der Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse sowie einem Fazit abgeschlossen werden. Gehen Sie dabei insbesondere auf die Frage nach statistischen und systematischen Fehlerquellen ein. Recherchieren Sie Literaturwerte für den Brechungsindex von Flüssigkeiten, und versuchen Sie anhand Ihrer Ergebnisse die unbekanntenen Proben zu identifizieren. Welche Erkenntnisse hat dieses Experiment geliefert?