

INHALTSÜBERSICHT

Physikalische Kennzahlen, Überblick	3
Bestimmung des Schmelzpunktes	3
Grundlagen	3
zur Identifizierung	4
zur Reinheitsprüfung	4
Bestimmung in der Kapillare	5
Bestimmung auf der Kofler-Heizbank	5
Bestimmung am Kofler Heitzschmikroskop	6
Differentialthermoanalyse (DTA)	8
Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)	9
Temperatur-Servo-Prinzip von Perkin-Elmer	10
DSC-Messzellen nach dem Boersma-Prinzip	11
Bestimmung des Siedepunktes	13
Grundlagen	13
Gesetze von Dalton und Raoult, Azeotrope	13
Gleichung von Clausius und Clapeyron, molare Verdampfungswärme	14
Bestimmung nach Erich	15
Bestimmung nach Siwolobow	15
Bestimmung durch Destillation	16
Destillation unter Rückfluss	16
Erstellung einer Siedekurve	16
Theoretische Erläuterungen	17
Dampfdruckdiagramme und Siedediagramme bei Mischungen	18
Bestimmung der Dichte	20
Grundlagen	20
Kalibrierung von Volumenmessgeräten	21
Dichtebestimmung mit dem Aräometer	22
Dichtebestimmung durch hydrostatische Wägung	23

Dichtebestimmung mit Pyknometern	25
Kölbchenpyknometer	26
Pyknometer nach Sprengel - Ostwald	27
Pyknometer nach Lipkin	27
Wägenpipette nach Pregl	27
Ausführung der Dichtebestimmung mit Pyknometern	28
Bestimmung der Dichte von Feststoffen	28
mittels Schwebemethode	28
mittels Hydrostatischer Wägung	29
mittels Kölbchenpyknometer	29
Bestimmung des Brechungsindex	30
Grundlagen	30
optische Dichte	30
Snellius'sches Brechungsgesetz	30
Brechungsindex, Brechzahl	30
Totalreflexion	31
Grenzwinkel der Totalreflexion	31
Abbe - Refraktometer	32
Aufbau und Arbeitsweise des Abbe - Refraktometers	32

PHYSIKALISCHE KENNZAHLEN

Die wichtigsten physikalischen Kennzahlen sind:

Schmelzpunkt
Siedepunkt
Dichte
Brechungsindex

In der analytischen Chemie wird die Bestimmung von physikalischen Daten vor allem für zwei unterschiedliche Anwendungsgebiete eingesetzt:

- a) Zur Identifizierung von unbekanntem Substanzproben.
- b) Bei bekannten Stoffen zur Überprüfung der Reinheit.
- c) Zur groben Konzentrationsangabe bzw. -bestimmung

BESTIMMUNG DES SCHMELZPUNKTES

Grundlagen

Der Schmelzpunkt eines Stoffes ist die Temperatur, bei der die Schmelze mit der festen Substanz im Gleichgewicht steht.

Er ist nur relativ wenig vom herrschenden Druck abhängig, weil die Schmelze und die feste Form des jeweiligen Stoffes bei gleicher Temperatur annähernd das gleiche Volumen einnehmen, welches sich auch bei anderen Druckverhältnissen kaum ändert.

Als angenehme Konsequenz ergibt sich daraus, dass bei normalen Bestimmungen der herrschende Luftdruck nicht berücksichtigt werden braucht.

Jede absolut reine, einheitliche Verbindung besitzt einen **scharfen Schmelzpunkt**, d.h. vom Beginn der ersten Schmelzerscheinung (z.B. Abrundung der Kristallkanten) bis zum Schmelzen des letzten Kristalls einer Probe, ändert sich die Temperatur innerhalb der Probe praktisch nicht.

Wegen des meist schlechten Wärmeüberganges zwischen Wärmequelle, Probensubstanz und Thermometer, bzw. wegen der schlechten Wärmeleitung innerhalb der Probensubstanz, soll die Temperatursteigerung bei der Messung nicht mehr als 4–6 °C pro Minute betragen. In der Nähe des voraussichtlichen Schmelzpunktes muss die Heizrate dann auf maximal 1–2 °C pro Minute gesenkt werden.

Von der obigen Aussage gibt es jedoch **zwei wichtige Ausnahmen**:

- a) Zersetzt sich die reine Probe im Temperaturbereich des Schmelzpunktes, so besitzt das Gemisch aus Probe plus Zersetzungsprodukten einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Probe selbst. Der beobachtete Schmelzpunkt hängt daher vom Zersetzungsgrad ab!

b) Es gibt Mischungen aus zwei oder mehr Stoffen, die bei ganz bestimmten Mischungsverhältnissen ebenfalls einen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Solche Mischungen nennt man **Eutektische Mischungen**. Der Schmelzpunkt dieser Mischungen liegt dabei immer tiefer als der niedrigste Schmelzpunkt der Mischungskomponenten. Sie besitzen oft eine größere technische Bedeutung. (z.B. hat eine Mischung aus Zinn und Blei 63 : 37 einen Smp. von 183 °C und wird als Lötzinn in der Elektronik verwendet. Smp._{Sn}: 232 °C; Smp._{Pb}: 327 °C)

Jede Verunreinigung mit anderen mischbaren Stoffen führt zu einer deutlichen Abnahme des Schmelzpunktes. Das Schmelzen erfolgt dann innerhalb eines größeren Schmelzintervalls, d.h. die Temperaturdifferenz vom Beginn der ersten sichtbaren Schmelzerscheinung bis zum Wegschmelzen des letzten Kristalls kann einige wenige bis viele Grade betragen. Bei der Schmelzpunktbestimmung muss daher auch besonders auf Feuchtigkeits- und Lösungsmittelsuren in der Probe geachtet werden.

Zur **Identifizierung** einer reinen, einheitlichen Substanz wird man den Schmelzpunkt möglichst genau bestimmen und dann mittels Schmelzpunkttabellen eine Reihe von Substanzen ermitteln, die in Frage kommen.

Je nach Temperaturbereich und Ausführlichkeit der benützten Tabelle können das einige wenige bis über 100 Substanzen sein. Die oft recht große Anzahl an Möglichkeiten lässt sich durch Heranziehung anderer Fakten und Versuche im Allgemeinen stark einschränken. Man prüft z.B. Farbe, Kristallform, Löslichkeit, Vorhandensein von Heteroatomen, aber auch Herkunft oder Verwendung der Probe.

Steht eine vermutete Verbindung zum Vergleich zur Verfügung, so wird man einen sogenannten **Mischschmelzpunkt** bestimmen. Man schmilzt dazu etwas Probe mit etwas Vergleichssubstanz zusammen und bestimmt nach dem Abkühlen den Schmelzpunkt dieser Mischung. Ist der so ermittelte Schmelzpunkt gleich dem der reinen Probe, müssen auch die gleichen Substanzen vorliegen. Stimmen Probe und Vergleichssubstanz nicht überein, so liegt der Mischschmelzpunkt deutlich tiefer.

Zersetzt sich eine Substanz bevor sie schmilzt, so gibt man eventuell ihren Zersetzungspunkt an. Auch dieser ist in manchen Tabellen zu finden. Er hängt aber sehr stark von der Heizrate ab.

Zur **Reinheitsprüfung** achtet man darauf, ob der ermittelte Schmelzpunkt genau mit einem evtl. bekannten Wert übereinstimmt, und wie groß das Temperaturintervall zwischen Schmelzbeginn und Schmelzende ist.

Bei der Reinheitsprüfung ist allerdings zu beachten, dass nur solche Verunreinigungen zu einer Schmelzpunkterniedrigung führen, die im flüssigen Zustand mit der Probensubstanz wenigstens teilweise mischbar sind. Völlig unmischbare Substanzen beeinflussen sich in ihrem Schmelzverhalten gegenseitig nicht und es schmilzt daher jede bei der ihr eigenen Temperatur. Je nach eingesetzter Bestimmungsmethode können solche Stoffe nebeneinander erkannt werden. (Solche "Verunreinigungen" sind in der Praxis aber sehr selten.)

Bestimmung des Schmelzpunktes in der Kapillare

Die fein gepulverte und gut getrocknete Probensubstanz wird ca. 2–4 mm hoch in ein einseitig zugeschmolzenes Kapillarröhrchen mit einem Lumen von ca. 1 mm gebracht.

Dieses wird dann mit einem Gummiring so an einem geeigneten Thermometer befestigt, dass sich die Probe auf gleicher Höhe und möglichst nahe der Thermometerkugel befindet.

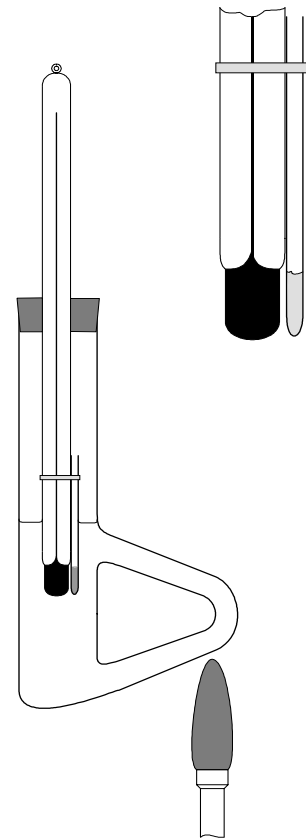
Das Thermometer mit der Probe wird dann in eine für den Temperaturbereich brauchbare Heizbadflüssigkeit eingetaucht. Diese wird unter guter Durchmischung mit der vorgesehenen Heizrate erwärmt.

Als Heizbadflüssigkeit verwendet man für Temperaturen bis 250 °C konzentrierte Schwefelsäure, für etwas tiefere Temperaturen benützt man weniger gefährliche Flüssigkeiten wie Silikonöl, Paraffinöl oder Diethylenglykol. Für tiefe Temperaturen sind Wasser, Wasser-Glykol-Mischungen oder Ethanol geeignet. Letzteren kann man mit festem Kohlendioxid bis ca. –80 °C abkühlen.

Als eine relativ einfache Möglichkeit zum gleichmäßigen Erwärmen, hat sich die "Apparatur nach THIELE" als sehr praktisch erwiesen. Bei richtiger Anwendung (Füllhöhe der Heizbadflüssigkeit, Platzierung des Thermometers mit der Probe, Position des Gasbrenners) stellt sich durch Thermosiphonwirkung ein Flüssigkeitskreislauf ein, der für die gewünschte gleichmäßige Temperaturverteilung sorgt.

Es gibt aber natürlich auch aufwendigere Geräte mit elektrischer Heizung, Rührer, Beleuchtung, einstellbarer Heizrate usw. Bei manchen Geräten erfolgt die Beobachtung des Schmelzvorganges nicht mehr mit den Augen sondern mit Hilfe eines Lichtstrahles und einer Photozelle.

Bei sublimierenden Substanzen wird das Röhrchen ein Stück oberhalb der Probe zugeschmolzen. Der gesamte abgeschmolzene Kapillarteil muss sich aber in der Heizflüssigkeit befinden!



Kofler-Heizbank

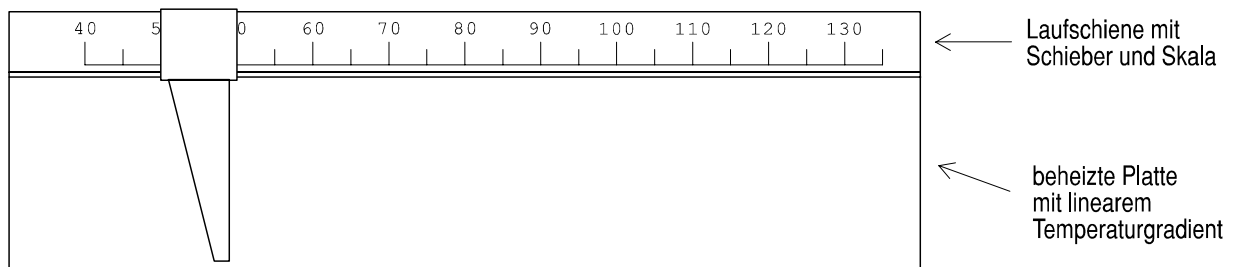
Das Gerät besitzt eine sehr glatte Edelstahlplatte, die einen relativ genauen linearen Temperaturgradienten aufweist. Die kühlere Seite hat z.B. eine Temperatur von 100 °C, die heißere Seite eine Temperatur von 200 °C.

Zur Prüfung wird die fein gemahlene Pulverprobe auf diese Platte aufgestreut oder mit einem "Schieber" langsam von der kälteren zur heißeren Seite über die Platte geschoben.

Bei der aufgestreuten Pulverprobe bemerkt man dann eine Grenze fest – flüssig, die dem Schmelzpunkt der Probe entspricht.

Wird die feste Probe über die heiße Platte geschoben, so bleibt sie ab der Stelle, welche dem Schmelzpunkt entspricht kleben bzw. benetzt die Metalloberfläche.

Eine Temperaturkontrolle der Plattenoberfläche erfolgt mit Eichsubstanzen.



Die Methode besitzt zwar den Vorteil, dass sie relativ rasch Ergebnisse liefert, doch sind diese nicht so genau wie bei den meisten anderen Prüfmethoden. Auch werden zu Prüfung größere Probenmengen benötigt.

Die nach jedem Versuch nötige Reinigung der Plattenoberfläche kann manchmal ziemlich schwierig werden, besonders wenn es zur thermischen Zersetzung der Probe gekommen ist. Die Platte darf dabei natürlich nicht zerkratzt werden.

Für Proben, die bei höherer Temperatur gegen Sauerstoff empfindlich sind, ist die Methode selbstverständlich nicht anwendbar.

Kofler Heiztischmikroskop

Das Kofler Heiztischmikroskop unterscheidet sich von Mikroskopen herkömmlicher Bauart in einigen wesentlichen Punkten:

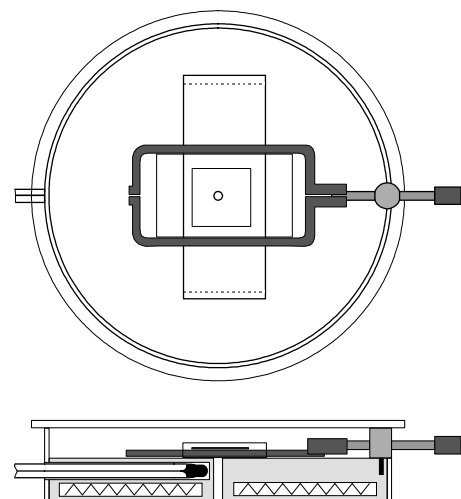
Es besitzt im Allgemeinen nur ein Objektiv (meist nur 10-fach) und nicht wie sonst üblich einen Objektivrevolver.

Am Objektstisch befindet sich, von diesem thermisch isoliert, eine elektrisch beheizbare Platte mit einsteckbarem Temperaturfühler oder Thermometer und einigen zusätzlichen Einrichtungen zum Abdecken und Manipulieren der Probe.

In den Strahlengang sind vor und hinter der Probe je ein kleines Polarisationsfilter einschwenkbar, die das Erkennen des Schmelzpunktes erleichtern.

Die Beobachtung der Probe erfolgt bei 50- bis 100-facher Vergrößerung. Als Vorteil ergibt sich daraus, dass man nur sehr kleine Probenmengen benötigt (ein Kriställchen würde reichen).

Auch viele andere durch die Wärme ausgelöste Vorgänge an der Probe sind beobachtbar, wie etwa eine Wasserabspaltung, Kristallumwandlungen, Sublimieren oder beginnende Zersetzung.



Ausführung:

Einige Kriställchen der fein gemahlene Probe werden auf die Mitte eines Objektträgers gebracht (dieser hat etwa die halbe Länge wie in der Mikroskopie üblich!) und mit einem Deckgläschen bedeckt. Den Objektträger spannt man dann am Heiztisch in den Manipulerrahmen ein.

Zusätzlich wird der Objektträger dann noch mit einer Glasbrücke überdeckt. Der gesamte Heizraum des Heiztisches wird abschließend mit einer speziellen Glasplatte abgedeckt, um möglichst alle Wärmeverluste zu unterdrücken.

Nach dem "Scharfstellen" am Objektivtrieb wird am Regeltrafo die erwartete Schmelztemperatur eingestellt. Das bewirkt ein relativ schnelles Aufheizen und ein Absinken der Heizrate im Bereich des Schmelzpunktes. Die Temperatur darf in diesem Bereich maximal um $0,5 - 1^\circ\text{C}$ pro Minute ansteigen, um Fehler durch die beschränkte Wärmeleitung zu vermeiden.

Beim Erreichen der Schmelztemperatur sieht man zuerst ein Abrunden der Kristallkanten, dem meist sehr schnell das Zerfließen der Kristalle folgt. Durch geringes Zurückregeln der Heizleistung sollte man nun die Heizrate möglichst reduzieren, um einen weitgehenden Temperaturgleichgewicht zwischen Heiztisch, Probe und Temperaturfühler zu ermöglichen.

Die höchste Genauigkeit erreicht man, wenn es gelingt durch geschickte Regelung der Heizleistung den Schmelzvorgang im Gleichgewicht zu halten, so dass die Probe teilweise fest und teilweise geschmolzen vorliegt.

Durch Einklappen der Polarisationsfilter lässt sich der Schmelzvorgang in vielen Fällen noch wesentlich besser beobachten. Die Polarisations Ebenen der beiden Filter stehen bei richtiger Einstellung aufeinander "gekreuzt". Das beobachtete Gesichtsfeld im Mikroskop ist daher dunkel. Daran ändert auch eine im Strahlengang befindliche flüssige (oder glasartige) Probe nichts.

Befindet sich im Strahlengang eine feste (also kristallisierte) Probe so bewirkt diese in Abhängigkeit von der Dicke der Kristallschicht eine mehr oder weniger starke Drehung der Polarisations Ebene des durchfallenden Lichtes, welche aber auch wellenlängenabhängig ist. Die im Strahlengang befindlichen Probenkristalle erscheinen daher hell und farbig auf dunklem Hintergrund.

(Die Farben entstehen durch unterschiedliche Lichtgeschwindigkeit entlang der verschiedenen Kristallachsen und dadurch bewirkter Phasenverschiebung auf dem Weg durch den Kristall. Bei der anschließenden Interferenz kommt es dann zur Schwächung bzw. Auslöschung gewisser Wellenlängen.)

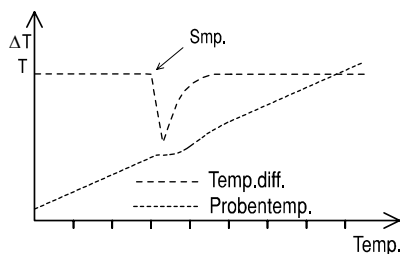
Mit Hilfe der Polarisationsfilter werden auch die kristallinen Bereiche in Kunststoffen (Fasern) sichtbar und somit ihr Schmelzpunkt bestimmbar.

Differentialthermoanalyse (DTA)

Dieses Analysenverfahren erlaubt die Prüfung verschiedener thermischer Eigenschaften von Substanzproben, und geht über eine einfache Schmelzpunktbestimmung weit hinaus.

In einem elektrisch beheizbaren, möglichst symmetrischen Metallblock (meist aus Silber, Kupfer oder Aluminium) befinden sich zwei Bohrungen. Die eine Bohrung dient zur Aufnahme der gepulverten Probensubstanz (einige hundert Milligramm), in die andere Bohrung füllt man eine ungefähr gleich große Menge inerte Vergleichssubstanz, welche im vorgesehenen Temperaturbereich ihre Eigenschaften praktisch nicht ändert.

Im Verlauf der Messung wird der Metallblock mit konstanter Heizrate (z.B. 2°/Min. oder auch 5°/Min.) erwärmt. Solange sich in der Probensubstanz keine physikalischen oder chemischen Reaktionen ereignen, wird die Temperatur der Probensubstanz und die Temperatur der Ver-



gleichssubstanz praktisch gleich sein. (Geringe Differenzen ergeben sich evtl. durch unterschiedliche Mengen bzw. unterschiedliche spez. Wärmen der beiden Substanzen.)

Die Temperatur beider Substanzen wird auch in Abhängigkeit von der Heizrate und des Wärmeüberganges geringfügig hinter der Temperatur des Metallblockes nachhinken.

Ereignen sich in der Probe irgendwelche exotherme oder endotherme Reaktionen, so wird sich im Vergleich zur inerten Substanz eine Temperaturdifferenz einstellen.

Beginnt die Probe z.B. zu schmelzen, so wird die zufließende Wärmemenge für diesen Vorgang verbraucht, die Probentemperatur bleibt im Idealfall aber so lange konstant, bis der Schmelzvorgang beendet ist. Die Temperatur der Vergleichssubstanz steigt aber mit der eingestellten Heizrate weiter an. Die dadurch bewirkte zunehmende Temperaturdifferenz wird in Abhängigkeit von der Probentemperatur von einem Schreiber aufgezeichnet.

Am Ende des Schmelzvorganges gleicht sich die Probentemperatur bald wieder der Temperatur der Vergleichssubstanz an, weil zwischen Metallblock und kühlerer Probe natürlich ein etwas höherer Wärmefluss erfolgt als zur Vergleichssubstanz.

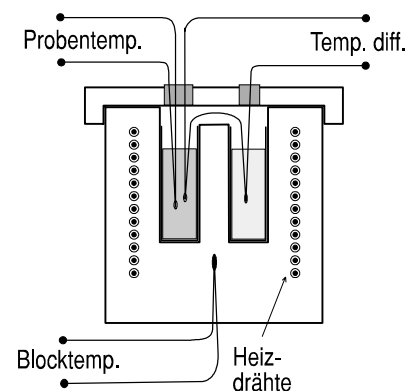
Die vom Schreiber aufgezeichnete DTA-Kurve lässt den Schmelzpunkt (und alle anderen thermischen Effekte) als mehr oder weniger scharfe Zacke erkennen.

Zur Messung der verschiedenen Temperaturen werden eine Anzahl Thermoelemente eingesetzt:

Ein Temperaturfühler befindet sich im Zentrum des Heizblocks und dient zur Regelung der Heizrate. Ein Thermoelementpaar befindet sich in der Probe und in der Vergleichssubstanz und misst die Temperaturdifferenz.

Zur Messung der wahren Probentemperatur befindet sich in der Probe meist auch noch ein weiteres Thermoelement.

Eine Abdeckung erlaubt das Arbeiten in Inertgasatmosphäre (evtl. auch unter Gasdruck) und verhindert all zu große Wärmeverluste. Moderne Geräte erlauben sogar Messungen im Bereich von ca. -160 °C bis 1200 °C.



Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)

Die DSC-Analyse wird oft auch als "Quantitative DTA" bezeichnet und ist als eine äußerst brauchbare Weiterentwicklung der DTA anzusehen.

Das Messverfahren gestattet die Aufzeichnung und somit die Verfolgung aller Vorgänge in einer Probe, die mit einer Wärmeaufnahme oder einer Wärmeabgabe oder mit der Änderung von calorischen Eigenschaften (z.B. der spez. Wärme) der Probe einhergehen.

Die Aufzeichnungen erfolgen in Abhängigkeit von der wahren Proben temperatur oder in Abhängigkeit von der Zeit. (z.B. Messung der Wärmetönung von chemischen Reaktionen bei isothermer Versuchsführung.)

Sowohl die Probenvorbereitung als auch der Aufbau des Messgerätes unterscheiden sich allerdings deutlich von der DTA.

Die nötigen Probenmengen liegen im Bereich von 1–15 mg. Die Probe befindet sich bei der Messung in kleinen Kapseln aus Aluminium (oder Gold oder Edelstahl). Als "Vergleichs substanz" dient im Allgemeinen eine leere Probenkapsel.

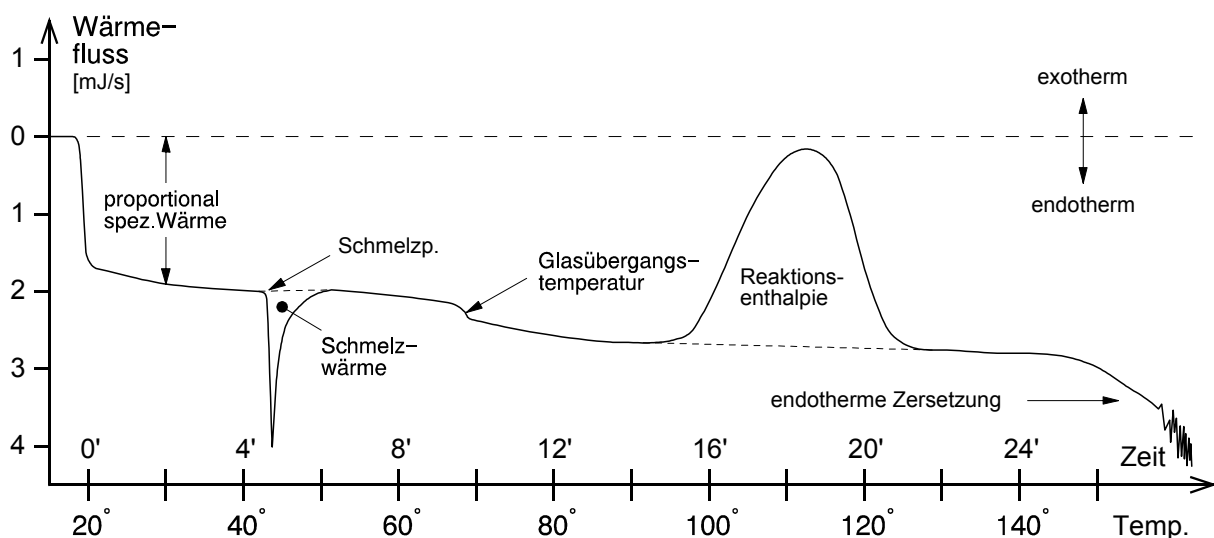
Gemessen bzw. aufgezeichnet werden nicht Temperaturdifferenzen sondern die Wärmeströme, die in die Probe hinein- oder aus ihr herausfließen. Das Messverfahren erlaubt daher die direkte Messung der Reaktionswärmen von physikalischen oder chemischen Reaktionen wie auch die Messung der spezifischen Wärme jeder Probe in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur.

Ein angeschlossener Schreiber zeichnet die Messdaten auf, wobei auf der x-Achse die Zeit (und damit bei konstanter Heizrate auch die Temperatur) aufgetragen wird. Auf der y-Achse wird der jeweils gerade fließende Wärmestrom (meist in der Einheit Millijoule/Sekunde) aufgetragen.

Der Abstand der Kurve zur Null-Linie ist daher bei gegebener Einwaage und konstanter Heizrate direkt proportional zur spez. Wärme der Probe bei der jeweiligen Temperatur.

Die von der Kurve und der Grundlinie eingeschlossene Fläche ist direkt proportional der von der Probe aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge (z.B. der Schmelzwärme oder der Wärmetönung einer chemischen Reaktion).

Mögliche Kurven und ihre Aussagen:



Die **Geräte zur Realisierung des Messvorganges** arbeiten heute nach zwei absolut unterschiedlichen Verfahren:

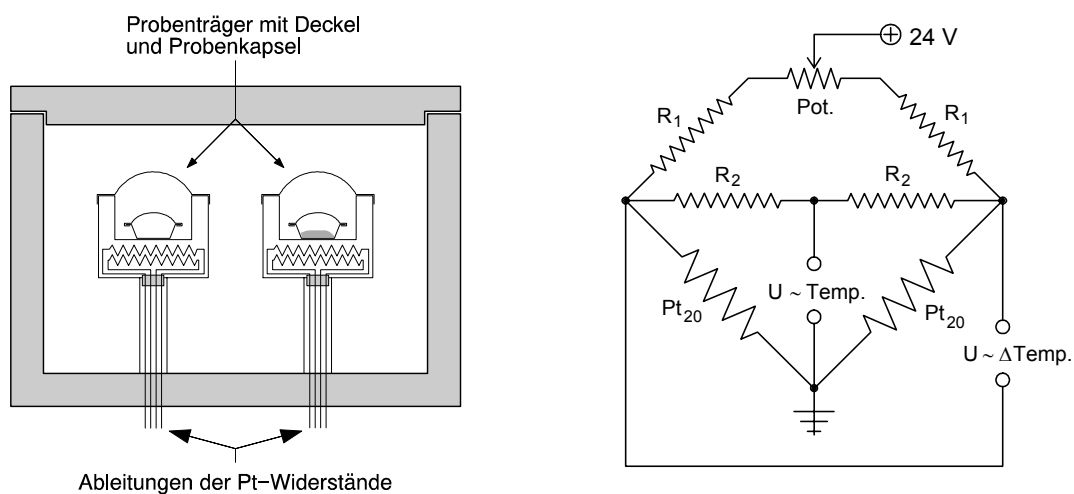
1. Dem Temperatur-Servo-Prinzip von Perkin-Elmer.
2. Dem Boersma-Prinzip, welches aus patentrechtlichen Gründen in den meisten Geräten verwendet wird.

Die Analyseergebnisse beider Methoden unterscheiden sich in den meisten Fällen nicht. Da das Boersma-Prinzip wesentlich schwieriger zu verstehen ist und das Temperatur-Servo-Prinzip viel direkter die Arbeitsweise der DSC-Analyse zeigt, soll zuerst dieses erläutert werden:

Temperatur-Servo-Prinzip von Perkin-Elmer:

Die eigentliche Messzelle bildet einen dicht abgeschlossenen, hochsymmetrisch aufgebauten Raum, der mit einem schwachen Inertgasstrom (meist Stickstoff) gespült wird.

Im Inneren befinden sich zwei Probenträger, die zur Aufnahme der Probenkapsel bzw. der Referenzkapsel dienen. Jeder der beiden (wie Pilze aussehenden) Probenträger hat – in hauchdünnen Schichten im Boden eingearbeitet – zwei voneinander elektrisch isolierte Pt₂₀-Widerstände. Der eine ist als Heizdraht geschaltet und dient zur Erwärmung des Probenträgers und der Kapsel entsprechend der eingestellten Heizrate. Der andere dient als Temperatursensor zur dauernden Messung der Kapseltemperatur.



Der elektrische Widerstand der beiden Temperatursensoren ist ein direktes Maß für die momentane Temperatur beider Probenträger und dient zur Regelung der Heizleistung entsprechend der voreingestellten Heizrate.

Die beiden Temperatursensoren sind als Teil einer erweiterten Wheatstone'schen Brücke geschaltet. Diese liefert sowohl ein elektrisches Signal für die Absoluttemperatur der beiden Kapseln als auch ein elektrisches Signal für die Temperaturdifferenz zwischen diesen.

Würde sich durch irgendwelche endotherme oder exotherme Reaktionen in der Probe eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Probenträgern ergeben, so wird mit Hilfe eines

Regelverstärkers die zugeführte elektrische Heizleistung für den Probenträger sofort entsprechend erhöht oder gesenkt, und dieser so "gewaltsam" auf der gleichen Temperatur gehalten, wie der Referenzprobenträger. Die zusätzliche (oder verminderte) Heizleistung entspricht daher direkt der in der Probe durch irgendwelche Vorgänge ausgelösten Wärmetönung und stellt auch das auf der y-Achse aufgezeichnete Messsignal dar.

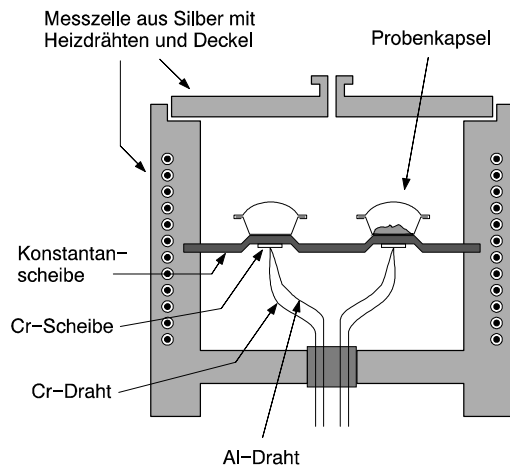
DSC-Messzellen nach dem Boersma-Prinzip:

Die Messzelle besteht aus einem teilweise hohlen Silberblock, der in der Außenwand eingearbeitet eine Heizwicklung und ein zur Temperaturregelung nötiges Kontrollthermoelement enthält. Während der Messung wird mit einem Inertgasstrom gespült.

In diesen Silberblock eingespannt befindet sich eine ca. 0,1 mm starke Scheibe aus Konstantan mit zwei zueinander symmetrisch angeordneten, etwas erhabenen Plattformen. Diese bilden die eigentlichen Messstellen. Auf sie werden die Probenkapsel bzw. die Referenzkapsel gestellt.

Genau unter diesen Plattformen befindet sich jeweils eine kleine Scheibe mit je einem Ableitungsdraht aus Chrom und aus Aluminium. Die beiden Chromscheiben bilden mit der Konstantanscheibe ein Thermoelementpaar. Die sich bei einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kapseln einstellende Thermospannung wird mit den beiden Chromdrähten in den Verstärker der Zellen-Basiseinheit abgeleitet.

Der Aluminiumdraht unter der Probenmessstelle bildet gemeinsam mit der Chromscheibe und dem Chromableitungsdraht ein Chrom-Aluminium-Thermoelement, dessen Referenzstelle in der Zellen-Basiseinheit elektronisch simuliert wird. Damit ist die Messung der aktuellen Proben temperatur möglich.



Während des Messvorganges fließt nun ein Wärmestrom dq/dt vom Silberblock sowohl zur Probenkapsel (K_1) als auch zur Referenzkapsel (K_2). Dieser Wärmestrom ist abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Silberblock mit der Temperatur T_{Ag} und der jeweiligen Kapsel mit der Temperatur T_{K1} bzw. T_{K2} , und vom Wärmewiderstand des Weges (R_{th}), hauptsächlich der Konstantanscheibe. Der Wärmestrom in die Probe (dh/dt) ist dann gleich der Differenz der beiden Wärmeströme zu den zwei Kapseln. Analog dem Ohm'schen Gesetz lässt sich formulieren:

$$dh/dt = (dq/dt)_{K1} - (dq/dt)_{K2} = \frac{T_{Ag} - T_{K1}}{R_{th}} - \frac{T_{Ag} - T_{K2}}{R_{th}} = \frac{T_{K1} - T_{K2}}{R_{th}}$$

Das bedeutet aber: der Wärmestrom in die Probe $dh/dt = \frac{\Delta T}{R_{th}}$ und daher direkt proportional der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kapseln, welche ja mit dem Chrom-Konstantan-Thermoelement gemessen wird. Wegen der hohen Symmetrie der Messzelle kann R_{th} für beide Probenkapseln als gleich angenommen werden.

(Der Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz wird deutlich, wenn man die Wärmemenge h mit der elektrischen Ladung Q , dh/dt daher mit dem elektrischen Strom I und die Temperaturdifferenz $T_{K1} - T_{K2}$ mit der Potentialdifferenz, also der elektrischen Spannung vertauscht.)

Wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich, lässt sich der Wärmestrom in die Probe durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kapseln ermitteln. (Bei extrem symmetrischem Aufbau der Messzelle.) Der Schreiberausschlag in Richtung der y -Achse wird daher in Wärmemenge/Zeit (mJ/s) kalibriert.

Die **Kalibrierung** sowohl der Temperaturachse (x -Achse) als auch der gemessenen Wärmemengen erfolgt bei beiden Messprinzipien durch kleine Einwaagen von reinsten Metallen wie Indium oder Zinn. Seltener verwendet man organische Reinstsubstanzen.

Zur Kontrolle der thermischen Empfindlichkeit des Gerätes über einen großen Temperaturbereich legt man statt der Probenkapsel eine Scheibe aus geschliffenem Korund auf, von welchem die spezifische Wärme über den gesamten Messbereich von DSC-Geräten genau bekannt ist. (DSC-Geräte sind auch sehr gut zur Messung von spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur geeignet, was z.B. zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur bei Kunststoffen und anderen amorphen Substanzen dient.)

BESTIMMUNG DES SIEDEPUNKTES

Grundlagen

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist jene Temperatur, bei der ihr Dampfdruck p den Druck der umgebenden Gasatmosphäre erreicht.

Im Gegensatz zum Schmelzpunkt, ist der Siedepunkt von geringen Verunreinigungen relativ wenig abhängig. Der Grund liegt darin, dass sich der Gesamtdampfdruck einer Mischung, welcher am Siedepunkt den umgebenden Gasdruck erreichen muss, aus den Dampfdrücken der einzelnen Komponenten zusammensetzt. Es gilt im Idealfall das **Gesetz von DALTON**:

$$p_{\text{Misch}} = p_A + p_B + \dots$$

Die Dampfdrücke der einzelnen Mischungskomponenten A, B, ... ergeben sich dabei nach dem **Gesetz von RAOULT**:

$$p_A = p_{0a} \cdot X_A \quad \text{bzw.} \quad p_B = p_{0b} \cdot X_B \quad \text{bzw.} \quad \dots$$

Dabei steht p_{0a}, p_{0b}, \dots für die Dampfdrücke der jeweils reinen Komponenten und X_A, X_B, \dots für die molaren Anteile (Molenbrüche) der jeweiligen Komponenten.

Kombiniert man die beiden Gesetze, so erhält man den Gesamtdampfdruck einer Mischung bei gegebenem Mischungsverhältnis:

$$p_{\text{Misch}} = p_{0a} \cdot X_A + p_{0b} \cdot X_B + \dots$$

Man sieht leicht, dass sich also bei kleinen molaren Anteilen an Verunreinigung B keine wesentliche Änderung des Dampfdruckes ergibt, besonders wenn B selbst einen ähnlichen oder einen niedrigeren Dampfdruck besitzt wie die Hauptkomponente A.

Eine Ausnahme von dieser Regel besteht dann, wenn in der Mischung Stoffe enthalten sind, die sogenannte **Azeotrope** bilden können.

Azeotrope sind Mischungen aus zwei oder drei Komponenten, die bei einem bestimmten Mischungsverhältnis einen von den obigen Gesetzen abweichenden wesentlich höheren oder tieferen Dampfdruck besitzen und daher umgekehrt einen tieferen oder höheren Siedepunkt aufweisen. (Als Grund dafür sind besonders verstärkte Anziehungskräfte oder Abstoßungskräfte zwischen den verschiedenen Teilchen der Mischung anzusehen.)

In der Technik werden oft azeotrope Mischungen eingesetzt, weil diese beim Verdampfen oder beim Destillieren ihre Zusammensetzung nicht ändern oder weil sie besonders leicht durch eine einfache Destillation zu gewinnen sind.

(z.B.: Weingeist ... 96%iger Ethanol, konz. Salpetersre. des Handels ... 67%ige HNO_3 , usw.)

Wichtiges Beispiel: Azeotrope aus Wasser, Ethanol und Benzol

Wasser:	Sdp.: 100,0 °C	0,0 %	}	67,8 °C	8,9 %	}	69,4 °C	7,4 %	}	64,6 °C
Ethanol:	Sdp.: 78,5 °C	32,4 %			0,0 %			8,5 %		
Benzol:	Sdp.: 80,1 °C	67,6 %			91,1 %			74,1 %		

Eine weitere bekannte Anwendung ist wohl der Einsatz von Xylol als "Wasserschlepper".

Aus der obigen Definition des Siedepunktes ergibt sich – wie leicht zu erkennen ist – eine sehr große Abhängigkeit vom umgebenden Gasdruck.

Jede Siedepunktangabe ist daher nur dann sinnvoll, wenn auch der herrschende Luftdruck mitgeteilt wird. (Im Zweifelsfall nimmt man Normaldruck, also 1,013 Bar an.)

Zwischen der Temperatur und dem jeweiligen Dampfdruck einer Flüssigkeit besteht ein relativ einfacher Zusammenhang, welcher es bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen auch gestattet, den bei einer gegebenen Druckeinstellung gemessenen Siedepunkt auf die Siedetemperaturen bei anderen Druckverhältnissen umzurechnen.

R. Clausius und **E. Clapeyron** haben bereits 1850 einen Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur in Form einer Differentialgleichung abgeleitet:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

ΔH_v ist die **molare Verdampfungswärme (Verdampfungsenthalpie)**. Da diese nur eine relativ geringe Abhängigkeit von der Temperatur besitzt, wird sie bei einfachen Berechnungen meist als konstant angenommen. (zum Beispiel Wasser: 0 °C ... 44,8 kJ/mol; 100 °C ... 40,7 kJ/mol)

Zur praktischen Verwendung muss die obige Gleichung noch in den Grenzen p_1 nach p_2 bzw. T_1 nach T_2 integriert werden. Setzt man zur Umrechnung von ln in lg auch noch den Umrechnungsfaktor 2,303 ein, so erhält man:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_v}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich bei bekannter Verdampfungswärme (ist in Tabellen zu finden!) die Siedetemperatur bei gegebenen Druckverhältnissen auf die Siedetemperatur bei eventuell gefragten Druckverhältnissen umrechnen (z.B. wenn die Siedepunktbestimmung nicht bei Normdruck erfolgt).

Erfolgt die Integration der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung "unbestimmt", so erhält man folgendes Ergebnis:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

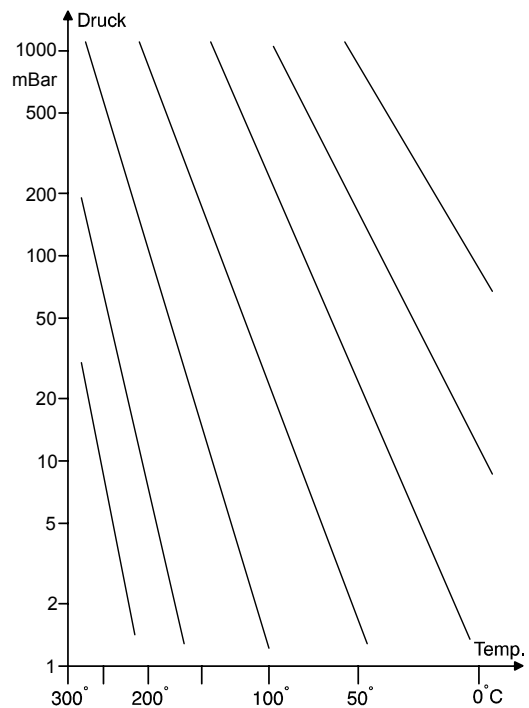
Das ist aber die Gleichung einer Geraden ($y = k \cdot x + d$) mit dem Anstieg $k = -\Delta H_v / R$.

Trägt man Messwerte die man bei verschiedenen Drücken ermittelt hat in ein Diagramm $\lg p$ gegen $1/T$ ein, so erhält man eine Gerade deren Anstieg dann nur mehr von der Verdampfungswärme abhängt. Solche Diagramme sind in vielen Büchern die sich mit Destillation beschäftigen meist für eine größere Anzahl von Substanzen zu finden.

Für viele organische Stoffe gilt als "Faustregel" (bei Annahme eines mittleren Wertes für ΔH_v), dass eine Änderung auf 50% oder auf 200% des Ausgangsdruckes eine Änderung des Siedepunktes von ca. 15 °C bewirkt.

Alle oben beschriebenen Tatsachen lassen eine Reinheitsprüfung von Stoffen wie bei einer Schmelzpunktbestimmung nicht zu.

Zur **Erkennung von Substanzen** gibt es Siedepunkttabellen. Anders als bei der Schmelzpunktbestimmung lassen sich bei Mischungen mehrerer Flüssigkeiten die einzelnen Komponenten trennen und so identifizieren, wenn man spezielle destillative Methoden anwendet. Ein Problem stellt dabei allerdings die mögliche Bildung von Azeotropen dar.



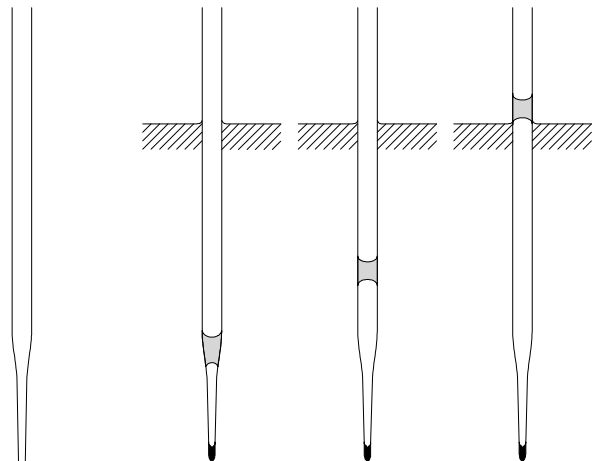
Bestimmung nach Emich

Man zieht ein Kapillarröhrchen (Lumen ca. 1 mm) zu einer ca. 2 cm langen Spitze aus und lässt darin etwas Probe aufsaugen. Dann schmilzt man die Spitze so ab, dass sich unter der Flüssigkeit noch eine kleine Luftblase befindet. Dabei muss man besonders darauf achten, die Flüssigkeit nicht thermisch zu zersetzen.

Die Kapillare wird dann wie eine Schmelzpunktkapillare an einem Thermometer befestigt und in ein Heizbad gebracht.

Beim Erwärmen vergrößert sich die Luftblase etwas und schiebt die Flüssigkeit etwas nach oben. Erreicht man die Siedetemperatur, so wird die Flüssigkeit durch den entstehenden Dampfpolster auf das Niveau der Heizbadflüssigkeit angehoben.

Genauigkeit der Bestimmung ca. 1–2 °C.



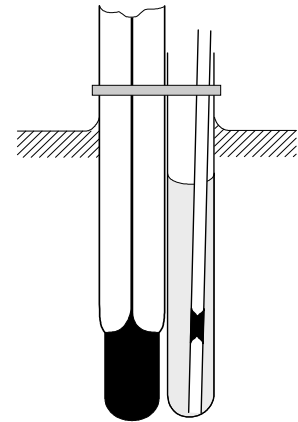
Bestimmung nach Siwolobow

Die Probe befindet sich in einem unten verschlossenen Röhrchen (Lumen 5–6 mm). In dieses wird ein Kapillarröhrchen (Lumen 0,5–1 mm) eingestellt, welches ca. 1 cm vom unteren Ende entfernt abgeschmolzen ist. Diese Abschmelzstelle muss sich noch unter der Flüssigkeitsoberfläche befinden.

Das Ganze wird wie bei der "Schmelzpunktbestimmung in der Kapillare" auf geeignete Weise an einem Thermometer möglichst nahe der Quecksilberkugel befestigt und in ein Heizbad getaucht. Man erwärmt zuerst mit $3-4^{\circ}\text{C}$ pro Minute und senkt dann im Bereich des erwarteten Siedepunktes die Heizrate auf $0,5-1^{\circ}\text{C}$ pro Minute.

In der Nähe der Siedetemperatur steigen vereinzelte Gasbläschen aus dem unteren Ende der Kapillare auf. Beim Erreichen des Siedepunktes entsteht dann eine regelmäßige Perlenschnur aus Dampfblasen.

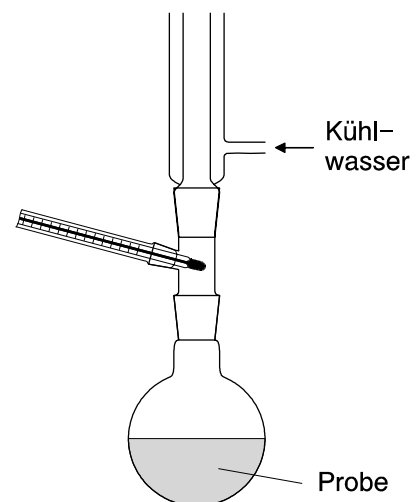
Bei auch nur ganz geringer Abkühlung verschwinden diese Dampfperlen fast schlagartig und die Flüssigkeit steigt in der Kapillare hoch. Diese letztere Erscheinung ist nicht reversibel. Bei nochmaliger Temperatursteigerung bildet sich im Allgemeinen die Perlenschnur nicht wieder. Will man den Versuch wiederholen, dann muss man die Kapillare zuerst der Flüssigkeit entnehmen und innen trocknen. Genauigkeit der Bestimmung ca. $1-2^{\circ}\text{C}$.



Bestimmung durch Destillation

Notwendig sind dazu mindestens 10 mL Probe, wenn es sich vermutlich um eine einheitliche Substanz handelt. Von der Arbeitstechnik her unterscheidet man zwei Möglichkeiten:

- Destillation unter Rückfluss:** Man destilliert bis die abzulesende Temperatur konstant bleibt, sich also das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Enthält die Probe auch noch Anteile mit höherem Siedepunkt, so werden diese natürlich nicht erkannt.
- Erstellung einer "Siedekurve":** Man destilliert die Probe langsam ab und registriert in konstanten Intervallen (z.B. nach je ein oder fünf Milliliter aufgefangenem Destillat) die jeweilige Temperatur. Zum Schluss zeichnet man dann ein Diagramm Temp./Volumen.

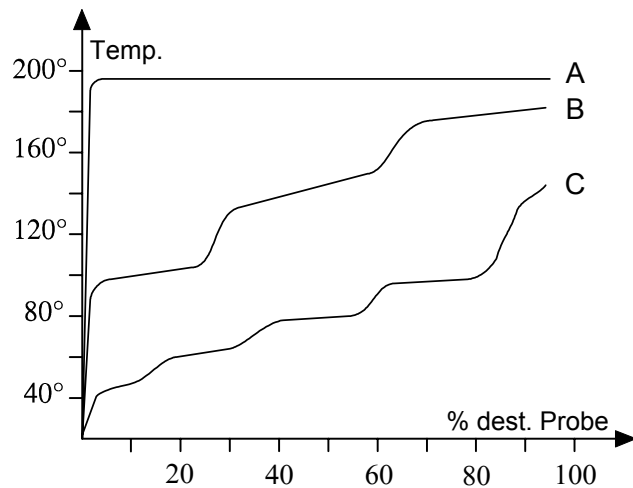
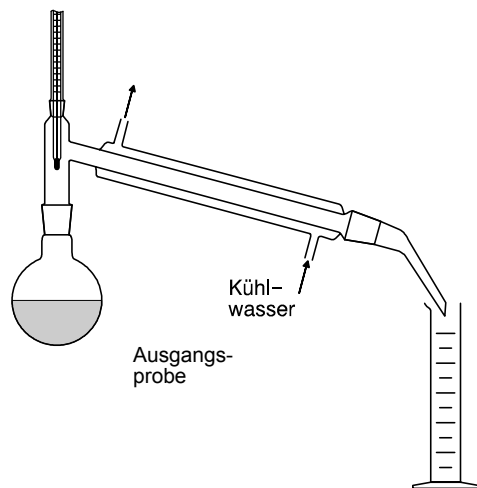


Kurve **A** (nächste Seite) zeigt eine einheitliche Probe an.

Enthält die Probe mehrere destillierbare Bestandteile, so erhält man eine Siedekurve mit entsprechend vielen Stufen. (Kurve **B**)

Liegen die Siedetemperaturen der einzelnen Bestandteile nahe beieinander, so sind die Stufen meist stark "verschmiert" und kaum zu erkennen. Sichtbar bleibt aber die Tatsache, dass es sich um eine gemischte Probe handelt. Auch eine sehr grobe Mengenabschätzung ist meist noch möglich. (Kurve **C**)

Wünscht man eine weitgehende Auftrennung der einzelnen Probenanteile, so muss man eine Destillationseinrichtung mit möglichst hoher Trennleistung verwenden. Für analytische Zwecke kommt dafür meist eine sogenannte "Drehbandkolonne" zur Anwendung. So ein Gerät erreicht Trennleistungen von 20–50 "theoretischen Böden" und trennt auch Mischungen mit 1–2°C Siedepunktsdifferenz noch auf. (Siehe theoretische Erläuterungen!) Auch die Mengenverhältnisse in der Mischung lassen sich so relativ genau bestimmen.



Unabhängig von der Art der Ausführung der Destillation ist darauf zu achten, dass die Thermometerkugel gut vom Dampf "umspült" werden muss, dass sie aber nicht zu tief in den eventuell überhitzten Dampfraum hineinragen darf.

Theoretische Erläuterungen, stark vereinfacht:

Die Mischung zweier Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Siedepunkten (d.h. mit unterschiedlichen Dampfdrücken p_{0a} bzw. p_{0b}) siedet dann, wenn der Dampfdruck der Mischung (p_{Misch}) dem umgebenden Gasdruck (z.B. Luftdruck) entspricht.

Der Dampfdruckanteil (Partialdampfdruck) p_A bzw. p_B den jede der beiden Flüssigkeiten zum Gesamtdruck beisteuert, hängt nach RAOULT vom Dampfdruck der jeweils reinen Flüssigkeit und von ihrem molaren Anteil in der Mischung (Molenbruch X) ab.

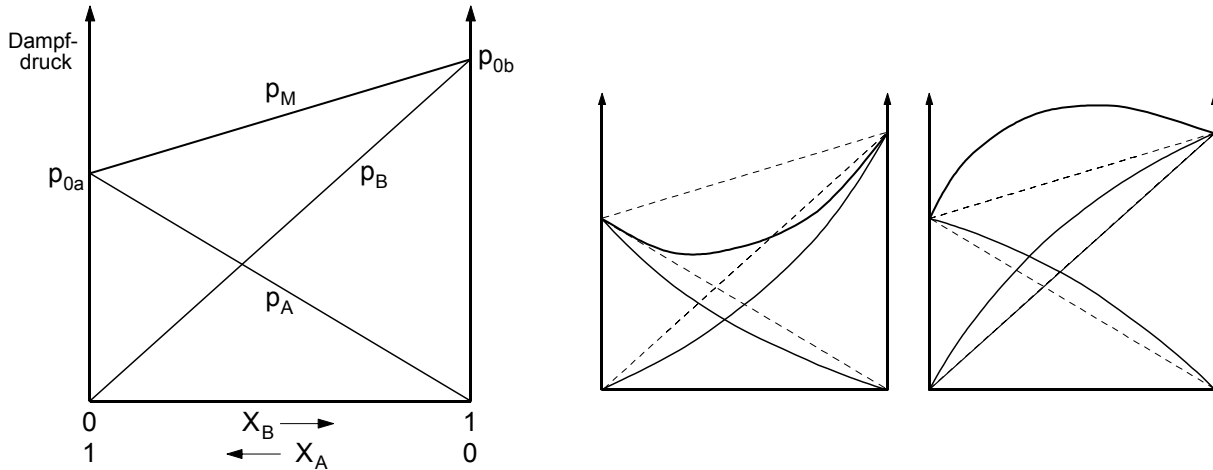
(z.B. $p_A = p_{0a} \cdot X_A$) (→ linkes Dampfdruckdiagramm nächste Seite)

Bei den sogenannten **nichtidealen Mischungen** sind die Anziehungskräfte zwischen verschiedenen Teilchen größer oder auch kleiner als zwischen den jeweils gleichen Teilchen. Es ergibt sich dadurch eine Herabsetzung oder eine Erhöhung der Partialdampfdrücke gegenüber dem Raoult'schen Gesetz.

Es gilt dann z.B. $p_A > p_{0a} \cdot X_A$ oder auch $p_A < p_{0a} \cdot X_A$.

In den Dampfdruckdiagrammen solcher Mischungen ergibt sich ein Dampfdruckminimum bzw. ein Dampfdruckmaximum. (→ kleine Diagramme)

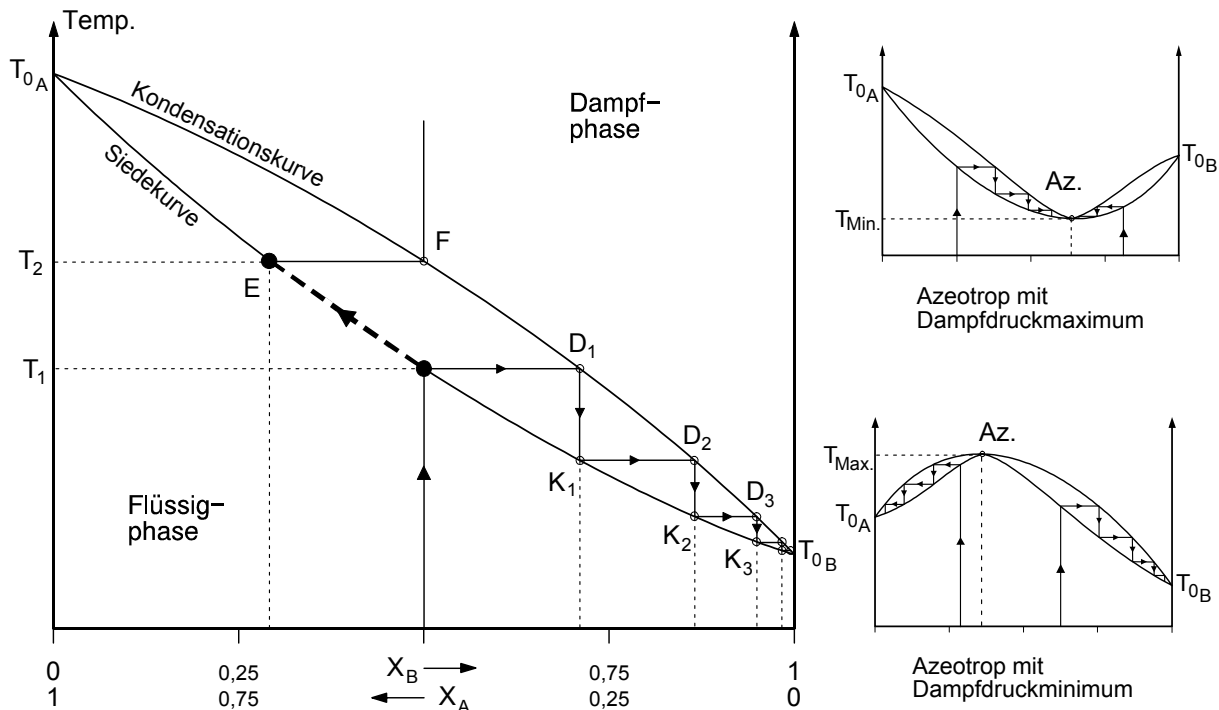
Als praktische Auswirkung zeigt sich, dass ein Azeotrop mit Siedepunktmaximum bzw. mit Siedepunktminimum vorliegt.



Dem Verhältnis der beiden Partialdampfdrücke p_A und p_B entspricht auch die Zusammensetzung des entstehenden Dampfes. Eine offensichtliche Folge davon ist, dass verglichen mit der Flüssigkeit, der Dampf reicher ist an derjenigen Mischungskomponente, welche den höheren Dampfdruck (den tieferen Siedepunkt) besitzt.

Erhitzt man z.B. eine Mischung aus Flkt. "A" + Flkt. "B", mit dem Ausgangsmischungsverhältnis 1 : 1 (d.h. $X_A = X_B = 0,5$), so erreicht ihr Mischdampfdruck p_{Misch} bei der Temperatur T_1 den umgebenden Luftdruck und die Mischung beginnt zu sieden.

Der dabei entwickelte Dampf ist entsprechend den Partialdampfdrücken deutlich reicher an Flkt. "B" und besitzt eine Zusammensetzung entsprechend dem Punkt D_1 im unten abgebildeten Siedediagramm (d.h. $X_B = 0,71$).



Setzt man das Sieden fort, so verarmt die flüssige Phase immer mehr an Komponente "B" und ihr Siedepunkt steigt langsam an. Man bewegt sich im Diagramm entlang der Siedekurve bis zum Punkt E. Damit hat man den Endpunkt der Destillation und auch die Endtemperatur T_2 erreicht, und es verdampft der letzte Tropfen der Mischung (welcher dann ein molares Mischungsverhältnis von $X_A : X_B = 0,71 : 0,29$ besitzt).

Die Mischung besitzt also ein Siedeintervall $T_1 - T_2$.

Werden jeweils kleine Mengen Dampf kondensiert und das mit der tiefersiedenden Komponente angereicherte Kondensat (K_1) erneut verdampft, so wiederholt sich dieser Anreicherungsprozess für die tiefersiedende Komponente. Man erhält Dampf bzw. Kondensat mit einer Zusammensetzung entsprechend D_2 (mit $X_B = 0,87$), bei Wiederholung entsprechend D_3 (mit $X_B = 0,95$) usw.

Durch vielfaches Aneinanderreihen von Verdampfen und Kondensieren, lassen sich so die verdampfenden Komponenten einer Mischung in fast reiner Form gewinnen.

Liegt ein azeotropes Gemisch vor, so kann man die Kurven links und rechts des azeotropen Mischungsverhältnisses völlig getrennt betrachten. Man kann diesen Punkt bei normaler Destillationsführung (ohne Variierung des umgebenden Druckes) nicht überschreiten.

In der Praxis erfolgt dieses oftmalige Wechselspiel natürlich kontinuierlich, und ohne dass mit kleinen Kondensatanteilen manipuliert werden muss.

Großtechnisch erfolgt das durch geeignete Einbauten in senkrecht stehende Destillationsrohre (z.B. eine Glockenbodenkolonne).

Im Labor füllt man Rohre z.B. mit Ringen, Spiralen oder sonstigen Gebilden mit großer Oberfläche (Füllkörperkolonnen). An der Oberfläche kommt es zu einem dauernden Kondensieren und Verdampfen des Destillats und damit zu einer entsprechend guten Trennung.

Für kleine analytische Proben ist die an der Oberfläche der Füllkörper festgehaltene Flüssigkeitsmenge zu groß, und man benützt daher statt diesen ein um seine Längsachse schnell rotierendes Teflonband (Drehbandkolonne).

Die Trennwirkung jeder Destillationseinrichtung gibt man im Vergleich dazu an, wie oft eine Mischung verdampft und kondensiert werden müsste, um die gleiche Auftrennung zu erreichen (Man spricht von sog. "Theoretischer Böden").

BESTIMMUNG DER DICHTEN

Grundlagen

Unter der Dichte ρ versteht man das Verhältnis von Masse zu Volumen.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Als Einheiten für die Dichte ergeben sich daher:

$$\text{kg/m}^3 \quad \text{oder} \quad \text{g/dm}^3 \quad \text{oder auch} \quad \text{g/cm}^3$$

Da seit 1965 1 Liter als gleich groß wie 1 dm³ festgelegt wurde, ist es erlaubt, auch alle vom Liter abgeleiteten Volumseinheiten zu verwenden.

(Vor 1965 entsprach 1 Liter ... 1000,028 cm³.)

Von der Dichte zu unterscheiden ist der früher gebräuchliche Begriff "**Spezifisches Gewicht**" (**Wichte**) welcher als **Gewicht/Volumen** definiert war. Da das Gewicht eines Körpers von seinem Aufenthaltsort abhängt, ist auch sein Spezifisches Gewicht vom Ort abhängig. (Z.B. an den Polen um ca. 0,5% höher als am Äquator!)

Für wissenschaftliche Zwecke ist dieser Begriff besser zu meiden.

Neben der oben definierten Dichte sind leider in vielen technischen Bereichen auch noch andere Angaben für die "Dichte" in Verwendung:

z.B.: **Relative Dichteangaben** wie $d_{15/15}$ oder $d_{15,56/15,56}$:

$$d_{15/15} = \frac{\text{Dichte der Probe bei } 15^\circ\text{C}}{\text{Dichte von Wasser bei } 15^\circ\text{C}}$$

(15,56 °C \triangleq 60 °F)

z.B.: **Baumé-Grade** (°Bé):

Die direkte Messung erfolgt mit Hilfe eines sogenannten **Aräometers** (siehe übernächste Seite).

Die Skalenwerte wurden dabei mit Hilfe einer 10%igen Kochsalzlösung festgelegt:

Für Lösungen mit $d_{15^\circ} \geq 1,0$: 0°Bé ... reines Wasser 10°Bé ... 10%ige NaCl-Lösung

Für Lösungen mit $d_{15^\circ} \leq 1,0$: 10°Bé ... reines Wasser 0°Bé ... 10%ige NaCl-Lösung

Für höhere und tiefere Dichtewerte wird am Stängel linear extrapoliert. (Also nicht z.B. eine 20%ige NaCl-Lösung zur Kalibrierung von Skalenwert 20°Bé verwendet!)

Wie früher bei allen Dichteangaben üblich wurde bei einer Temperatur von 15 °C gearbeitet. Eine annähernde Umrechnung auf heute gültige Dichteangaben ist folgendermaßen möglich:

Für Dichtewerte $\geq 1,0$:

$$d_{15^\circ} = \frac{144,3}{144,3 - \text{°Bé}} \qquad d_{20^\circ} = \frac{145}{145 - \text{°Bé}}$$

Für Dichtewerte $\leq 1,0$:

$$d_{15^\circ} = \frac{144,3}{144,3 + ^\circ\text{Bé}} \qquad d_{20^\circ} = \frac{145}{145 + ^\circ\text{Bé}}$$

In vielen alten Rezepturen erfolgen die Konzentrationsangaben der verwendeten Lösungen durch Angabe der jeweiligen $^\circ\text{Bé}$. Wichtige Beispiele:

Schwefelsäure 66°Bé . . . konz. Schwefelsäure

Natronlauge 38°Bé . . . ca. 33%ige NaOH ("konz. NaOH" des Handels)

Hauptproblem ist bei fast allen Dichtebestimmungen die **genaue Ermittlung des Volumens** bei möglichst genauer Einhaltung oder Berücksichtigung der vorgegebenen Temperatur.

Als "Eichsubstanz" dient in fast allen Fällen destilliertes Wasser.

Für sehr genaue Messungen sollte dieses auch noch luftfrei sein. Luftgesättigtes Wasser besitzt gegenüber luftfreiem Wasser eine um ca. $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ geringere Dichte.

Fast nie vernachlässigt werden darf bei genaueren Messungen der Luftauftrieb der Probe, aber auch der Gewichte in der Waage.

Die Dichte von "Normalluft" beträgt bei 20°C $1,205 \text{ g/dm}^3$ (bei 0°C $1,2930 \text{ g/dm}^3$), und ändert sich natürlich stark mit dem Luftdruck und der Luftfeuchtigkeit.

Zur genauen Kalibrierung gibt es für die verschiedenen Arbeitsmethoden sehr genaue Angaben über die Dichte von Wasser in relativ engen Temperaturabstufungen. Die Tabellenwerte (siehe nächste Seite) sind sehr anwenderfreundlich aufbereitet:

A: Dichte von Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Beim Einsatz der Zahlenwerte für genauere Arbeiten muss man den Luftauftrieb für das Wasser und die Gewichte rechnerisch berücksichtigen!

B: Ein Glasgefäß mit genau 1000 cm^3 Inhalt bei der Temperatur $t^\circ\text{C}$ fasst m Gramm Wasser von der selben Temperatur mit Messinggewichten ($\rho = 8,4 \text{ g/cm}^3$) in Luft gewogen.

Diese Tabelle dient zum Eichen von Volumenmessgeräten für beliebige Temperaturen. Der Luftauftrieb ist in den Werten bereits berücksichtigt.

C: Ein Glasgefäß mit genau 1000 cm^3 Inhalt bei $20,0^\circ\text{C}$ fasst, bei der Temperatur $t^\circ\text{C}$ aufgefüllt, die Wassermenge m Gramm mit Messinggewichten ($\rho = 8,4 \text{ g/cm}^3$) in Luft gewogen.

Diese Tabelle dient zum Kalibrieren von Volumenmessgeräten auf eine Eichtemperatur von 20°C , wobei das Auffüllen und Wägen bei einer anderen Temperatur erfolgen kann. Die Wärmeausdehnung des Wassers und des Glases sowie der Luftauftrieb sind in den Werten berücksichtigt. Man erspart sich das Thermostatisieren des Wassers und muss nur die genaue Temperatur feststellen.

t [°C]	A [g/dm ³]	B [g]	C [g]	t [°C]	A [g/dm ³]	B [g]	C [g]
14,0	999,243	998,18	998,12	20,0	998,203	997,14	997,14
14,2	999,214	998,16	998,10	20,2	998,161	997,10	997,10
14,4	999,186	998,13	998,08	20,4	998,119	997,06	997,06
14,6	999,137	998,10	998,05	20,6	998,077	997,02	997,03
14,8	999,068	998,07	998,02	20,8	998,034	996,97	996,98
15,0	999,099	998,04	997,99	21,0	997,991	996,93	996,94
15,2	999,068	998,02	997,96	21,2	997,947	996,89	996,90
15,4	999,037	997,98	997,93	21,4	997,903	996,84	996,85
15,6	999,006	997,95	997,91	21,6	997,859	996,80	996,82
15,8	998,974	997,91	997,87	21,8	997,814	996,75	996,77
16,0	998,942	997,88	997,84	22,0	997,769	996,71	996,73
16,2	998,909	997,85	997,81	22,2	997,723	996,66	996,68
16,4	998,876	997,82	997,78	22,4	997,677	996,62	996,64
16,6	998,842	997,78	997,75	22,6	997,631	996,57	996,60
16,8	998,807	997,75	997,72	22,8	997,584	996,52	996,55
17,0	998,773	997,71	997,68	23,0	997,537	996,48	996,51
17,2	998,738	997,68	997,65	23,2	997,489	996,43	996,46
17,4	998,702	997,64	997,61	23,4	997,441	996,38	996,41
17,6	998,667	997,61	997,59	23,6	997,393	996,33	996,37
17,8	998,631	997,57	997,55	23,8	997,344	996,28	996,32
18,0	998,595	997,53	997,51	24,0	997,295	996,23	996,27
18,2	998,557	997,50	997,48	24,2	997,245	996,18	996,22
18,4	998,519	997,46	997,44	24,4	997,195	996,13	996,17
18,6	998,461	997,42	997,40	24,6	997,145	996,08	996,13
18,8	998,422	997,38	997,37	24,8	997,094	996,03	996,08
19,0	998,403	997,34	997,33	25,0	997,043	995,98	996,03
19,2	998,364	997,30	997,29	25,2	996,991	995,93	996,98
19,4	998,324	997,26	997,25	25,4	996,939	995,88	995,93
19,6	998,283	997,22	997,22	25,6	996,887	995,83	995,87
19,8	998,243	997,18	997,18	25,8	996,834	995,77	995,83
20,0	998,203	997,14	997,14	26,0	996,782	995,72	995,78

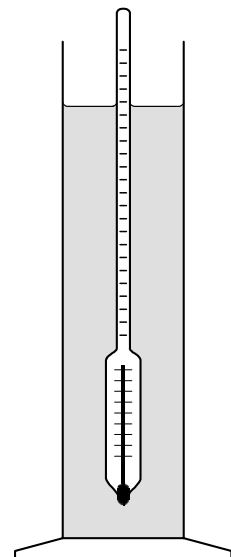
Dichtebestimmung mit dem Aräometer (Spindel, Senkwaage)

Aräometer sind Schwimmkörper aus Glas. Sie bestehen aus einem dickeren Auftriebskörper, der am unteren Ende mit Bleischrot beschwert ist und einem relativ dünnen Glasrohr, dem sogenannten "Stängel".

Im Auftriebskörper ist bei guten Geräten ein Thermometer untergebracht. Im Stängel befindet sich eine Skala, an der die Dichte direkt ablesbar ist.

Gemessen wird meist in einem Standzylinder mit mindestens 50 mm Innendurchmesser. Die Flüssigkeit wird vor der Messung auf die gewünschte Messtemperatur gebracht (z.B. durch Einstellen in einen Thermostat).

Vor der eigentlichen Messung muss nochmals gut durchgerührt werden, um unterschiedliche Temperaturschichten zu vermeiden (besonders bei viskoserer Proben).



Zur Messung wird die Spindel dann so vorsichtig in die Flüssigkeit eingetaucht, dass der Stängel nur bis höchstens 5 mm oberhalb dem abzulesenden Dichtewert benetzt wird. Ansonsten ergibt sich eine Verfälschung durch das Gewicht der anhaftenden Flüssigkeit.

Wenn die Spindel ihre Gleichgewichtslage erreicht hat (nach ca. 30 Sekunden), wird bei durchsichtigen Proben in der Flüssigkeitsebene, bei undurchsichtigen Proben am oberen Rand des Flüssigkeitswulstes abgelesen.

Je nach vorgesehener Anwendung sind die Aräometer unterschiedlich kalibriert. Spindeln für dunkle Flüssigkeiten tragen die Aufschrift "Ablesung oben".

Wenn nicht bei der Bezugstemperatur t_B (meist 20°C) gemessen wird, muss der abgelesene Wert rechnerisch korrigiert werden:

$$K_t = -25 \cdot 10^{-6} (t_{\text{Mess}} - t_B) \cdot \rho$$

Die so errechnete Temperaturkorrektur K_t berücksichtigt die Ausdehnung des Glases und wird zum abgelesenen Wert addiert.

Je höher die Dichte der Flüssigkeit ist, desto weiter ragt der Stängel heraus.

Je dünner der Stängel, umso genauer ist der Dichtewert abzulesen.

Man unterscheidet daher verschiedene Arten von Aräometern:

- Geräte für Übersichtsmessungen** mit relativ dickem Stängel. Der Wert $\rho = 1,00$ befindet sich meist zwischen dem oberen und dem mittleren Drittel des Stängels. Der Messbereich erstreckt sich von ca. $0,5$ bis $1,8 \text{ g/cm}^3$.
Die Ablesegenauigkeit ist natürlich begrenzt und liegt bei ca. $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.
- Geräte für genauere Messungen** (besser als drei Stellen nach dem Komma!) mit relativ dünnen Stängel.
Da jede derartige Spindel naturgemäß nur einen relativ kleinen Dichtebereich abdeckt, sind bei dieser Aräometerart meist ganze Spindelsätze im Handel. Z.B.: $0,550-0,750 \parallel 0,700-0,900 \parallel 0,850-1,050 \parallel 1,000-1,200 \parallel 1,150-1,350 \parallel 1,300-1,500 \text{ g/cm}^3$.
- In **alten Einheiten** oder **für spezielle Anwendungen** kalibrierte Spindeln wie z.B. für:
°Bé; °Brix (Zuckergehalt); % Ethanol ("Alkoholometer"); Gefrierschutz bis... ; usw.

Dichtebestimmung durch hydrostatische Wägung (Auftriebmethode)

Nach dem Archimedischen Prinzip, ist der Auftrieb eines Körpers, der in eine Flüssigkeit eintaucht, gleich dem Gewicht der Flüssigkeit, welche er dabei verdrängt. Das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit entspricht dem Produkt aus Volumen des Verdrängungskörpers und der Dichte der Flüssigkeit. Für die durch die Auftriebskraft verursachte scheinbare Massenabnahme Δm_A gilt daher:

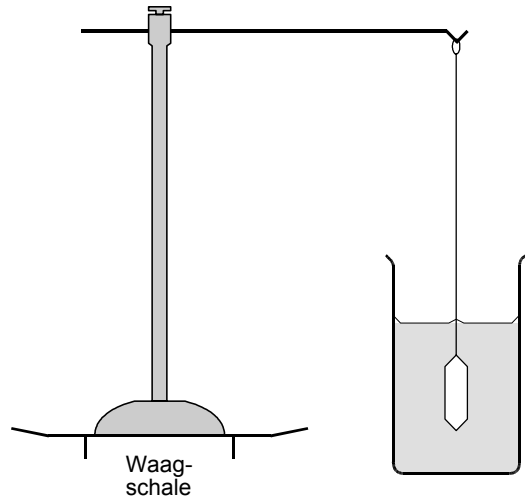
$$\Delta m_A = V_{\text{Körper}} \cdot \rho_{\text{Flkt.}}$$

Ermittelt wird der Auftrieb durch Wägung des Körpers einmal in Luft und einmal eingetaucht in die Flüssigkeit, als Differenz der beiden Wägungen.

Verwendet man Senkkörper mit genau bekanntem Volumen, so lässt sich aus dem Auftrieb in der flüssigen Probe die Dichte der Flüssigkeit bestimmen.

Die für solche Bestimmungen eingesetzten Senkkörper bestehen meist aus Glas und werden mit einem Platindraht entweder direkt in einen Haken an der Waagschalenaufhängung der Analysenwaage eingehängt, oder sie hängen an einem galgenartigen Gestell, das auf der Waagschale steht.

Der Draht besitzt meist eine Markierung für die Eintauchtiefe, weil natürlich auch das Volumen des eintauchenden Drahtteiles im ermittelten Messwert enthalten ist. Das Eintauchen muss darüber hinaus absolut luftblasenfrei erfolgen.



Die Senkkörper sind im Handel meist in Form eines ganzen Satzes mit steigenden Volumina (zwischen etwa $0,2 - 10 \text{ cm}^3$) zu bekommen. Die Kalibrierung des Volumens der Senkkörper erfolgt mit bekannten Flüssigkeiten (meistens Wasser).

Für grobe Messungen (bis zur dritten Stelle nach dem Komma) reicht das Einsetzen in folgende Beziehung:

$$\rho = \frac{m_L - m_F}{V}$$

m_L ... Masse in Luft gewogen m_F ... Masse in der Flüssigkeit

Für genauere Messungen sind je nach den vorliegenden Arbeitsbedingungen noch einige Korrekturen anzubringen. Es gilt dann:

$$\rho = \frac{m_L - m_F}{V} + K_t + K_L + K_\sigma$$

K_t : Korrektur für die Ausdehnung des Senkkörpers mit der Temperatur. Sinnvoll ist diese Korrektur erst bei Temperaturabweichungen von über 5° von der Solltemperatur (meist 20°C). Es gilt die Beziehung:

$$K_t = -3 \cdot \alpha \cdot (t - 20) \cdot \rho$$

Darin ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient für den Senkkörperwerkstoff.

Einige Werte: Flaschenglas ... $9 \cdot 10^{-6}$ Geräteglas 20 ... $4,7 \cdot 10^{-6}$
 Duran 50 ... $3,8 \cdot 10^{-6}$ Pyrex ... $2,8 \cdot 10^{-6}$ Quarz ... $5,4 \cdot 10^{-7}$

K_L: Korrektur für den Luftauftrieb.

Diese ändert einige Einheiten der 4. Stelle nach dem Komma. Wenn mit Wasser kalibriert wurde gilt die Beziehung:

$$K_L = \rho_{\text{Luft}} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{Wasser}}}\right)$$

$$\rho_{\text{Luft}} \dots 0,001205 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{Wasser}} \dots 0,99820 \text{ g/cm}^3$$

K_σ: Korrektur für die Oberflächenspannungen σ von Wasser und Probe.

Diese ändert bis zu einigen Einheiten der 3. Stelle nach dem Komma und ist so eigentlich die wichtigste der drei Korrekturen. Es gilt die Beziehung:

$$K_\sigma = \frac{\pi \cdot d \cdot \rho}{g \cdot V} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho} - \frac{\sigma_{\text{Wasser}}}{\rho_{\text{Wasser}}} \right)$$

d ... Drahtdurchmesser in mm V ... Volumen in cm^3 $\sigma_{\text{Wasser}} \dots 72,7 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$

(Die Werte für die Oberflächenspannungen der meisten Proben liegen im Bereich von etwa 20–73 mN/m.)

Dichtebestimmung mit Hilfe von Pyknometern

Pyknometer sind ganz allgemein Wägegefäße, deren genauer Inhalt durch Auswiegen mit Wasser bestimmt wird. Durch ihre Bauart erlauben sie eine besonders genaue Reproduzierbarkeit ihres Volumens. Besonders zu beachten ist dabei, dass das gesamte Flüssigkeitsvolumen vollkommen luftblasenfrei sein muss.

Die Probe bzw. das zum Kalibrieren verwendete Wasser wird im Pyknometer in einem Thermostat (geregelt Wasserbad) möglichst genau temperiert ($\pm 0,1$ °C oder besser!). Die Massenbestimmung des Pyknometerinhaltes erfolgt durch Differenzwägung voll – leer.

Achtung !

Die Volumsangabe des Herstellers am Pyknometer darf nur als guter Richtwert angesehen werden! Eine genaue Kalibrierung ist fast immer nötig und sollte auch nach jeder "kräftigeren" Reinigung oder in gewissen Zeitabständen wiederholt werden.

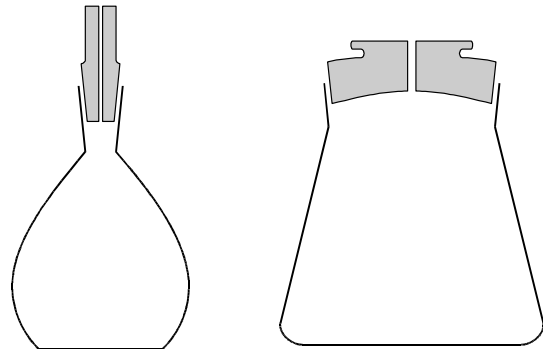
Die wichtigsten Pyknometerformen und ihre Anwendung:

Kölbchenpyknometer:

Von dieser Pyknometerart gibt es entsprechend ihrer Anwendung zwei unterschiedliche Bauformen:

Zu Bestimmungen an Flüssigkeiten verwendet man **Pyknometer nach Gay-Lussac** mit relativ enger Einfüllöffnung, zur Dichtebestimmung an sehr zähen Proben oder an Feststoffen nimmt man **Pyknometer nach Hubbard**.

Zur Dichtebestimmung bei 20 °C wird die Flüssigkeit bei etwas tieferer Temperatur in das Pyknometerkölbchen eingefüllt. Man füllt dabei etwas mehr Probe ein, als bei aufgesetztem Stopfen Platz hat. Der Stopfen wird dann so eingesetzt, dass die gesamte Luft vollständig verdrängt wird und der Flüssigkeitsüberschuss zwischen den Schliffflächen und durch die Stopfenbohrung austritt.



Beim anschließenden Thermostatisieren tritt noch etwas Probe durch die Bohrung aus.

Nach dem Temperaturangleich, der je nach Kölbchengröße mindestens 20–30 Minuten benötigt, wird das Pyknometer dem Wasserbad entnommen und **sofort** die oben am Stopfen ausgetretene Flüssigkeit abgestreift. Dabei darf aber keine Flüssigkeit aus der Bohrung gesaugt werden.

Danach wird das Pyknometer **vollständig** trockengewischt, wobei besonders auf die Flüssigkeitsspuren im Zwickel zwischen Stopfen und Einfüllöffnung zu achten ist.

Abschließend wird dann so schnell wie möglich zur Auswaage gebracht, um ein Verdampfen der Probe an der Stopfenöffnung zu vermeiden.

Anmerkung:

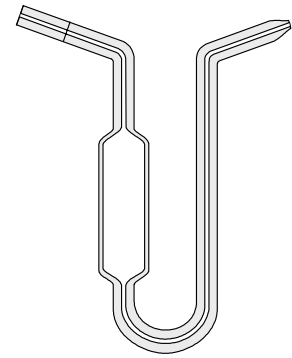
Um genaue Ergebnisse (besser als auf vier Kommastellen) auch bei leichtflüchtigen Proben und auch bei Raumtemperaturen oberhalb der Prüftemperatur zu erzielen, hat sich die folgende Arbeitsweise bewährt:

Nach der Entnahme aus dem Wasserbad wird die an der Stopfenbohrung ausgetretene Probe abgestreift und dann sofort das Pyknometerkölbchen mit etwas Aceton abgespritzt. Durch die Verdunstungskälte zieht sich die Probe zusammen und aus der Stopfenbohrung zurück. Durch das schnell verdampfende Aceton ist das Pyknometer recht schnell trocken und zur Auswaage bereit. (Zwickel am Stopfenrand trotzdem trockensaugen!)

Ein besonderes Problem stellen sehr leichtflüchtige Proben dar, die an der Stopfenbohrung so schnell verdampfen, dass nach dem Thermostatisieren sogar ein Teil der Bohrung leer ist. Einfachste Abhilfe in solchen Fällen ist das Aufstecken einer kleinen Kunststoffkappe (z.B. leere Tintenpatrone von welcher man den Boden abschneidet), die erst nach dem Thermostatisieren, kurz vor dem Abstreifen der überschüssigen Probe abgezogen wird. Eleganter ist natürlich die Verwendung von Kölbchenpyknometern mit einer eigenen Schliffkappe.

Pyknometer nach Sprengel - Ostwald:

Das Füllen dieses Pyknometertyps erfolgt durch Einsaugen durch die Kapillarspitze, was bei den meisten Flüssigkeiten durch Kapillarkräfte von selbst erfolgt, wenn man die Spitze in die Probe eintaucht. Je nach Flüchtigkeit der Probe füllt man etwas mehr Probe ein als die Eichmarke angibt. Nach dem Thermostatisieren wird mit saugfähigem Papier der Probenüberschuss an der Kapillarspitze genau so weit abgesaugt, dass das Probenvolumen auf der einen Seite durch die Spitzenöffnung und auf der anderen Seite durch die Eichmarke begrenzt ist. (Durch die Kapillarkräfte ist die Spitze immer bis zum Rand gefüllt!)



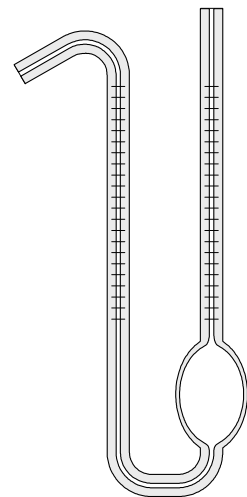
Pyknometer nach Lipkin:

Das Pyknometer besteht neben dem volumenenthaltenden Teil aus zwei dickwandigen, graduierten feinen Kapillaren, von denen die eine zur besseren Befüllbarkeit abgewinkelt ist.

Auch dieses Pyknometer füllt sich durch Kapillar- und Heberwirkung von selbst, wenn man das abgewinkelte Kapillarende in die Flüssigkeit eintaucht. Im Gegensatz zum Sprengel - Ostwald - Pyknometer, wird das Lipkin - Pyknometer nur so weit gefüllt, dass sich der Flüssigkeitsmeniskus vor und nach dem Thermostatisieren in beiden Schenkeln im Bereich der Graduierung befindet.

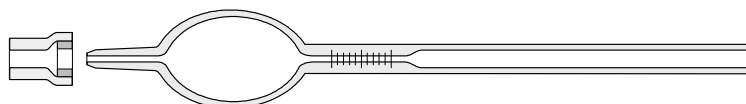
Vor der Verwendung ist eine Kalibrierung der Skala auf den beiden Schenkeln nötig, indem man mit destilliertem Wasser bei mindestens 4–5 verschiedenen Füllhöhen auswiegt und die Werte in ein Diagramm einträgt. Die entstehende Kurve sollte bei guten Geräten eine Gerade sein.

Das Lipkin-Pyknometer ist für Flüssigkeiten mit Siedepunkten über 30 °C geeignet, weil die Dampfdiffusion durch die lange Kapillare stark gehemmt wird. (Bei fast allen anderen Geräten ergeben sich durch das schnelle Verdampfen bei leichtflüchtigen Proben Probleme bei der praktischen Arbeit!)



Wägepipette nach Pregl:

Sie dient zur überschlagsmäßigen Dichtebestimmung an kleinen Flüssigkeitsproben. Die Probe wird bis in den graduierten Kapillarteil hochgesaugt. Wegen der Oberflächenspannung fließen die meisten Proben bei waagrecht gehaltenem Gerät nicht aus. Das Thermostatisieren ist etwas schwierig und erfolgt am einfachsten in einer dicht verschlossenen Epruvette. Während des Wägevorganges ist es nötig, dass man auf die Spitze eine Kappe aufsetzt, weil sonst an der Spitze ein besonders rasches Verdampfen einsetzt und eine genaue Auswaage unmöglich macht.



Ausführung der Dichtebestimmung mit Pyknometern

Zur praktischen Durchführung sind zwei Methoden möglich:

- a) Man kalibriert ein Pyknometer mit Wasser genau unter Berücksichtigung des Luftauftriebes usw. (z.B. mit Tabelle C) und errechnet nach der Thermostatisierung und der Auswaage mit der Probe die Dichte:

$$\rho = \frac{m_{Fl}}{V}$$

Für genaue Werte muss dann noch der Luftauftrieb berücksichtigt werden:

Pro mL Volumen werden zur Masse der Flüssigkeit noch die mg der verdrängten Luftmenge (minus Auftrieb der Messinggewichte) addiert. Das sind:

für $\rho = 0,7$: 1,10 mg/mL; für $\rho = 1,0$: 1,06 mg/mL; für $\rho = 1,3$: 1,01 mg/mL.

- b) Man führt hintereinander nach dem jeweils nötigen Thermostatisieren drei Wägungen aus und zwar zuerst mit dem leeren, trockenen Pyknometer, mit dem mit Wasser gefüllten Pyknometer ($\rightarrow m_W$) und zum Schluss mit dem mit der Probe gefüllten Pyknometer ($\rightarrow m_{Pr}$). Die so erhaltenen Massenwerte setzt man in die folgende Formel ein, wobei auch der Luftauftrieb bei den Wägungen berücksichtigt wird:

$$\rho = \frac{m_{Pr}}{m_W} \cdot \rho_W + \left(1 + \frac{m_{Pr}}{m_W}\right) \cdot \rho_L$$

$$\rho_{\text{Wasser}} = 0,998203 \quad \rho_{\text{Luft}} = 0,001205$$

Bestimmung der Dichte von Feststoffen

Zur Bestimmung der Dichte von Feststoffen lassen sich einige der oben beschriebenen Methoden für Flüssigkeiten sinnvoll abwandeln. Daneben gibt es noch eine nur für Feststoffe mögliche Methode, die aber unter bestimmten Voraussetzungen recht brauchbare Werte liefert. Bezüglich der Genauigkeit ist zu bedenken, dass diese durch nichts wirklich sicher auszuschließende Lufteinschlüsse erheblich beeinträchtigt werden kann.

mittels Schwebemethode:

Man mischt verschiedene geeignete Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Dichte, bis kleine Teilchen des Feststoffes darin gerade schweben. Selbstverständlich darf die feste Probensubstanz in der Flüssigkeitsmischung weder löslich noch quellbar sein.

Ist die richtige Mischung ermittelt, dann kann mit einer der oben beschriebenen Methoden ihre Dichte bestimmt werden, die ja der Dichte der festen Probe entspricht.

Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass nur eine sehr kleine Probenmenge dazu erforderlich ist, ohne dass dadurch die Genauigkeit reduziert wird. Probleme gibt es manchmal beim Finden von geeigneten Lösungsmittelmischungen.

mittels Hydrostatischer Wägung:

Es wird der Auftrieb der Substanz in einer geeigneten Flüssigkeit mit genau bekannter Dichte (ρ_{Fl}) gemessen, wodurch das genaue Volumen der Probe bestimmt wird. Die Masse der Probe wird vorher getrennt ermittelt.

Das größte Problem bei dieser Bestimmungsart ist das sichere Entfernen von Luftblasen. Wenn es die Flüchtigkeit des Lösungsmittels zulässt, wird zu diesem Zweck einige Male kurz evakuiert. Zur Ausführung der Bestimmung wird das Probenstück an einem dünnen Draht oder Kunststoffmonofil hängend in die Flüssigkeit eingebracht. Für grobpulvrige Substanzen benützt man einen Drahtkorb, leicht schmelzende Proben werden in einen kleinen Tiegel eingeschmolzen.

Es sind die folgenden Wägungen nötig:

Drahtkorb leer, in Luft

Drahtkorb + Probe, in Luft

Drahtkorb bis zur Marke in der Flüssigkeit eingetaucht

Drahtkorb mit Probe in der Flüssigkeit eingetaucht (entlüftet!)

Die Differenz der ersten beiden Wägungen entspricht der Masse der Probe in Luft: m_L

Die Differenz der letzten beiden Wägungen entspricht der Masse der Probe unter Einfluss des Auftriebs in der Flüssigkeit: m_{Fl}

Unter Berücksichtigung des Luftauftriebs ergibt sich daraus für die Dichte der Probe:

$$\rho = \frac{m_L}{m_L - m_{\text{Fl}}} \cdot \rho_{\text{Fl}} - \frac{m_{\text{Fl}}}{m_L - m_{\text{Fl}}} \cdot \rho_L$$

mittels Kölbchenpyknometer:

Zur Bestimmung benützt man eine Flüssigkeit mit genau bekannter Dichte (ρ_{Fl}) welche die Probensubstanz weder lösen noch aufquellen darf. Das meistens nötige Entfernen der Luftblasen erfolgt am besten durch mehrmaliges Evakuieren. Durch vier Wägungen bestimmt man die folgenden Massen, wobei man sich an die nachfolgende Reihenfolge halten sollte. Die Wägungen mit Flüssigkeit erfolgen wie bei der Dichtebestimmung von Flüssigkeiten nach einer entsprechenden Thermostatisierung:

Masse des leeren, trockenen Pyknometers m_0

Masse des trockenen Pyknometer + feste Substanz m_S

Masse des Pyknometers + feste Substanz + Flüssigkeit $m_{\text{S,Fl}}$

Masse des Pyknometers + Flüssigkeit m_{Fl}

Mit den so ermittelten Massewerten errechnet man die zu bestimmende Dichte:

$$\rho_S = \frac{m_S - m_0}{m_S - m_0 - (m_{\text{S,Fl}} - m_{\text{Fl}})} \cdot (\rho_{\text{Fl}} - \rho_L)$$

BESTIMMUNG DES BRECHUNGSINDEX

Grundlagen

Spricht man von der Lichtgeschwindigkeit, so meint man im Allgemeinen die Geschwindigkeit des Lichtes im Vakuum (c_0). Diese ist ungeheuer groß und liegt bei $2,997925 \cdot 10^8$ m/s (also ca. 300 000 km/s). Sie stellt die höchstmögliche Geschwindigkeit überhaupt dar. In jedem anderen Medium erfolgt die Ausbreitung des Lichtes langsamer.

Während im Vakuum die Ausbreitungsgeschwindigkeit für alle Frequenzen dieselbe ist, hängt in durchsichtigen Körpern die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Frequenz ab.

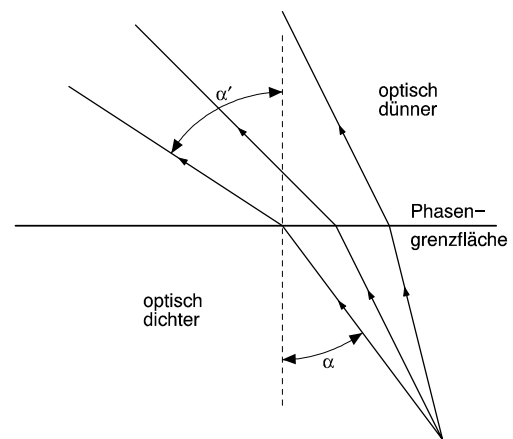
Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von rotem Licht (niedrigere Frequenz!) ist größer als die von blauem Licht (höhere Frequenz). Diese Tatsache bildet die Grundlage für die sogenannte "Dispersion des Lichtes".

In Bezug zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in einem Medium gibt es den Begriff der "**optischen Dichte**". Man bezeichnet ein Medium als optisch um so dichter, je geringer die Lichtgeschwindigkeit in ihm ist.

Tritt ein Lichtstrahl von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium über, und trifft er dabei nicht genau normal zur Phasengrenzfläche (also mit einem Einfallswinkel von 0° !) auf, so tritt die Erscheinung der optischen Brechung auf. Als Folge davon verläuft der Lichtstrahl im optisch dichteren Medium in einem kleineren Winkel zum Lot auf die Phasengrenzfläche, als im optisch dünneren Medium.

Man sagt: "der Lichtstrahl wird zum Lot gebrochen".

Die Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles ist dabei auch umkehrbar, ohne dass sich am Verhältnis der beiden Winkel etwas ändert. Der Lichtstrahl wird also beim Übertritt aus einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium "vom Lot gebrochen".



W. Snellius fand bereits 1618 einen relativ einfachen Zusammenhang für die beiden Winkel des Lichtstrahls beim Übergang zwischen Medien verschiedener optischer Dichte:

$$n \cdot \sin \alpha = n' \cdot \sin \alpha'$$

Dabei kann man n bzw. n' als Materialkonstante betrachten, welche mit **Brechungsindex** oder **Brechzahl** bezeichnet wird.

Die Brechzahlen zweier Stoffe verhalten sich umgekehrt wie die Lichtgeschwindigkeiten in diesen Stoffen. Benützt man die Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 als Maßgabe, so werden die sogenannten absoluten Brechzahlen für Stoffe definiert als $n = c_0/c$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im betreffenden Stoff darstellt.

Die Brechzahlen fast aller Stoffe liegen zwischen 1 und 2,5. Einige Beispiele:

Vakuum: 1,000 Luft: 1,0003 Wasser: 1,333 Glas: 1,4 ... 1,8 TiO_2 : 2,4 Diamant: 2,4

Achtung:

Da sich die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium mit der Frequenz des Lichtes ändert, gilt eine angegebene Brechzahl nur für eine Lichtfarbe. Man sollte daher die zum Messen verwendete Lichtwellenlänge immer angeben! Unterbleibt diese Angabe, so wird im Allgemeinen die Wellenlänge des Na_D-Lichtes angenommen ($\Rightarrow n_D$).

Kristalle besitzen je nach Kristallsystem in Richtung der drei Kristallgitterachsen unterschiedliche Brechzahlen (Anisotropie), so dass bei Messungen an Kristallen auch die Messrichtung in Bezug auf das Achsensystem anzugeben ist.

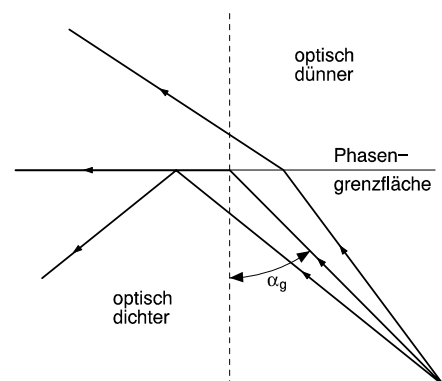
Mit den obigen Feststellungen lässt sich das Snellius'sche Brechungsgesetz folgendermaßen darstellen:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{n'}{n} = \frac{c}{c'}$$

Beim Übertritt eines Lichtstrahles aus einem dichteren in ein dünneres Medium, ist der Winkel zum Lot im dünneren Medium immer größer. Vergrößert man $\sin \alpha$ des Strahls im dichteren Medium, so erreicht man entsprechend dem Verhältnis der beiden Brechzahlen, für $\sin \alpha'$ im optisch dünneren Medium irgendeinmal den Wert 1, entsprechend einem Winkel von 90° .

D.h. der Lichtstrahl kann aus dem dichteren Medium nicht mehr in das dünnere Medium übertreten, sondern verläuft an der Phasengrenzfläche.

Man spricht von **Totalreflexion**, weil dann unabhängig von der Reflexionszahl der Phasengrenzfläche, das gesamte Licht wieder in den optisch dichteren Bereich zurückgeworfen wird. Der Winkel des Lichtstrahls im dichteren Medium, ab welchem diese Totalreflexion eintritt, wird als **Grenzwinkel der Totalreflexion** (α_g) bezeichnet.



Ist die Brechzahl eines der beiden Stoffe bekannt, so kann man durch Messung des Winkels der Totalreflexion im optisch dichteren Medium, die Brechzahl des jeweils anderen Stoffes errechnen, indem man in das entsprechend umgeformte Brechungsgesetz einsetzt.

Im Allgemeinen dient als optisch dünneres Medium Luft.

Setzt man für $\sin \alpha' = 1,0$ und für $n' = 1,0$ so ergibt sich folgende einfache Beziehung:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{n'}{n} = \frac{c}{c'} \longrightarrow \frac{\sin \alpha}{1} = \frac{1}{n} = \frac{c}{c'} \longrightarrow n = 1 / \sin \alpha_g$$

Es ergeben sich so z.B. die folgenden Grenzwinkel:

$$\text{Wasser / Luft ... } 48,6^\circ \quad \text{Glas / Luft ... } 25-42^\circ$$

Fast alle Messgeräte zur Bestimmung der Brechzahl (Refraktometer) benützen dazu die Bestimmung des Grenzwinkels der Totalreflexion.

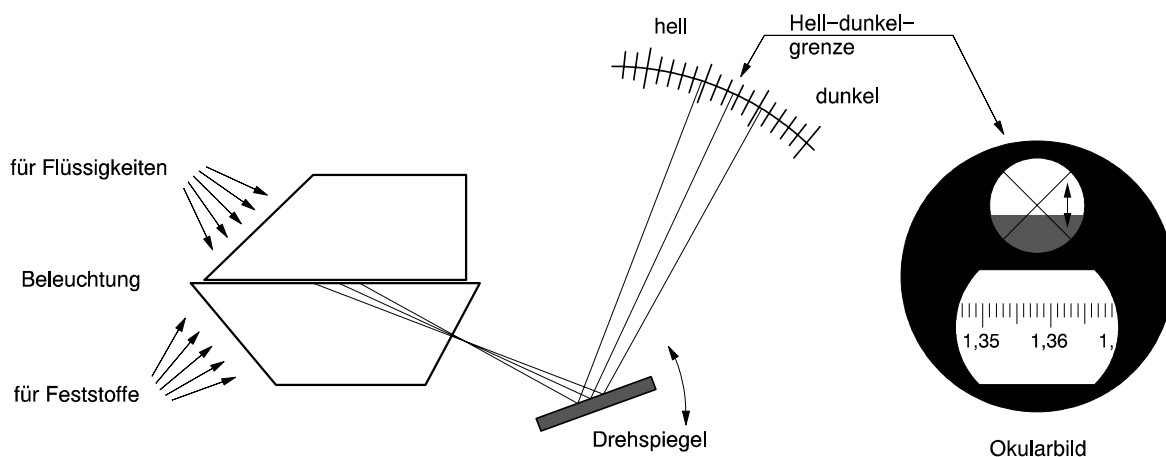
Das mit Abstand wichtigste Gerät ist das

Abbe - Refraktometer

Dieses besitzt einen Messbereich von n_D : 1,30 ... 1,71. Als optisch dünneres Medium dient bei diesem Gerät die zu messende Probe. Geeignet ist es vor allem für Flüssigkeiten. Verwendet man Hilfsflüssigkeiten mit möglichst hohem Brechungsindex, so lassen sich auch Feststoffe damit messen, so ferne sie eine mindestens 1 cm^2 große, glatte und ebene Oberfläche besitzen.

Aufbau und Arbeitsweise des Abbe - Refraktometers

Das Gerät besteht aus zwei, während des Messvorganges zusammengeklappten Glasprismen. Die Oberfläche des oberen Prismas (Beleuchtungsprisma) ist mattiert, wodurch in die flüssige Probe diffuses Licht einfällt. Das untere Messprisma besteht aus Flintglas mit möglichst hohem Brechungsindex (welcher ja die obere Grenze des Messbereiches festlegt!) und besitzt eine polierte Oberfläche.



Zur Messung werden einige Tropfen der flüssigen Probe mit einem weichen Stab auf das untere Prisma aufgetragen und dann das obere Prisma zugeklappt.

Das Licht fällt durch eine Öffnung im Beleuchtungsprisma ein, gelangt diffus verteilt in die Probenschicht und wird an der Grenzfläche zum Messprisma entsprechend den obigen Gesetzmäßigkeiten gebrochen.

Durch die diffuse Beleuchtung wird auf jeden Fall auch der Grenzwinkel der Totalreflexion erreicht. Die sich dadurch ergebende Hell-Dunkelgrenze wird mit Hilfe eines drehbaren Spiegels auf ein Fadenkreuz projiziert und auf dessen Schnittpunkt eingestellt. Mit dem Drehspiegel mechanisch verbunden ist eine Skala auf welcher der Brechungsindex der Probe direkt abgelesen werden kann. (Eine in vielen Geräten sichtbare zweite Skala erlaubt das direkte Ablesen der Zuckerkonzentration in einer reinen, wässrigen Zuckerlösung.)

Zur Messung von festen Proben werden diese mit einer entsprechend zugeschliffenen und polierten Fläche mit mindestens 1 cm^2 auf das Messprisma aufgelegt. Zwischen Probe und Prisma gibt man einen Tropfen α -Bromnaphthalin (Flüssigkeit mit sehr hohem Brechungsindex). Die Beleuchtung erfolgt in diesem Fall von unten, durch ein zu öffnendes Fenster an der vorderen Seite des Messprismas.

Wegen der Dispersion darf eigentlich immer nur mit monochromatischem Licht gemessen werden, wozu man die entsprechenden Beleuchtungseinrichtungen (z.B. Na-Dampfampe oder Farbfilter) benötigt.

Das Abbe - Refraktometer besitzt allerdings eine Kompensationseinrichtung, die das Arbeiten mit weißem Licht erlaubt. Mit einem Rad an der Geräteseite wird die als Spektrum erscheinende Hell-Dunkelgrenze auf eine scharfe Grenzlinie eingestellt. Die Messwerte entsprechen dann der Na_D -Linie.

Für sehr genaue Messungen ist auch die Temperatur von Gerät und Probe zu beachten. Zu diesem Zweck besitzen die meisten Geräte eine Anschlussmöglichkeit für einen Umlaufthermostat. Die Temperaturabhängigkeit liegt z.B. bei Kohlenwasserstoffen bei etwa $0,0004$ Einheiten/ $^\circ\text{C}$.