Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie,

Universität Göttingen

V4: Molmassenbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Durchführende: Alea Tokita, Julia Stachowiak

Assistentin: Annemarie Kehl

Versuchsdatum: 07.12.2015 Datum der ersten Abgabe: 14.12.2015

Werte für Campher:

$$M_A = (13 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

 $M_B = (12 \cdot 10 \pm 2 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$

Werte für Kaliumchlorid:

$$M_A = (6 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_B = (5 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

Inhaltsverzeichnis

1	The	oretische Grundlagen	3	
2	Ехр	perimentelles		
	2.1	Prinzip des Experiments	6	
	2.2	Versuchsaufbau	6	
	2.3		6	
3	Auswertung			
	3.1	Messergebnisse für Cyclohexan	8	
	3.2		8	
	3.3	Bestimmung der Molmasse:	8	
	3.4	Bestimmung der Molmasse der Substanz in Cyclohexan	9	
	3.5	Bestimmung der Molmasse der Substanz in Wasser	9	
4	Fehlerrechnung			
	4.1	Fehlerfortpflanzung	9	
	4.2		10	
	4.3		11	
5	Diskussion			
	5.1	Literaturverzeichnis	14	

1 Theoretische Grundlagen

Bei idealen Lösungen stehen alle Moleküle in gleicher Wechselwirkung zueinander, egal ob sie vom Lösungsmittel oder der gelösten Komponente stammen. Wird nun eine Größe definiert, so können verschiedene Größen der Lösung mathematisch einfach getrennt werden. Ein Beispiel hierfür ist der Dampfdruck, welcher den isothermen Druck beschreibt, unterhalb dessen eine Flüssigkeit beginnt, in den gasförmigen Zustand überzugehen. Der Dampfdruck p einer Komponente i in der Lösung setzt sich somit aus dem Dampfdruck der Komponente p_{0i} und dem Stoffmengenanteil x_i^l ebendieser in der Lösung bzw. flüssigen Phase l zusammen. Daraus ergibt sich das Raoult'sche Gesetz:

$$p_i = P_{0i} \cdot x_i^l \tag{1}$$

Da die Moleküle in realen Lösungen immer in Wechselwirkungen zueinander treten, ist die Abweichung vom Raoult'schen Gesetz sehr groß. Eine Näherung ergibt sich nur bei sehr geringen Wechselwirkungen und daher einer sehr geringen Molalität bzw. Konzentration des gelösten Stoffes: $x_i^2 << 1$ und daraus für das Lösungsmittel $x_1^l = 1 - x_2^l$. Hier wird also davon ausgegangen, dass sich die Gasphase und flüssige Phase größtenteils aus dem Lösungsmittel zusammensetzen und der Dampfdruck der gelösten Substanz somit vernachlässigbar klein ist. Somit ergibt sich aus:

$$p_{ges} = p_1 + p_2 = p_{01} \cdot x_1^l + p_{02} \cdot x_2^l \tag{2}$$

näherungsweise:

$$p_{ges} = p_{01} \cdot (1 - x_2^l) \tag{3}$$

Außderdem wird davon ausgegangen, dass sich beim Lösen des Stoffes keine Unregelmäßigkeiten wie z.B. Kristalle bilden, die den Idealitätscharakter der Lösung beeinflussen würden.

Dampf-, Schmelz-, und Sublimationsdruck der Lösung hängen somit nicht von der Art des gelösten Stoffes, sondern nur von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. So ergibt sich folgende Isochore (Abbildung 1):

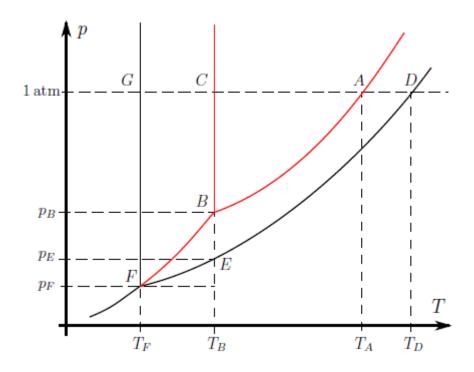


Abbildung 1: Zustandsdiagramm ¹

Die rote Linie zeichnet die Übergänge der Aggregatzustände des reinen Lösungsmittels. Nahe der Abszisse (dh. bei geringer Temperatur) ist der feste Bereich und nahe der Ordinate (bei geringem Druck) der gasförmige. Somit bildet die Strecke \overline{AB} mit dem Übergang zwischen gasförmigen und flüssigem Zustand den Dampfdruck; \overline{BC} den Schmelzdruck. \overline{FB} beschreibt den Sublimationsdruck und C den Gefrierpunkt (bei p=1 atm). Die schwarze Kurve zeigt die Phasenübergänge der Lösung; die Bezeichnungen für die jeweiligen Streckenabschnitte gelten hier analog.

Auffällig ist die Verschiebung des Tripelpunktes, die nah mit der Differenz der Gefrierpunkte, dh. der Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_g = T_C - T_G$ zusammenhängt.

Der fast senkrechte Anstieg der Gefrierpunktserniedrigung T_g entspricht somit näherungsweise der Verschiebung des Tripelpunktes und es ergibt sich:

$$T_G \approx T_B - T_F \tag{4}$$

¹Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, 2015, Seite 24

Diese kann mithilfe der Steigung der Dampfdruck- und Sublimationsdruckkurven errechnet werden. Das Raoultsche Gesetz besagt:

$$p_B - p_E = p_B \cdot x_2^l \tag{5}$$

Für die Steigung der Dampfdruckkurve und Sublimationsdruckkurve wird ebenfalls ein linearer Verlauf angenommen. Wie auf Abbildung 1 ersichtlich besitzen sie näherungsweise dieselbe Steigung, sodass gilt:

$$\frac{p_B - p_E}{\Delta T_g} = \frac{\Delta p}{\Delta T} \bigg|_{Subl} - \frac{\Delta p}{\Delta T} \bigg|_{Dampf} \tag{6}$$

Einsetzen der Druckdifferenz $p_B - p_E$ aus dem Raoultschen Gesetz ergibt nach Umformung für T_q :

$$\Delta T_g = \frac{p_B \cdot x_2^l}{\frac{\Delta p}{\Delta T} \bigg|_{Subl} - \frac{\Delta p}{\Delta T} \bigg|_{Dampf}}$$
(7)

Der Stoffmengenanteil x_2^l ist proportional zur Molalität \check{c} . Der Rest der Gleichung ist stoffabhängig und kann mit der stoffspezifischen kryoskopischen Konstante Θ_g zusammengefasst werden, welche die Schmelz- bzw. Gefierpunktsänderung darstellt:

$$\Delta T_g = \Theta_g \cdot \check{c} = \Theta_g \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \tag{8}$$

Somit ist die Erniedrigung bzw. Erhöhung des Gefrierpunktes eine kolligative Eigenschaft; die Veränderung ist nur von der Menge des gelösten Mittels, nicht aber ihrer Konsistenz abhängig. Die Gleichung trifft nur zu, solange keine Mischkristalle ausfallen.

Die hier angegebene Molmasse ist nicht komplett äquvalent zu der tatsächlichen Molmasse der gelösten Substanz, da sie nicht komplett dissoziiert. Somit ergibt sich unter Anbetracht des Dissoziationsgrades α für die tatsächliche Molmasse:

$$M_2 = \frac{M_{02}}{1 + (z - 1) \cdot \alpha} \tag{9}$$

2 Experimentelles

2.1 Prinzip des Experiments

Ziel des Versuches ist es, die Molare Masse einer Substanz mithilfe ihrer Gefrierpunktserniedrigung im Bezug auf ein Lösungsmittel aus letzterer Gleichung zu bestimmen. Als Lösungsmittel sind Cyclohexan und Wasser gegeben, jedem Lösungsmittel zugehörig eine unbekannte Substanz.

Es können sich folgende Abkühlungskurven bilden, anhand derer der Gefrierpunkt extrapoliert werden soll (gestrichelte Linie):

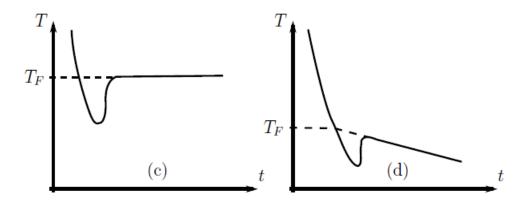


Abbildung 2: Abkühlungskurven. ²

Der vorübergehende schnelle Abfall unter den Gefrierpunkt, Unterkühlung, ist darauf zurückzuführen, dass bei Gefrieren der Lösung vorerst ein inhomogenes System aus einem homogenen System entsteht. Für diesen energieaufwändigen Prozess der Keimbildung wird dem System Energie in Form von Wärme entzogen, welches sich in der Unterkühlung beobachten lässt.

2.2 Versuchsaufbau

2.3 Durchführung

Der Versuch wird in zwei Gruppen aufgeteilt ausgeführt, wobei eine Gruppe die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels misst.

Zuerst wird der Versuch wie auf der Skizze ersichtlich aufgebaut und das Beckmannthermometer auf einen Temperaturbereich geeicht. Die Vergleichsstelle des Thermoelements

²Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, 2015, Seite 28

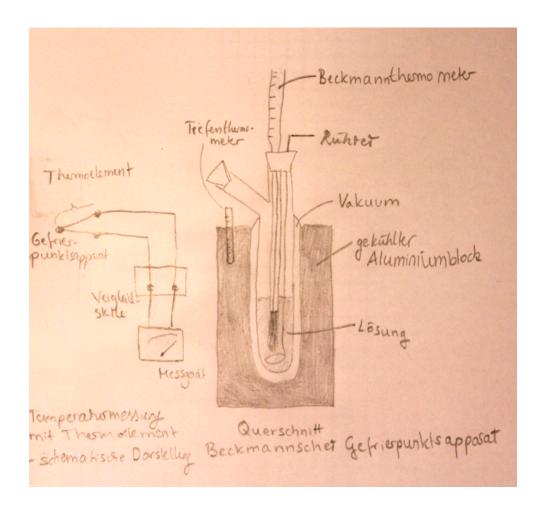


Abbildung 3: Versuchsaufbau.

wird in ein Wasser-Eisbad getunkt und das Element an elektronisches Speichermedium angeschlossen.

Zuerst wird der Aluminiumblock mit flüssigem Stickstoff auf ca. -30° C bei Wasser als Lösungsmittel und ca. -15° C bei Cyclohexan gekühlt. Anschließend werden 20 mL des Lösungsmittels in das innere Reagenzglas einpipettiert und dieses in den Aluminiumblock gestellt. Nun wird unter Rühren alle 10 Sekunden die Temperaturänderung erfasst, bis keine oder nur noch eine sehr schwache Temperaturänderung wahrnehmbar und die Lösun fest geworden ist.

Nach Auftauen des Lösungsmittels und erneutem Kühlen des Aluminiumblockes auf die entsprechende Temperatur werden $0.32\,$ g bei Wasser und $0.16\,$ g bei Cyclohexan der Substanz mit unbekannter Molmasse hinzugefügt und die Messung der Temperaturänderung wiederholt und in gleichen Intervallen notiert.

Nach Wiederauftauen wird erneut die möglichst gleiche Menge Versuchssubstanz abgewogen und beigefügt. Der Vorgang wird wie oben beschrieben wiederholt und die Ergebnisse notiert. Als Messergebnisse ergeben sich drei Gefrierpunktskurven, aus denen der Gefrierpunkt grafisch extrapoliert werden kann.

3 Auswertung

3.1 Messergebnisse für Cyclohexan

```
Volumen des Lösungsmittels: V_{\text{Cyclohexan}} = 0,02 \text{ L} \cong 20 \text{ cm}^3

Masse des Lösungsmittels: m_{\text{Cyclohexan}} = \rho \cdot V = 0,78 \text{ g cm}^{-3} \cdot 20 \text{ cm}^3 = 16 \text{ g}

Masse der Einwaage A: m_A = 0,1613 \text{ g}

Masse der Einwaage B: m_B = 0,1655 \text{ g}

\Theta_{\text{g}} = 20,2 \text{ kg K mol}^{-1}

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittel: T_g = 6,4 \text{ °C}

Gefrierpunkt der Lösung A: T_{gA} = 4,8 \text{ °C}

Gefrierpunkt der Lösung B: T_{gB} = 2,9 \text{ °C}

\Delta T_{gA} = T_g - T_{gA} = 6,4 \text{ °C} - 4,8 \text{ °C} = 1,6 \text{ °C} = 1,6 \text{ K}
```

3.2 Messergebnisse für Wasser

 $\Delta T_{gB} = 6.4 \text{ °C} - 2.9 \text{ °C} = 3.5 \text{ °C} = 3.5 \text{ K}$

```
Volumen des Lösungsmittels: V_{\rm Wasser}=0,02 L \widehat{=} 20 cm<sup>3</sup> Masse des Lösungsmittels: m_{\rm Wasser}=~\rho\cdot V=1,00 g cm<sup>-3</sup> \cdot 20 cm<sup>3</sup> = 20 g Masse der Einwaage A: m_A=0,316 g Masse der Einwaage B: m_B=0,316 g \Theta_g=1,86 kg K mol<sup>-1</sup>
```

```
Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittel: T_g=-1,4 °C Gefrierpunkt der Lösung A: T_{gA}=-2,5 °C Gefrierpunkt der Lösung B: T_{gB}=-3,5 °C \Delta T_{gA}=1,1 °C = 1,1 K \Delta T_{gB}=2,1 °C = 2,1 K
```

3.3 Bestimmung der Molmasse:

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta T_{\rm g} = \Theta_{\rm g} \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \tag{10}$$

Daraus lässt sich folgende Formel zum Ermitteln der Molmasse aufstellen:

$$M = \frac{\Theta_{\rm g} \cdot m_2}{\Delta T_{\rm g} \cdot m_1} \tag{11}$$

3.4 Bestimmung der Molmasse der Substanz in Cyclohexan

Durch Einsetzen der Messergebnisse in die obige Gleichung ergibt sich für Lösung A:

$$M_{\rm A} = \frac{\Theta_g \cdot m_2}{\Delta T_g \cdot m_1} = \frac{20.2 \text{ kg K mol}^{-1} \cdot 0.1613 \text{ g}}{1.6 \text{ K} \cdot 15.6 \text{ g}} \approx 0.13 \text{ kg mol}^{-1} \stackrel{\frown}{=} 13 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

Und für Lösung B:

$$M_{\rm B} \approx 12 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

3.5 Bestimmung der Molmasse der Substanz in Wasser

Die Molmasse berechnet sich analog zu der obigen Rechnung. Es ergibt sich für Lösung A:

$$M_{\rm A}^{'}\approx 27~{\rm g~mol^{-1}}$$

Und für Lösung B: $M_{\rm B}^{'} \approx 28~{\rm g~mol^{-1}}$

Diese ist jedoch nur eine scheinbare Molmasse. Da die Substanz im Wasser vollständig in Ionen dissoziiert $\alpha=1$, in diesem Fall in eine Anion und ein Kation (es handelt sich um KCl) muss das Ergebnis noch mit dem Faktor zwei multipliziert werden. Somit ergibt sich:

$$M_{\rm A} = M'_{\rm A} \cdot 2 \approx 56 \ {\rm g \ mol^{-1}}$$

 $M_{\rm B} = M'_{\rm B} \cdot 2 \approx 53 \ {\rm g \ mol^{-1}}$

4 Fehlerrechnung

4.1 Fehlerfortpflanzung

Folgende Gerätefehler werden abgeschätzt:

$$\Delta V_1 = 0,03 \text{ ml}$$

 $\Delta m_2 = 0,001 \text{ g}$

$$\Delta(\Delta T_{\rm g}) = 0.5 \text{ K}$$

Dies ist der abgeschätzte Fehler für das Beckmann Thermometer.

Da jedoch mit den Messungen aus der Auftragung gerechnet wird muss der Fehler für die elektronische Messung graphisch aus der Auftragung bestimmt werden. Dabei werden aus den Schwankungen der Graphen maximale und minimale Gefrierpunkte ermittelt, wodurch sich ebenfalls maximale und minimale Gefrierpunktdifferenzen bestimmen lassen. Nun lässt sich der absolute Fehler für $\Delta(\Delta T_{\rm g})$ mithilfe folgender Formel bestimmen:

$$\Delta(\Delta T_{\rm g}) = \frac{\Delta T_{\rm g \ max} - \Delta T_{\rm g \ min}}{2} \tag{12}$$

Somit ergibt sich für die Messung mit Wasser als größter möglicher Fehler $\Delta(\Delta T_{\rm g}) = 0, 2 \text{ K}$ und für Cyclohexan $\Delta(\Delta T_{\rm g}) = 0, 3 \text{ K}$

Der Fehler ΔM lässt sich durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnen, dadurch erhält man folgende Formel:

$$\Delta M = \frac{\Theta_{\rm g} \cdot 1000}{\Delta T_{\rm g} \cdot \rho \cdot V_{1}} \cdot \sqrt{(\Delta m_{2})^{2} + \left(\frac{m_{2} \cdot \Delta V_{1}}{V_{1}}\right)^{2} + \left(\frac{m_{2} \cdot \Delta (\Delta T_{\rm g})}{\Delta T_{\rm g}}\right)^{2}}$$
(13)

Hierbei wird der Fehler mit 1000 multipliziert, sodass überall mit der Einheit g gerechnet wird und der Fehler sich auf das Ergebnis g mol⁻¹ bezieht.

Somit ergeben sich für die Fehler der Molmasse der Substanz in Cyclohexan:

$$\Delta M = \frac{20.2 \text{ kg K mol}^{-1} \cdot 1000}{1.6 \text{ K} \cdot 0.78 \text{ g cm}^{-3} \cdot 20 \text{ cm}^{3}} \cdot \sqrt{(0.001 \text{g})^{2} + \left(\frac{0.1613 \text{ g} \cdot 0.03 \text{ cm}^{3}}{20 \text{ cm}^{3}}\right)^{2} + \left(\frac{0.1613 \text{ g} \cdot 0.3 \text{ K}}{1.6 \text{ K}}\right)^{2}}$$
(14)

= 24,5 g mol⁻¹
$$\approx 3 \cdot 10$$
 g mol⁻¹ $\Delta M_{\rm B} = 10,40$ g mol⁻¹ $\approx 2 \cdot 10$ g mol⁻¹

Weiterhin ergibt sich für die Fehler in den Molmassen der Substanz im Wasser:

$$\Delta M_{\rm A} = 5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta M_{\rm B} = 3 \text{ g mol}^{-1}$$

4.2 Vergleich mit den Literaturwerten

Für die Molmasse der Substanz im Cyclohexan ergeben sich folgende Werte:

$$M_A = (13 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_B = (12 \cdot 10 \pm 2 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

Dabei handelt es sich um Campher, dieses hat eine Molmasse von $152, 23 \text{ g mol}^{-1}$ Beide Werte weichen um 15 - 21% nach unten hin ab, dies legt einen systematischen Fehler nahe, wobei der Wert 1 noch im Fehlerintervall liegt.

Für die Molmasse der im Wasser gelösten Substanz ergibt sich:

$$M_A = (6 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_B = (5 \cdot 10 \pm 3 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

Es handelt sich bei der im Wasser gelösten Substanz um Kaliumchlorid, dieses hat eine Molmasse von $74,55~{\rm g~mol^{-1}}$ Die starke Abweichung von 20-30% der Werte lässt sich nicht mithilfe der Fehlerfortpflanzung erklären, daher muss es sich um systematische Fehler handeln.

4.3 Diskussion Systematischer Fehler

Auffällig ist die starke Abweichung aller Werte nach unten, welches durch einen systematischen Fehler entstanden sein muss.

Dies lässt sich zum einem durch einen Fehler in dem Wert $\Delta T_{\rm g}$ erklären. Wäre der Wert für die Gefrierpunkterniedrigung kleiner, würde die Molmasse größer werden, der bestimmt Wert für $\Delta T_{\rm g}$ ist demnach zu groß. Im Versuch wurde der Gefrierpunkt durch eine elektronische Messung mit einem Thermoelement bestimmt. Dieses musst mit Eiswasser geeicht werden. Da vergessen wurde Eis nachzufüllen, war die Referenztemperatur des Thermoelements zu hoch, dies bedeutet eine Abweichung der gemessenen Temperatur nach unten, da eine zu hohe Temperaturdifferenz erfasst wurde. Mit den weiteren Messungen ist diese Abweichung immer stärker geworden und hat letztendlich zur Bestimmung eines zu großen $\Delta T_{\rm g}$ geführt.

Ebenfalls ist das Thermoelement leicht zu beeinflussen, beispielsweise durch den versehentlichen Kontakt zum Rührstab. Letztere Beeinflussung lässt sich jedoch gut graphisch ausgleichen.

Des weiteren mussten die Lösungsmittel zum Auftauen geföhnt werden. Dies hat vermutlich zum Verdampfen des Lösungsmittels geführt, denn würde mit einem kleinerem

³https://de.wikipedia.org/wiki/Campher abgerufen am **13.12.2015**

⁴https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchlorid abgerufen am **09.12.2015**

Volumen gerechnet werden ergäbe sich ein kleiner Wert für m_1 und somit auch eine größere Molmasse. Auch ist mit kleinerem Volumen des Lösungsmittels die Substanz höher konzentriert und bewirkt ebenfalls eine stärkere Gefrierpunkterniedrigung.

Weiterhin können systematische Fehler durch Ungenauigkeiten im Abwiegen der Masse m_2 entstanden sein. Da oft Reste im Schippchen zum Abwiegen der Substanzen hängengeblieben sind und Campher stark hygroskopisch ist, ist die tatsächliche Masse m_2 vermutlich kleiner als mit der gerechnet wurde. Da das Rechnen mit einer kleineren Masse für m_2 jedoch zu einem noch kleineren Endergebnis führen würde, wirken sich dies Fehler nur schwach im Endergebnis aus und werden durch vorher genannte Fehler überkompensiert.

Die Masse m_1 wurde pipettiert, wobei nur kleine Fehler entstehen können. Jedoch könnte ein defekter Peleusball zum Verlust an Lösungsmittel beim Transport der Pipette führen, dies hätte auch ein zu kleinen Wert für die Molmasse zur Folge, da mit einem kleineren Wert für V_1 hätte gerechnet werden sollen.

Des weiteren gibt es einige Ungenauigkeiten im Messen der Temperatur der Lösung durch das Beckmann Thermometer. Die nach Augenmaß abgelesenen Werte sind sehr ungenau, es ist schwierig, exakt alle zehn Sekunden richtig abzulesen. Hierbei kommt es vor allem zu Verspätungen aufgrund der menschlichen Reaktionszeit. Da jedoch nur mit den elektronisch aufgenommenen Werten gerechnet wird spielt dies keine Rolle.

5 Diskussion

Insgesamt weichen alle im Versuch ermittelten Werte stark von den Literaturwerten ab. Neben bereits diskutierten systematischen Fehlern, wie dem Erwärmen der Eichflüssigkeit und dem Verdampfen des Lösungsmittels ist auch die Berechnung nicht ganz exakt, an einigen Stellen wurde mit vereinfachten Näherungen gerechnet. Etwa wird von der Gültigkeit des Raoult´schen Gesetzes ausgegangen, wobei dies vor allem für sehr geringe Konzentrationen an Lösungsmittel gilt. Auch sind die Gleichungen zunächst auf den Stoffmengenanteil x_2^l bezogen, der dann näherungsweise in c_2^l umgerechnet wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei hoher Konzentration des Lösungsmittels gilt:

$$x_2^{\rm l} = \frac{n_{\rm B}}{n_{\rm A} + n_{\rm B}} = \frac{n_{\rm B}}{n_{\rm A}} \tag{15}$$

So wird durch weiteres Einsetzen die Molalität der gelösten Substanz c_2^l multipliziert mit der Molmasse des Lösungsmittels erhalten, welche in die Kryoskopische Konstante gezogen wird. Besonders diese Näherung ist je nach Menge an gelöster Substanz eine sehr grob. Im Versuch wurden bis zu 0,7 g Substanz verwendet, welches immerhin eine Stoffmenge von fast $n_{\rm B}=0,01$ mol ergibt. Setzt man diese größtmöglichen Werte für

die Stoffmengen in die obige Gleichung ein ergibt sich eine Abweichung von lediglich 1 %, man kann also von einer guten Näherung sprechen. Für genauere Ergebnisse sollte dies Berechnung jedoch exakt durchgeführt werden. Des weiteren wäre es sinnvoll ein Mittelwert aus den erhaltenen Molmassen zu bilden.

5.1 Literaturverzeichnis

- 1 Götz, Eckhold: Sriptum zur Einführung in die physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 2 https://de.wikipedia.org/wiki/Campher abgerufen am 13.12.2015.
- $3 \quad \text{https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchlorid abgerufen am } \textbf{09.12.2015}.$
- 4 Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.