

F32

DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE, DIPOLMOMENT UND MOLREFRAKTION

LITERATUR:

Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*,
Verlag J. Wiley & Sons, 4. Auflage 1971, S. 447-473

Deutsche Übersetzung: *Einführung in die Festkörperphysik*
Verlag R. Oldenbourg, 10. Auflage, 1993, S. 415 ff.

N. Hill, W. Vaughan, A. Price, M. Davies: *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*
Verlag van Nostrand Reinhold Comp. London 1969

SI-Einheiten:

B. Chiswell, E. Grigg: *SI Units*,
Verlag J. Wiley & Sons Sydney 1971, S.42 ff.

1 Ziel des Versuchs

Ziel des Versuchs ist es, das Dipolmoment von Aceton zu bestimmen. Hierzu werden die Dielektrizitätskonstanten, die Brechungsindices und die Dichten von verschiedenen Cyclohexan/ Aceton-Mischungen bestimmt. Die Molrefraktion und die Molpolarisation sollen graphisch dargestellt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Dielektrizitätskonstante, Polarisierung

Ein Dielektrikum ist ein Isolator. Beim Einbringen eines Dielektrikums zwischen zwei Kondensatorplatten wird bei konstanter Spannung die Flächenladungsdichte des Kondensators um den Faktor ϵ_r , die sogenannte relative Dielektrizitätskonstante, erhöht. Die Erhöhung der Flächenladungsdichte des Kondensators entspricht gerade der Erhöhung der Oberflächenladung des Dielektrikums, also der Polarisierung.

2.1.1 Makroskopische Formulierung

Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r eines Stoffes gibt an, um welchen Faktor sich die Kapazität C eines Kondensators durch Einbringen eines Dielektrikums im Vergleich zum Vakuum vergrößert:

Glg. 1
$$\epsilon_r = \frac{C_D}{C_V} \quad \epsilon_r \text{ ist dimensionslos.}$$

C_D : Kapazität des Kondensators nach Einbringen eines Dielektrikums

C_V : Kapazität des Kondensators im Vakuum

Die Polarisierung P ist definiert als das Dipolmoment des Körpers pro Volumeneinheit.

Glg. 2
$$P = \frac{\text{Dipolmoment}}{\text{Volumen}} = \epsilon_0 E \cdot (\epsilon_r - 1) = \chi \epsilon_0 E$$

ϵ_0 : absolute Permeabilität, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

E : elektrisches Feld

χ : dielektrische Suszeptibilität

2.1.2 Mikroskopische Formulierung

Qualitative Deutung:

Man betrachtet die Wirkung des elektrischen Feldes auf die einzelnen Moleküle des Dielektrikums. Das resultierende Dipolmoment des Körpers und somit die Polarisierung erhält man aus der Summierung über die mikroskopischen Dipolmomente. Das Dielektrikum sei hier eine Flüssigkeit oder ein Gas. Die Polarisierung lässt sich aufteilen in die Verschiebungs- und die Orientierungspolarisation.

Verschiebungspolarisation:

Durch das elektrische Feld wird der Ladungsschwerpunkt der Elektronenhülle gegen den Kern des Atoms verschoben. Das heißt, das elektrische Feld induziert ein Dipolmoment im Atom, dies entspricht der *Elektronenpolarisation*.

In Molekülen werden von dem Feld zusätzlich die einzelnen Atome oder Atomgruppen gegeneinander verschoben. In Molekülen, die ohne Feld symmetrisch sind, wird dadurch ein Dipolmoment induziert. Man nennt diesen Effekt *Atom- oder Molekülpolarisation*.

Die Verschiebungspolarisation ist nicht temperaturabhängig. Die Temperaturbewegung der Moleküle ist bei allen praktisch vorkommenden Temperaturen immer viel langsamer als die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte durch das elektrische Feld, so dass die induzierten Dipole immer in Feldrichtung zeigen.

Orientierungspolarisation:

Es gibt Moleküle, die ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen, z.B. HCN. In einer Flüssigkeit oder einem Gas zeigen die Dipole nach der Maxwellverteilung gleichmäßig in alle Raumrichtungen, so dass ohne äußeres Feld kein Moment nach außen vorhanden ist. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Permanentdipole in Richtung des Feldes ausgerichtet. Neben der immer vorhandenen Verschiebungspolarisation entsteht zusätzlich, durch die teilweise Orientierung der Permanentdipole, die *Orientierungspolarisation*. Die Orientierungspolarisation ist temperaturabhängig, da die Temperaturbewegung die Ausrichtung der Permanentdipole stört.

2.1.3 Frequenzabhängigkeit der Polarisierung

Bisher wurden nur statische elektrische Felder betrachtet. Bei einem Wechselfeld ist die nach Glg. 1 definierte relative Dielektrizitätskonstante jedoch nicht mehr konstant, sondern von der Frequenz abhängig (Abbildung 1).

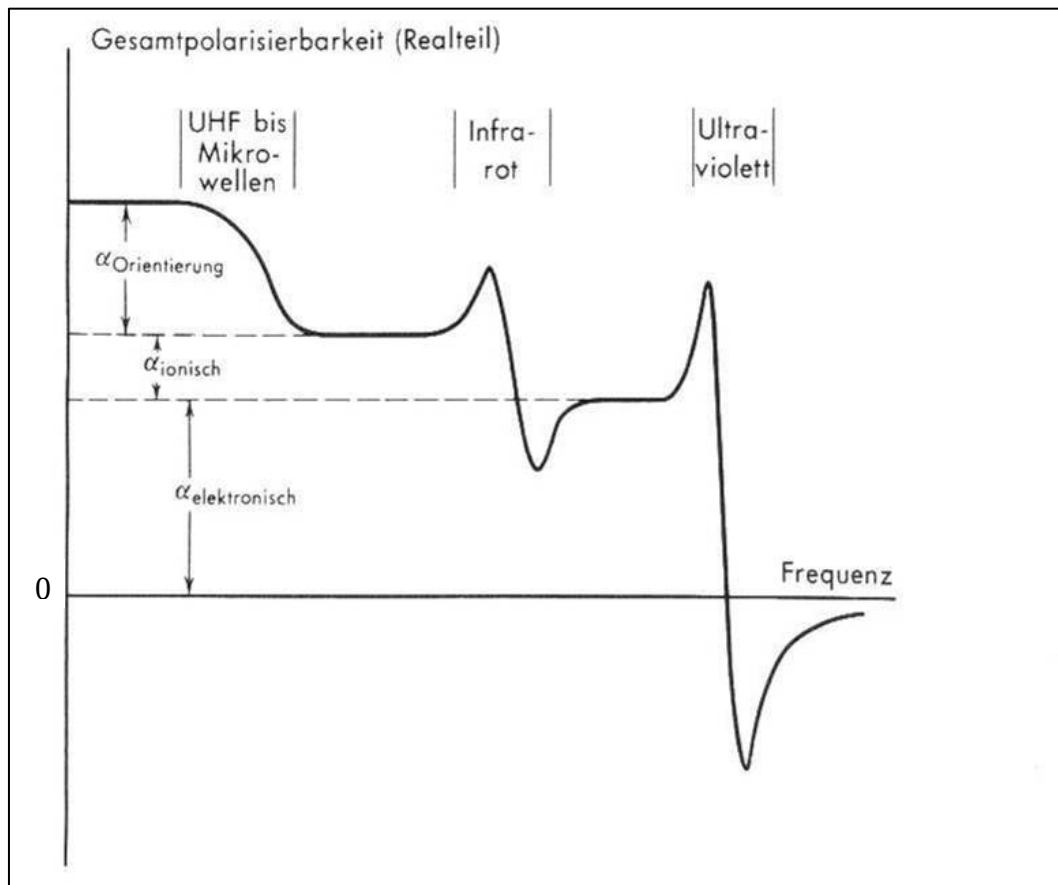


Abbildung 1

Im Frequenzbereich bis ca. 10^{10} Hz (UHF bis Mikrowellen) ist die Frequenz des Feldes klein gegen die Rotationsfrequenz der atomaren permanenten Dipole in der Flüssigkeit. Die Dipole können der Umkehr der Feldrichtung folgen. Die resultierende Polarisierung ist von der Frequenz unabhängig, hängt aber von der Temperatur ab. Liegt die Frequenz des Feldes in der Nähe der Rotationsfrequenz der Dipole, nimmt die Polarisierung ab, da die Dipole die stationäre Orientierungsverteilung nicht mehr erreichen. Schließlich übt das Feld gar keine Wirkung mehr auf die Permanentdipole aus (Relaxationseffekt).

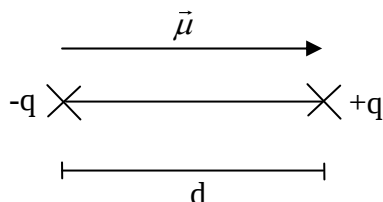
Bei ca. 10^{12} Hz (IR) wird die Oszillationsfrequenz von Molekülschwingungen erreicht. Die von dem Feld erzwungenen Schwingungen treten in Resonanz mit den Eigenschwingungen.

Im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums (10^{14} Hz) werden nur die Elektronenhüllen verschoben.

Nimmt die Frequenz noch weiter zu, so können auch die Elektronen dem Feld nicht mehr folgen. Über eine weitere Resonanzstelle fällt die DK bei unendlicher Frequenz des Feldes auf den Vakuumwert 1.

2.2 Berechnung der Molpolarisation aus den atomaren Dipolmomenten

Zwei gleich große Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens $-q$ und $+q$ in einem Abstand d voneinander bilden einen elektrischen Dipol.



Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist ein Vektor mit dem Betrag $\mu = q \cdot d$ und der Richtung der Verbindungsgeraden der beiden Ladungen. $\vec{\mu}$ zeigt von $-q$ nach $+q$. Die Dimension des Dipols ist [C·m].

N_i sei die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit. Jedes einzelne Molekül habe ein Dipolmoment μ_i , das entweder permanent vorhanden ist oder durch ein äußeres elektrisches Feld induziert wird. Die *Polarisation* ist dann

Glg. 3
$$P = \left(\sum^{N_i} \mu_i \right) / \Delta V .$$

Im thermischen Gleichgewicht ergibt die vektorielle Addition eine resultierende Polarisation = 0 für ein äußeres Feld = 0, auch wenn Permanentdipole vorhanden sind.

Allerdings gibt es Stoffe, bei denen die Dipole in Bezirken geordnet sind und die auch ohne äußeres Feld eine endliche Polarisation aufweisen können. (Elektrete, Ferroelektrische Körper: siehe auch die Analogie beim Ferromagnetismus.)

2.2.1 Berechnung der Verschiebungspolarisation

Ein elektrisches Feld $\vec{E}$ induziert in einem Molekül das Dipolmoment $\vec{\mu}$ in Feldrichtung. Die Polarisierbarkeit α eines Teilchens ist definiert als die Proportionalitätskonstante.

Glg. 4
$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

α hat die Dimension $[\text{Cm}^2\text{V}^{-1}]$ in cgs- beziehungsweise $[\text{m}^3]$ in SI-Einheiten, wobei gilt $\alpha_{\text{cgs}} = 4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha_{\text{SI}}$.

Die Polarisierbarkeit ist im Allgemeinen ein Tensor. In einem Dielektrikum ist das Feld $\vec{E}$ nicht mit dem äußeren Feld gleich zu setzen, da die übrigen vorhandenen induzierten Dipole das Feld an der Stelle des betrachteten Teilchens verändern. Es gilt

Glg. 5
$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}_{\text{lokal}}$$

Es lässt sich kein allgemeingültiger Ausdruck für das lokale Feld ableiten, da dazu die jeweilige Struktur der Umgebung des herausgegriffenen Dipols bekannt sein muss.

Eine einfache Ableitung ist für *isotrope* Medien möglich, da bei diesen die Polarisierbarkeit nicht richtungsabhängig ist und sich die Wirkungen der nächsten Nachbarn auf ein Teilchen gerade kompensieren. Die Wirkung der Teilchen, die von dem herausgegriffenen weiter entfernt sind, ist

$$E' = \frac{N_i \cdot \mu_{\text{ind}}}{3 \cdot \epsilon_o}$$

Glg. 6
$$E_{\text{lokal}} = E + E' = E + \frac{N_i \cdot \mu_{\text{ind}}}{3 \cdot \epsilon_o}$$

$$E_{\text{lokal}} = E + \frac{P}{3\epsilon_o} \quad \text{Lorentz-Beziehung}$$

Einsetzen von Glg. 5 in Glg. 6 liefert für das lokale Feld

Glg. 7
$$E_{\text{lokal}} = \frac{E}{1 - \frac{N_i \cdot \alpha}{3 \cdot \epsilon_o}}$$

Durch Glg. 2 ist die mikroskopische Polarisierbarkeit mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante verknüpft (nach Clausius-Mosotti):

Glg. 8
$$\frac{N_A}{3 \cdot \epsilon_o} \cdot \alpha = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (N_i = N_A \cdot \frac{\rho}{M})$$

P_{Mv} , die *Verschiebungs-Molpolarisation*, ist definiert als

Glg. 9
$$P_{\text{Mv}} = \frac{N_A}{3\epsilon_o} \cdot \alpha \quad P_{\text{Mv}} \text{ hat die Dimension } [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}].$$

2.2.2 Berechnung der Orientierungspolarisation

Pro Volumeneinheit seien N_i permanente Dipole vorhanden. Zur Polarisation tragen nur die Komponenten der Dipolmomente in Feldrichtung bei. Der Winkel, den ein Dipol μ_i mit dem Feld einschließt, sei ϑ_i . Die Komponente des Dipolmoments in Feldrichtung ist $\mu_i \cos \vartheta_i$. Summiert über alle Dipole μ_i ist P_{or} die Orientierungspolarisation

Glg. 10
$$P_{\text{or}} = \left(\sum_{N_i} \mu_i \cos \vartheta_i \right) / \Delta V$$

Da die Zahl N_i sehr groß ist und sämtliche Winkel ϑ_i vorkommen können, wird die Summation über alle Teilchen ersetzt durch Integration über den Raumwinkel $d\Omega = f(\vartheta, \varphi)$

Glg. 11
$$P_{\text{or}} = N_i \cdot \mu \frac{\int p_{\Omega} \cdot \cos \vartheta_i d\Omega}{\int p_{\Omega} d\Omega}$$

mit p_{Ω} als Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit der Richtung des Dipolmoments im Raumwinkel $d\Omega$ anzutreffen. Abgekürzt:

Glg. 12
$$P_{\text{or}} = N_i \cdot \mu \langle \cos \vartheta \rangle$$

Im Gleichgewicht ohne äußeres Feld ist $P_{\text{or}} = 0$, da alle Raumwinkel im Mittel gleich häufig vorkommen und sich die einzelnen Beiträge kompensieren.

In einem elektrischen Feld verschwindet der zeitliche Mittelwert $\langle \cos \vartheta \rangle$ nicht. Im Mittel zeigen die Dipole häufiger in (energetisch bevorzugte) Winkel in Feldrichtung als gegen die Feldrichtung. Die relative Wahrscheinlichkeit, einen Dipol zu finden, der in den differentiellen Raumwinkel $d\Omega$ zeigt, ist nach dem Boltzmannschen Gesetz proportional

$$\exp \left\{ - \frac{\text{pot. Energie}}{\text{kin. Energie}} \right\}$$

Die potentielle Energie der Dipole im lokalen Feld ist

Glg. 13
$$E_{\text{pot}} = -\mu E_{\text{lokal}} \cos \vartheta$$

Die kinetische Energie ist

Glg. 14
$$E_{\text{kin}} = kT$$

so dass sich für die Wahrscheinlichkeit p_{Ω} ergibt: $p_{\Omega} = a \exp \left\{ \frac{\mu E_{\text{lokal}} \cos \vartheta}{kT} \right\}$.

Einsetzen in Glg. 11 liefert für die Orientierungspolarisation:

Glg. 15
$$P_{\text{or}} = N_i \mu \frac{\int \exp \left\{ \frac{\mu E_{\text{lokal}} \cos \vartheta}{kT} \right\} \cos \vartheta d\Omega}{\int \exp \left\{ \frac{\mu E_{\text{lokal}} \cos \vartheta}{kT} \right\} d\Omega}$$

Für $\mu E_{\text{lokal}} \ll kT$, und dies ist für die meisten Flüssigkeiten bei den praktisch erreichbaren Feldstärken und Raumtemperatur erfüllt, wird die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt und man erhält

Glg. 16
$$P_{\text{or}} = \frac{N_i \mu^2 E_{\text{lokal}}}{3kT}$$

Der Zusammenhang zwischen lokalem Feld E_{lokal} und äußerem Feld E kann, wie bei der Verschiebungspolarisation für isotrope Körper, berechnet werden (siehe Glg. 6).

Die **Molpolarisation** lautet:

Glg. 17
$$P_M = P_{Mv} + P_{\text{or}} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Die Ermittlung des Dipolmoments μ ist aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation möglich, indem man P_M als Funktion der reziproken Temperatur $1/T$ aufträgt und μ aus dem Anstieg der Geraden erhält.

Bei der Bestimmung des Dipolmoments über die Dielektrizitätskonstante wird also nicht nur das permanente, sondern auch das induzierte Dipolmoment gemessen. Um das permanente Dipolmoment zu erhalten, wird das induzierte Dipolmoment über die Messung des Brechungsindex bestimmt. (Die Frequenz des sichtbaren Lichts ist so hoch, dass nur die Verschiebungspolarisation der Elektronen zum Tragen kommt.)

2.3 Brechungsindex, Molrefraktion

Eine monochromatische Lichtwelle besitzt in zwei lichtdurchlässigen isotropen Medien verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, w_1 und w_2 . Tritt die Welle durch die Grenzfläche zwischen beiden Medien, so ändert sich dabei die Fortpflanzungsrichtung (Abbildung 2). Es gilt das Snelliussche Brechungsgesetz.

Glg. 18
$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \text{const.} = \frac{n_2}{n_1}$$

α = Einfallswinkel; β = Ausfallwinkel

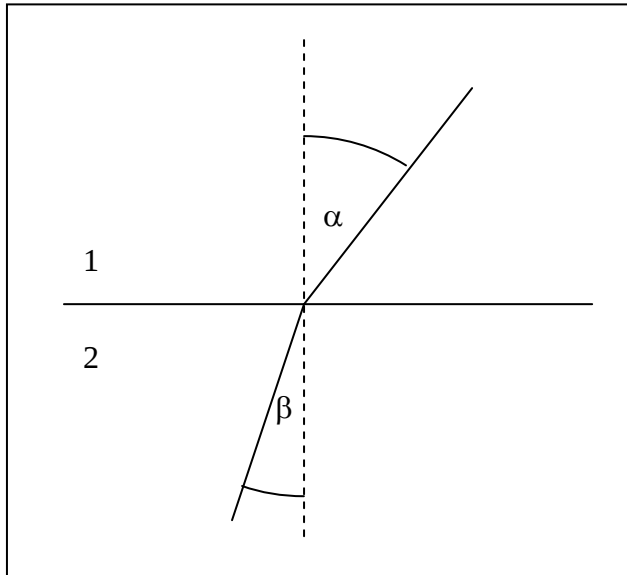


Abbildung 2

Das Medium, in dem die Lichtgeschwindigkeit den kleineren Wert besitzt - in der Zeichnung Medium 2 -, wird als das optisch dichtere bezeichnet. Ist das Medium 1

Vakuum, so ist $n_2 = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ der Brechungsindex von Medium 2.

Der Brechungsindex ist frequenzabhängig (Dispersion). Häufig wird er für die Wellenlänge des gelben Lichts der Na-D-Linie bestimmt (n^D).

Bei konstanter Frequenz ist nach Maxwell die Dielektrizitätskonstante ϵ_r mit dem Brechungsindex n verknüpft nach

Glg. 19
$$\epsilon_r = n^2$$

Setzt man dies in die Clausius-Mosotti Gleichung ein, so erhält man die *Molrefraktion* R_M

Glg. 20
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R_M = \frac{N_A}{3\epsilon_o} \cdot \alpha_{\text{elektronisch}} \quad [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}] \quad \text{Lorenz-Lorentz-Beziehung}$$

2.3.1 Abschätzung der statischen Verschiebungspolarisation aus der Molrefraktion

Im Frequenzbereich des sichtbaren Lichts ist die relative Dielektrizitätskonstante nur von der Elektronenpolarisierbarkeit α_{el} bestimmt. Die statische Verschiebungspolarisation P_{Mv} enthält zusätzlich den Anteil der Atompolarisation. Bei Alkoholen und anderen organischen Flüssigkeiten beträgt die Atompolarisierbarkeit ca. 15% der Elektronenpolarisierbarkeit. Will man nun die statische Verschiebungspolarisation aus dem Brechungsindex bestimmen, so muss dieser Anteil zu dem gemessenen Wert von R_M addiert werden. Wegen der Nähe der Resonanz im sichtbaren Bereich wird aber die Elektronenpolarisierbarkeit um ca. 5% zu hoch gegenüber dem statischen Wert gemessen. Daraus resultiert folgende Abschätzung:

$$\text{Glg. 21} \quad P_{Mv} = R_M (1 + 0,15 - 0,05) = 1,1 R_M$$

(statisch) (Na-D Linie)

Mischungen:

In Mischungen verhalten sich Molrefraktionen näherungsweise additiv:

$$\text{Glg. 22} \quad R_{M12} = x_1 \cdot R_{M1} + x_2 \cdot R_{M2}$$

Die Lorenz-Lorentz-Beziehung für eine Mischung wird dann

$$\text{Glg. 23} \quad R_{M12} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{12}}$$

Analoge Beziehungen lassen sich auch für die Molpolarisation von verdünnten Lösungen von Dipolen in dipolfreien Lösungsmitteln aufstellen.

2.4 Berechnung des Dipolmoments

2.4.1 Aus der Molpolarisation

Die Ermittlung des Dipolmoments μ ist aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation (siehe Glg. 17) möglich: Man trägt P_M als Funktion der reziproken Temperatur $1/T$ auf und erhält μ aus dem Anstieg der Geraden.

2.4.2 Aus der Molrefraktion

Man kann auch die Abschätzung der Verschiebungspolarisation aus der Molrefraktion zu Hilfe nehmen und erhält unter Verwendung von Glg. 17 und Glg. 21, nach dem Dipolmoment aufgelöst:

Glg. 24
$$\mu = \sqrt{\frac{9kT}{N_A} \cdot \epsilon_0 (P_M - 1,1 R_M)}$$

Gilt diese Gleichung auch bei Dipolflüssigkeiten, die eine starke Wechselwirkung der Dipole untereinander aufweisen?

3 Versuchsdurchführung

3.1 Dielektrizitätskonstante und Molpolarisation

3.1.1 Messprinzip

Das DK-Meter DK 03 der Firma WTV arbeitet nach dem Resonanzverfahren. Das Gerät besteht aus zwei elektrischen Schwingkreisen. Ein Schwingkreis wird mit einer festen Frequenz (im kHz-Bereich) betrieben. Der Resonanzschwingkreis besteht aus a) einem Kondensator, in den die Mess-Substanz eingefüllt wird, b) einer Induktivität und c) einem parallel geschalteten variablen Kondensator.

Der Drehkondensator wird so lange verändert, bis die beiden Schwingkreise in Resonanz stehen. Die Resonanzanzeige erfolgt mit zwei verschiedenen empfindlichen Messinstrumenten, a) einem Drehpulsgerät und b) einem leuchtenden Schwingquarz.

Die **Doppelableseskala des Drehkondensators wird** mit Flüssigkeiten bekannter Dielektrizitätskonstante **in willkürlichen DK-Einheiten geeicht.**

3.1.2 Bedienung des DK-Meters

Das Gerät wird durch Rechtsdrehen des linken Knopfes von „aus“ auf „ein“ geschaltet und ist nach ca. 15 min. betriebsbereit. Der rechte Knopf wird auf Korrektur geschaltet. In dieser Stellung muss das Instrument „Resonanzanzeige“ auf maximalen Ausschlag im roten Bereich stehen und der Leuchtquarz in der Mitte des Gerätes am hellsten aufleuchten. Wenn dies nicht der Fall ist, wird mit dem mittleren Knopf "Korrektur" nachgestimmt.

Die Messzelle mit der zu untersuchenden Substanz wird in die Messbuchse an der rechten Seite des Gerätes eingesteckt. Man stellt den rechten Knopf auf die Stellung "M1".

Diese Stellung wird sowohl für Messzelle 1 als auch Messzelle 2 benutzt!

Jetzt gleicht man durch Drehen an dem Messkondensator auf Resonanz ab. Optimale Abstimmung ist erreicht, wenn der Quarz am hellsten aufleuchtet.

Zur Kontrolle wird nochmals der rechte Knopf auf "Korrektur" geschaltet und, falls nötig, an dem mittleren Knopf nachgestimmt und erneut in der Stellung "M1" gemessen.

Achtung: Der mittlere Knopf darf nur bei der Hauptschalterstellung "Korrektur" verstellt werden!

3.1.3 Messzelle

Der Messkondensator besteht aus einem zylindrischen doppelwandigen Gefäß, das thermostatiert wird, einem Zentralstecker, der zum Befestigen der Zelle am Gerät und gleichzeitig als elektrischer Anschluss dient und einem Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit.

Die Zelle wird nur durch Spülen gereinigt, nicht durch Auswischen, zum Schluss mit Aceton und durch Ausblasen mit Luft getrocknet. Man füllt die Zelle bis etwas über den oberen Absatz und legt den Deckel ein. Dabei muss die Messflüssigkeit über die gelochte Scheibe reichen. Es dürfen keine Luftblasen unter dem Deckel hängen bleiben.

3.1.4 Eichung

Die Eichkurve im ϵ_r -DK-Diagramm verläuft sehr gut linear. Die hierfür verwendeten Stoffe müssen extrem trocken und rein sein, da die Messwerte bereits durch kleinste Mengen von Wasser verfälscht werden.

Die Messzelle 1 wird geeicht mit Butylacetat ($\epsilon_r = 5,07$), Dimethylcarbonat ($\epsilon_r = 3,07$), Dibenzylether ($\epsilon_r = 3,821$) und Cyclohexan ($\epsilon_r = 2,024$).

Die Messzelle 2 wird geeicht mit Butylacetat ($\epsilon_r = 5,07$), Methylformiat ($\epsilon_r = 9,2$), 2-Butanol ($\epsilon_r = 17,26$), 2-Propanol ($\epsilon_r = 20,18$) und Ethanol ($\epsilon_r = 25,3$).

Die Eichtemperatur beträgt 20°C.

3.2 Berechnungsindex und Molrefraktion

3.2.1 Messprinzip

Tritt ein Lichtstrahl aus einem optisch dünneren Medium in ein optisch dichteres Medium, so geht aus dem Brechungsgesetz

Glg. 18) hervor, dass der Ausfallwinkel α einen bestimmten Wert nicht überschreiten kann. Für streifenden Einfall ($\sin \alpha = 1$; siehe Abbildung 3) erhält man

Glg. 25
$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{\sin \beta_T}$$

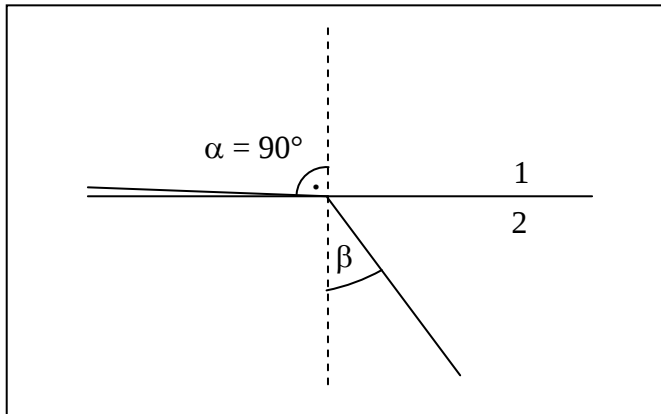


Abbildung 3

Im Refraktometer wird β_T gemessen und daraus n_2 bestimmt. Das Refraktometer besteht aus zwei Glasprismen, die eine dünne Flüssigkeitsschicht einschließen (0,1 mm) (Abbildung 4).

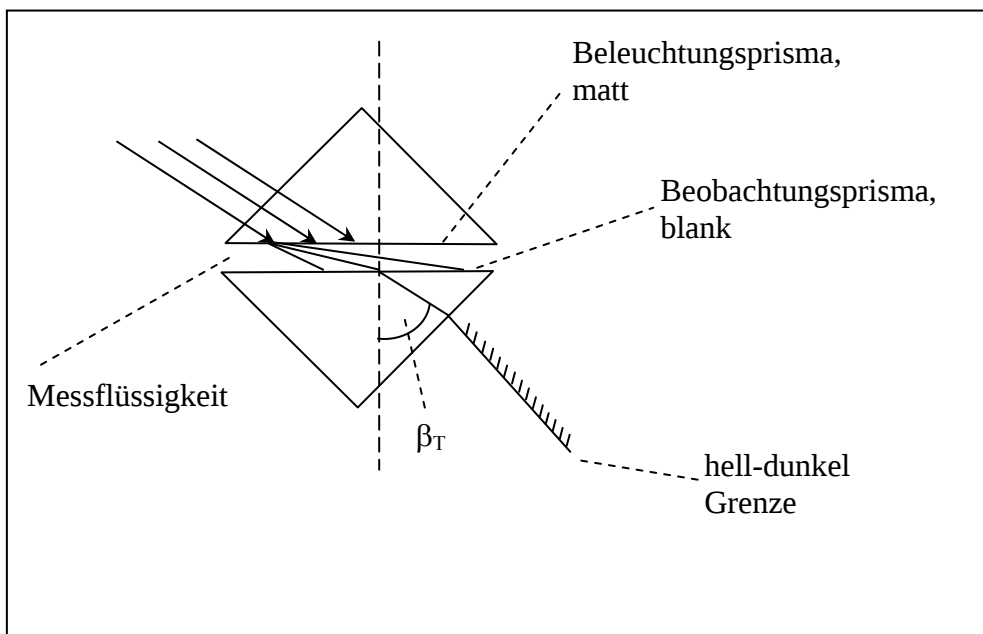


Abbildung 4

Das einfallende Licht wird an der matten Unterseite des Beleuchtungsprismas gestreut. Die Streuzentren wirken wie einzelne Lichtquellen. Der Flüssigkeitsspalt wird dadurch diffus beleuchtet. Auf die ganze Fläche des Messprismas trifft aus der Flüssigkeit Licht unter allen möglichen Winkeln auf.

Solange der Brechungsindex des Glases größer als der Index der Flüssigkeit ist, wird das Licht nur bis zu dem maximalen Ausfallwinkel β_T gebrochen. Betrachtet man das Messprisma unter einem Winkel $\gamma > \beta_T$ mit einem Fernrohr, so erscheint es dunkel, während es bei Blickwinkeln $\gamma < \beta_T$ hell ist. Man schwenkt das Fernrohr um den Winkel γ , bis die Grenzlinie hell-dunkel mit dem Fadenkreuz des Okulars zur Deckung kommt. Eine mit dem Brechungsindex des Glases geeichte Skala gibt dann direkt den gesuchten Brechungsindex der Flüssigkeit. Aus dem Messprinzip geht hervor, dass nur solche Flüssigkeiten untersucht werden können, die optisch dünner als das Prismenglas sind (Flintglas mit $n_2 = n^D = 1,75$).

Die Na-Spektrallampe erreicht ihre maximale Helligkeit erst nach einigen Minuten, der Vorwiderstand soll nicht verändert werden. Man kontrolliert die Temperatur, die auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant sein soll und liest den Brechungsindex auf der Skala ab.

3.2.2 Bedienung des Abbé-Refraktometers

Das Prisma des Refraktometers muss besonders sorgfältig gereinigt werden. Man benutzt ausschließlich Zellstoff zum Abtupfen - nicht Abreiben -, da die Oberfläche sehr leicht zerkratzt werden kann.

Zum Füllen schließt man das Prisma mit leichtem Druck der Verschluss-Schraube nach rechts und lässt einige Tropfen der Flüssigkeit aus einer Pipette in die Nute vorn am Prisma laufen. Darauf regelt man den runden Hohlspiegel am Fuß des Refraktometers so, dass Licht in das untere Prisma fällt, stellt auf farblose Trennlinie mit dem kleinen Rad rechts oben ein und mit dem großen Handrad links unten die Trennlinie genau ins Fadenkreuz.

VERSUCH 32

4 Aufgabe

1. Eichung der DK-Messzelle 1 mit Hilfe von Butylacetat ($\epsilon_r = 5,07$), Dimethylcarbonat ($\epsilon_r = 3,07$), Dibenzylether ($\epsilon_r = 3,821$) und Cyclohexan ($\epsilon_r = 2,024$) bei 20°C .
Eichung der DK-Messzelle 2 mit Hilfe von Butylacetat ($\epsilon_r = 5,07$), Methylformiat ($\epsilon_r = 9,02$), 2-Butanol ($\epsilon_r = 17,26$), 2-Propanol ($\epsilon_r = 20,18$) und Ethanol ($\epsilon_r = 25,3$) bei 20°C .
2. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, der Brechungsindices und der Dichten von reinem Aceton sowie von fünf Mischungen Cyclohexan und Aceton bei 20°C . Für den Molenbruch von Aceton wähle man dabei Werte zwischen 0,02 und 0,2. Die Dichten werden pyknometrisch bestimmt. Für die DK – Messung verwende man die dafür geeignete Messzelle, d. h. für die Messung mit reinem Aceton Messzelle 2, für die jeweiligen Cyclohexan/Aceton - Mischungen Messzelle 1.
3. Graphische Darstellung der Molrefraktion und der Molpolarisation als Funktion des Molenbruchs von Aceton, Extrapolation der Kurve auf $x = 1$.
4. Berechnung der Molrefraktion und Molpolarisation für Aceton aus der gemessenen DK und dem Brechungsindex für reines Aceton.
5. Berechnung des Dipolmoments von Aceton nach Glg. 24. Warum unterscheiden sich die beiden Messwerte (Extrapolation aus verdünnter Lösung bzw. Messung aus der Reinsubstanz) voneinander? Bitte diskutieren.
6. Vergleich mit Literaturwerten.