Laboratorium für Phys.Chemie der FH Mannheim

STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 6C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 1.11.70 Bericht Nr.: 6

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

Bezeichnung des Versuchs:

Potentiometrische Titration

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Vers. Nr.

Potentiometrische Titration

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Benötigte Geräte:

1. Knick- pH - Meter mit Titrierzusatz
1 Einstabmeßkette (Kalomel-Glaselektrode)
1 Automatische Kolbenbürette
1 Becherglas
1 Magnetrührer
1 Pipette

Aublauf der Messung:

1.) Das pH-Meter wird nach dem Einstecken des Netzsteckers am Schalter an der Rückseite des Gerätes eingeschaltet, es ist sofort betriebsbereit.

2.) Die Einstab-Meßkette wird mit dem Normstecker an der rechten Seite des Gerätes angeschlossen. Sie bedarf keiner Eichung mehr.

3.) In ein Becherglas werden 25 ml 0,1 n Essigsäure pipettiert und mit Wasser verdünnt.
Zur Vermeidung von Konzentrationsunterschieden während der Titration wird die Lösung mit einem Magnetrührer leicht gerührt.

4.) Die Elektrode wird aus dem Aufbewahrungsgefäß genommen und in die Lösung eingetaucht.

5.) Der Bereichsschalter am pH-Meter wird von „0" auf „pH" gestellt, wobei man den für die Titration günstigsten Bereich wählt.

6.) Mit der automatischen Bürette gibt man portionsweise 0,1n KOH zu und notiert den zugehörigen pH-Wert.
Es ist dabei darauf zu achten, daß die Laugenzugabe in nicht zu großen Schritten erfolgen soll, um den genauen Kurvenverlauf später erkennen zu können.

-/-

7.) Nach der Titration wird die Elektrode gründlich abgespült und in das Aufbewahrungsgefäß gehängt.

8.) Der Normstecker der Elektrode wird aus der Buchse gezogen und der Titrieraufsatz aufgesteckt und festgeschraubt und dann wieder mit der Elektrode verbunden.

9.) Die Titration wird nun mit derselben Menge noch einmal durchgeführt, nur wird jetzt nicht der pH-Wert erfaßt, sondern die pH-Differenz. Man stellt den Zeiger des pH-Meters durch Drehen der Knöpfe „grob" und „fein" am Titrierzusatz auf pH 7. Nun gibt man etwas Lauge zu, notiert die pH-Differenz und kompensiert wieder auf pH-7.

10.) Nach der Titration wird die Elektrode wieder abgespült und in das Aufbewahrungsgefäß gegeben.

Auswertung:

1.) Der pH-Wert wird als Funktion des zugegebenen Volumens Lauge aufgetragen

2.) Aus der ersten Titration wird die Differentialkurve aufgenommen

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f\ (V)$$

3.) Aus der zweiten Titration wird ebenfalls die Differentialkurve aufgenommen

4.) Aus den 3 Kurven sind zu bestimmen:

a) der Äquivalenzpunkt

b) der pK_S-Wert der Säure

Zur Auswertung sind die Ausführungen des Extra-Vordruckes zu beachten.

Theorie zur Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Beispiel: Essigsäure mit NaOH

Im sogenannten sauren Zweig d.h. vor dem Äquivalenzpunkt erhält man ein Puffergemisch (Salz der schwachen Säure + Säure; z.B.: NaAc + Essigsäure)

Beziehungen für Puffergemische:

$$K_S = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} = \text{Diss.konstante schwache Säure}$$

Da das Salz vollständig dissoziiert und die schwache Säure (bei nicht zu geringer Konzentration!) nur wenig, so ist:

$$c_{A^-} = c_{Salz}$$

und

$$c_{AH} = c_{Säure}$$

Daher:

$$K_S = \frac{c_{Salz} \cdot c_{H^+}}{c_{Säure}}$$

$$c_{H^+} = \frac{c_{Säure}}{c_{Salz}} \cdot K_S$$

und

$$\boxed{pH = pK_S - \lg \frac{c_{Säure}}{c_{Salz}}}$$

Hendersor-Hasselbalch

Entsprechend gilt für die Titration schwacher Basen mit starken Säuren:

$$K_B = \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = \frac{c_{Salz} \cdot c_{OH^-}}{c_{Base}}$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_W}{c_{H^+}}$$

$$K_B = \frac{c_{Salz} \cdot K_W}{c_{Base} \cdot c_{H^+}}$$

$$c_{H^+} = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{c_{Salz}}{c_{Base}}$$

$$\boxed{pH = pK_W - pK_B + \lg \frac{c_{Base}}{c_{Salz}}}$$

Titrationskurven:

a.) $pH = f(V_L)$; V_L = Volumen zugeführte Lauge bei Titration einer schwachen Säure

Es ist: $q_{Salz} = q_H$;

Menge Salz = Menge Hydroxyd bei gleicher Wertigkeit

$q_{Säure} = q_{0,S} - q_H$

Menge momentane Säure = Menge Säure in Vorlage - Menge Hydroxyd

$V_{0,S}$ = Volumen Säure in der Vorlage

V_L = Volumen zugegebener Lauge zum Zeitpunkt t

Danach ist:

$$c_{Salz} = \frac{q_{Salz}}{V_{0,S} + V_L} = \frac{q_H}{V_{0,S} + V_L}$$

$$c_{Säure} = \frac{q_{Säure}}{V_{0,S} + V_L} = \frac{q_{0,S} - q_H}{V_{0,S} + V_L}$$

$$\frac{c_{Salz}}{c_{Säure}} = \frac{q_H}{q_{0,S} - q_H}$$

$$\frac{c_{Salz}}{c_{Säure}} = \frac{c_L \cdot V_L}{c_{0,S} \cdot V_{0,S} - c_L \cdot V_L}$$

c_L = Konzentration der verwendeten Lauge

$c_{0,S}$ = Konzentration der Säure in der Vorlage

$$\boxed{pH = pK_S - \lg \frac{c_{0,S} \cdot V_{0,S} - c_L \cdot V_L}{c_L \cdot V_L}}$$

und für den Sonderfall $c_{0,S} = c_L$

$$\boxed{pH = pK_S - \lg \frac{V_{0,S} - V_L}{V_L}}$$

Kurvendiskussion:

$$pH = y \; ; \; pK_S = a$$

$$V_L = x \; ; \; V_{0,S} = b$$

$$y = a - lg\,\frac{b-x}{x} = a - lg\left(\frac{b}{x} - 1\right)$$

$$\frac{b}{x} - 1 = z$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1}{z}\cdot\left(-\frac{b}{x^2}\right) = \frac{1}{z}\cdot\frac{b}{x^2} = \left(\frac{b}{x}-1\right)^{-1}\frac{b}{x^2} = \frac{x}{b-x}\cdot\frac{b}{x^2}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{b}{(b-x)\cdot x} = y' = \frac{V_{0,S}}{(V_{0,S}-V_L)\cdot V_L}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = y'' = \frac{-b(b-2x)}{(b-x)^2x^2} = \frac{b(2x-b)}{(b-x)^2x^2}$$

$$y'' = \frac{V_{0,S}(2\cdot V_L - V_{0,S})}{(V_{0,S}-V_L)\cdot V_L^2}$$

$y' = 0$ für $2\,V_L = V_{0,S}$ oder $V_L = \frac{V_{0,S}}{2}$

Die Kurve h at also für $V_L = \frac{V_{0,S}}{2}$ einen <u>Wendepunkt</u>. In diesem Wendepunkt hat y' ein Minimum.

Ist $c_{0,S} \neq c_L$ dann gilt:

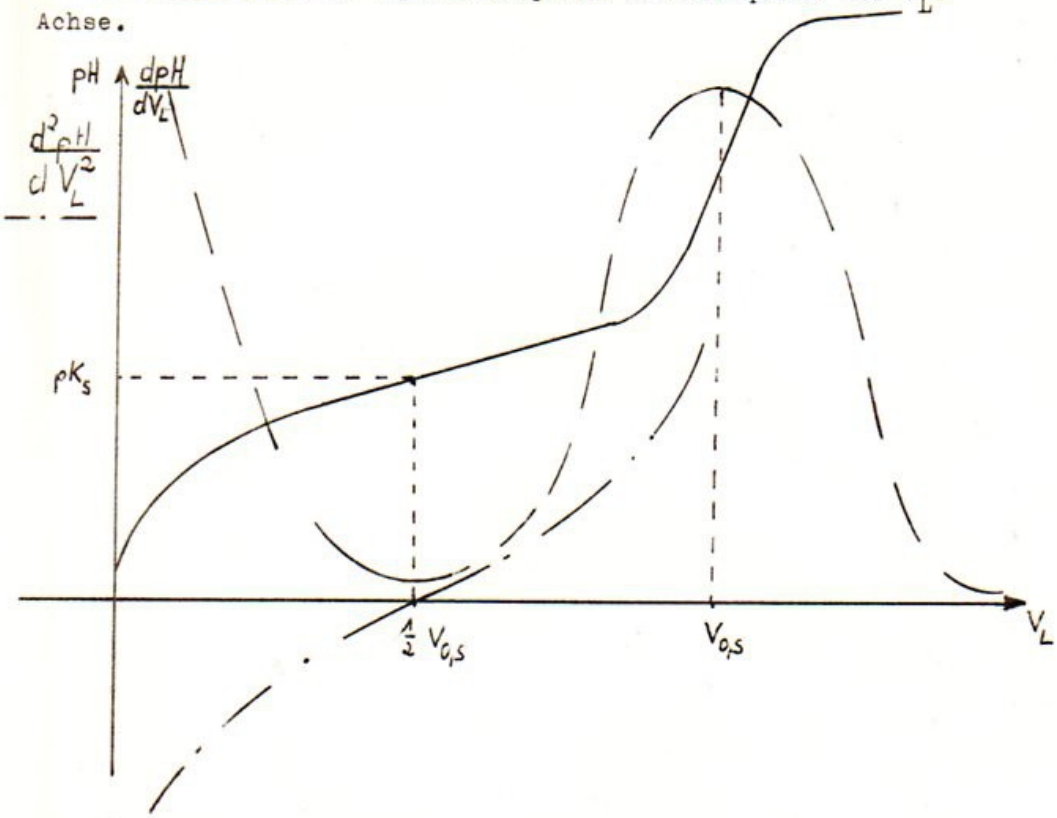
$$y'' = \frac{c_{0,S}\cdot V_{0,S}(2V_L\cdot c_L - c_{0,S}\cdot V_{0,S})}{(c_{0,S}\cdot V_{0,S} - c_L\cdot V_L)^2\cdot V_L^2}$$

$y'' = 0$ für

$$2V_L\cdot c_L = c_{0,S}\cdot V_{0,S}$$

$$c_{0,S} = c_L\,\frac{2V_L}{V_{0,S}}$$

Man kann also auch bereits aus dem Wendepunkt im sauren Bereich die Konzentration der Vorlage bestimmen. Der Wendepunkt liegt in der Mitte zwischen Äquivalenzpunkt und Nullpunkt der V_L-Achse.



Die Überlegungen gelten natürlich nur im Bereich des Puffergemisches d.h. vor Erreichen des Äquivalenzpunktes. Im Äquivalenzpunkt selbst gilt die Hydrolysegleichung und nachher bestimmt im wesentlichen die überschüssige Lau ge den pH-Wert.

Im Wendepunkt des sauren Bereiches gilt ferner:

$$pH = pK_S - \lg \frac{V_{0,S} - \frac{V_{0,S}}{2}}{\frac{V_{0,S}}{2}} = pK_S$$

$$\boxed{pH = pK_S}$$

Gruppe: Kiehl, Funke

Datum: 19.10.70

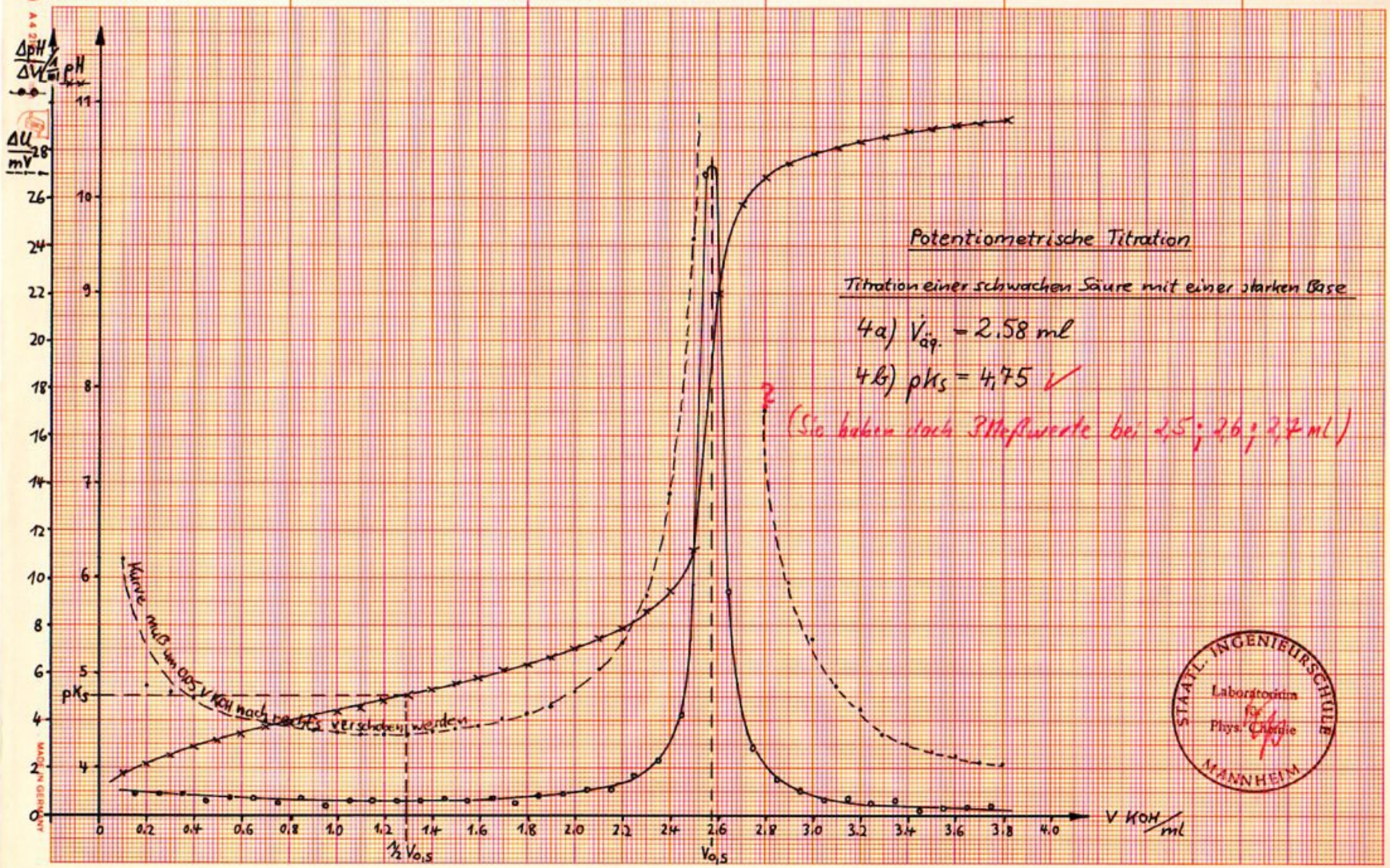
Vers.: Potentiometrische Titration

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Vorlage: 2,5 ml 0,1n Essigsäure

V 0,1n KOH / ml	pH	ΔU / mV	ΔpH / ΔV ml	Δ²pH / ΔV²
0,1	3,95	10,8	0,9	
0,2	4,04	5,5	0,9	
0,3	4,13	5,2	0,9	
0,4	4,22	4,9	0,6	
0,5	4,28	4,7	0,7	
0,6	4,35	4,3	0,7	
0,7	4,42	4,0	0,5	
0,8	4,47	3,8	0,7	
0,9	4,54	3,6	0,4	
1,0	4,58	3,5	0,6	
1,1	4,64	3,4	0,6	
1,2	4,70	3,4	0,6	
1,3	4,76	3,5	0,6	
1,4	4,82	3,6	0,7	
1,5	4,89	3,7	0,6	
1,6	4,95	3,8	0,7	
1,7	5,02	4,1	0,6	
1,8	5,08	4,3	0,8	
1,9	5,16	4,6	0,9	
2,0	5,25	5,2	1,1	
2,1	5,36	6,2	1,1	
2,2	5,47	7,3	1,7	
2,3	5,64	9,3	2,3	
2,4	5,87	13,6	4,2	
2,5	6,29	24,3	27,0	
2,6	8,99	158,0	9,4	
2,7	9,93	54,5	2,8	
2,8	10,21	17,0	1,5	
2,9	10,36	9,8	1,0	
3,0	10,46	7,4	0,6	
3,1	10,52	5,4	0,7	
3,2	10,59	4,4	0,5	
3,3	10,64	3,4	0,6	
3,4	10,70	3,0	0,2	
3,5	10,72	2,7	0,3	
3,6	10,75	2,5	0,3	
3,7	10,78	2,2	0,4	
3,8	10,82	2,1		
3,9	—	1,9		

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM



Potentiometrische Titration

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

4a) $V_{äq.} = 2{,}58$ ml

4b) $pK_S = 4{,}75$ ✓

(Sie haben doch 3 Meßwerte bei 2,5; 2,6; 2,7 ml)

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM

STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 6 C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 1.11.70 Bericht Nr.: 5

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

Bezeichnung des Versuchs:

Konduktometrische Titration

Vers. Nr.

Konduktometrische Titration

Aufgabenstellung: Es ist der Faktor einer etwa 0,1n KOH mittels konduktometrischer Titration von 1,00 ml 0,1 n Essigsäure und 0,15 ml 1n HClzu bestimmen.
Der Leitwert in Abhängigkeit des zugegebenen Volumens Kalilauge ist graphisch aufzutragen und aus dieser Kurve der Faktor der Kalilauge zu ermitteln.

Zur Messung wird ein Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma Pusl Type L 21 verwendet. Die Bedienungsanleitung befindet sich auf einem Extra-Vordruck.

Benötigte Geräte:

1 Leitfähigkeitsmeßgerät mit Elektrode
1 Becherglas
2 Pipetten
1 Automatische Kolbenbürette
1 Magnetrührer

Ablauf der Messung:

1.) 1 ml 0,1n Essigsäure und 0,15 ml 1 n HClwerden in ein Becherglas pipettiert und mit dest. Wasser aufgefüllt.
Zur Vermeidung von Konzentrationsunterschieden wird die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt.

2.) Mit der automatischen Bürette gibt man portionsweise die zu bestimmende Kalilauge zu und notiert den gemessenen Leitwert.

3.) Der Leitwert als Funktion der zugegebenen Menge Kalilauge wird in einem Diagramm aufgetragen und aus dem Diagramm der Faktor der Lauge bestimmt.

Bedienungsanleitung zum direkt anzeigenden Leitfähigkeits-meßgerät Type L21 der Firma L. Pusl

Anmerkung: Das Gerät heißt zwar Leitfähigkeitsmeßgerät, es wird aber der Leitwert gemessen. Die Leitfähigkeit erhält man durch Multiplikation des gemessenen Leitwertes mit der Zellenkonstanten. Wenn die Zellenkonstante nicht bekannt ist, kann sie durch Leitwertmessung von KC1-Lösung einfach ermittelt werden (siehe Extra-Vordruck).

G = Leitwert $[G] = S$; k = Zellenkonstante $[k] = \frac{1}{cm}$

$\varkappa$ = Leitfähigkeit $[\varkappa] = \frac{S}{cm}$.

Bedienungsanleitung

1.) Meßgerät an das Netz anschließen

2.) Kontrollieren, ob der Zeiger des Anzeigeinstrumentes auf dem letzten Teilstrich am Skalenende der Ableseskala steht. Ist dies nicht der Fall, so wird der Zeiger mit dem schwarzen Knopf in der Ableseskala auf den letzten Teilstrich eingestellt.

3.) Leitfähigkeitsmeßzelle auf der Rückseite des Gerätes anschließen. Die Zelle steht, wenn sie nicht benutzt wird, in dest. Wasser. Sie kann darin belassen werden, bis das Gerät aufgeheizt ist.

4.) Gerät mit Knebelschalter an der Frontplatte einschalten, Kontrollampe leuchtet auf. Anheizzeit etwa 5min.

5.) Elektrischen Nullpunkt kontrollieren:
linken Knebelschalter auf " E.o " stellen, der Zeiger des Anzeigeinstrumentes muß auf 0 wandern. Ist dies nicht der Fall, so wird er durch Drehen des Knopfes "E.o" (zwischen Kontrollampe und Ein- Aus- Schalter) auf 0 eingestellt.
Zum Messen wird der Knebelschalter in die Gegenrichtung gestellt.
Nullpunktkontrolle in der ersten Zeit nach Einschalten des Gerätes öfter wiederholen, auf jeden Fall aber bei Wechsel des Meßbereiches. Bei Arbeiten im Meßbereich 0 - 100 μS (Stellung des Wählschalters für den Meßbereich auf 1μS) gehen die Kabelkapazitäten in die Eichung ein. Der Knebelschalter darf nicht auf "E.o" gestellt werden. Der Nullpunkt wird in diesem Bereich eingestellt, indem der Drehknopf "E.o" bei nicht in Lösung befindlicher Elektrode betätigt wird.

6.) Meßzelle trocknen und in den zu messenden Elektrolyten tauchen, Eintauchtiefe bis zu den Entlüftungslöchern der Schutzhülle. Es ist darauf zu achten, daß sich zwischen Elektrode und Schutzhülle keine Luftblase befindet. Die Kunststoffhülle darf vor der Messung nicht abgenommen werden.

7.) Mit Bereichsschalter den Meßbereich so wählen, daß die Anzeige etwa im mittleren Teil der Skala liegt.

8.) Meßwert ablesen:
Steht der Wählschalter links von der Mitte im Bereich mS, so wird der abgelesene Wert mit dem der Stellung des Zeigers entsprechenden Faktor multipliziert, man erhält das Ergebnis in mS. Steht der Wählschalter rechts von der Mitte, so wird der abgelesene Wert mit dem der Stellung des Zeigers entsprechenden Faktor multipliziert, man erhält das Ergebnis in S.

Gruppe: Kiehl, Funke

Datum: 19.10.70

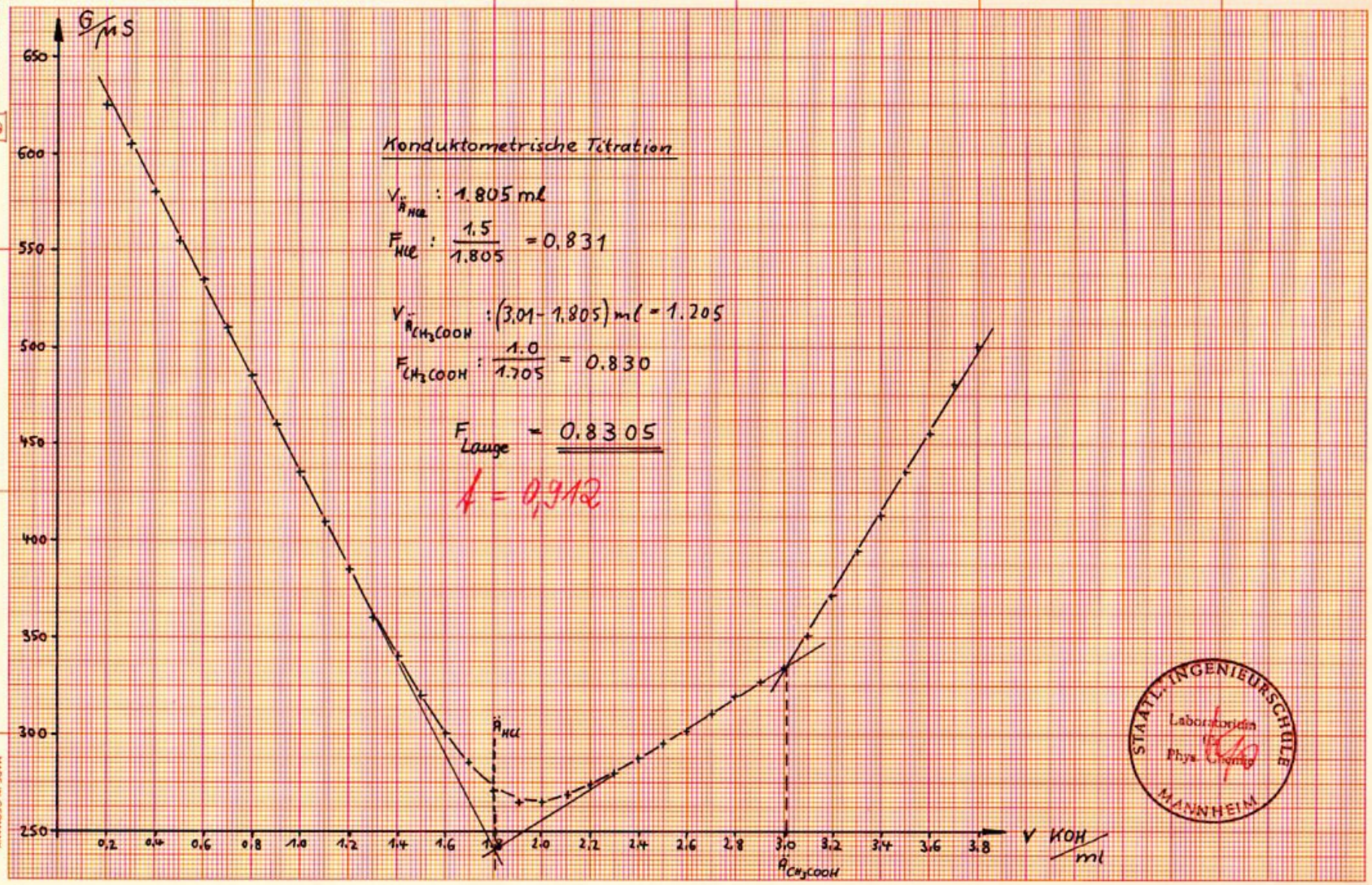
Vers.: Konduktometrische Titration

Meßprotokoll

Vorlage: 1,0 ml 0,1n Essigsäure ; Zellenkonstante: $k = 1\ cm^{-1}$
0,15 ml 1n HCl

V KOH / ml	G / µS
0,1	650
0,2	625
0,3	605
0,4	580
0,5	555
0,6	535
0,7	510
0,8	485
0,9	460
1,0	435
1,1	410
1,2	385
1,3	360
1,4	340
1,5	320
1,6	300
1,7	285
1,8	272
1,9	265
2,0	265
2,1	269
2,2	273
2,3	280
2,4	287
2,5	295
2,6	302
2,7	311
2,8	319
2,9	327
3,0	335
3,1	351
3,2	372
3,3	394
3,4	413
3,5	435
3,6	455
3,7	481
3,8	501

STAATL. INGENIEURSCHULE MANNHEIM
Laboratorium für Phys. Chemie



Konduktometrische Titration

$V_{Ä_{HCl}}$: 1.805 ml

F_{HCl} : $\frac{1.5}{1.805} = 0.831$

$V_{Ä_{CH_3COOH}}$: (3.01 - 1.805) ml = 1.205

F_{CH_3COOH} : $\frac{1.0}{1.205} = 0.830$

$F_{Lauge} = \underline{\underline{0.8305}}$

f = 0,912

STAATL. INGENIEURSCHULE MANNHEIM
Laboratorium Phys. Chemie

A4 210 x 297 mm
MADE IN GERMANY

STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 6 C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 1.11.70 Bericht Nr.: 4

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

Bezeichnung des Versuchs:

Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit von starken und schwachen Elektrolyten durch Leitfähigkeitsmessungen

Vers. Nr.

Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit von starken und schwachen Elektolyten durch Leitfähigkeitsmessungen

Die Äquivalentleitfähigkeit λ eines Elektrolyten strebt mit abnehmender Konzentration einem Grenzwert, der Grenzäquivalentleitfähigkeit λ_∞ zu. Diese Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist nicht direkt meßbar.

Für starke Elektrolyte gilt das Gesetz von Kohlrausch:

$$\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$$

λ = Äquivalentleitfähigkeit
λ_∞ = Grenzäquivalentleitfähigkeit
c = Konzentration
a = Konstante

Das Gesetz gilt umso besser, je kleiner c ist.
Trägt man $\lambda = \frac{\varkappa}{c}$ als Funktion von $\sqrt{c}$ auf, so verläuft die Kurve bei kleinen Konzentrationen linear, sodaß man λ_∞ durch Extrapolation auf $\sqrt{c} = 0$ als Ordinatenabschnitt erhält.

Für schwache Elektrolyte gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Es lautet:

$$k_c = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty^2 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)} .$$

Durch Umstellen nach $1/\lambda$ erhält man

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda \cdot c}{k_c \, \lambda_\infty^2} + \frac{1}{\lambda_\infty}$$

Wenn man nun $1/\lambda$ gegen $\lambda \cdot c$ aufträgt, erhält man eine Gerade und kann durch Extrapolation auf die Konzentration 0 den Wert $1/\lambda_\infty$ und damit λ_∞ ermitteln.
Dieses Verfahren ist allerdings sehr ungenau, da eine extrapolation über einen großen Konzentrationsbereich erforderlich ist.

Zur Ermittlung der Grenzäquivalentleitfähigkeit schwacher Elektrolyte macht man sich das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Jonenwanderung zunutze. Es besagt, daß bei unendlicher Verdünnung das Aquivalentleitvermögen eines Elektrolyten durch die Summe der einzelnen Jonenleitvermögen gegeben ist, daß die Jonen also den Strom unabhängig voneinander transportieren:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$$

Die einzelnen Jonenleitvermögen sind zwar nicht meßbar, man braucht aber nur die benötigte Summe in passender Weise aus λ_∞ Werten starker Elektrolyte zu kombinieren.

Beispiel: Essigsäure (HAc)

Kennt man die Werte der starken Elektrolyte HCl, NaCl und NaAc (sie können nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch ermittelt werden). so gilt:

$$\lambda_\infty(HAc) = \lambda_\infty(HCl) + \lambda_\infty(NaAc) - \lambda_\infty(NaCl)$$

Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten

Durchführung der Messungen

Benötigte Geräte:

1 Leitfähigkeitsmeßgerät mit Meßzelle
1 Meßgefäß mit Doppelmantel (zum Temperieren des Elektrolyten)
1 Thermometer 0 - 50° C, 1/10° Teilung
1 Umwälzthermostat
1 Magnetrührer
einige 100ml Meßkolben, Pipetten

Es werden die Leitfähigkeiten des interessierenden Elektrolyten bei Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis 10^{-1} mol/l gemessen.

Konzentrationsunterschiede:

$5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3}, $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2}, $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1}, mol/l.

Die Lösungen werden aus einer 0,1n Stammlösung durch Verdünnen hergestellt.
Die Meßzelle wird gereinigt und getrocknet, dann mit einem Teil der zu messenden Lösung gespült und zu 3/4 gefüllt. Zweckmäßigerweise beginnt man mit der niedrigsten Konzentration. Der Schliffdeckel wird aufgesetzt und mit den beiden Federn befestigt. (Es ist darauf zu achten, daß der Deckel, wenn die eine Feder eingehängt ist, solange festgehalten wird, bis die zweite Feder befestigt ist). Thermometer und Elektrode werden in die Schliffstutzen eingesetzt. Zum Ausgleich von Konzentrations- und Temperaturunterschieden in der Lösung wird mit einem Magnetrührer gerührt. Wenn die gewünschte Temperatur des Elektrolyten erreicht ist und konstant bleibt, wird der Leitwert gemessen. Danach Meßzelle öffnen, reinigen und neue Lösung mit der nächsten Konzentration einfüllen, Temperaturausgleich abwarten und dann messen.

Bedienungsanleitung zum Leitfähigkeitsmeßgerät siehe Extravordruck.

Bestimmung der Zellenkonstanten einer Leitfähigkeitsmeßzelle

Die Zellenkonstante der Meßzelle ist von deren geometrischen Abmessungen und von der Stromdichte im Elektrolyten abhängig. Bei den Konzentrationen, mit denen hier meistens gearbeitet wird, ist die Stromdichte jedoch vernachlässigbar. Fläche und Elektrodenabstand sind meist nur ungenau oder garnicht zu bestimmen. Deshalb bestimmt man die Zellenkonstante durch Leitwertmessungen von Lösungen mit genau bekannter Leitfähigkeit (meist KCl-Lösung).

Man verwendet 1/10n oder 1/100n KCl- Lösung und mißt davon den Leitwert.

Die Zellenkonstante ist dann: $k = \frac{\varkappa}{G}$.

Die KCl- Lösung muß mit frisch hergestelltem Jonenaustauschwasser hergestellt sein, damit die Eigenleitfähigkeit des Wassers vernachlässigbar klein ist.

Die Zellenkonstante muß bei bekannter und konstanter Temperatur bestimmt werden, da die Leitfähigkeit temperaturabhängig ist.

Leitfähigkeiten von KCl- Lösungen

ϑ /°C	1/10n KCl	1/100n KCl
15	1,048 . 10^{-2} $\frac{S}{cm}$	1,147 · 10^{-3} $\frac{S}{cm}$
16	1,072 "	1,173 "
17	1,095 "	1,199 "
18	1,119 "	1,225 "
19	1,143 "	1,251 "
20	1,167 "	1,278 "
21	1,191 "	1,305 "
22	1,215 "	1,332 "

G = Leitwert $[G] = S$

$\varkappa$ = Leitfähigkeit $[\varkappa] = \frac{S}{cm}$

k = Zellenkonstante $[k] = \frac{1}{cm}$

Bedienungsanleitung zum Leitfähigkeitsmeßgerät Type LBR (Meßbrücke) der Fa. WTW

Anmerkung: Das Gerät heißt zwar Leitfähigkeitsmeßgerät, es wird aber der Leitwert gemessen. Die Leitfähigkeit erhält man durch Multiplikation des gemessenen Leitwertes mit der Zellenkonstanten. Wenn die Zellenkonstante nicht bekannt ist, kann sie durch Leitwertmessung von KCl-Lösung einfach ermittelt werden (siehe Extra-Vordruck).

G = Leitwert $[G] = S$; k = Zellenkonstante $[k] = \frac{1}{cm}$

$\varkappa$ = Leitfähigkeit $[\varkappa] = \frac{S}{cm}$.

Bedienungsanleitung

1.) Meßgerät an das Netz anschließen
2.) Schalter "Verlustwinkel" auf 0 stellen, Wahlschalter Ohm/Siemens auf Siemens stellen, mittleren Zeigerknopf auf Skalenanfang (rote Markierung) drehen.
3.) Leitfähigkeitsmeßzelle an die beiden schwarzen Klemmen, bezeichnet mit "Zelle", anschließen.
Die Zelle steht, wenn sie nicht benutzt wird, in dest. Wasser. Sie kann darin belassen werden, bis das Gerät aufgeheizt ist.
4.) Gerät einschalten, etwa 3min einbrennen lassen.
5.) Meßzelle trocknen und in den zu messenden Elektrolyten tauchen.
6.) Mit Bereichsschalter rechts oben den erwarteten Bereich wählen und mit Knebelschalter 3kHz/50Hz die dem Bereich zugeordnete Meßfrequenz wählen. Für Leitwertmessungen gelten die roten Faktoren.
7.) Mit mittlerem Zeigerknopf Skala überstreichen, bis Anzeigeinstrument links oben Minimum anzeigt. Minimum durch Umpendeln einkreisen.
Wird in dem gewählten Bereich kein Minimum gefunden, so muß auf anderen Bereich umgeschaltet werden. Danach mit Drehknopf Skala wieder überstreichen (nicht unter etwa 0,5 Skt.). Das Minimum soll am Skalenanfang des Nullinstrumentes liegen. Ist dies nicht der Fall, so ist unter abwechselnder Verstellung des Verlustwinkelreglers und Verstellung des Drehknopfes eine am Skalenanfang gelegene Minimumeinstellung zu erreichen.
8.) Der mit dem Drehknopf eingestellte Wert für die Minimumanzeige wird auf der großen Skala abgelesen (auf Parallaxe achten), und mit dem Faktor des eingestellten Bereichs multipliziert. Man erhält das Ergebnis in Siemens.

Gruppe: Kiehl, Funke

Datum: 19.10.70

Vers.: Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit von starken u. schwachen Elektrolyten durch Leitfähigkeitsmessungen

a) Bestimmung der Zellenkonstante:

mit 0,1 n KCl-Lösung, davon den Leitwert gemessen

$\vartheta = 20°C$; $G = 1{,}86 \cdot 10^{-2}$ S

$\varkappa$ aus Tabelle: $1{,}167 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1}

$$k = \frac{1{,}167}{1{,}86} \text{ cm}^{-1} = 0{,}626 \text{ cm}^{-1}$$ ✓

b) Elektrolyt: 0,1 n Na-acetat-Lösung (Untergr.)

(Temperatur?)

$\frac{c}{mol/l}$	$\frac{G}{S}$
0,1	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$
0,05	$0{,}53 \cdot 10^{-2}$
0,01	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$
0,005	$6{,}49 \cdot 10^{-4}$
0,001	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$
0,0005	$7{,}20 \cdot 10^{-5}$

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM

c) Elektrolyt : 0,1 n Essigsäure - Lösung

$\frac{c}{mol/l}$	$\frac{G}{S}$
0,1	$8{,}22 \cdot 10^{-4}$
0,05	$5{,}81 \cdot 10^{-4}$
0,01	$2{,}56 \cdot 10^{-4}$
0,005	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$
0,001	$0{,}75 \cdot 10^{-4}$
0,0005	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$

Auswertung

a) CH_3COONa

Da es sich um einen starken Elektrolyten handelt, Λ_∞ mit dem Gesetz von Kohlrausch bestimmt.

$\Lambda = \frac{\varkappa}{c_v} = \frac{k \cdot G}{c_v}$	$\sqrt{c}/\left(\frac{mol}{l}\right)^{1/2}$
$\Lambda_1 = \frac{0{,}626 \cdot 1{,}09 \cdot 10^{-2}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}1\,val} = 68{,}3\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,316
$\Lambda_2 = \frac{0{,}626 \cdot 0{,}53 \cdot 10^{-2}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}05\,val} = 66{,}4\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,224
$\Lambda_3 = \frac{0{,}626 \cdot 1{,}26 \cdot 10^{-3}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}01\,val} = 79{,}0\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,100
$\Lambda_4 = \frac{0{,}626 \cdot 6{,}49 \cdot 10^{-4}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}005\,val} = 81{,}25\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,0706
$\Lambda_5 = \frac{0{,}626 \cdot 1{,}33 \cdot 10^{-4}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}001\,val} = 83{,}4\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,0316
$\Lambda_6 = \frac{0{,}626 \cdot 7{,}20 \cdot 10^{-5}\,S \cdot 10^{3}\,cm^{3/2}}{cm \cdot 0{,}0005\,val} = 90{,}2\,\frac{cm^2 S}{val}$	0,0224

Kurve mit diesen Werten ergibt:

$$\Lambda_\infty = \underline{\underline{84{,}6\ S\,cm^2\,val^{-1}}}$$

nach der Literatur:

$$\Lambda_\infty = 78{,}2\ S\,cm^2\,val^{-1}$$

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium
Phys. Chemie
MANNHEIM

b) CH_3COOH

Es handelt sich um einen schwachen Elektrolyt, daher das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz angewendet.

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c_v} = \frac{K \cdot G}{c_v}$$

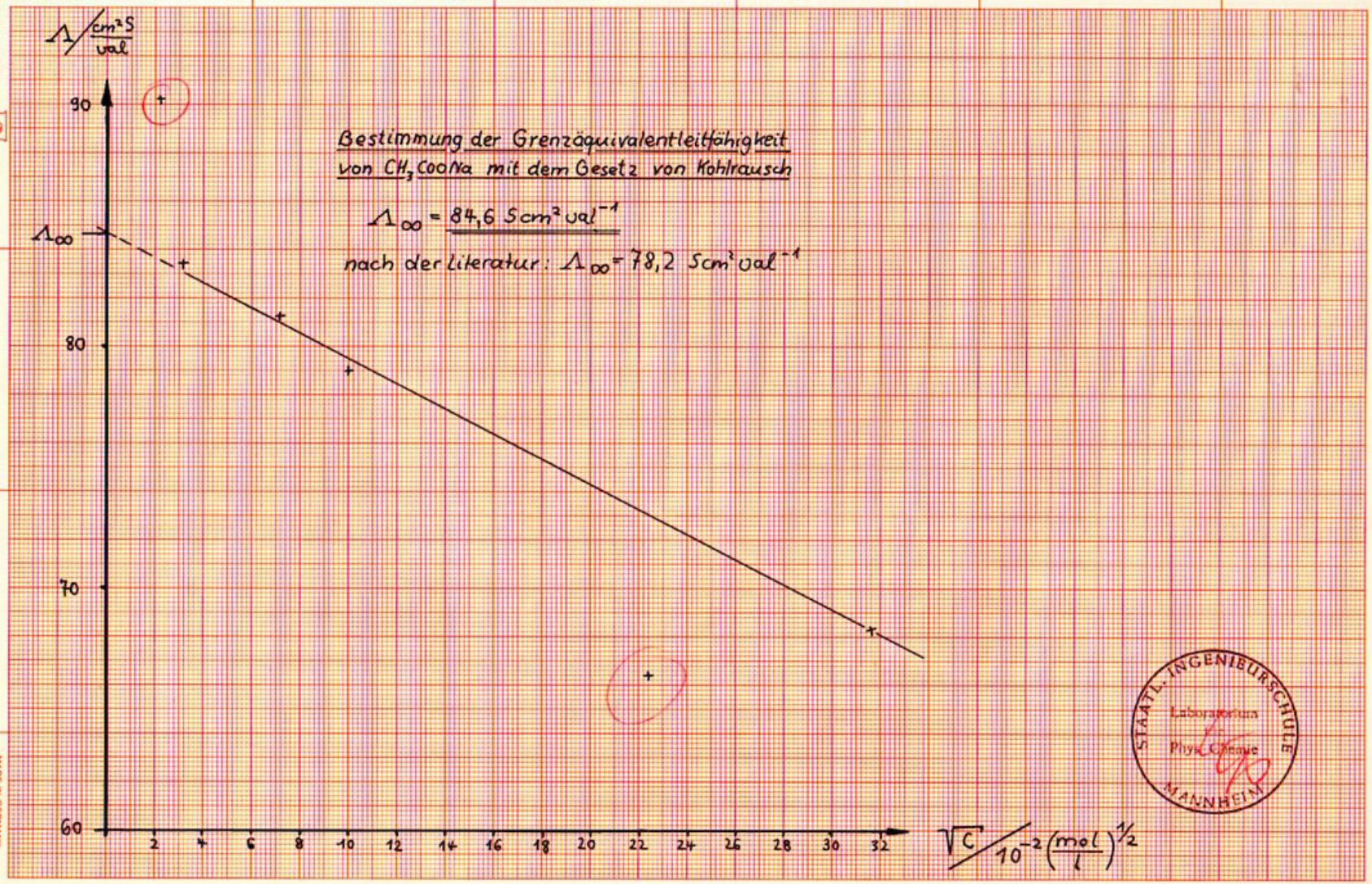
	$\frac{1}{\Lambda} / \frac{val}{Scm^2}$	$c_0 \Lambda / \frac{Scm^2}{val} \cdot \frac{mol}{l}$
$\Lambda_1 = \frac{0{,}626 \cdot 8{,}22 \cdot \cancel{10^{-4}} \cdot 5 \cdot \cancel{10^{3}} cm^{\cancel{-2}}}{cm \cdot \cancel{0{,}1}\, val} = 5{,}15 \frac{Scm^2}{val}$	0.194	0.515
$\Lambda_2 = \frac{\cancel{0{,}}626 \cdot 5{,}81 \cdot Scm^2}{\cancel{0{,}}5} = 7{,}28 \frac{Scm^2}{val}$	0.1372	0.3640
$\Lambda_3 = \frac{\cancel{0{,}}626 \cdot 2{,}56 \cdot Scm^2}{\cancel{0{,}}1\, val} = 16{,}02 \frac{Scm^2}{val}$	0.0624	0.1602
$\Lambda_4 = \frac{\cancel{0{,}}626 \cdot \overset{0{,}36}{\cancel{1{,}80}} \cdot Scm^2}{\cancel{5}\, val} = 22{,}59 \frac{Scm^2}{val}$	0.0444	0.11295
$\Lambda_5 = \frac{\cancel{0{,}}626 \cdot 0{,}75\, Scm^2}{1\, val} = 47 \frac{Scm^2}{val}$	0.02125	0.047
$\Lambda_6 = \frac{\cancel{0{,}}626 \cdot \cancel{0{,}5}\, Scm^2}{\cancel{0{,}5}\, val} = 62{,}6 \frac{Scm^2}{val}$	0.01597	0.0313

Kurve mit diesen Werten ergibt:

$$\Lambda_\infty = \underline{\underline{334\ Scm^2\, val^{-1}}}$$

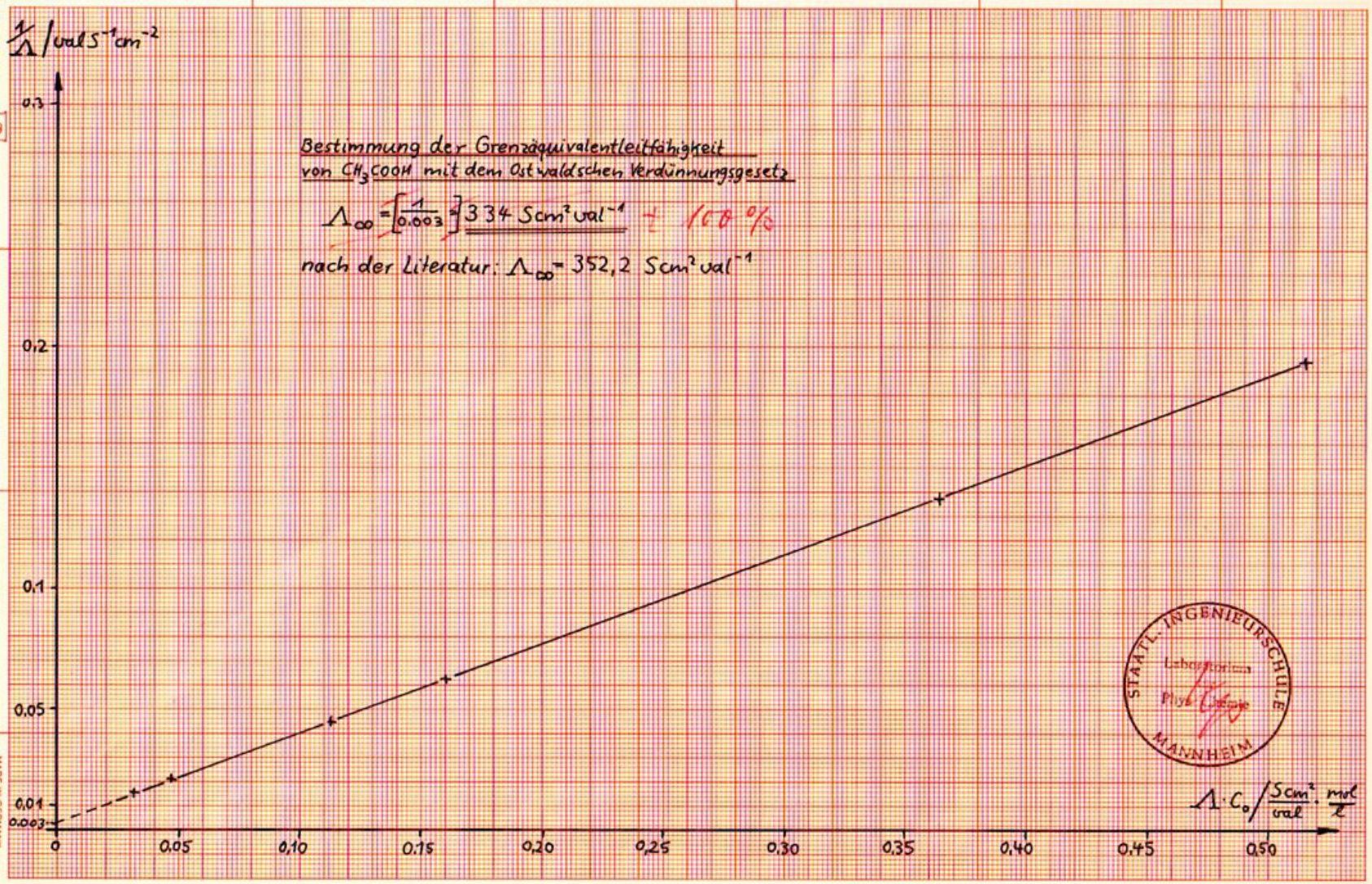
nach der Literatur:

$$\Lambda_\infty = 352{,}2\ Scm^2\, val^{-1}$$



STAATL. INGENIEURSCHULE MANNHEIM
Laboratorium
Physik/Chemie

A 4 210 x 297 mm
MADE IN GERMANY



Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit von CH_3COOH mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz

$\Lambda_\infty = \left[\frac{1}{0.003}\right] = 334\ Scm^2 val^{-1}$ ± 100 %

nach der Literatur: $\Lambda_\infty = 352{,}2\ Scm^2 val^{-1}$

STAATL. INGENIEURSCHULE MANNHEIM
Laboratorium Physik

A 4 210 x 297 mm
MADE IN GERMANY

STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 5 C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 15.7.70 Bericht Nr.: 1

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

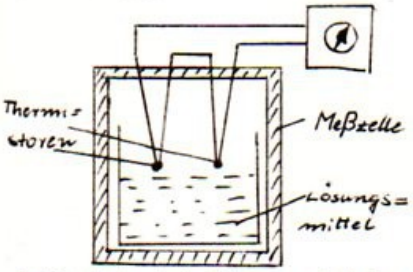
Bezeichnung des Versuchs:

Bestimmung von Molekulargewichten
mit dem Dampfdruck-Osmometer

Versuch Nr.

Bestimmung von Molekulargewichten mit dem Dampfdruck- Osmometer

Meßmethode:

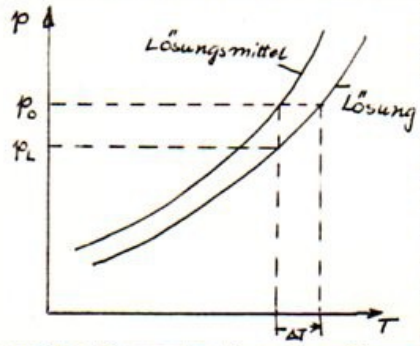


In einer konstant temperierten Meßzelle befindet sich ein Gefäß zur Aufnahme von Lösungsmittel. In dem Dampfraum darüber hängen zwei Thermistoren als Temperaturfühler. Diese sind im Temperatur-Meßgerät in die Zweige einer abgewandelten Wheatstoneschen Brücke eingebaut. Durch ein Beckman-Potentiometer kann die Meßbrücke abgeglichen werden.

Befindet sich Lösungsmittel mit konstanter Temperatur in der Meßzelle, so stellt sich im Dampfraum der Sättigungsdampfdruck p_o ein. Hängt man nun an beide Thermistoren mit Hilfe von Injektionsspritzen je einen Lösungsmitteltropfen, so nehmen diese Meßzellentemperatur an. Mit dem Beckman- Potentiometer wird das Temperatur- Meßgerät auf Nullausschlag gebracht. Wird dann ein Lösungsmitteltropfen durch einen Lösungstropfen ersetzt, so entsteht eine Temperaturdifferenz.

Begründung:

Der Lösungstropfen hat gegenüber dem Lösungsmitteltropfen einen geringeren Dampfdruck.[1]



Da ein Gleichsgewichtszustand angestrebt wird, kondensiert aus dem Dampfraum Lösungsmittel an den Lösungstropfen, bis an beiden Tropfen gleicher Druck herrscht. Durch die frei werdende Kondensationsenthalpie wird die Temperatur des Lösungstropfens erhöht. Die entstehende Temperaturdifferenz zwischen Lösungs- und Lösungsmitteltropfen hängt ab von der Dampfdruckerniedrigung und diese wiederum von der Zahl der gelösten Moleküle pro Volumen, d.h. von der Konzentration der Lösung. Die sich für eine bestimmte Konzentration einstellende Temperaturdifferenz hängt außerdem vom Lösungsmittel, von der Arbeitstemperatur und von den Temperaturfühlern ab. Das Dampfdruck- Osmometer muß daher für jedes Lösungsmittel und für jede Arbeitstemperatur einmal mit Lösungen bekannter Konzentration geeicht werden. Mit Hilfe einer Eichkurve $\Delta T = f(c)$ ist es dann möglich, die molare Konzentration der Lösung eines Stoffes mit unbekanntem Molekulargewicht in dem der Eichkurve entsprechenden Lösungsmittel zu bestimmen und daraus das Molekulargewicht.

1.)

Hinweise zum Osmometer

a) Temperaturmeßgerät

Das Gerät kann durch mehrere Empfindlichkeitseinstellungen den verschiedensten Bedingungen angepaßt werden.

Einstellungen für die Molekulargewichtsbestimmung:

Rechter Drehschalter mit Schaltstufen von 1 bis 32
Einstellung auf 32, bei höherer Konzentration evtl. auf 16.

Linker Drehknopf mit stufenloser Veränderung von 1 bis 10
Einstellung auf 10.

Der daneben angeordnete Schalter mit den Stellungen A und B
Einstellung auf B.

Diese Daten, sowie die Arbeitstemperatur müssen notiert, und zusammen mit dem Lösungsmittel auf die Eichkurve geschrieben werden, da die Eichkurve nur verwendet werden kann, wenn die Molekulargewichtsbestimmung unter denselben Bedingungen durchgeführt wird.
Der Bereichsschalter links muß auf I+II stehen.
Unter der Anzeigeskala des Meßgerätes befindet sich das Beckman-Potentiometer zum Abgleich der Meßbrücke.

b) Meßzelle

Die Meßzelle besteht aus einem isolierten, zylindrischen Teil mit Sichtfenster, und der elektronisch geregelten Heizung.
Mit einem Schalter können Temperaturen zwischen 25 und 90°C in einzelnen Stufen eingestellt werden. Eine rote Glimmlampe leuchtet auf, wenn die Heizung eingeschaltet wird. Diese Lampe brennt solange, bis die Arbeitstemperatur erreicht ist.
Nach Erreichen der Arbeitstemperatur schaltet die Lampe periodisch ein und aus.
In dem zylindrischen Teil sitzt der Meßkopf mit den beiden Thermistoren. Der Meßkopf enthält Bohrungen zur Aufnahme von Injektionsspritzen, die mit Lösung, bzw. Lösungsmittel gefüllt werden. Die beiden mit schwarzen Punkten markierten Bohrungen sind für die Aufnahme von Spritzen mit Lösungsmittel. Die Lösungsmittelspritze rechts von der Justierung des Meßkopfes zielt auf den rechten Thermistor, alle übrigen Spritzen zielen auf den linken Thermistor. In die numerierten Bohrungen können Spritzen mit Lösungen verschiedener Konzentration eingeführt werden. Im Raum unter den Thermistoren steht ein Becherglas zur Aufnahme von Lösungsmittel.

Durchführung der Messungen

Der Meßkopf wird abgenommen. Dabei ist darauf zu achten, daß die dünnen Drähte der Thermistoren nicht verbogen werden.
Das Becherglas wird aus dem Temperiergefäß genommen. Zwecks Vergrößerung der Oberfläche wird ein Filterpapier mit nach vorliegendem Muster ausgeschnittenen Fenster hineingesteckt. Nachdem es mit etwa 20 ml Lösungsmittel gefüllt wurde, wird das Becherglas in das Temperiergefäß zurückgestellt. Der Meßkopf wird eingesetzt und das Heizgerät eingeschaltet. Die gewünschte Arbeitstemperatur wird eingestellt. Sie richtet sich nach dem Lösungsmittel und soll mindestens 20° C unter dessen Siedepunkt liegen. Am Temperaturmeßgerät wird der rechte Schalter für die Empfindlichkeit auf Stufe 1 (geringste Empfindlichkeit) gestellt, dann wird das Temperaturmeßgerät eingeschaltet.

a) Aufstellen einer Eichkurve

Es werden etwa 5 Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen benötigt.
Konzentrationsbereich für organische Lösungen:

von etwa 0,02 mol/l bis 0,12 mol/l

Konzentrationsbereich für wässrige Lösungen:

von etwa 0,1 mol/l bis 0,6 mol/l.

Die Spritzen, gefüllt mit etwa 0,2 ml Lösungsmittel bzw. Lösung werden in die Bohrungen eingeführt.
Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Arbeitstemperatur erreicht ist, spült man die Thermistoren gründlich mit Lösungsmittel ab (6 bis 8 Tropfen jeweils) und hängt danach an jeden Thermistor einen Tropfen Lösungsmittel.
Der Ausschlag am Meßinstrument wird mit dem Beckman-Potentiometer auf Null kompensiert, die Empfindlichkeit wird auf 32 geschaltet (evtl. Nullpunkt nochmals nachstellen.)
Dann wird der linke Thermistor mit Lösung gespült und danach ein Tropfen Lösung angehängt. Nach etwa 2-3 Minuten bleibt der Ausschlag am Instrument konstant und kann abgelesen werden.
Es müssen mindestens 3 Messungen mit derselben Konzentration durchgeführt werden (spülen mit Lösungsmittel, Nullabgleich, spülen mit Lösung, messen). Wenn die Meßwerte stark voneinander abweichen, muß man mitunter öfter als dreimal messen.
Die Messungen werden nacheinander für alle Konzentrationen durchgeführt. Mit den Meßwerten wird die Eichkurve $\Delta T = f(c)$ gezeichnet. Bei richtiger Messung geht die Kurve durch den Ursprung.

b) Bestimmung des Molekulargewichtes einer Probe

Die Probe, deren Einwaage in einem bestimmten Lösungsvolumen bekannt sein muß, wird gemessen wie die Proben zur Aufstellung der Eichkurve, ebenfalls 3-4 mal. Mit dem Mittelwert der Ausschläge ($\hat{=}\ \Delta T$) geht man in die Eichkurve und kann daraus die molare Konzentration der Lösung ermitteln.
Die ~~Molekulargewicht~~ molare Masse ist dann:

$$\overline{M} = \frac{\text{Einwaage}}{\text{Lösungsvolumen . ermittelte Konzentration}}$$

Beispiel:

Es ist die Eichkurve für das Lösungsmittel CCl_4 vorhanden.
Temperatur 37°C, Empfindlichkeit rechts 32, links 10 B.

Das Molekulargewicht von <u>Benzil</u> soll bestimmt werden.

Einwaage: 0,106g Benzil, Lösungsvolumen: 10ml CCl_4

Es werden 4 Messungen unter den auf der Eichkurve angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Gemessene Ausschläge:
1.) 60,0; 2.) 57,0; 3.) 59,0; 4. 59,0

Mittelwert: 58,7

Molare Konzentration aus Eichkurve: 0,0513 mol/l

$$\overline{M} = \frac{0{,}106\ g\ \ 1}{0{,}0513\ mol\ .\ 10\ .\ 10^{-3}\ l}$$

$\overline{M}$ = 207 g/mol (Theoretisches Molekulargewicht M = 210)

Kp 6/3

19.6.70

5C

Funke, Kiehl

Phys. Labor

Versuch:

Bestimmung von Molekulargewichten mit dem Dampfdruck-Osmometer

a) Aufstellen einer Eichkurve:

Lösung: Naphthalin-Tetrachlorkohlenstoff

1.)	c_q / $\frac{mol}{l}$	mg / g	Ausschlag ΔT / Skalenteile
	0.02	0.2504	22.0 22.5
2.)	0.04	0.5128	45 44.9
3.)	0.06	0.7692	67.8 68.3 67.3
4.)	0.08	1.0256	90 90.5
5.)	0.10	1.282	111 111

b) Bestimmung des Molekulargewichtes einer Probe

Probe: A) Einwaage: 0.6631 g Lösungsvolumen ≈ 100 ml

Ausschlag: $\frac{\Delta T}{SKt}$ 37 ; 37 ; 36,5 } 36.8

Probe: B) Einwaage: 0.5592 g Lösungsvolumen: ≈ 100 ml

Ausschlag: $\frac{\Delta T}{SKt}$ 35 ; 35.2 ; 34.8 } 35

Temperatur bei allen Messungen: 37 °C

Empfindlichkeit rechts 32, links 10 B

(Thermistor I + II)

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM

Bestimmung des Molekulargewichtes einer Probe

Auswertung der Versuchsergebnisse:

Probe A)

Einwaage: 0.6631 g Benzil

Lösungsvolumen: 100 ml

Ausschlag: $\frac{\Delta T}{5Kt}$ 36.8 (Mittelwert)

Molare Konzentration aus der Eichkurve: $0{,}0329 \frac{mol}{l}$

$$\bar{M} = \frac{0.6631\,g \cdot l}{0.0329\,mol \cdot 0.1\,l} = 201{,}7 \frac{g}{mol}$$

Theoretisches Molekulargewicht: $\bar{M} = 210.33 \frac{g}{mol}$

Probe B)

Einwaage: 0.5592 g Benzophenon

Lösungsvolumen: 100 ml

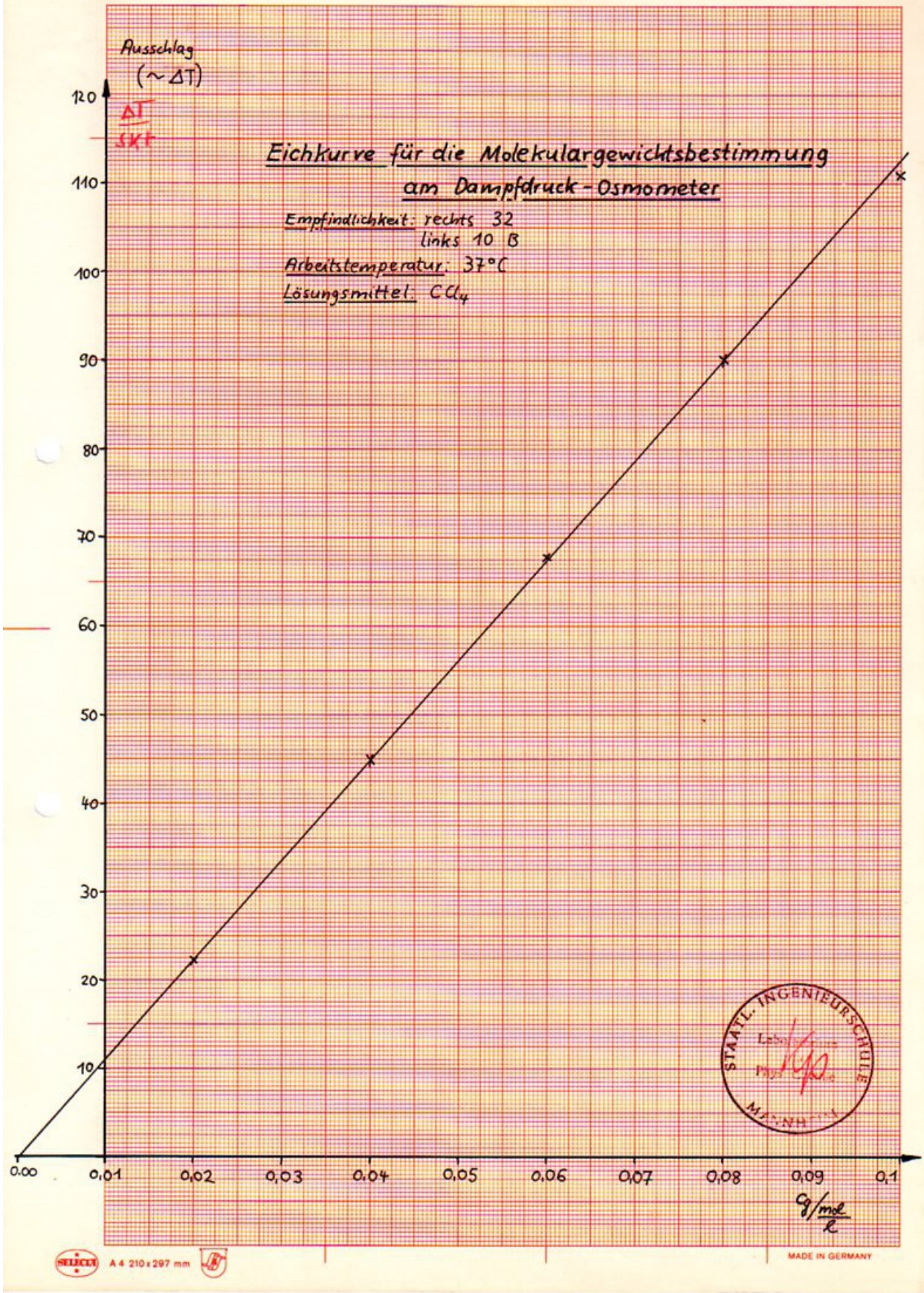
Ausschlag: $\frac{\Delta T}{5Kt}$ 35 (Mittelwert)

Molare Konzentration aus der Eichkurve: $0{,}0313 \frac{mol}{l}$

$$\bar{M} = \frac{0.5592\,g \cdot l}{0.0313\,mol \cdot 0.1\,l} = 178.5 \frac{g}{mol}$$

Theoretisches ~~Molekulargewicht~~ mol. Masse: $\bar{M} = 182{,}22 \frac{g}{mol}$.

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
NH



Eichkurve für die Molekulargewichtsbestimmung
am Dampfdruck-Osmometer

Empfindlichkeit: rechts 32
links 10 B
Arbeitstemperatur: 37°C
Lösungsmittel: CCl_4

SEUCO A 4 210 x 297 mm
MADE IN GERMANY

STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 5C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 15.7.70 Bericht Nr.: 2

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

Bezeichnung des Versuchs:

Bestimmung von Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien mit dem Differentialkalorimeter

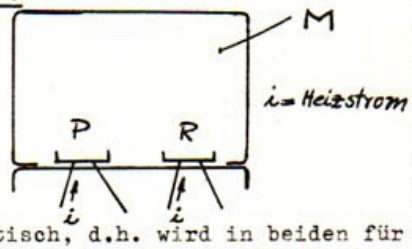
Versuch Nr.

Bestimmung von Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien mit dem Differentialkalorimeter.

1.) Meßmethode

In einem Meßkopf M (Figur 1) befinden sich 2 Probenhalter P und R. Beide können elektrisch beheizt werden. Ihre gemeinsame Temperatur (average temperature) wird in Grad Kelvin digital vom Gerät angezeigt. Mit dem Schalter "scan" kann ein bestimmtes Temperaturprogramm d.h. eine bestimmte Änderung der Temperatur pro Zeit gewählt werden. Mit dieser Temperaturänderungsgeschwindigkeit werden dann P und R erwärmt bzw. abgekühlt. Erwärmt wird bei der Stellung "increase" und abgekühlt bei "decrease", in der Stellung "neutral" bleibt die Temperatur konstant. In dieser Stellung kann auch von Hand mit dem Handrad die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Die gewünschte Temperatur ist erreicht, wenn die grüne Lampe brennt.

Fig. 1



Jeder Probenhalter enthält einen Platinmeßwiderstand, mit dem die Temperatur des Halters gemessen wird. Die Werte werden in ein Reglersystem gegeben, das die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Haltern stets auf den Wert Null einregelt. Dies erfolgt d. Änderung der den Haltern zugeführten Heizleistung. Sind beide Halter thermodynamisch identisch, d.h. wird in beiden für die gleiche Temperaturänderung die gleiche Heizenergie benötigt, dann ist auch die vom Reglersystem abzugebende Heizleistung für beide gleich groß. Wird nun aber in den Halter P eine Substanzprobe gebracht, während der Halter R frei bleibt und findet beim Durchfahren des Temperaturprogramms eine Phasenumwandlung oder auch eine chem. Reaktion in der Substanzprobe statt, so muß, um P und R auf gleicher Temperatur zu halten, dem Halter P eine andere Energie zugeführt werden als R. Findet beispielsweise Schmelzen, also ein endothermer Vorgang statt, dann muß dem Halter P mehr Energie als dem Halter R zugeführt werden. Die Differenz der Heizenergien zwischen Halter P und R entspricht der im Halter P aufgetretenen Umwandlungsenthalpie, in unserem Falle also der Schmelzenthalpie. Ein Kompensationsschreiber registriert den Heizleistungsunterschied zwischen den beiden Haltern und zwar so, daß der Schreiberausschlag direkt proportional diesem Unterschied ist. Die Empfindlichkeit für den Schreiberausschlag kann mit dem Schalter "Range" gewählt werden. Die Zahlen an dem Schalter bedeuten die Heizleistung in mcal pro sec und pro halber Papierbreite. Bei der Stellung 8 ist also beispielsweise ein Ausschlag von halber Papierbreite gleich 8 mcal/sec.
Eine Umwandlung erzeugt einen Schrieb in der Form eines "peak".
Wird die Substanzprobe in Halter P gegeben, dann ergibt eine endotherme Umwandlung einen peak nach links (in Figur 2 nach oben dargestellt), eine exotherme Umwandlung, z.B. Erstarren, ergibt einen peak nach rechts (in Fig. 2 nach unten). Da der Ausschlag am Schreiber der Heizleistung und die Basislinienlänge der Zeit proportional ist, so ist die Fläche unter dem peak ein Maß für die Umwandlungsenergie bzw. Umwandlungsenthalpie.
Der Zusammenhang zwischen der peak-Fläche und der Umwandlungsenthalpie sei mit Hilfe der Figur 3 erklärt:

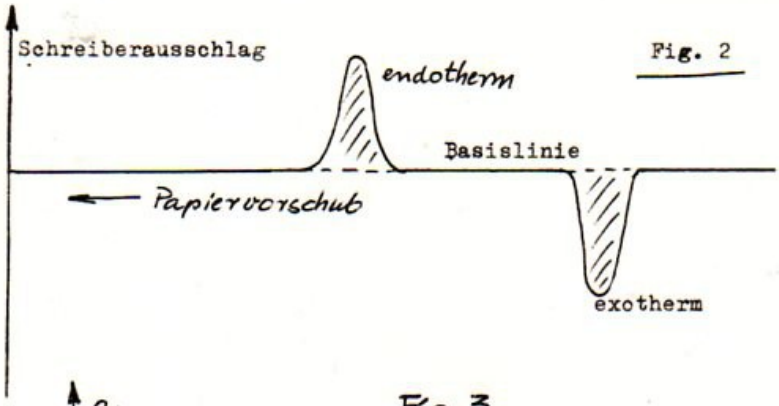


Fig. 2

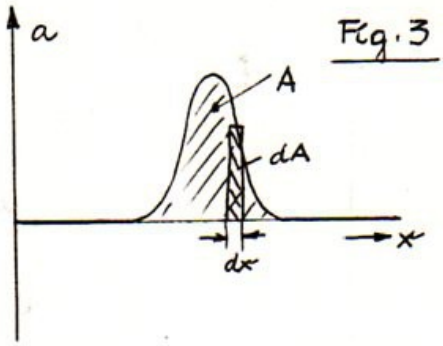


Fig. 3

Es ist:

1.) $dA = a \cdot dx$

2.) $dx = v \cdot dt$; v = Papiergeschw.

3.) $a = \frac{1}{r} \cdot \frac{dH}{dt}$

Hierin ist r = Range-Einstellung = Heizleistung pro halber Papierbreite

$\frac{dH}{dt}$ ist die momentane Heizleistung, die der Substanz in P zugeführt wird. Sie entspricht der momentanen Umwandlungsenthalpie pro Zeit.

(2) u. (3) in (1) eingesetzt gibt:

4.) $dA = \frac{1}{r} \cdot v \cdot dH$; hieraus folgt:

5.) $A = \frac{v}{r} \int_1^2 dH = \frac{v}{r} \Delta H$; damit

6.) $\boxed{\Delta H = A \cdot \frac{r}{v}}$ ΔH = Umwandlungsenthalpie

Für gegebene Werte von r u. v ist $\frac{r}{v}$ eine Konstante.

Beispiel: Range 8 d.h. $r = \frac{8 \text{ mcal}}{\text{sec } 5 \text{ inch}}$ (5 inch = halbe Papierbreite)

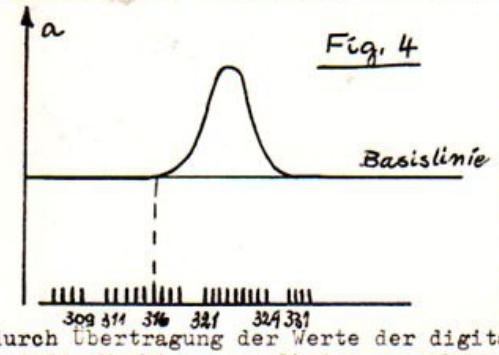
$v = 4$ inch/min

$$\frac{r}{v} = \frac{8 \text{ mcal} \cdot \text{min}}{4 \cdot 5 \text{ sec inch}} = 24 \frac{\text{mcal}}{\text{inch}^2}$$

$$\Delta H = A \cdot 24 \frac{\text{mcal}}{\text{inch}^2}$$

Zur Auswertung des Versuches ist also nur die Peak-Fläche A zu ermitteln. Dies erfolgt am einfachsten durch "Auszählen".

Bestimmung der Umwandlungstemperatur: Gleichzeitig mit der Heizleistung wird auch die Temperatur der Halter, die vom Gerät digital angezeigt wird, markiert. Die Markierung erfolgt auf dem Papier in x-Richtung. Zwischen jeweils zwei Strichmarken (Figur 4) ist die Temperaturdifferenz 1 Grad. Bei den Zehnerstellen ist jeweils der Markierungsstrich ausgelassen. Die Zuordnung der Strichmarkierung zur absoluten Temperatur ist vom Beobachter durch Übertragung der Werte der digitalen Anzeige (average temparature) auf die Markierung selbst vorzunehmen.



Die Umwandlungstemperatur ist diejenige Temperatur, bei der sich der Schreiberausschlag von der Basislinie abzuheben beginnt. So ist in Figur 4 die Schmelztemperatur $T_f = 316^{\circ}K$.

2.) Bedienung des Gerätes und Versuchsablauf

1.) Die beiden Netzstecker einstecken
2.) Range-Schalter auf Stellung "standby" stellen. (Weiße Lampe leuchtet auf)
3.) Ventil an der Stickstoffflasche auf 30 lbs/sqi einstellen. Der Meßkopf wird dadurch mit Stickstoff durchspült.
4.) Temperatur mit dem Handrad auf etwa $300^{\circ}K$ einstellen. Hierbei muß der Knebelschalter unbedingt auf "neutral" stehen.
5.) Deckel des Meßkopfes abnehmen
6.) Meßprobe in den linken Halter legen. In den rechten Halter wird eine leere Probenpfanne gelegt. Unbedingt hierzu Pinzette benutzen.
Die zu messende Substanzprobe muß ebenfalls in einer Pfanne sein. Das Einbringen der Substanz in die Pfanne und das Verschließen der Pfanne wird am Meßplatz erläutert.
7.) Meßkopf mit Deckel schließen. Auf richtiges Einrasten des Deckels ist zu achten !
8.) Ist die Umwandlungstemperatur bekannt oder auch nur annähernd bekannt, so wird mit dem Handrad die Temperatur am Digitalanzeiger auf etwa 10° unterhalb des vermuteten Umwandlungspunktes gestellt. (Knebelschalter auf "neutral"!). Ist die Umwandlungstemperatur unbekannt, dann ist sie erst ungefähr durch einen Blindversuch zu ermitteln. (Zu Blindversuch siehe Punkt 11).
9.) Range-Wert einstellen. (Zweckmäßige Einstellung wird bekanntgegeben oder wird durch Blindversuch ermittelt.)
10.) Mit Einstellknopf "Zero" die Schreibfeder des Schreibers in Papiermitte oder auch rechts hiervon bringen.
11.) Papiertransport einschalten. Es können folgende Geschwindigkeiten geschaltet werden:
    1.) 4 inch/Min in der Stellung: oberer Schalter auf "fast"
        unterer Schalter beliebig
    2.) 1 inch/min in der Stellung: oberer Schalter auf "slow"
        unterer Schalter auf"medium"
    3.) 1/4 inch/min in der Stellung; beide Schalter auf "slow"

Zweckmäßige Geschwindigkeit im Bereich eines peak ist im allgemeinen 4 inch/min. Bei langsamen Umwandlungen kann auch eine kleinere Geschwindigkeit gewählt werden. Bei Blindversuchen zur Ermittlung der zweckmäßigen Range-Einstellung und der ungefähren Lage des Schmelzpunktes kann der Papiertransport ausgeschaltet werden. Der Range-Wert ist dann richtig, wenn der Ausschlag der Schreibfeder ungefähr bis an den Papierrand reicht; auf keinen Fall soll er natürlich darüber hinaus gehen.

12.) Programm durch Einstellung des Schalters "scan" auf die gewünschte Temperaturänderungsgeschwindigkeit und darauf durch Umschalten des Knebelschalters auf "increase" starten. Die zweckmäßige Einstellung ist im allgemeinen 8 Grad/min. Sie wird bekanntgegeben. Nach dem Starten ist evtl. eine Korrektur der Basislinie mit Drehknopf "zero" vorzunehmen.

13.) Programm bis etwa 5 Grad nach dem peak fahren, d.h. bis etwa 5 Grad nach der Temperatur, bei der die Schreibfeder die Basislinie wieder erreicht hat.

14.) Das Programm wird gestoppt durch Schalten auf "neutral" und Ausschalten des Papiervorschubes. Wird das Programm nicht zurückgefahren, dann wird auch der Schalter "range" auf "standby" gestellt.

15.) Das Programm kann zurückgefahren werden. Dazu ist der Knebelschalter auf "decrease" zu stellen. Einstellung von "range", "scan" und Papiervorschub wie beim Hochfahren. Im Falle eines zuvor aufgetretenen Schmelzvorganges tritt nun bei der entsprechenden Temperatur Erstarren auf. Man wird feststellen, daß der Erstarrungspunkt tiefer, zum Teil sogar wesentlich tiefer als der Schmelzpunkt liegt (Schmelzpunktsverzug existiert im allgemeinen nicht, wohl aber Verzug des Erstarrungspunktes; metastabile flüssige Phase !)

16.) Abnehmen des Meßkopfdeckels, nachdem Schalter "range" auf "standby" geschaltet worden ist. Der Deckel darf nur in dieser Stellung des Schalters abgenommen werden. Es soll hierbei ferner die Temperatur nicht über 400° K sein. Evtl. ist sie mit dem Handrad tiefer zu stellen.

17.) Herausnehmen der Substanzprobe mit der Pinzette.

18.) Eine Umwandlung kann mit derselben Probe öfters durchfahren werden. Zur Ermittlung eines Mittelwertes der Umwandlungsenthalpie ist es angebracht, etwa 2 bis 3mal die Umwandlung zu durchfahren.

Achtung: Außer den hier beschriebenen Bedienungsmaßnahmen sind an dem Gerät keinerlei Veränderungen vorzunehmen. Störungen sind unverzüglich zu melden. Selbsthilfe ist auf jeden Fall zu unterlassen.

Einstellung des Gerätes bei allen Messungen

Range-Einstellung: 8

d.h.: $r = \frac{8\,mcal}{sec\ Sinch}$ (Sinch = halbe Papierbreite)

= Heizleistung pro halbe Papierbreite

(beim Schmelzpeak von 2a: Range 16)

Papiertransportgeschw.: $v = 4\,inch/min$

Temperaturänderungsgeschw.: 8 Grad/min

Berechnung

1.) Eichprobe: Sn

Literaturwerte: $T_s = 505°K$ $\Delta h_s = 14\,\frac{cal}{g}$

a) Einwaage: $m = 11{,}6\,mg$

Peakfläche: $A = 5.92\,inch^2$

$\Delta H_s = 14\,\frac{cal}{g} \cdot 11{,}6 \cdot 10^{-3}\,g = 0.1624\,cal \mathrel{\hat{=}} 5.92\,inch^2$

$1\,inch^2 \mathrel{\hat{=}} 0.0274\,cal$

b) Einwaage: $m = 10{,}1\,mg$

Peakfläche: $A = 4.91\,inch^2$

$\Delta H_s = 14\,\frac{cal}{g} \cdot 10{,}1 \cdot 10^{-3}\,g = 0.1414\,cal \mathrel{\hat{=}} 4.91\,inch^2$

$1\,inch^2 \mathrel{\hat{=}} 0.0288\,cal$

Der Mittelwert aus beiden Messungen ergibt: $1\,inch^2 \mathrel{\hat{=}} 0.0281\,cal$

2.) NH_4NO_3

a) Einwaage: $m = 15\,mg$

I. Peakfläche: $A_1 = 7.51\,inch^2$

$\Delta H_u = 7.51\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} = 0.2114\,cal$ $\Delta h_u = \frac{\Delta H_u}{m} = 14.09\,\frac{cal}{g}$

II. Peakfläche: $A_2 = 5.26\,inch^2$ (Range 16)

$\Delta h_s = 5.26\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{15\,g} = 19.72\,\frac{cal}{g}$

u = Umwandlungs- s = Schmelz-

STAATL. INGENIEURSCHULE Laboratorium Physikalische Chemie MANNHEIM

b) Einwaage: $m = 11{,}3\,mg$

I.) Peakfläche: $A_1 = 5.62\,inch^2$

$$\Delta h_u = 5{,}62\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{11.3\,g} = 13{,}99\,\frac{cal}{g}$$

II.) Peakfläche: $A_2 = 7.76\,inch^2$

$$\Delta h_s = 7{,}76\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{11{,}3\,g} = 19{,}3\,\frac{cal}{g}$$

3.) $TlNO_3$

a) Einwaage: $m = 11{,}6\,mg$

I.) Peakfläche: $A_1 = 1.1\,inch^2$

$$\Delta h_u = 1.1\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{11.6\,g} = 2{,}662\,\frac{cal}{g}$$

II.) Peakfläche: $A_2 = 3.74\,inch^2$

$$\Delta h_s = 3{,}74\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{11.6\,g} = 9{,}06\,\frac{cal}{g}$$

b) Einwaage: $m = 12.8\,mg$

I.) Peakfläche: $A_1 = 1.57\,inch^2$

$$\Delta h_u = 1.57\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{12.8\,g} = 3{,}444\,\frac{cal}{g}$$

II.) Peakfläche: $A_2 = 3.7\,inch^2$

$$\Delta h_s = 3.7\,inch^2 \cdot \frac{0.0281\,cal}{inch^2} \cdot \frac{10^3}{12.8\,g} = 8{,}12\,\frac{cal}{g}$$

Mittelwerte:

zu 2 a und b) NH_4NO_3

$\Delta h_u = 14.04\,\frac{cal}{g}$ $\Delta h_s = 19{,}51\,\frac{cal}{g}$

zu 3a und b) $TlNO_3$

$\Delta h_u = 3{,}053\,\frac{cal}{g}$ $\Delta h_s = 8{,}59\,\frac{cal}{g}$

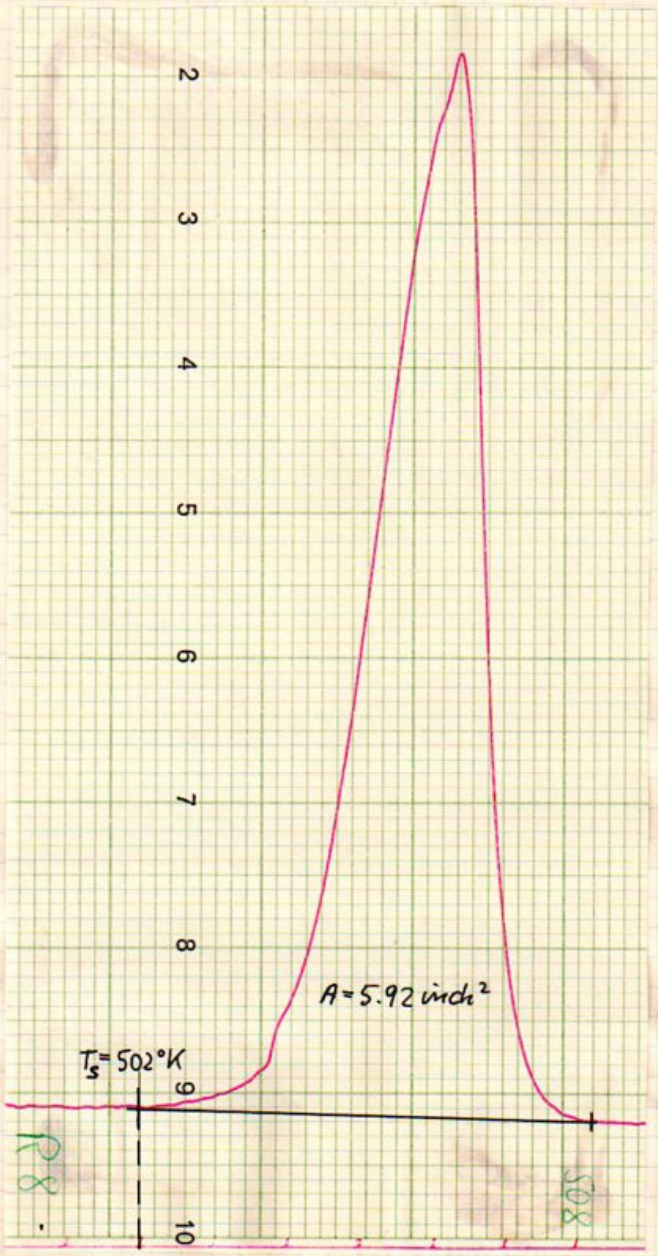
Es waren die molaren Enthalpien zu bestimmen!

zu 2a u. b) $\Delta \bar{H}_u = 1123\,\frac{cal}{mol}$ (Lit.: $1008\,\frac{cal}{mol}$) $\Delta \bar{H}_s = 1561\,\frac{cal}{mol}$ (Lit.: $1528\,\frac{cal}{mol}$)

zu 3a u. b) $\Delta \bar{H}_u = 812\,\frac{cal}{mol}$ (Lit.: $757\,\frac{cal}{mol}$) $\Delta \bar{H}_s = 2288\,\frac{cal}{mol}$ (Lit.: $2285\,\frac{cal}{mol}$)

1a) Eichprobe: Sn

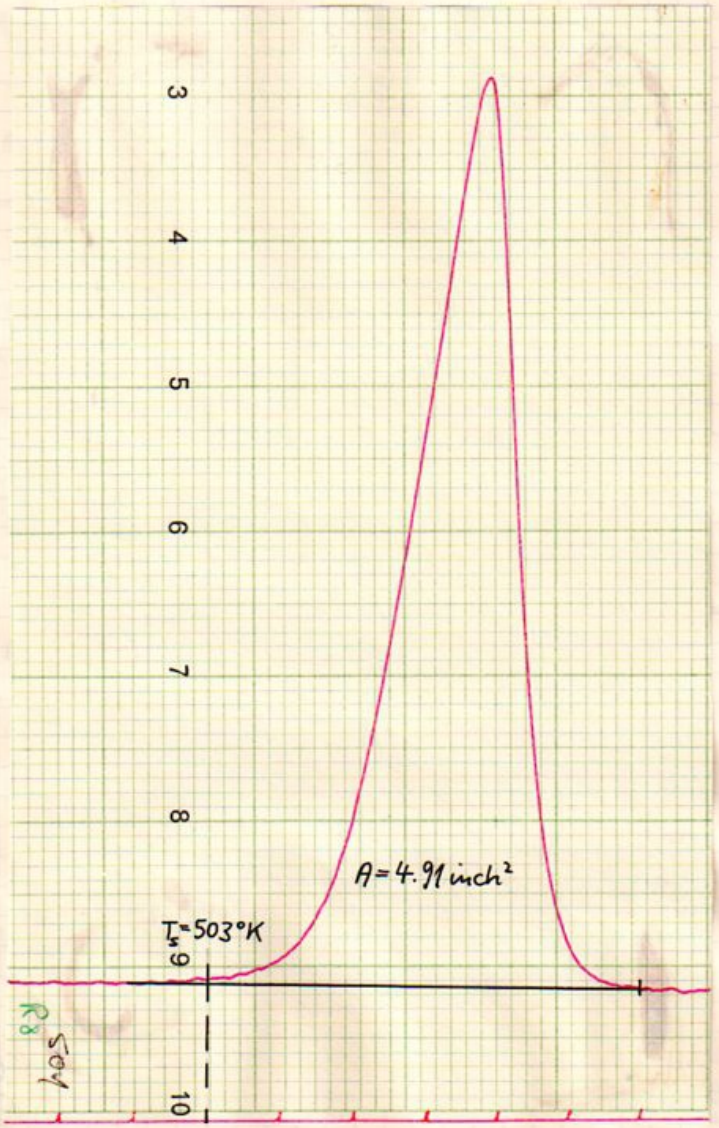
E = 11,6 mg



STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Physikalische Chemie
MANNHEIM

1 b) Eichprobe: Sn

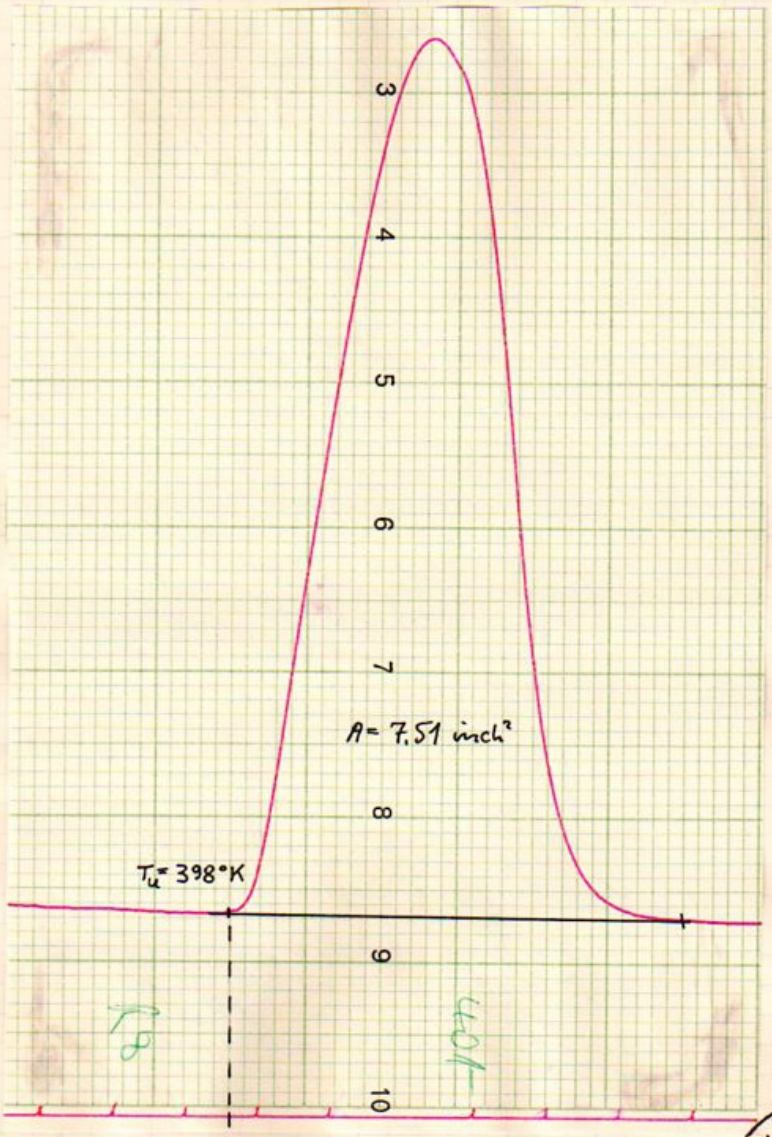
E = 10,1 mg



2a) NH_4NO_3

$E = 15\,mg$

(Umwandlung)

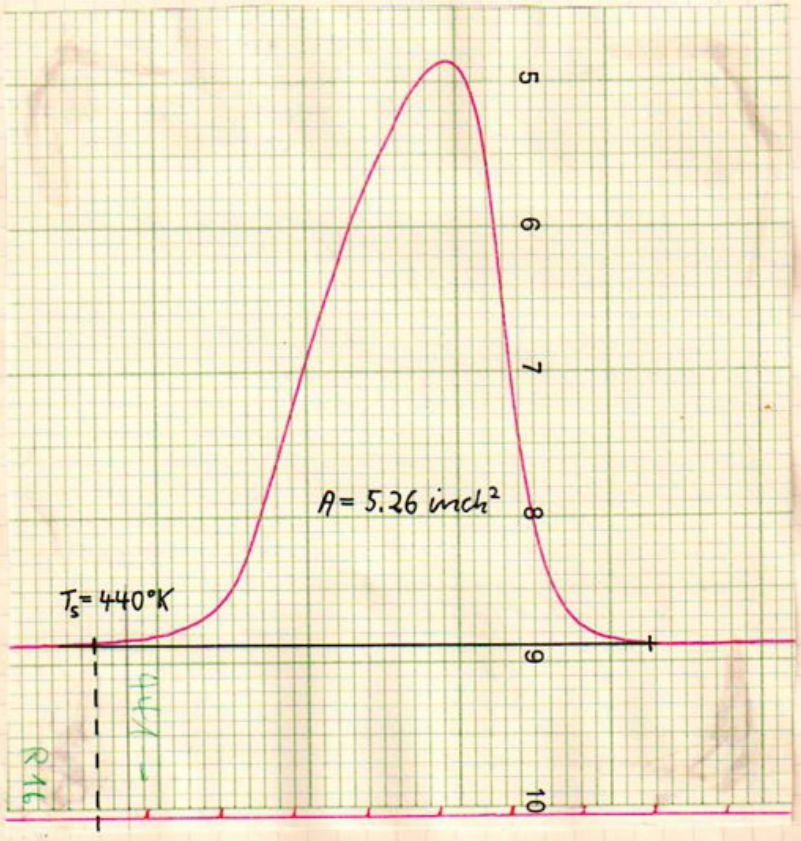


STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium
Phys. Chemie
MANNHEIM

2a) NH_4NO_3

$E = 15\,mg$

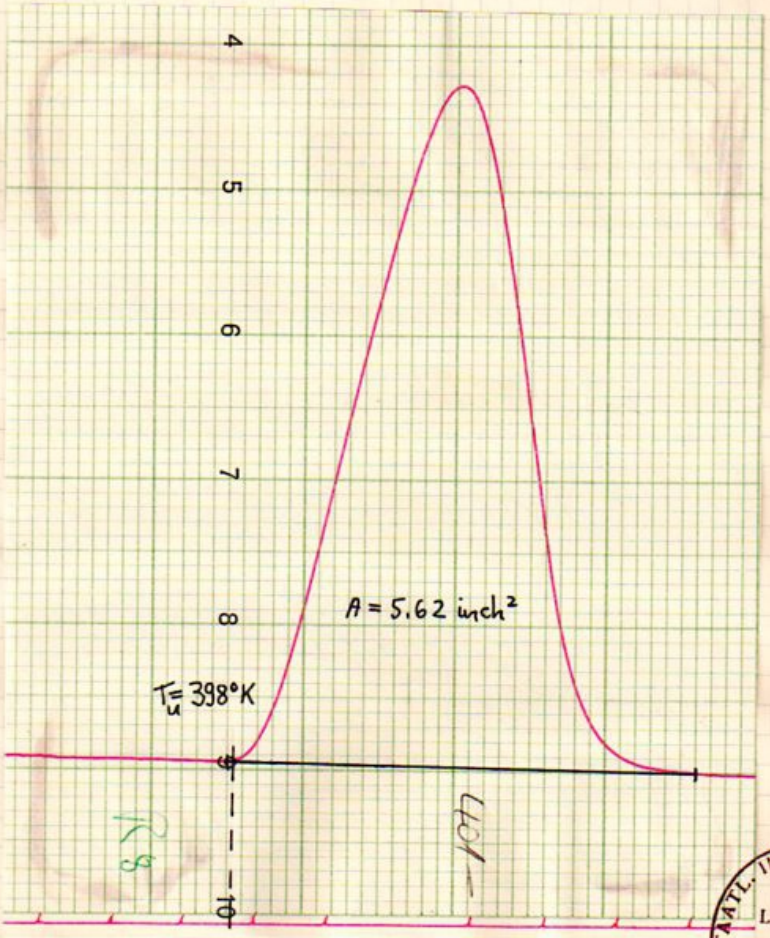
(Schmelzen)



2b) NH_4NO_3

E = 11,3 mg

(Umwandlung)

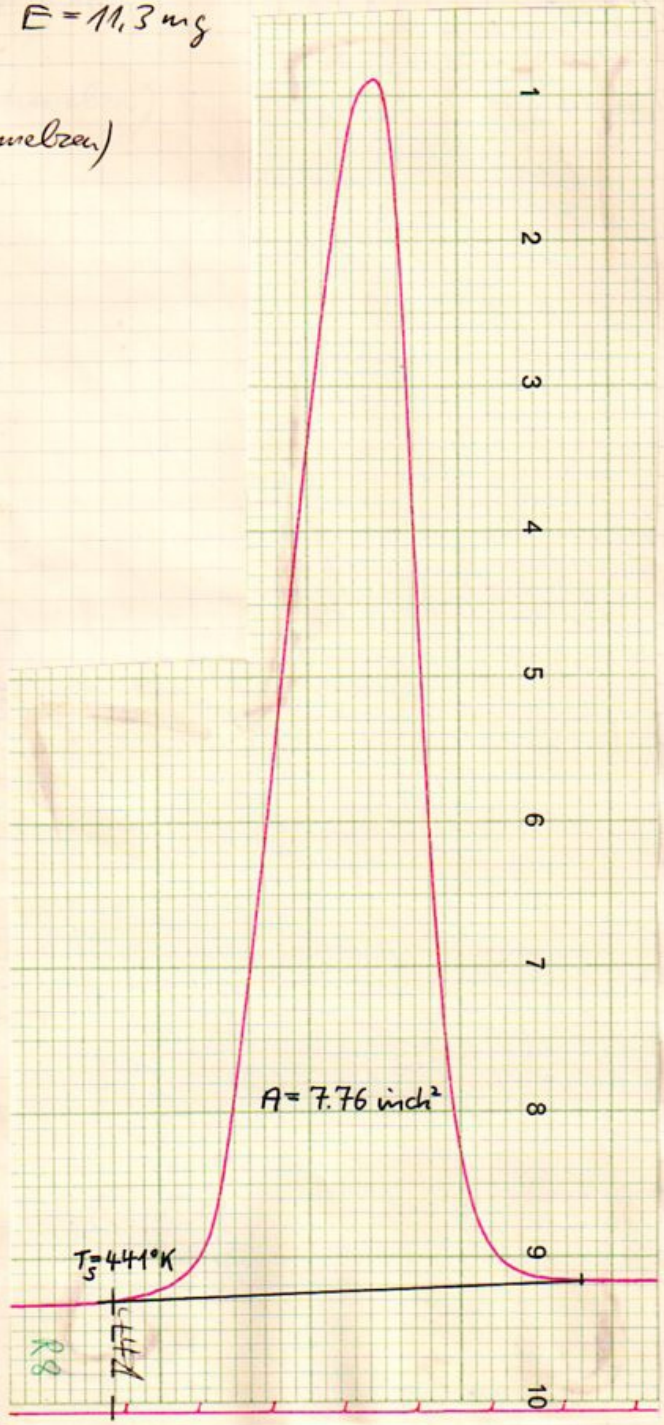


STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM

2b) NH_4NO_3

E = 11,3 mg

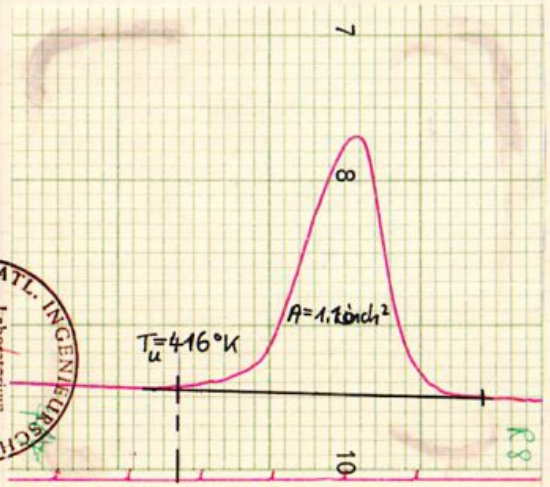
(Schmelzen)



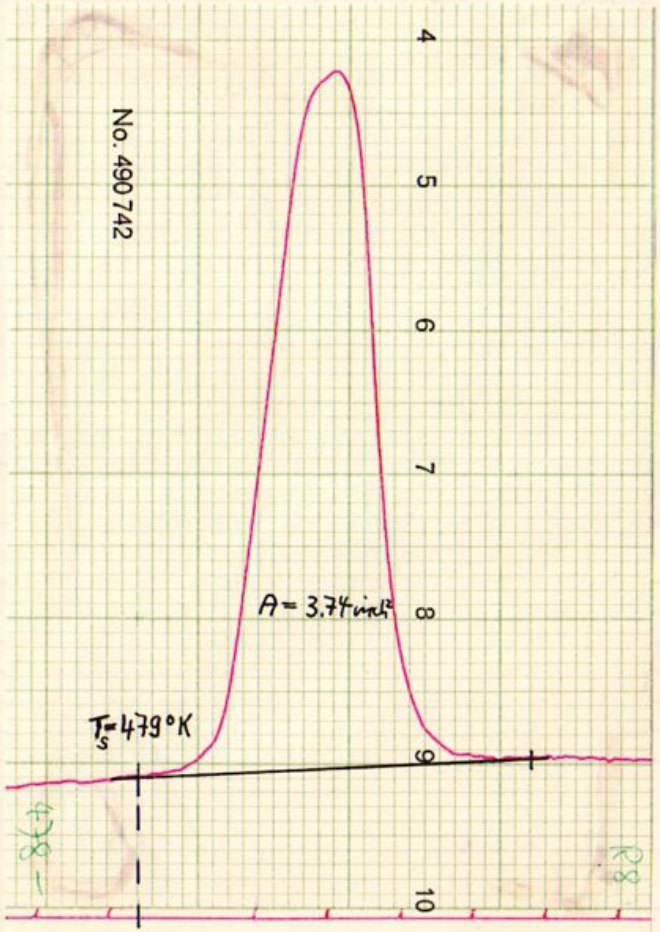
3a) $TlNO_3$

E = 11.6 mg

(Umwandlung)



(Schmelze)

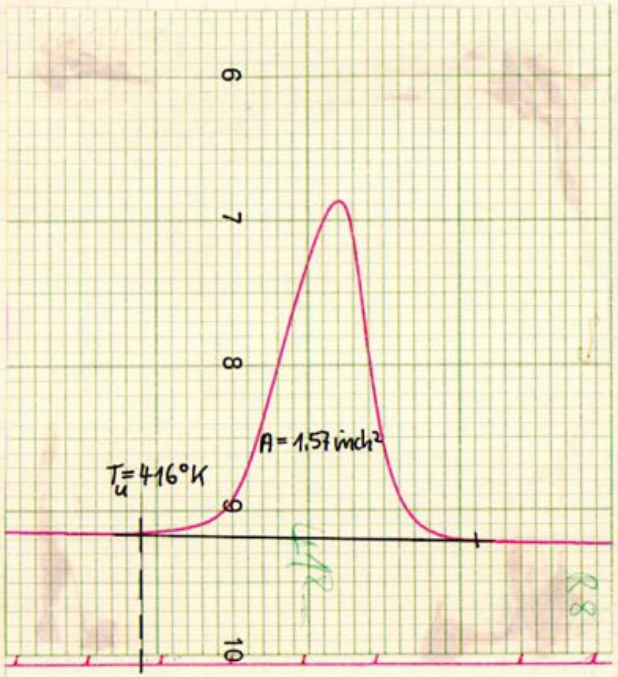


STAATL. INGENIEURSCHULE MANNHEIM
Laboratorium für Physikalische

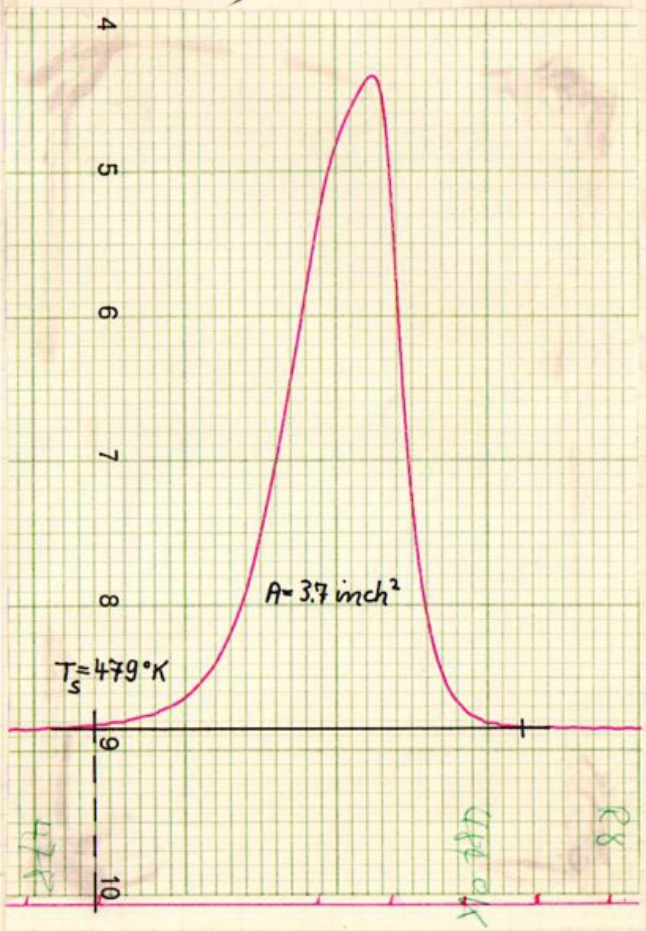
3b) $TlNO_3$

E = 12.8 mg

(Umwandlung)



(Schmelzen)



STAATLICHE INGENIEURSCHULE MANNHEIM

Laboratoriumsbericht

Abtlg.: Chem. Technik Semester: 5C Gruppe: Funke, Kiehl

Datum: 15.7.70 Bericht Nr.: 3

Mitarbeiter: Kiehl Beobachter:

Bezeichnung des Versuchs:

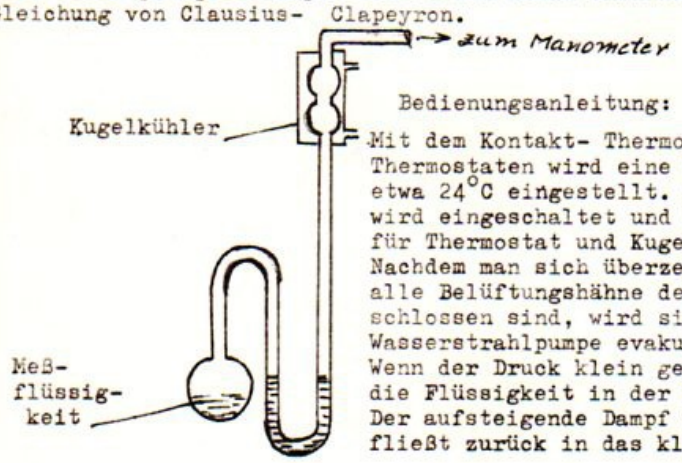
Messung des Dampfdruckes einer reinen Flüssigkeit mit dem Isoteniskop nach Smith und Menzies.

Bestimmung der Verdampfungsenthalpie.

Vers. Nr.

Messung des Dampfdruckes einer reinen Flüssigkeit
mit dem Isoteniskop nach Smith und Menzies.
Bestimmung der Verdampfungsenthalpie.

Es sind die Kurven $p = f(T)$ und $\log (\ln) \frac{p}{[p]} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ aufzutragen.
Die Verdampfungsenthalpie erhält man durch Anwenden der Gleichung von Clausius- Clapeyron.



Isoteniskop

Bedienungsanleitung:

Mit dem Kontakt- Thermometer des Thermostaten wird eine Temperatur von etwa 24°C eingestellt. Der Thermostat wird eingeschaltet und das Kühlwasser für Thermostat und Kugelkühler aufgedreht. Nachdem man sich überzeugt hat, daß alle Belüftungshähne der Apparatur geschlossen sind, wird sie mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Wenn der Druck klein genug ist, beginnt die Flüssigkeit in der Kugel zu sieden. Der aufsteigende Dampf kondensiert, und fließt zurück in das kleine U- Rohr.

Wenn sich genügend Kondensat gebildet hat, bildet sich eine Flüssigkeitssperre in den Schenkeln des U- Rohres. Die Wasserstrahlpumpe wird abgestellt. Meist muß man durch vorsichtiges Einlassen von Luft am Feinregulierventil etwas nachhelfen, damit das Kondensat zurückfließt. Dabei muß man darauf achten, daß nicht wieder Luft in den Raum zwischen Kugel und Absperrflüssigkeit gelangt. Wenn sich der Stand im Hilfs- U- Rohr ausgebildet hat, werden beide Schenkel durch weiteres Belüften oder durch Erhöhen der Badtemperatur, je nachdem in welchem Schenkel der höhere Stand ist, auf gleiche Höhe gebracht. Es werden dann die Temperatur am Feinthermometer und der Druck am Quecksilber- Manometer abgelesen und aufgeschrieben. Da der erste Meßpunkt sehr wichtig ist, und auf keinen Fall Luft in dem abgeschlossenen Dampfraum sein darf, muß die Messung bei derselben Temperatur wiederholt werden. Man drückt durch Belüften die Flüssigkeit des U- Rohres in die Kugel zurück und evakuiert noch einmal. Wenn sich für dieselbe Temperatur derselbe Dampfdruck ergibt, kann die Messung fortgesetzt werden. Stellt sich ein höherer Wert ein, so war bei der Wiederholung der Messung nicht genug entlüftet. Ist der Meßwert niedriger, so war die erste Messung durch Anwesenheit von Luft verfälscht. Zur Sicherheit sollte man dann den ersten Meßpunkt wiederholen.

Wenn der erste Meßpunkt aufgenommen ist, erhöht man die Wasserbadtemperatur.(Die Kühlwasserzufuhr für den Thermostaten wird mit der Schlauchklemme gedrosselt, die Heizleistung wird erhöht). Durch die Temperatursteigerung steigt der Dampfdruck über der Flüssigkeit in der Kugel. Der Stand im Hilfsmanometer ändert sich. Durch vorsichtiges Einlassen von Luft wird er etwa konstant gehalten. Wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist und konstant bleibt, wird der Flüssigkeitsstand in beiden Schenkeln auf genau gleiche Höhe gebracht. Temperatur und Druck werden abgelesen und notiert.
Danach wird die Temperatur weiter erhöht.
Es sollen 6 Meßpunkte aufgenommen werden.
Anfangstemperatur etwa 24°C, Endtemperatur etwa 75°C.
Wird bei einer niedrigeren Temperatur der Normalluftdruck erreicht, so ist dies der letzte Meßpunkt.
Abstände der Punkte etwa 10°C.
Die Meßflüssigkeit ist zunächst unbekannt. Nach Vorlage und Abstempeln des Meßprotokolls wird zwecks Literaturvergleich bekanntgegeben worum es sich handelte.

12.6.70

Phys. Labor

5C

Versuch:

Funke, Kiehl

Messung des Dampfdruckes einer reinen Flüssigkeit mit Isoteniskop nach Smith und Menzies.

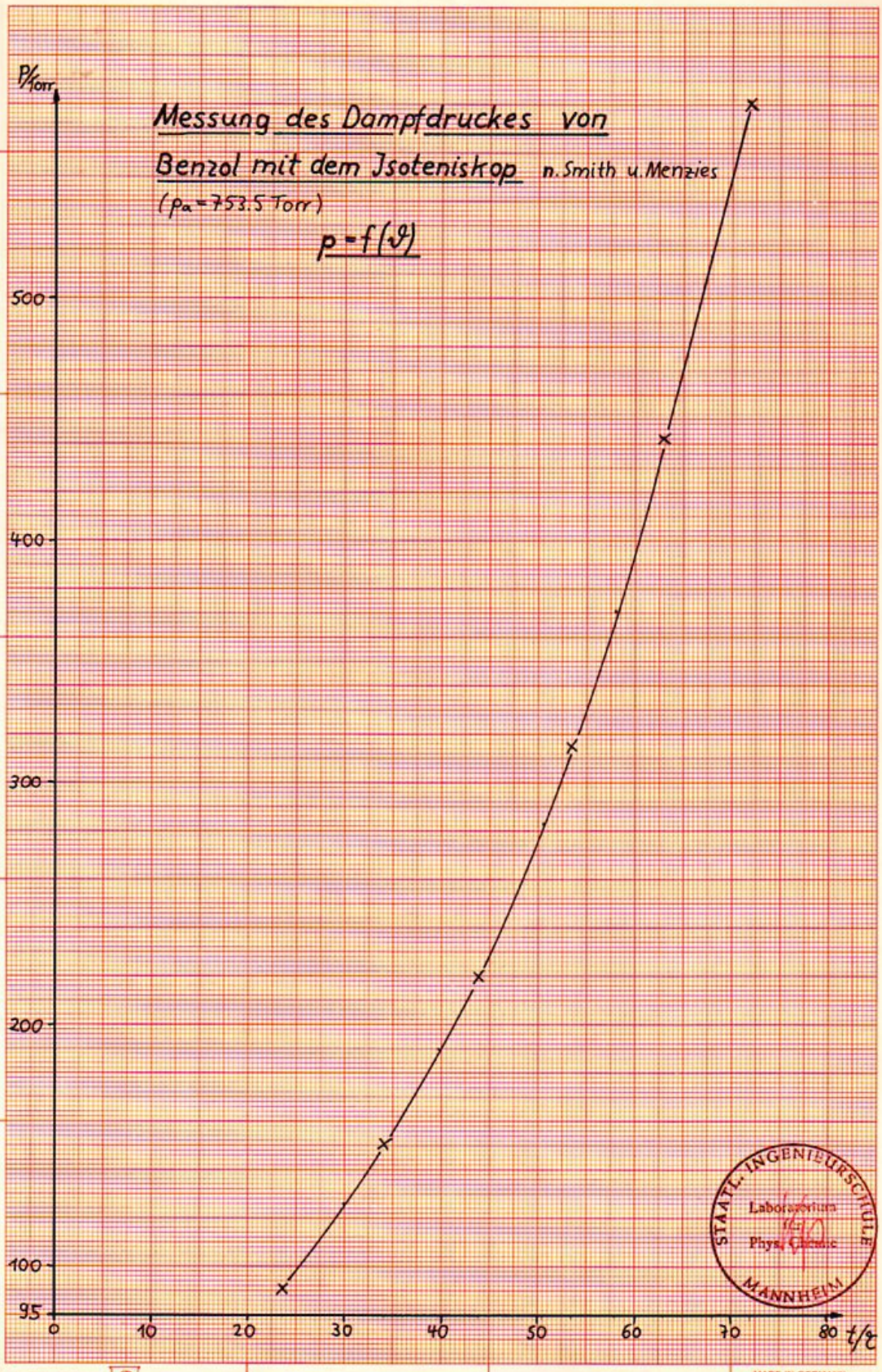
Bestimmung der Verdampfungsenthalpie.

$p_a = 753.5$

Meßflüssigkeit: Benzol

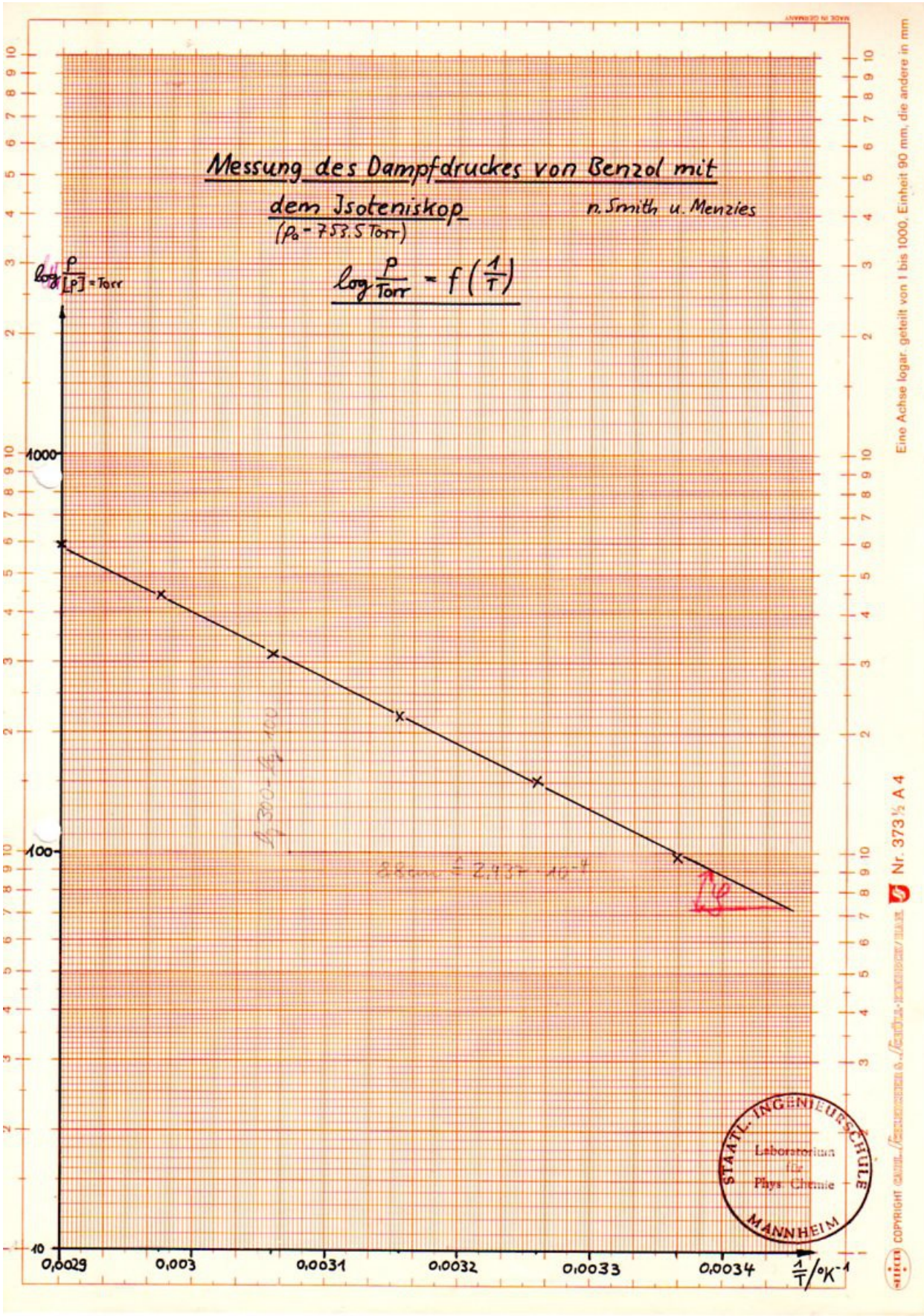
	t/°C	p/Torr
1.M.:	23.6	97.5
	23.6	98.0
	30.0	126
2.M.:	34.10	151
	39.7	190
3.M.:	43.8	219.5
	50.5	283
4.M.:	53.5	315
	58.0	371
5.M.:	63.0	442
	68.0	518
6.M.:	72.0	595

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM



STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium
für
Phys. Chemie
MANNHEIM

SELECO A 4 210 x 297 mm
MADE IN GERMANY



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm
Nr. 373½ A 4
COPYRIGHT

Kor.

Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

$$\tan\varphi = \frac{\Delta\bar{H}_v}{2{,}3\cdot\bar{R}\cdot \text{grd}}$$

$$\Delta\bar{H}_v = (\tan\varphi)\cdot 2.3\cdot\bar{R}\cdot \text{grd}$$

$\tan\varphi$:

$$\frac{\lg 300 - \lg 100}{2.937\cdot 10^{-4}} = \frac{0{,}4770}{\cancel{0{,}0002}\,2{,}937} = 1626$$

$\Delta\bar{H}_v$:

$$\Delta\bar{H}_v = 1626\cdot 1{,}987\,\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\cdot 2{,}3 = 7410\,\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta\bar{H}_v = 7410\,\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Lit: (O'Ans Lax) $\Delta\bar{H}_v = 7351\,\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium
Physikalische
MANNHEIM

15.6.70
5C
Funke, Kiehl

Phys. Labor

Versuch:

Ermittlung des Gleichgewichtes zwischen Dampf- u. Flüssigphase eines Zweistoff-Gemisches bei konst. Druck (Gleichgewichts-Kurve) und des Siedediagrammes.

Temp./°C	n_d^{20}	Konz./Gew.%
109	1.4712	$x_1 = 18.25$
	1.4712	$x_2 = 18.25$
I.	1.4602	$y_1 = 27.25$
	1.4609	$y_2 = 26.70$
108	1.4669	$x_1 = 21.75$
	1.4669	$x_2 = 21.75$
II.	1.4560	$y_1 = 30.75$
	1.4557	$y_2 = 31.00$
107	1.4625	$x_1 = 25.30$
	1.4625	$x_2 = 25.30$
III.	1.4513	$y_1 = 34.75$
	1.4513	$y_2 = 34.75$

Gem.: n-Heptan - Toluol

STAATL. INGENIEURSCHULE
Laboratorium für Phys. Chemie
MANNHEIM

Vers.Nr.

Ermittlung des Gleichgewichtes zwischen Dampf- und Flüssigphase eines Zweistoff-Gemisches bei konstantem Druck (Gleichgewichtskurve) und des Siedediagrammes.

Die Gleichgewichtskurve ist die graphische Darstellung der Funktion $y_1 = f(x_1)$ bei konstantem Druck. Es ist y_1 = Mengeanteil der tiefer (leichter) siedenden Komponente in der Dampfphase, x_1 = Mengenanteil dieser Komponente in der Flüssigphase.

Das Siedediagramm ist die Darstellung der Abhängigkeit des Siedepunktes von x_1 (Siedelinie) und von y_1 (Taulinie) bei konstantem Druck.

Die zur Messung benutzte Apparatur (Gleichgewichtsapparatur) wird im Labor erläutert, ebenso wird hier das zu messende Gemisch bekannt gegeben.

Ablauf der Messung:

1.) Die Apparatur, insbesondere die Destillierblase und den Kühler auf Sauberkeit prüfen.
2.) Thermostat-Heizung einschalten, Umlaufpumpe ausgeschaltet lassen.
3.) Probe, bestehend aus etwa 85 ml schwerer siedende und etwa 15 ml leichter siedende Komponente mit Pipette bei abgenommenem Schliffdeckel in die Blase einfüllen
4.) Magnetrührer einschalten und Probe durchmischen.
5.) Erste Meßprobe mit Pipette über den Schliffstutzen bei aufgesetztem Deckel ziehen.
6.) Mit Abbe-Refraktometer x_{1a} bestimmen (Eichkurve liegt vor).
Messung mit derselben Probe 3 mal durchführen und Mittelwert bilden.
7.) Pumpe am Thermostat einschalten und Schieber für den Oelumlauf öffnen.
Die Temperatur am Thermostaten soll etwa 10 Grad über Siedetemperatur des Gemisches liegen. Sie soll so sein, daß eine Destilliergeschwindigkeit von etwa 1-2 Tropfen pro Sekunde auftritt.
8.) Kühlwasser einstellen.
9.) Abwarten bis das Gemisch siedet und bis sich das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit eingestellt hat. Das ist nach etwa 30 Minuten der Fall.
10.) Meßprobe aus der Dampfphase (Kondensat) und dann aus der flüssigen Phase (Blasenprobe) ziehen. Probenmenge etwa jeweils 2ml. Es sind mindestens von jeder Phase 2 Proben zu ziehen und jede Probe ist am Refraktometer 3 mal zu messen. Stimmen die Messungen der beiden getrennt gezogenen Proben nicht überein innerhalb der zu erwartenden Meßgenauigkeit von etwa 1 %, dann sind weitere Proben zu ziehen und zu vermessen.
Mit der Probe aus der Blase von (5) mit der Zusammensetzung x_{1a} und der Probe aus (10), deren Meßwert x_{1e} sei, sind 2 Werte der flüssigen Phase, Anfangs- und Endwert, der gleichen Einstellung ermittelt. Der Gleichgewichtswert x_1 dieser Einstellung ist der arithmetische Mittelwert von Anfangs- und Endwert.
11.) Schieber des Thermostaten schließen.
12.) Kühler abnehmen und mit Warmluft (Föhn) trocknen.
13.) Über den Schliffstutzen mit Pipette etwa 5 ml leichter siedende Kompenente in die Blase zugeben.
14.) Nach Durchmischen mit dem Magnetrührer eine Probe aus der Blase und ihre Zusammensetzung mit Refraktometer messen (x_{1a}).

15.) Schieber am Thermostaten öffnen und Gemisch zum Sieden bringen.

16.) Nach etwa 10 Minuten je eine Probe aus der Blase und dem Kondensat ziehen und mit dem Refraktometer 3 mal messen. Zusammensetzung der flüssigen Phase ist x_{1e}.

17.) Die Schritte 11-16 wiederholen. Bei jedem Schritt etwa 5 ml leichter siedende Komponente in die Blase zufüllen. Es ist darauf zu achten, daß die Blasenfüllung 100 ml nicht wesentlich übersteigt. Wird die Blasenfüllung zu groß, dann ist mit einer Pipette über den Schliffstutzen Flüssigkeit zu entnehmen.
Die gesamte Messung ist beendet, wenn die Blase etwa 95 Mengenprozent leichter siedende Komponente enthält.
Da die Siedetemperatur mit der Zunahme des Anteiles an leichter siedender Komponente kleiner wird, so ist, um die geforderte Destilliergeschwindigkeit von 1 bis 2 Tropfen pro Sekunde nicht zu überschreiten, die Temperatur am Thermostaten im Verlaufe der Messung auf die geeigneten Werte abzusenken.

18.) Thermostat und Kühlwasser ausschalten.

Für das Siedediagramm sind die den jeweiligen x_1 und y_1-Werten zugeordneten Temperaturen zu messen. Das geschieht mit einem Thermoelement, das in die Blasenflüssigkeit eintaucht, und einem zweiten Thermoelement, das auf konstanter Temperatur, der Bezugstemperatur gehalten wird. Die beiden in Reihe geschalteten Thermoelemente liefern eine der Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur der Blase- und der Bezugsstelle proportionale Thermospannung. Diese Spannung wird mit einem Meßverstärker (Knick) gemessen und hieraus mit Hilfe der Eichkurve die Temperatur der Blasenfüllung ermittelt.