

Versuchsanleitungen

**ZUM PHYSIKALISCH - CHEMISCHEN
GRUNDPRAKTIKUM**

FÜR BIOCHEMIKER (B.Sc.)

Institut für
Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

(Prof. Dr. Michael Schmitt, Prof. Dr. Claus Seidel,
Dr. Ralf Kühnemuth, Prof. Dr. Karl Kleinermanns)

(4. Auflage 2013)

PRAKTIKUMSORDNUNG.....	9
TEIL A SPEKTROSKOPIE UND KINETIK	10
VERSUCH S1: ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE.....	10
AUFGABENSTELLUNG	10
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	10
VERSUCHSAUFBAU	10
<i>Interferenzen.....</i>	11
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	12
<i>Kalibrationsreihe.....</i>	16
<i>Unbekannte Konzentration.....</i>	17
<i>Wasserhärte.....</i>	17
<i>Chemische Interferenz.....</i>	18
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	18
VERSUCH S2: LASER-RAMAN-SPEKTROSKOPIE	19
AUFGABENSTELLUNG	19
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	19
<i>Symmetrie und Auswahlregeln für Raman- und IR-Spektroskopie.....</i>	20
<i>Depolarisation.....</i>	21
VERSUCHSAUFBAU	22
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	23
<i>Ramanspektrum.....</i>	23
<i>IR-Spektrum.....</i>	25
<i>Vergleich mit der Theorie.....</i>	25
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	26
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	26
VERSUCH S3: IR-SPEKTROSKOPIE.....	27
AUFGABENSTELLUNG	27
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	27
<i>Trägheitsmomente</i>	27
<i>Rotations(mikrowellen)spektren</i>	30
<i>Rotation-Schwingungs(IR)spektren</i>	30
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	32
VERSUCHSAUSWERTUNG	33
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	36
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	37
VERSUCH S4: UV-SPEKTREN UND PK-WERTE	38

AUFGABENSTELLUNG	38
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	38
<i>Elektromagnetische Strahlung</i>	38
<i>Absorption</i> :.....	39
<i>Lambert-Beersches Gesetz</i> :	39
<i>Massenwirkungsgesetz / pK_s-Wert / Henderson-Hasselbalch-Gleichung</i> :.....	40
<i>Aufbau eines UV-Spektrometers</i>	42
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	42
<i>Bedienung des Spektralphotometers</i>	43
<i>Auswertung</i>	43
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	45
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	45
VERSUCH S5: MASSENSPEKTROSKOPIE	46
AUFGABENSTELLUNG	46
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	46
<i>Gaschromatographie</i>	47
<i>Massenspektroskopie</i> :.....	48
BEDIENUNG DES GC/MS.....	50
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	51
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	56
WEITERFÜHRENDE LITERATUR:.....	56
VERSUCH S6: STERN-GERLACH-EXPERIMENT.....	57
AUFGABENSTELLUNG	57
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	57
VERSUCHSAUFBAU	61
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	62
AUSWERTUNG	64
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	66
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	66
VERSUCH S7: FLUORESZENZ-SPEKTROSKOPIE.....	67
AUFGABENSTELLUNG	67
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	67
<i>Allgemeines</i>	67
<i>Zum Versuch</i>	69
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	70
<i>Aufbau der Versuchsapparatur</i>	70
VERSUCHSABLAUF.....	70
AUSWERTUNG.....	72
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	72

SICHERHEITSHINWEISE UND ENTSORGUNG	72
CHEMIKALIEN	73
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	73
S8: MESSUNG VON PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNGEN MIT LICHTMIKROSKOPIE.....	74
AUFGABENSTELLUNG	74
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	74
<i>Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops</i>	74
<i>Förderliche Vergrößerung</i>	75
<i>Längenmessung mit dem Mikroskop</i>	75
<i>Größenverteilungen</i>	76
DURCHFÜHRUNG.....	80
AUSWERTUNG	80
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	81
VERSUCH K1: DRUCKMESSUNG	82
AUFGABENSTELLUNG	82
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	82
<i>Erzeugung niedriger Drucke</i>	82
<i>Funktionsprinzip der Öldrehzscheiberpumpe</i>	83
<i>Funktionsprinzip der Öldiffusionspumpe</i>	87
<i>Funktionsprinzip Turbomolekularpumpe</i>	88
<i>Messung von Gasdrücken</i>	89
<i>Gasartabhängigkeit der Druckanzeige</i>	89
<i>Thermovac</i>	90
<i>Ionisations-Vakuummeter</i>	90
<i>Das McLeod-Manometer</i>	92
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	94
AUSWERTUNG	95
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	96
VERSUCH K2: KINETIK DER HYDROLYSE VON MALACHITGRÜN.....	97
AUFGABENSTELLUNG	97
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	97
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	101
<i>Aufbau der Versuchsapparatur</i>	101
<i>Aufnahme der Extinktionsänderung</i>	101
AUSWERTUNG	101
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	102
SICHERHEITSHINWEISE UND ENTSORGUNG	102
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	102
VERSUCH K3: ADSORPTION AN FESTER GRENZFLÄCHE	103

AUFGABENSTELLUNG	103
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	103
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	105
VERSUCHSAUSWERTUNG	106
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	107
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	107
VERSUCH K4: VISKOSIMETRIE	108
AUFGABENSTELLUNG	108
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	108
<i>Viskosität</i>	108
<i>Viskosität reiner Flüssigkeiten</i>	111
<i>Temperaturabhängigkeit der Viskosität</i>	111
<i>Nicht-Newtonscche Flüssigkeiten</i>	111
<i>Verfahren zur Viskositätsmessung</i>	113
<i>Das Fallkörperviskosimeter</i>	113
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	115
<i>Auswertung</i>	116
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH.....	117
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	117

TEIL B THERMODYNAMIK UND KINETIKFEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCH T1: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER MOLWÄRMEFEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUFGABENSTELLUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
VERSUCHSANORDNUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
HINWEISE ZUR AUSWERTUNG:.....	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
AUSWERTUNG.....	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
LITERATUR:	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCH T2: LÖSUNGSENTHALPIE.....FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUFGABENSTELLUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
VERSUCHSANORDNUNG	

.....**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

AUSWERTUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH:**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

WEITERFÜHRENDE LITERATUR**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCH T3: VERBRENNUNGSENTHALPIE**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

AUFGABENSTELLUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

THEORETISCHE GRUNDLAGEN**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCHSANORDNUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

AUSWERTUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

WEITERFÜHRENDE LITERATUR**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCH T4: DISSOZIATIONSKONSTANTE**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

AUFGABENSTELLUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

THEORETISCHE GRUNDLAGEN**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCHSAUFBAU**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

AUSWERTUNG**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

WEITERFÜHRENDE LITERATUR:**FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.**

VERSUCH T5: HYDROLYSE FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUFGABENSTELLUNG: FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN: FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCHSAUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUSWERTUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCH T6: NERNST'SCHE GLEICHUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUFGABENSTELLUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR: FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

VERSUCH K5: FLUORESZENZ UND EINE MOLEKULARE ANALYSE DER FLUORESENZLÖSCHUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

MOTIVATION FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

LERNZIELE FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

AUFGABENSTELLUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

THEORIE FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

1. Reaktionswege *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

2. Einfluss der Diffusion *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

3. Löschexperimente nach Stern-Volmer *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

VERSUCHSBESCHREIBUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

1. Vorbereitung *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

2. Experimente *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

4. Fluoreszenzlebensdauersimulation *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

5. Auswertung *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

6. Protokolle *Fehler! Textmarke nicht definiert.*

STICHWORTE UND KONTROLLFRAGEN FÜR DAS ARBEITSPLATZGESPRÄCH: FEHLER! TEXTMARKE NICHT

DEFINIERT.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

PRAKTISCHE HINWEISE ZUR DURCHFÜHRUNG FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

ANHANG FEHLERRECHNUNG / FEHLERFORTPFLANZUNG 185

ARITHMETISCHER MITTELWERT UND STANDARDABWEICHUNG 185

FORMELN ZUR FEHLERFORTPFLANZUNG 186

AUSGLEICHSRECHNUNG.....	187
<i>Allgemeine Gerade</i> $y = mx + c$	187
<i>Gerade durch den Ursprung</i> $y = mx$	187
WEITERFÜHRENDE LITERATUR	188
INDEX.....	189

Praktikumsordnung

- Die Praktikumsräume sind in der Zeit zwischen 14.00 und 19.00 Uhr geöffnet. An vorlesungsfreien Tagen können abweichende Öffnungszeiten vereinbart werden.
- Die Gruppengröße beträgt vier Studierende.
- Zu jedem Versuch wird ein handschriftliches Vorprotokoll angefertigt, das am Tag des Versuchs dem Saalassistenten zur Kontrolle vorgelegt wird. Ohne Vorprotokoll ist die Durchführung des nächsten Versuchs nicht möglich. Das Vorprotokoll enthält die wichtigsten Formeln des entsprechenden Versuchs. Weitere zu behandelnde Fragestellungen für das Vorprotokoll können aus den Versuchsvorschriften entnommen werden und sind mit **V** beim jeweiligen Versuch gekennzeichnet.
- In den Versuchsanleitungen mit **F** gekennzeichnet sind Felder, in die Meßwerte oder Ergebnisse einfacher Rechnungen direkt eingetragen werden. Diese werden bei Versuchsende direkt vom Saalassistenten kontrolliert. Mit **A** gekennzeichnet sind Auswertungen, die auf einem separaten Blatt (z.B. Millimeterpapier, Computerausdruck) zu erstellen sind.
- Alle für die Auswertung relevanten Größen müssen im Skript oder im Meßprotokoll aufgeführt werden.
- Die Antestate der einzelnen Versuche erfolgen durch einen der Saalassistenten im Skript.
- Bis zum nächsten Versuch muß der jeweils letzte Versuch testiert sein.
- Die Abtestate erfolgen auf einer Laufkarte, die von den Studierenden zum Versuchstermin mitzubringen ist.
- Am Ende des Praktikums wird eine Klausur geschrieben, deren Inhalt sich aus Theorie und Durchführung der einzelnen Praktikumsversuche aus dem Stoff der Vorlesung GPC zusammensetzt.
- Das Bestehen der Klausur ist notwendig für die Erteilung des Scheins zu den Praktischen Übungen der Physikalischen Chemie v.d.V. (GPC-P).
- Zur Vorbereitung wird die angegebene Literatur benötigt. Einzelne Versuchsanleitungen sind als Filme per Download (<http://134.99.152.34/index.html>) erhältlich: Atomabsorptionsspektroskopie (S1) Ramanspektroskopie (S2) LASER - Prinzip und Anwendung (S2) Infrarotspektroskopie (S3) Normalschwingungen (S2 und S3), Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (S5), Vakuumherstellung und -messung (K1), Adsorption an fester Grenzfläche A-Kohle (K2). Sie sind Teil der Vorbereitung.
- Bei mangelnder Vorbereitung können die Versuche auch von einzelnen Personen aus einer Gruppe nicht durchgeführt werden. Eine Wiederholung ist nur möglich falls nicht bereits alle Wiederholungstermine vergeben sind.

Teil A Spektroskopie und Kinetik

Versuch S1: Atomabsorptionsspektroskopie

Aufgabenstellung

- I. Es soll eine Kalibrierkurve zur quantitativen Bestimmung von Calcium erstellt werden.
- II. Von einer Lösung unbekannter Konzentration sowie einer Leitungswasser-Probe soll der Gehalt des Elementes bestimmt werden.
- III. Der Einfluß chemischer Interferenz wird an einem Beispiel demonstriert.

Theoretische Grundlagen

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gestattet die Bestimmung vieler Elemente bis hinab in den Spurenbereich. Bei der Messung wird die konzentrationsabhängige Schwächung weitgehend monochromatischer elektromagnetischer Strahlung aus einer Hohlkathodenlampe (HKL) beim Durchlaufen eines bestimmten Atomdampfvolumens registriert und in ein (dekadisches) Absorptionsvermögen A (Absorbanz) umgesetzt. Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Hierbei sind I_0 und I die Intensitäten vor und nach dem Durchlaufen des Absorptionsvolumens der Länge l , c ist die molare Konzentration des Stoffes, und ε ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient. Die Schwächung der Strahlung ist die Folge einer Lichtabsorption durch den Atomdampf. Jedes Element kann dabei nur ganz bestimmte Energiebeträge aufnehmen, das heißt Licht solcher Wellenlängen, die für das Element charakteristisch sind. Durch die Aufnahme eines Energiequants geht das betreffende Atom in einen elektronisch angeregten Zustand über, aus dem es durch Energieabgabe wieder in den Grundzustand zurückkehren kann.

Versuchsaufbau

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau des Versuches. Als Lichtquelle wird üblicherweise eine Hohlkathodenlampe verwendet. In Abhängigkeit von dem zu messenden Element erstreckt sich der Untersuchungsbereich von etwa 190 bis 850 nm. Als Absorptionsvolumen dient entweder eine Flamme oder ein (Graphit)-Ofen. Bei Temperaturen von 2000 – 3000 K wird die Probe verdampft und atomisiert. Nach Durchlauf eines (Gitter-) Monochromators

wird die Lichtintensität über einen Detektor (Photomultiplier) gemessen und nach Verstärkung und Umrechnung als Absorbanz A angezeigt.



Abbildung 1.1: Blockdiagramm eines einfachen AA-Spektrometers

LQ: Lichtquelle, PV: Probenvolumen, MC: Monochromator, DT: Detektor, V&A:

Verstärker und Anzeige. Informieren Sie sich über Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Bauteile!

F1 Beschreiben Sie kurz die Grundprinzipien von LQ, MC und DT:

Interferenzen

Die quantitative Bestimmung mittels AAS kann durch eine Vielzahl von Faktoren gestört werden. Als solche Störungen (Interferenzen) lassen sich

- Spektrale Interferenzen
- Chemische Interferenzen
- Ionisierungsinterferenzen

nennen. Spektrale Interferenzen werden hauptsächlich durch „unspezifische“ Untergrundabsorption durch störende Moleküle und Radikale sowie durch Lichtstreuung an größeren Partikeln hervorgerufen. Eine Korrektur dieses Fehlers kann z.B. durch Untergrundmessung mit Hilfe eines Kontinuumstrahlers oder durch Ausnutzung des Zeeman-Effektes gelingen.

F2 Wie funktionieren diese Methoden? Beschreiben Sie sie kurz.

Zu den chemischen Interferenzen gehört die Bildung von stabilen Verbindungen zwischen dem zu analysierenden Element und Flammen- oder Probenbestandteilen. Durch Variation der Temperatur (Flamme oder Ofen) sowie durch Zugabe von Stoffen, welche die störenden Bestandteile binden, können chemische Interferenzen beseitigt werden. Durch Ionisation entgeht ein Teil des zu untersuchenden Elementes der quantitativen Bestimmung.

F3 Wieso eigentlich?

Die Zugabe eines Ionisationspuffers verschiebt das Ionisationsgleichgewicht zugunsten des nicht-ionisierten Atoms und verringert die Interferenz.

Zusätzlich zu den genannten Interferenzen können auch physikalische Eigenschaften (z.B. Viskosität der Lösung) sowie die Probenvorbereitung das Meßergebnis beeinflussen.

Versuchsdurchführung

Die folgenden Schritte dürfen Sie nur in Anwesenheit eines Assistenten durchführen!

1. Einschalten der Lüftung

Dazu muß der Metall-Hebel am grauen Abzugsrohr senkrecht gestellt werden.

2. Einschalten der Intensiv-Kühlung

Drehen Sie den grünen Hahn unten rechts neben dem Versuchsaufbau auf (Wassergeräusche).

3. Einschalten der Preßluft

Der Brenner wird mit einem Acetylen-Luft-Gemisch betrieben. Die Preßluft wird durch Umlegen des roten Hebels links oberhalb des Versuches in eine waagerechte Position eingeschaltet.

Im Praktikum wird ein Einstrahl-Spektrometer der Firma VARIAN mit Acetylen-Luft-Flamme als Absorptionsvolumen verwendet. Identifizieren Sie die einzelnen Bauteile!

Zu Beginn der Versuchsdurchführung starten Sie die SpetcraAA-Software durch Doppel-

klick auf das entsprechende Desktopsymbol. In dem sich nun öffnenden Fenster klicken Sie auf „Arbeitsblatt“ und anschließend auf „Neu“. Das neue Arbeitsblatt speichern Sie bitte in dem Ordner „Eigene Dateien\PC-A_Semester/Jahr“ unter dem Dateinamen „Gruppe Gruppennummer“. Nun können Sie das Spektrometer durch Betätigung des schwarzen Netzschalters (links untern auf der Vorderseite des Gerätes) einschalten. Die HKL benötigt 20 bis 30 min Zeit zum Erreichen der optimalen Betriebstemperatur.

Tabelle 1: Probenlösungen für die AAS

Als Substanzen stehen Ihnen ein Ca-Standard (100mg Ca/l), ein Al-Standard (100mg Al/l), ein La-Standard (10g La/l) und HCl (0,1 mol/l) zur Verfügung. Alle Kolben sind mit destilliertem Wasser aufzufüllen.

Kolben-Nr.	c(Ca) in mg/l	Inhalt
0	0	5ml HCl
1	2	1ml Ca-Standard + 5ml HCl
2	4	2ml Ca-Standard + 5ml HCl
3	6	3ml Ca-Standard + 5ml HCl
4	7	3,5ml Ca-Standard + 5ml HCl
5	4	2ml Ca-Standard + 2ml Al- Standard + 5ml HCl
6	4	2ml Ca-Standard + 2ml Al- Standard + 0,5ml La-Standard + 5ml HCl
7	?	?ml Ca-Standard + 5ml HCl
8	?	2ml Leitungswasser + 5ml HCl

Zur Versuchsdurchführung müssen die in Tabelle 1 aufgeführten Probelösungen angesetzt werden. Im Schrank unterhalb des Gerätes finden Sie entsprechende 50ml-Kolben, Pipetten sowie die Chemikalien. Die AA-Spektroskopie reagiert empfindlich auf Konzentrationschwankungen. Arbeiten Sie deshalb sorgfältig und spülen Sie vorher alle Kolben etc. mit destilliertem Wasser aus.

Achtung: Die Kolben 5 und 6 erhalten Sie ggf., von der vorherigen Gruppe. Diese Lösungen können dann direkt verwendet werden und dürfen **nicht** wieder auf 50ml aufgefüllt werden.

Von einem Assistenten erhalten Sie in Kolben 7 eine unbekannte Menge an Ca-Standardlösung (? In Tabelle 1), die Sie noch mit 5ml HCl versetzen und auf 50ml auffüllen müssen. Das Leitungswasser für Probe 8 müssen Sie dem Waschbecken in den Toiletten auf dem Gang entnehmen. Das Wasser aus den Praktikumsräumen ist nicht geeignet!

Zu Beginn der Messung muß zunächst eine neue Methode in dem neu erstellten Arbeitsblatt

angelegt werden, die die entsprechenden Geräteparameter enthält. Dazu öffnen Sie die Registrierkarte „*Erstellen*“ und betätigen Sie die Schaltfläche „*Methode anfügen*“ . In dem sich öffnenden Fenster wählen Sie in dem Auswahlkasten „*Laden von*“ die Option „*Kochbuch*“ und in dem Auswahlkasten „*Methodentyp*“ die Methode Flamme aus. Als zu untersuchendes Element wählen Sie „*Ca*“. Nun können Sie die für die Messung benötigten Parameter durch klicken auf die Schaltfläche „*Methoden bearbeiten*“ auswählen.

Wählen sie die Registrierkarte „*Typ/Modus*“ aus. Die „*Probenzuführung*“ erfolgt mit dem im Praktikum vorhandenen Gerät „*manuell*“. Achten Sie darauf der Flamentyp „*Luft/Acetylen*“ eingestellt ist. Mit einem Klick auf weiter gelangen Sie auf die Registrierkarte „*Meßparameter*“ . Im Feld „*Meßverfahren*“ wählen Sie bitte die das Auwerteverfahren „*Integration*“ . Achten Sie darauf das in der Auswahlbox „*Kalibrierung*“ der Modus „*Bezugskurve*“ ausgewählt ist. Alle anderen Optionen und Einstellungen können Sie unverändert lassen. Durch einen erneuten Klick auf „*Weiter*“ gelangen Sie auf die Registrierkarte „*Optik*“. Hier brauchen Sie normalerweise keine weiteren Einstellungen vorzunehmen. Achten Sie aber darauf das die eingestellte Wellenlänge 422,7 nm beträgt. Wählen Sie nun die Registrierkarte „*Standard*“ an (die Registrierkarte „*SIPS*“ können Sie getrost überspringen). In dem Feld „*Standards*“ geben Sie die in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationen der Calcium-Lösungen ein (Lösungen 1-4). Achten Sie auf die Auswahl der richtigen Einheit in dem entsprechenden Textfeld. In der nächsten Registrierkarte „*Kalibration*“ legen Sie dann den „*Kalibrieralgorithmus*“ fest. Wählen Sie hier „*Linear*“ aus. Die restlichen Optionen und Einstellungen können Sie unbeachtet lassen.

Nachdem Sie alle Lösungen angesetzt haben und alle Einstellungen vorgenommen haben, sollte die HKL die optimale Betriebstemperatur erreicht haben.

Der folgende Schritt darf nur in Anwesenheit eines Assistenten durchgeführt werden !

1. Entzünden der Flamme

Eine Person öffnet die Acetylen-Gaszufuhr, indem **das Hauptventil** der Acetylen-Flasche ganz (!) aufgedreht wird. Das Einschalten der Flamme geschieht mit Hilfe des quadratischen schwarzen Tasters links neben dem Netzschalter. Zum Zünden der Flamme muss dieser Taster mehrere Sekunden lang gedrückt gehalten werden. Das Löschen der Flamme erfolgt ggf. mittels des roten quadratischen Tasters.

Nun können Sie mit den eigentlichen Messungen beginnen. Dazu muss zunächst eine Kali-

brationskurve aufgenommen werden. Diese kann mittels der Software halbautomatisch bestimmt werden. Dazu wählen sie im Menüpunkt „Instrument“ den Punkt „Kalibrierung“ aus. Folgen Sie den Anweisungen auf dem Bildschirm. Nun werden nacheinander sämtliche Proben vermessen. Zur Messung führen Sie die Kapillare vorsichtig in den zu messenden Kolben ein (den Kolben schief halten, die Kapillare darf **nicht geknickt** werden). Sie können die charakteristische Ca-Flammenfärbung beobachten. In oberen Teil des Softwarefensters wird die Absorbanz angezeigt und automatisch gespeichert. Achten Sie darauf das während des Gerätenullabgleichs keine Probe bzw. dest. Wasser angesaugt wird. Der „CalZero“ Abgleich ist mit der Lösung in Kolben 0 (5 ml HCl) durchzuführen. Als Spülösung verwenden Sie dest. Wasser.

Nach erfolgter Aufnahme der Kalibrierkurve können Sie die eigentlichen Proben veremessen. Durch anklicken der Schaltfläche „Wählen“ wählen sie in der Tabelle oben links eine Zeile zur Aufnahme des Exktinktionsmesswertes aus. Durch anwählen der Schaltfläche „Messen“ starten Sie die Messung. Vor jeder Messung wird ein automatischer Nullabgleich durchgeführt. Spülen Sie das Gerät vor jeder Messung einige Sekunden mit dest. Wasser um es von Lösungsresten aus der vorangegangenen Messung zu befreien. Nach Beendigung des gesamten Versuchs spülen Sie bitte das Gerät einige Minuten mit dest. Wasser.

Beantworten Sie folgende Fragen:

F4 Was passiert, wenn Sie das Gerät auf Null setzen und eine Weile warten?

F5 Wieso muß die Absorbanz vor jeder Messung erneut auf Null gesetzt werden?

F6 Welche Ursachen könnten Abweichungen von Null haben?

F7 Welche apparativen Maßnahmen könnten zur Beseitigung dieser Abweichung getroffen werden?

F8 Tragen Sie in folgende Tabelle die Meßwerte ein:

Kolben-Nr.	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	Mittelwert
0						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

Nach der letzten Messung kann das Gerät abgeschaltet werden.

1. **Abdrehen der Gaszufuhr.** Drehen Sie dazu das Hauptventil der Acetylen-Flasche ganz zu.
2. **Abdrehen der Preßluft.** Nachdem (!) die Flamme erloschen ist, drehen Sie den roten Hebel der Preßluftzufuhr in die senkrechte Stellung zurück.
3. **Abschalten der Lüftung und Kühlung.** Drehen Sie nacheinander die Wasserkühlung und Abluft wieder ab.
4. Schalten Sie das Gerät mit dem Netzschalter aus.

Aufräumen: Die Kolben 0, 1, 2, 3, 4, 7 und 8 enthalten eine ungefährliche Ca-Lösung und können ohne Bedenken im Abfluß „entsorgt“ werden. Die Kolben sowie alle verwendeten Bechergläser, Pipetten etc. müssen sorgfältig mit destilliertem Wasser gereinigt und in den Schrank zurückgelegt werden. Sofern die Kolben 5 und 6 noch mehr als ca. ein Drittel gefüllt sind, sollen diese für die nächste Gruppe aufbewahrt werden. Ansonsten bitte in das bereitstehende Becherglas entsorgen und ebenfalls spülen.

Kalibrationsreihe

A1 Berechnen Sie anhand der Kolben 0, 1, 2, 3 und 4 (Konzentrationsreihe) die Gera-

dengleichung

$$A = m \cdot c + n$$

indem Sie eine **lineare Regression** über die Mittelwerte durchführen. Erstellen Sie hierzu ein Diagramm $A = f(c)$ und tragen Sie die Meßdaten sowie die Regressionsgerade ein. Das Diagramm können Sie z.B. mit dem Computer oder per Hand auf Millimeterpapier anfertigen.

F9 Tragen Sie die erhaltenen Werte ein:

m = _____ mg/l

n = _____

R^2 = _____

F10 Wie lautet die Definition von R^2 ?

Unbekannte Konzentration

F11 Berechnen Sie anhand der Regressionsgerade die Ca-Konzentration aus Kolben 7:

c = _____ mg/l

F12 Nennen Sie konkrete Fehlerquellen, die Einfluß auf diesen Wert haben können.

Wasserhärte

F13 Berechnen Sie ebenfalls die Ca-Konzentration im Leitungswasser (Kolben 8, Verdünnung nicht vergessen!)

c = _____ mg/l

In Deutschland wird die Wasserhärte in „Härtegraden“ gemessen. Hierbei entspricht 1°dH (ein Grad deutscher Härte) einem Milligramm CaO je 100 cm³ Wasser.

F14 Welche Wasserhärte besitzt das von Ihnen gemessene Leitungswasser?

Wasserhärte = _____ °dH

Anmerkung: Zur gesamten Härte des Wassers ist noch der Mg-Anteil hinzufügen, der jedoch im vorliegenden Experiment nicht erfaßt wird.

Chemische Interferenz

Die Kolben 2, 5 und 6 enthalten alle dieselbe Ca-Konzentration (4 mg/l).

F15 Welche Beobachtungen können Sie jedoch in Bezug auf die Meßwerte machen? Wie lassen sich die Beobachtungen erklären?

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Funktionsweise eines AAS
- Lambert-Beersches Gesetz
- Wie entstehen Linienspektren?
- Was sind Interferenzen und wie können Sie verringert werden?
- Wofür benötigen Sie die Hohlkathodenlampe?
- Wie ist die Wasserhärte definiert?

Weiterführende Literatur

1. H. Massmann, „Atomabsorptionsspektroskopie“ in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie* (1980), Bd. 5 Seiten 423-440
2. B. Welz, „Atomabsorptionsspektroskopie“, VCH (1997)
3. G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 3. Auflage 1987, VCH (Kapitel 1.4.8 & 3.3)
4. J. Böcker, „Spektroskopie“ (1997)

Antestat:

Versuch S2: Laser-Raman-Spektroskopie

Aufgabenstellung

- I. In diesem Versuch soll das Ramanspektrum von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 aufgenommen werden.
- II. Aus den erhaltenen Daten sollen durch Vergleich mit der Literatur die jeweiligen Übergänge und ihre Symmetrien zugeordnet werden.

Theoretische Grundlagen

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht der Frequenz ν_0 , die keinem elektronischen Übergang entspricht, so beobachtet man im Streuspektrum der Substanz nicht nur die Rayleigh-Streuung bei der ursprünglichen Frequenz ν_0 , sondern auch Ramanbanden bei den Frequenzen $\nu_0 - \nu_R$ (Stokes) und $\nu_0 + \nu_R$ (Anti-Stokes). ν_R ist dabei eine Eigenfrequenz des Moleküls.

Diese von Smekal 1923 vorhergesagte, und von Raman und Krishnan sowie Landsberg und Mandelstam 1928 beobachtete Streuung kann klassisch durch inelastische Stöße der Photonen mit den Molekülelektronen erklärt werden. Dabei wird durch die erzwungene Verschiebung der Molekülelektronen (Ladungspolarisierung) im oszillierenden elektrischen Feld \vec{E} der einfallenden Lichtwelle ein Dipolmoment induziert. Diese periodische Deformation der Elektronenhülle hängt aber außerdem noch über die Polarisierbarkeit des Moleküls von den augenblicklichen Kernkoordinaten ab. Daraus resultiert ein zeitliches Verhalten des Dipolmoments, das sich sowohl aus der Frequenz der Erregerstrahlung als auch der Frequenz der überlagerten Molekülschwingung zusammensetzt. Das durch das oszillierende elektrische Feld

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (\text{Kreisfrequenz } \omega = 2\pi\nu) \quad (1)$$

im Molekül periodisch erzeugte Dipolmoment $\vec{\mu}_i$ ist definiert durch

$$\vec{\mu}_i(t) = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor α wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. Sie setzt sich aus einem statischen und einem durch die Schwingung modulierten Anteil zusammen:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\pi\nu_R t) \quad (3)$$

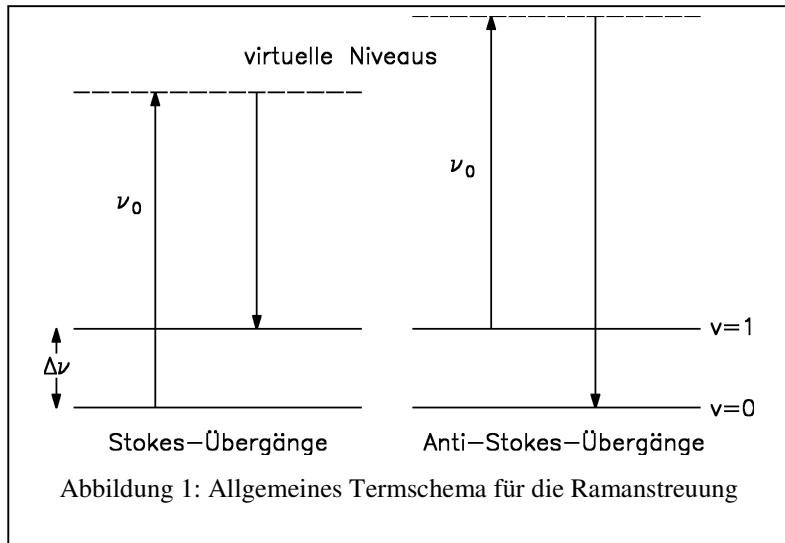
Damit folgt für $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \Delta\alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_R t) \quad (4)$$

und nach trigonometrischer Umformung des Produkts:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \Delta\alpha \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_R)t] \\ & + \frac{1}{2} \Delta\alpha \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_R)t] \end{aligned} \quad (5)$$

Der erste Term entspricht der Rayleigh-Streuung, der zweite und dritte Term der Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung.



Symmetrie und Auswahlregeln für Raman- und IR-Spektroskopie

Das isotrope CCl_4 besitzt T_d -Symmetrie. Seine $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade verteilen sich auf drei Schwingungstypen unterschiedlicher Symmetrie und Entartungsgrade. Die Schwingungen lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie klassifizieren.

Tabelle 1: Charaktertafel zur Symmetriegruppe T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}$, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	x, y, z α_{xy} , α_{xx} , α_{yz}

Die Voraussetzung für die Aufnahme eines Schwingungs-Ramanspektrums ist eine sich durch die Schwingung ändernde Polarisierbarkeit des Moleküls. Die Polarisierbarkeit (siehe auch Gleichung (2) und (3)) ist eine Tensorgröße und gegeben durch:

$$\alpha_{xy} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Die Transformationseigenschaften der *Tensorgröße* Polarisierbarkeit unter den Symmetrioperationen einer Punktgruppe sind in der Gruppentafel gegeben (**hier**: letzte Spalte der Tabelle 1). Voraussetzung für das Auftreten eines IR-Spektrums ist die Änderung des Dipolmoments bei der Schwingung. Die Transformationseigenschaften der *Vektorgröße* Dipolmoment sind in der vorletzten Spalte dieser Tabelle gegeben. Diese stellen die Transformationseigenschaften des Dipolmomentvektors dar und geben die IR-aktiven Schwingungen. Die totalsymmetrische Schwingung (A_1) ist also ramanaktiv, die Schwingungen E und T_2 ebenfalls. Die einzigen Schwingungen, die raman- **und** infrarotaktiv sind, haben T_2 -Symmetrie. Diese Schwingungen sind 3-fach entartet. Sie sind auch die einzigen infrarotaktiven Schwingungen. Die $3N-6$ Schwingungen verteilen sich auf eine nicht entartete A_1 -Schwingung, auf eine zweifach entartete E -Schwingung und auf zwei dreifach entartete T_2 -Schwingungen.

Vergleicht man verschiedene Punktgruppen miteinander, so stellt man fest, daß sich in Punktgruppen, welche die Inversion als Symmetrioperation enthalten, IR- und Ramanaktivität ausschließen.

V1 Beschreiben Sie die Normalschwingungen des CCl_4 .

V2 Was ist der experimentelle Unterschied zwischen IR- und Ramanspektroskopie?

Depolarisation

Wenn das Licht, das auf die flüssige Probe trifft durch einen Polarisator polarisiert ist, kann man die Ramanstreustrahlung durch einen Analysator betrachten, der entweder senkrecht oder parallel zum Polarisator ausgerichtet ist (Abbildung 2). Die Intensität des Streulichtes, das in derselben Ebene wie die Anregungsstrahlung polarisiert ist, nennen wir I_{\parallel} , die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts I_{\perp} . Als Depolarisationsgrad ρ bezeichnet man das Verhältnis $I_{\perp} / I_{\parallel}$. Depolarisierte Banden besitzen einen Polarisationsgrad von $3/4$, polarisierte Banden von $0 \leq \rho \leq 3/4$. Polarisierte Banden stammen ausschließlich von Schwingungen der **totalsymmetrischen** Darstellung in der jeweiligen Punktgruppe.

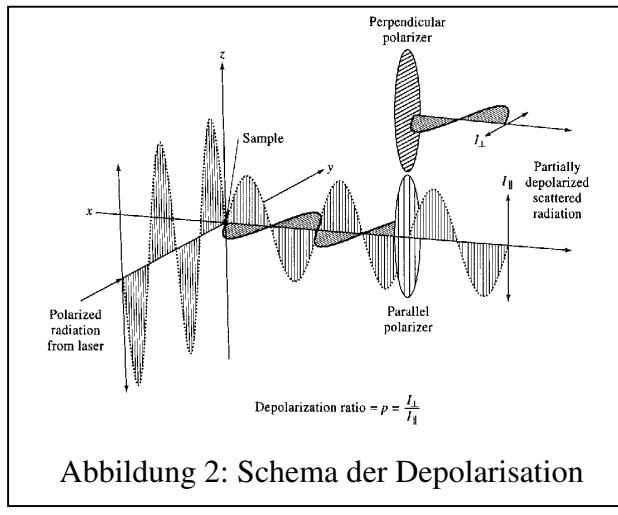


Abbildung 2: Schema der Depolarisation

Versuchsaufbau

Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Ramanspektrometers. Identifizieren Sie alle Komponenten am Experiment, bevor Sie beginnen. Der Aufbau und die Funktionsweise des IR-Spektrometers sind der Versuchsanleitung S3 zu entnehmen.

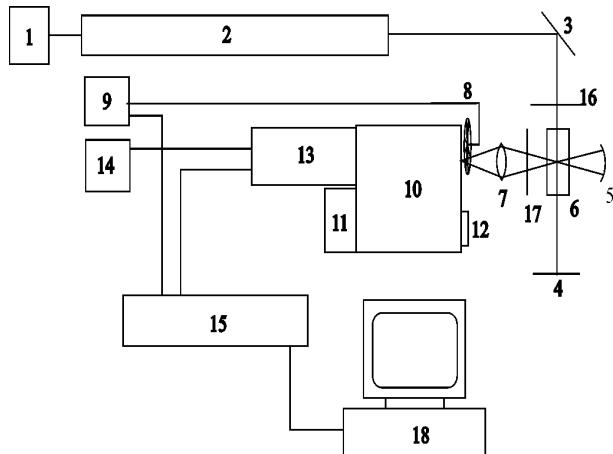


Abbildung 3: Schema des Versuchsaufbaus 1: Laser-Netzteil; 2: Helium/Neon-Laser ($\lambda=632.8 \text{ nm}$); 3: Umlenkspiegel, 4: Reflexionsspiegel, 5: Hohlspiegel; 6: Küvette; 7: Linse; 8: Chopper; 9: Frequenzgenerator; 10: Gittermonochromator; 11: Wellenlängenvortrieb; 12: Spaltvortrieb; 13: Photomultiplier; 14: Hochspannungsnetzteil; 15: Lock-In-Verstärker; 16: Polarisator, 17 Analysator 18: Computer mit AD-Wandler

Die Laserstrahlung wird in der Meßzelle (6) gestreut und über die Kombination von Hohlspiegel (5) und Linse (7) auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Die dispergierte Strahlung wird mit dem Photomultiplier (13) nachgewiesen. Um einen empfindlichen, möglichst hintergrundfreien Nachweis zu erreichen wird der Nachweis phasenempfindlich vorgenommen. Hierzu wird das Signal periodisch mit Hilfe des Choppers (8) ausgeblendet. Der phasenabhängige Verstärker (Lock-In-Verstärker (15)) verstärkt nur Signale auf dieser Modulationsfrequenz und eliminiert so den Hintergrund.

V Beschreiben Sie im Vorprotokoll das Prinzip eines Lock-In-Verstärkers.

Versuchsdurchführung

Zunächst soll das Ramanspektrum des CCl₄ im interessierenden Spektralbereich (670 - 630 nm) aufgenommen werden. Das CCl₄ befindet sich bereits in der Meßzelle. Öffnen Sie den Deckel des Ramanspektrometers und machen Sie sich den Strahlengang des Lasers und der Streustrahlung klar.

F1 Warum können Sie den Verlauf des Laserstrahls in der Küvette verfolgen, außerhalb aber nicht? Notieren Sie ihre Antwort hier:

Nun können Sie mit der Aufnahme des Spektrums beginnen.

Ramanspektrum

1. Schließen Sie den Deckel des Ramanspektrometers.
2. Schließen Sie den Eintrittsspalt des Monochromators vollständig.
3. Fahren Sie den Monochromator manuell (durch Kurbeln) auf 670 nm und öffnen Sie den Eintrittsspalt auf 0.2 mm.
4. Geben Sie vor der Messung im Datenerfassungsprogramm einen eindeutigen Dateinamen (Gr_Gruppennummer_x.dat) ein. Starten Sie den Monochromatorvortrieb (0.5 nm/min) und das Datenerfassungsprogramm synchron. Beobachten Sie die Aufnahme des Spektrums am Bildschirm. Ist der Dynamikbereich sinnvoll gewählt? Oder wird der maximale Meßbereich (5 V) der Datenerfassungskarte überschritten. Wenn das der Fall ist, starten Sie die Messung mit etwas weiter geschlossenem Spalt (etwa 0.15 mm) neu.
5. Schließen Sie den Eintrittsspalt des Monochromators vor dem Laserliniendurchgang (632.8 nm), wenn der Monochromator 638 nm erreicht hat, fast komplett! (Fast komplett heißt das Einstellrad um etwa zwei Einkerbungen (<< 1mm (!) zu öffnen) Nachdem Sie über die Rayleighlinie gefahren sind, schalten Sie den Monochromatorvortrieb (schwarze Taste) und das Meßprogramm /Escape) synchron aus. Sie benötigen die relative Position der Rayleighlinie für die Auswertung, achten Sie also darauf, daß der maximale Meßbereich (5 V) nicht überschritten wird. Notieren Sie die Endwellenlänge des Monochromators (_____ nm).

F2 Warum ist die Rayleighlinie, die Sie eben aufgenommen haben, wesentlich schmäler als die Stokeslinien vorher? Notieren Sie ihre Antwort hier:

6. Stellen Sie nun mittels des Programms *Origin* (auf Ihrem Meßrechner) das Spektrum dar. Laden Sie hierzu ihre gespeicherte ASCII-Datei mit den Meßwerten. Kopieren Sie die Daten in die Y-Spalte. Die X-Spalte ist eine Indexspalte, die Sie in eine Wellenlängenordinate umwandeln müssen. Dazu benötigen Sie Anfangswellenlänge (670 nm), Endwellenlänge(____nm) und Anzahl der Meßwerte (______). Die Anzahl der Meßwerte ist einfach Nummer der Indexspalte – 1. Klicken Sie mit der rechten Maustaste auf die X-Spalte und wählen Sie "Set Column Values". Berechnen Sie die Wellenlängenordinate durch Eingabe von $-(i-1)*([Anfangswellenlänge-Endwellenlänge]/\text{Anzahl der Meßwerte})+\text{Anfangswellenlänge}$. Die Variable i stellt in *Origin* symbolisch den Laufindex dar, der in Schritten von 1 inkrementiert wird. Stellen Sie nun das Spektrum graphisch dar. Klicken Sie hierzu auf die Y-Spalte (angewählte Spalten werden schwarz hinterlegt) und wählen sie aus dem Pull-down-Menü "Plot" → "Line". Wandeln Sie die Wellenlängenordinate in eine Frequenzordinate (cm^{-1}) um: "Set Column Values" $1/\text{Col}(A)*1E7$. Berechnen Sie den Frequenzabstand der Übergänge von der Rayleighlinie und notieren Sie die Werte in cm^{-1} in der folgenden Tabelle:

F3

Frequenzdifferenz

7. Nach der Aufnahme des Spektrums setzen Sie die Polarisator/Analysator-Kombination in das Raman-Spektrometer und nehmen Sie das Spektrum einmal mit paralleler Polarisation (Beide Polarisatoren auf 0) und einmal mit senkrechter Polarisation (Polarisator auf 0, Analysator auf 90) auf. Stellen Sie mittels des Programms *Origin* die drei Spektren (un-

polarisiert, parallel und senkrecht polarisiert) untereinander dar. Drucken Sie die Spektren aus.

F4 Beschreiben Sie die Änderung der Spektren.

Tragen Sie in die folgende Tabelle neben ihre experimentell bestimmten Frequenzen die Symmetrie(n) ein, die Sie aus der Auswertung der Polarisation ermitteln können:

F5

Frequenzdifferenz	Symmetrie

IR-Spektrum

1. Das IR-Spektrum von CCl_4 erhalten Sie vom Saalassistenten als Datensatz. Stellen Sie das Spektrum in Origin zusammen mit dem Ramanspektrum (auf gleicher Frequenzachse) dar.

Tragen Sie in die folgende Tabelle neben ihre experimentell bestimmten Frequenzdifferenzen die Symmetrie(n) ein, die Sie aus der Auswertung des IR-Spektrums ermitteln können:

F6

Frequenzdifferenz	Symmetrie

Vergleich mit der Theorie

- I. Wechseln Sie in das Programm *Molden* auf Ihrem Arbeitsplatzrechner und betrachten Sie die Normalschwingungen von CCl_4 durch Anklicken der berechneten Frequenzen. Vergleichen Sie die berechneten Frequenzen mit ihren experimentellen Frequenzen und

bestimmen Sie die Symmetrie aller Schwingungen. Nutzen Sie hierbei auch die Information aus den Entartungen der Schwingungen.

F7 Beschreiben Sie die verschiedenen Schwingungen, die Sie auf dem Bildschirm darstellen:

F8 Vervollständigen Sie jetzt die Tabelle der Normalschwingungen des CCl_4

Frequenz (experimentell)	Frequenz (berechnet)	Symmetrie

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Schema des Ramanprozesses, Stokes, Anti-Stokes
- Intensitäten bei Ramanstreuung
- Normalschwingungen
- Polarisierbarkeit und Dipolmoment
- Symmetrieauswahlregeln für Raman und IR
- Depolarisation

Weiterführende Literatur

1. P.W. Atkins: Physikalische Chemie, Verlag Chemie Kap.14, 18
2. Försterling-Kuhn: Principles of Physical Chemistry, Wiley 2000 Kap. 9,

Antestat:

Versuch S3: IR-Spektroskopie

Aufgabenstellung

Bestimmung der Rotationskonstanten und des Kernabstandes von HCl im Schwingungsgrundzustand und im ersten schwingungsangeregten Zustand aus dem Rotationsschwingungsspektrum von H^{35}Cl und H^{37}Cl .

Theoretische Grundlagen

Der Hamiltonoperator \mathbf{H} in der Näherung des starren Kreisels (d.h. keine Zentrifugalverzerrung und keine Kopplung der Rotation mit Schwingungen oder Torsionen des Moleküls) kann aus der klassischen Mechanik der Drehung starrer Körper abgeleitet werden.

Trägheitsmomente

Das Trägheitsmoment eines starren Körpers bezüglich einer Achse α , die durch seinen Massenschwerpunkt geht, ist definiert als:

$$I_\alpha = \sum_i m_i r_i^2 \quad (1)$$

Hierbei ist r_i das Lot des i -ten Massenpunktes mit der Masse m_i auf die Achse α . Jeder starre Körper besitzt drei zueinander senkrechte Hauptträgheitsachsen a , b und c , die durch seinen Schwerpunkt gehen und somit drei Trägheitsmomente I_a , I_b und I_c . Die Achsen a , b und c können als Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} eines molekularen Koordinatensystems betrachtet werden. Die Achsen werden dabei so gewählt, daß I_a das kleinste und I_c das größte Trägheitsmoment ist. Im allgemeinen Fall sind alle drei Trägheitsmomente verschieden groß, man spricht dann von einem asymmetrischen Kreisel. Die verschiedenen Kreiseltypen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Die verschiedenen Arten von molekularen Kreiseln

Bezeichnung	Definition	Beispiel
lineare Kreisel	$I_a = 0, I_b = I_c$	H_2
sphärische Kreisel	$I_a = I_b = I_c$	SF_6
prolate symmetrische Kreisel	$I_a < I_b = I_c$	CH_3Br
oblate symmetrische Kreisel	$I_a = I_b < I_c$	C_6H_6
asymmetrische Kreisel	$I_a < I_b < I_c$	H_2O

Die klassische kinetische Energie eines starren Rotors ist:

$$I_{rot} = \frac{1}{2} \bar{\omega}^T I \bar{\omega} \quad (2)$$

wobei I den allgemeinen Trägheitstensor darstellt, der durch eine Ähnlichkeitstransformation diagonalisiert werden kann. $\bar{\omega}$ ist der Vektor der Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Körpers mit den Komponenten ω_x , ω_y und ω_z . $\bar{\omega}^T$ ist der transponierte Vektor zu $\bar{\omega}$.

$$U^{-1} \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (3)$$

mit den Trägheitsmomenten

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \\ I_{yy} &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \\ I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \quad (4)$$

und den Trägheitsprodukten

$$\begin{aligned} I_{xy} &= I_{yx} = -\sum_i m_i x_i y_i \\ I_{xz} &= I_{zx} = -\sum_i m_i x_i z_i \\ I_{yz} &= I_{zy} = -\sum_i m_i y_i z_i \end{aligned} \quad (5)$$

Die Diagonalelemente sind die klassischen Trägheitsmomente und Gleichung (2) nimmt dann folgende Form an:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 \quad (6)$$

V Berechnen Sie für das Vorprotokoll die drei Trägheitsmomente von Wasser, indem Sie Bindungsabstände und Winkel aus der Literatur nehmen. Überlegen Sie sich ein Koordinatensystem, in dem Sie möglichst wenig rechnen müssen! Für einfachere Moleküle gibt es analytische Ausdrücke, welche die Trägheitsmomente als Funktion interner Koordinaten angeben. So ist z.B. das Trägheitsmoment eines linearen zweiatomigen Moleküls durch:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 \quad (7)$$

gegeben, mit m_1 und m_2 als Massen der Atome und R als Abstand der Atome.

Aus der Hamiltonfunktion

$$H = T + V \quad (8)$$

die im Fall des starren Kreisels gleich der kinetischen Energie ist (die potentielle Energie des

drehenden starren Körpers ist Null), lässt sich mit Hilfe des quantenmechanischen Korrespondenzprinzips der Hamiltonoperator ermitteln. Hierzu werden die Trägheitsmomente durch die Drehimpulse um die entsprechenden Achsen ersetzt ($J_\alpha = I_\alpha \omega_\alpha$) und die Transformation der klassischen Drehimpulse in die Operatoren entsprechend dem Korrespondenzprinzip durchgeführt:

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{J}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{I_c} \right) \quad (9)$$

Da die Übergänge zwischen den Rotationsniveaus üblicherweise nicht als Energiedifferenzen in Joule ausgedrückt werden, sondern als Frequenzen in Wellenzahlen, werden die Rotationskonstanten A , B und C eingeführt, die folgendermaßen mit den Trägheitsmomenten zusammenhängen:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \quad (10)$$

Die Rotationskonstanten werden je nach Definition des Hamiltonoperators (9) in Hz, J oder Wellenzahlen angegeben. Die Beziehungen zwischen ihnen lauten:

$$\begin{aligned} B[\text{Hz}] &= \frac{h}{8\pi^2 I_b} \\ B[J] &= \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} \\ B[\text{cm}^{-1}] &= \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \end{aligned} \quad (11)$$

Gleichung (10) nimmt mit Rotationskonstanten in Einheiten von cm^{-1} folgende Form an:

$$\hat{H} = \frac{4\pi^2}{hc} (A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2) \quad (12)$$

Bei einem linearen Kreisel existiert nur ein einziges Trägheitsmoment senkrecht zur Moleküalachse. Für den Hamiltonoperator ergibt sich:

$$\hat{H} = \frac{4\pi^2}{hc} B \hat{J}^2 \quad (13)$$

Die Wellenfunktionen zur Beschreibung der Rotation sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{JM}(\theta, \varphi)$, die aus der Behandlung der Drehimpulse beim H-Atom bekannt sind. Mit der Eigenwertgleichung:

$$\hat{J}^2 Y_{JM}(\theta, \varphi) = J(J+1) Y_{JM}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

und dem Hamiltonoperator (13) kommt man zu folgenden Energieeigenwerten:

$$E = \frac{4\pi^2}{hc} BJ(J+1) \quad (15)$$

Rotations(mikrowellen)spektren

Ein Mikrowellenspektrum kann nur von polaren Molekülen beobachtet werden, da der oszillierende Dipol der elektromagnetischen Welle mit dem oszillierenden Dipol des rotierenden Moleküls wechselwirkt. Moleküle ohne Dipolmoment zeigen **kein** Rotationsmikrowellenspektrum. Die Auswahlregeln für die Quantenzahlen in dem reinen Rotationsspektrum des linearen Kreisels lauten:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

Die Auswahlregeln für M , die sich auf die Projektion des Drehimpulses auf die raumfeste Achse beziehen, sind nur bei Anwesenheit von elektrischen oder magnetischen Feldern, die eine Vorzugsrichtung im Raum definieren, von Belang. Ohne Anwesenheit eines Feldes ist jedes J -Niveau $(2J+1)$ -fach in M entartet. Da wir hier nur den feldfreien Fall diskutieren, wird die Abhängigkeit der Energie von der Quantenzahl M bei den folgenden Gleichungen nicht mehr explizit erwähnt.

Rotation-Schwingungs(IR)spektren

Auf jedes einzelne Schwingungsniveau bauen sich die Rotationsniveaus auf. Durch Anregung mit IR-Licht lassen sich Übergänge zwischen einzelnen Rotations-Schwingungsniveaus induzieren. Im Gegensatz zur reinen Rotationsspektroskopie wird bei der Rotations-Schwingungsspektroskopie kein permanentes Dipolmoment benötigt, sondern ein schwingungsinduziertes Dipolmoment. Die resultierenden Energieniveaus des zweiatomigen schwingenden und rotierenden Moleküls lassen sich in erster Näherung als Summe der Schwingungs- und der Rotationsterme ausdrücken:

Im Gegensatz zu den reinen Rotationsspektren, bei denen Übergänge nur innerhalb **eines** Schwingungszustandes auftreten, sind die Rotationsterme bei der Rotations-Schwingungsspektroskopie auch abhängig vom Schwingungszustand. Die Trägheitsmomente I_a , I_b und I_c hängen vom Quadrat des Abstands der Atome von den entsprechenden Hauptträgheitsachsen ab (Gleichung 1), die sich in den einzelnen Schwingungszuständen unterscheiden. Die Rotationskonstanten sind somit ebenfalls vom Schwingungszustand abhängig und werden für den Grundzustand mit A'' , B'' und C'' , für den angeregten Schwingungszustand mit A' , B' und C' bezeichnet.

Die Auswahlregeln der Rotations-Schwingungsspektren linearer Rotoren lauten:

$$\Delta v = \pm 1$$

$\Delta J = \pm 1$ "Parallelbanden", da hier der Übergangsdipol in der Molekülachse liegt.

$\Delta J = 0, \pm 1$ "Senkrechtbody", da hier der Übergangsdipol senkrecht zur Molekülachse liegt. Dieser Fall tritt nur bei Molekülen mit einem von Null verschiedenen elektronischen Drehimpuls im elektronischen Grundzustand auf (z.B. Radikale wie OH oder NO mit elektronischer π -Symmetrie).

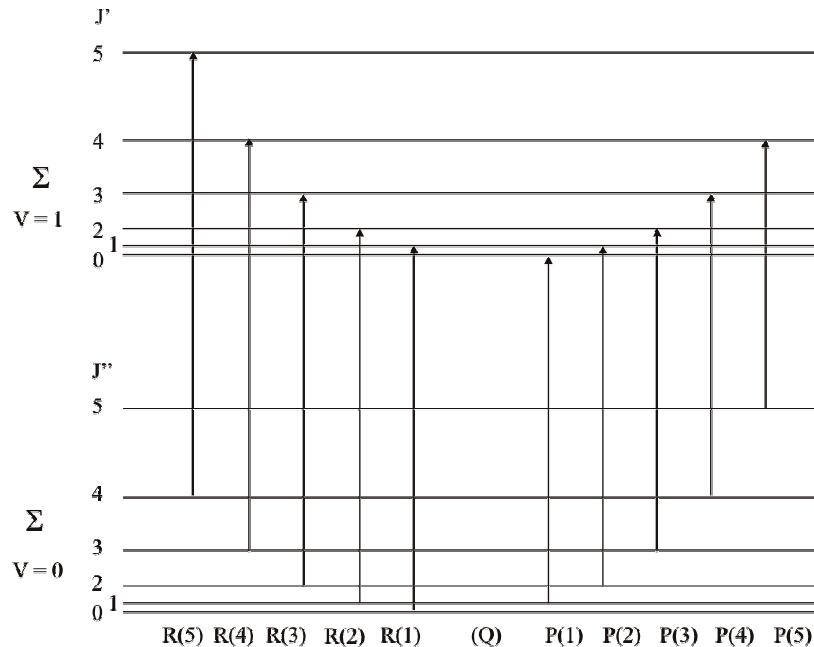


Abbildung 1: Erlaubte Übergänge in einer Parallelbande eines linearen Rotators

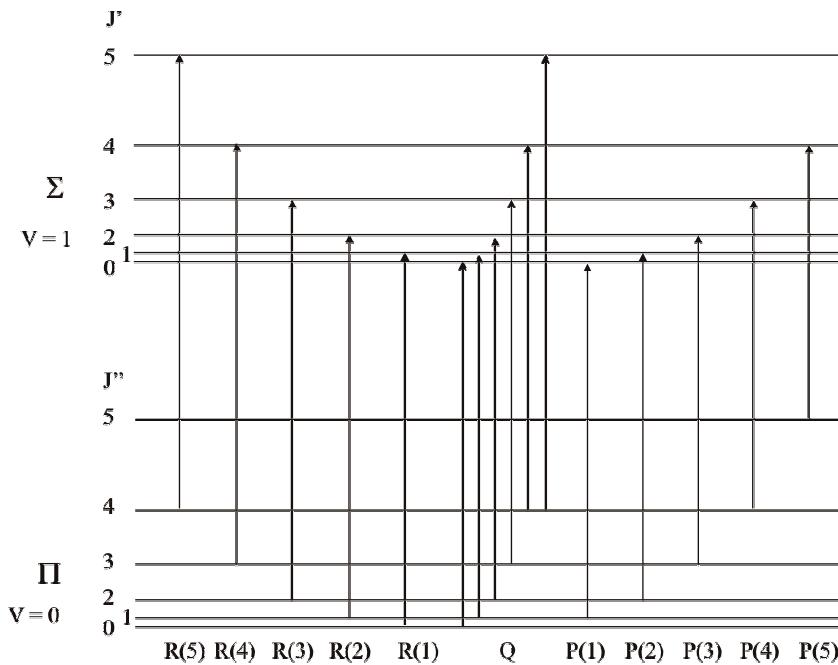


Abbildung 2: Erlaubte Übergänge in einer Senkrechtbody eines linearen Rotators

Die Wellenzahlen der Rotations-Schwingungsübergänge berechnen sich zu:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + E(J') - E''(J'') \quad (16)$$

wobei $\tilde{\nu}_0$ die Frequenz des reines Schwingungsübergangs ist und $E'(J)$ und $E''(J)$ durch Gleichung (15) gegeben sind:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B' J' (J'+1) - B'' J'' (J''+1) \quad (17)$$

Übergänge mit $\Delta J = -1$ führen zum sogenannten *P*-Zweig, mit $\Delta J = 0$ zum *Q*-Zweig und mit $\Delta J = +1$ zum *R*-Zweig. Da das HCl-Molekül eine Parallelbande besitzt, müssen wir im folgenden keine *Q*-Zweig Übergänge betrachten.

Damit folgt für die Frequenzen der Übergänge des *P*-Zweigs ($J' = J'' - 1$) getrennt nach Niveaus von J' und J'' :

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0 - (B' + B'') J'' + (B' - B'') J''^2 \\ \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0 - 2B'' - (3B'' - B') J' + (B' - B'') J'^2 \end{aligned} \quad (18)$$

und für den *R*-Zweig ($J' = J'' + 1$):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'') J'' + (B' - B'') J'''^2 \\ \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0 + (B' - B'') J'^2 + (B' + B'') J' \end{aligned} \quad (19)$$

Versuchsdurchführung

V Machen Sie sich das Meßprinzip eines Fouriertransform-(IR)-Spektrometers klar und beschreiben Sie dieses in Ihrem Vorprotokoll.

1. Evakuieren Sie die Messzelle an der Vakuumlinie (etwa 2 min). Beobachten Sie das Manometer. Bleibt der Druck nach Zudrehen der Pumplinie über mehr als 10 s konstant? Wenn nicht, ist die Messzelle undicht. Rufen Sie einen Assistenten! Danach messen Sie das Hintergrundspektrum der leeren Zelle.
2. Starten Sie den Messrechner und auf dem Desktop das Programm „OMNIC“
3. Setzen Sie die Zelle in den vorgesehenen Halter des FTIR-Spektrometers und öffnen Sie im Programm den Menuepunkt *Messen -> Aunahme Background*. Bestätigen Sie mit o.k.. *Zufügen zu Fenster 1*? Bestätigen Sie mit „Ja“. Drucken Sie das Spektrum auf dem HPLaserJet 4/4M aus. Der Schaltknopf für den Standarddrucker befindet sich in der oberen Menueleiste.

Welche Moleküle werden für die beobachteten Absorptionen im Hintergrundspektrum verantwortlich sein? Welche Schwingungen dieser Moleküle sieht man in welchem Spektralbereich?

F1 Notieren Sie ihre Antwort hier:

4. Nun füllen Sie die Zelle an der Vakuumlinie mit 150 mbar HCl. Setzen Sie die Zelle wieder ein und wählen Sie den Menuepunkt *Messen -> Aufnahme Probe*. Im Fenster „Spektrenfile“ geben Sie als Namen ihre Gruppennummer und das Praktikumssemester an (z.B. Gruppe_1_SS08). Bestätigen Sie mit o.k.. *Zufügen zu Fenster 1?* Bestätigen Sie mit „Ja“.
5. Der interessierende Bereich im Spektrum kann nach Beendigung der Aufnahme mit der Maus groß gezogen werden. Eventuell wählen Sie im Menue *Messen -> Autoskalierung*, falls Sie Probleme mit der Darstellung des Spektrums haben.
6. Wechseln Sie in das Menue *Analysieren -> Bandenlage* und stellen Sie die Schwelle für die Peakerkennung durch Verschieben mit der Maus ein. Drucken Sie das Spektrum und die Peakpositionen durch drücken der Taste „Druck“ (befindet sich links neben dem Spektrum) aus. Hier müssen Sie keinen Druckernamen mehr angeben!

Versuchsauswertung

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Linie des P- oder R-Zweigs kann durch die Gleichung

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B' J' (J'+1) - B'' J'' (J''+1)$$

wiedergegeben werden. Darin beschreibt die Größe $\tilde{\nu}_0$ den reinen Schwingungsübergang, J' die Rotationsquantenzahl des angeregten Schwingungszustandes und J'' die Rotationsquantenzahl des Schwingungsgrundzustandes. Stellen wir die Wellenzahlen beider Zweige getrennt in Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen J' und J'' dar, so erhalten wir die Beziehungen für die Frequenzen der Übergänge in R-Zweig und P-Zweig wie in Gleichung (18) und (19) gegeben:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \\ \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J'^2 + (B' + B'')J' \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - 2B'' - (3B'' - B')J' + (B' - B'')J'^2\end{aligned}$$

Durch Differenzbildung ergeben sich folgende Gleichungen, von denen eine nur von B'' und J' , die andere nur von B' und J'' abhängt:

$$\tilde{v}_R - \tilde{v}_P = \Delta^1 \tilde{v}' = 2B'' + 4B' J'$$

$$\tilde{v}_R - \tilde{v}_P = \Delta^1 \tilde{v}'' = 2B' + 4B' J''$$

Die Ausdrücke $\Delta^1 \tilde{v}'$ und $\Delta^1 \tilde{v}''$ stellen die Wellenzahldifferenzen der Linienpaare des *R*- und *P*-Zweigs dar, die zu Übergängen gehören, welche im Termschema zum gleichen Rotationsniveau J' führen bzw. vom gleichen Rotationsniveau J'' ausgehen (z.B. $\tilde{v}_{R(2)} - \tilde{v}_{P(1)} = 2B' + 4B''$). Stellt man die Differenzen $\Delta^1 \tilde{v}'$ für fortlaufende Rotationsquantenzahlen J tabellarisch zusammen, so dürfen die aus zwei benachbarten $\Delta^1 \tilde{v}$ gebildeten Differenzen

$$\Delta^2 \tilde{v}' = 4B'' \quad (20)$$

$$\Delta^2 \tilde{v}'' = 4B' \quad (21)$$

keinen Gang mehr aufweisen und untereinander nur noch geringe Abweichungen zeigen. Trotzdem werden Sie feststellen, daß die Differenzen mit wachsendem J kleiner werden. Warum?

F2 Notieren Sie ihre Antwort hier:

Mit den Werten der Rotationskonstanten B'' und B' kann man mit Hilfe der Gleichung:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}$$

den Kernabstand r'' und r' für ein zweiatomiges Molekül in den Schwingungszuständen $v = 0$ und $v = 1$ berechnen. Zur Ermittlung der gesuchten Größen werden die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima aus dem Spektrum abgelesen und in der unten gegebenen Tabelle aufgelistet. Man notiert zunächst, ausgehend von der Nullstelle, die zu den einzelnen Übergängen des *R*- und *P*-Zweigs gehörenden Rotationsquantenzahlen J' und J'' . Beachten Sie, daß das Spektrum aus einer Überlagerung der Spektren von $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$ besteht. Sie müssen die Auswertung für jedes Isotopomer getrennt durchführen. Welches ist der erste zu beobachtende Übergang für jedes Isotopomer im *R*-Zweig und welcher im *P*-Zweig?

F3 Notieren Sie ihre Antwort hier:

Die Differenzen $\Delta^1 \tilde{v}''$ und $\Delta^1 \tilde{v}'$, die aus den Wellenzahlen gleicher J' - und J'' -Werte gebildet werden, stellt man nach steigenden J -Werten zusammen und bildet aus diesen wiederum

die von J unabhängigen Differenzen $\Delta^2 \tilde{v}''$ und $\Delta^2 \tilde{v}'$, aus denen sich die Rotationskonstanten berechnen lassen.

F4

Berechnen Sie nun die Mittelwerte der Differenzen $\Delta^2\tilde{v}''$ und $\Delta^2\tilde{v}'$ für beide Isotopomere.

A1 Wie groß ist die gemittelte Rotationskonstante B'' und B' (Gleichung (20) und (21))?

$$B''(\text{H}^{35}\text{Cl}) =$$

$$B'(\text{H}^{35}\text{Cl}) =$$

$$B''(\text{H}^{37}\text{Cl}) =$$

$$B'(\text{H}^{37}\text{Cl}) =$$

Geben Sie das Ergebnis mit Dimension und mit Standardabweichung an!

Die Kernabstände für beide Schwingungszustände berechne man nach Gleichung (7) und (11). Benötigte Naturkonstanten: $\pi = 3.1415927$; $h = 6.62618 \times 10^{-34} \text{ Js}$; $c = 2.997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$; m_u (Zur Berechnung der reduzierten Masse) = $1.66056 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

A2

$$r''(\text{H}^{35}\text{Cl}) =$$

$$r'(\text{H}^{35}\text{Cl}) =$$

$$r''(\text{H}^{37}\text{Cl}) =$$

$$r'(\text{H}^{37}\text{Cl}) =$$

Geben Sie auch dieses Ergebnis mit Dimension und Standardabweichungen an.

F5 Diskutieren Sie, warum sich die Bindungsabstände, die sie ermittelt haben, unterscheiden:

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Schwingungs- und Rotationsspektroskopie
- Normalschwingungen
- Symmetrieauswahlregeln für Raman und IR
- Funktionsweise eines Fourierspektrometers, Fouriertransformation
- Auftreten von Zweigen im Rotationsschwingungsspektrum

- Trägheitsmomente
- Hamiltonoperator für Rotationsprobleme

Weiterführende Literatur

1. P.W. Atkins: Physikalische Chemie, Verlag Chemie, Kap. 14, 18
2. J. Weidlein: Schwingungsspektroskopie, G. Thieme Verlag

Antestat:

Versuch S4: UV-Spektren und pK-Werte

Aufgabenstellung

Aus der Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens einer gelösten Substanz vom pH-Wert der Lösung soll der pK-Wert dieser Substanz rechnerisch und graphisch ermittelt werden.

Theoretische Grundlagen

Elektromagnetische Strahlung

Das Spektrum der Elektromagnetischen Strahlung ist in Abb. 1 wiedergegeben. In diesem Versuch wird Licht aus dem ultravioletten Bereich genutzt (10nm – 400nm). Der UV Bereich unterteilt sich weiterhin in die drei Teilbereiche UV-A (400-320nm), UV-B (320-280nm) und UV-C (280-10nm). Der Bereich unterhalb von ca. 190 nm wird auch als Vakuum UV (VUV) bezeichnet, weil dieser Bereich nur im Vakuum zugänglich ist, da hier die Absorption des in der Atmosphäre vorliegenden Sauerstoffs einsetzt.

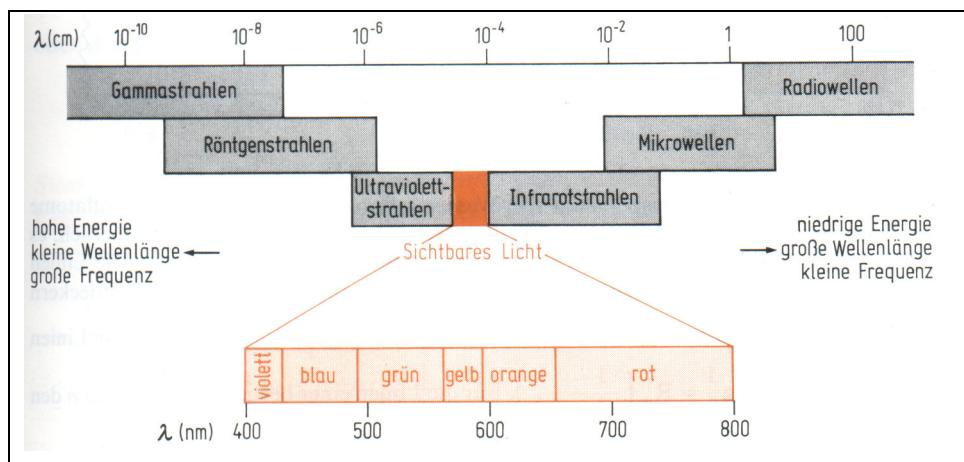


Abb. 1 Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

Die Energie elektromagnetischer Strahlung kann mittels folgender Beziehungen berechnet werden:

$$E = h \cdot v$$

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = \text{Energie} \quad (1)$$

$$v = \text{Frequenz [Hz]}$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge [nm]}$$

$$\tilde{v} = \text{Wellenzahl [1/nm]}$$

Bei der Absorption ist die Energie des absorbierten Lichtes gleich der Energiedifferenz zwi-

schen dem angeregten Zustand S_n und dem Grundzustand S_0 .

$$\Delta E = E_n - E_0 \quad (2)$$

Absorption:

Absorptionsmethoden beruhen auf der Schwächung eines Lichtstrahls durch Elektronenanregung von Atomen und Molekülen. Die Energie des eingestrahlten Lichtes muß mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Teilchens übereinstimmen (Resonanz). Bei der Absorption von Licht aus dem UV/VIS-Bereich werden ausschließlich Elektronen in äußeren Orbitalen angeregt. In Molekülen und Komplexen kann sichtbares Licht zur Anregung von nichtbindenden Elektronen, π -Bindungselektronen oder d-Elektronen des Zentralatoms dienen.

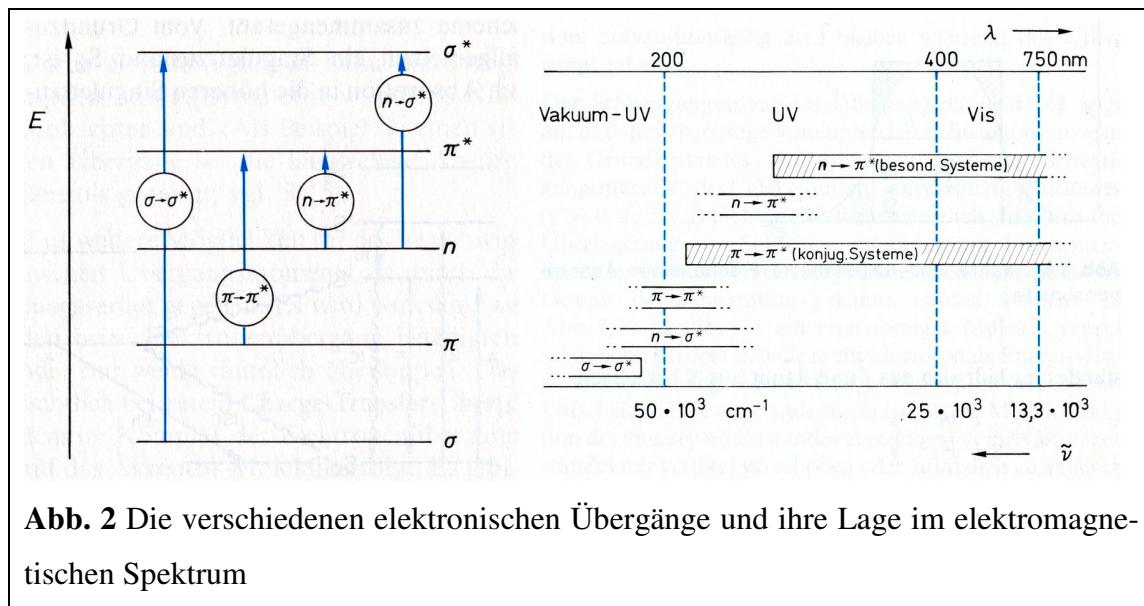


Abb. 2 Die verschiedenen elektronischen Übergänge und ihre Lage im elektromagnetischen Spektrum

Lambert-Beersches Gesetz :

Durchläuft ein monochromatischer Lichtstrahl der Intensität I_0 einen absorbierenden, homogenen Körper, so weist das austretende Licht nur noch die Intensität I auf. Zwischen I_0 und I besteht eine logarithmische Beziehung:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon^* c^* d \quad (3)$$

E: Extinktion

ϵ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

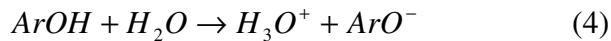
c: Konzentration der Lösung

d: Schichtdicke

Das Verhältnis $\frac{I}{I_0}$ bezeichnet man als Transmission T (bzw. Durchlässigkeit D)

Unter der Absorption versteht man den Wert $A = 1 - T$

In dem hier beschriebenen Versuch liegen zwei Spezies (ArOH und ArO^-) nebeneinander im Gleichgewicht vor:

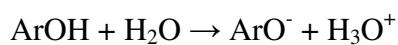


Die beiden Spezies haben unterschiedliche molare dekadische Extinktionskoeffizienten. Das Konzentrationsverhältnis dieser Spezies kann daher aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden.

Massenwirkungsgesetz / pK_s -Wert / Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

Bei einem chemischen Gleichgewichtszustand in homogenen Systemen ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe bei einer bestimmten Temperatur konstant. Im Gleichgewichtszustand sind die Geschwindigkeiten von Bildung und Zerfall des Produktes (Hin- u. Rückreaktion) gleich groß. Dieser Zustand ist unabhängig von den eingesetzten Stoffmengen; er wird nur durch Druck und Temperatur beeinflusst.

Die Dissoziation von aromatischen Alkoholen in Wasser ist ein Beispiel für ein protolytisches Gleichgewicht:



Aus dieser Reaktion lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die thermodynamische Gleichgewichtskonstante (K) berechnen.

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) * a(\text{ArO}^-)}{a(\text{ArOH}) * a(\text{H}_2\text{O})} \quad (5)$$

Sie verwendet anstelle der Konzentrationen c in der klassischen GGK die Aktivitäten a , wobei folgende Gesetzmäßigkeit gilt:

$$a = c \cdot f \quad (6)$$

a: Aktivität

c: Konzentration

f: Aktivitätskoeffizient

Für starke Protolyte und niedrige Konzentrationen geht $f \rightarrow 1$, für schwache Protolyte und hohe Konzentrationen geht $f \rightarrow 0$. Die Konzentration des Wassers kann als konstant angesehen werden. Bezieht man diese in die Konstante K ein, so erhält man den K_s -Wert. Durch Bildung des negativen dekadischen Logarithmus gelang man schließlich zum pK_s -Wert.

$$K_s = K \cdot a(H_2O)$$

$$K_s = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(ArO^-)}{a(ArOH)}$$

$$pK_s = -\log K_s$$

$$pK_s = -\log \left[\frac{a(H_3O^+) \cdot a(ArO^-)}{a(ArOH)} \right]$$

$$pK_s = pH - \log \left[\frac{a(ArO^-)}{a(ArOH)} \right] \quad (8)$$

Da die Messungen mit sehr verdünnten Lösungen $c < 10^{-3}$ durchgeführt wurden, kann man anstatt der Aktivität auch die Konzentration einsetzen. Stellt man die Gleichung nach dem pH-Wert um, so erhält man die sogenannte Puffergleichung.

$$pH = pK_s + \log \left[\frac{c(ArO^-)}{c(ArOH)} \right]$$

Die Extinktion E, die bei dem Versuch gemessen wird, berechnet sich nach den folgenden Gleichungen.

$$E_{ges} = d(\epsilon_{ArOH} \cdot c_{ArOH} + \epsilon_{ArO^-} \cdot c_{ArO^-})$$

$$E_{ges} = d \cdot \epsilon_{ges} \cdot c$$

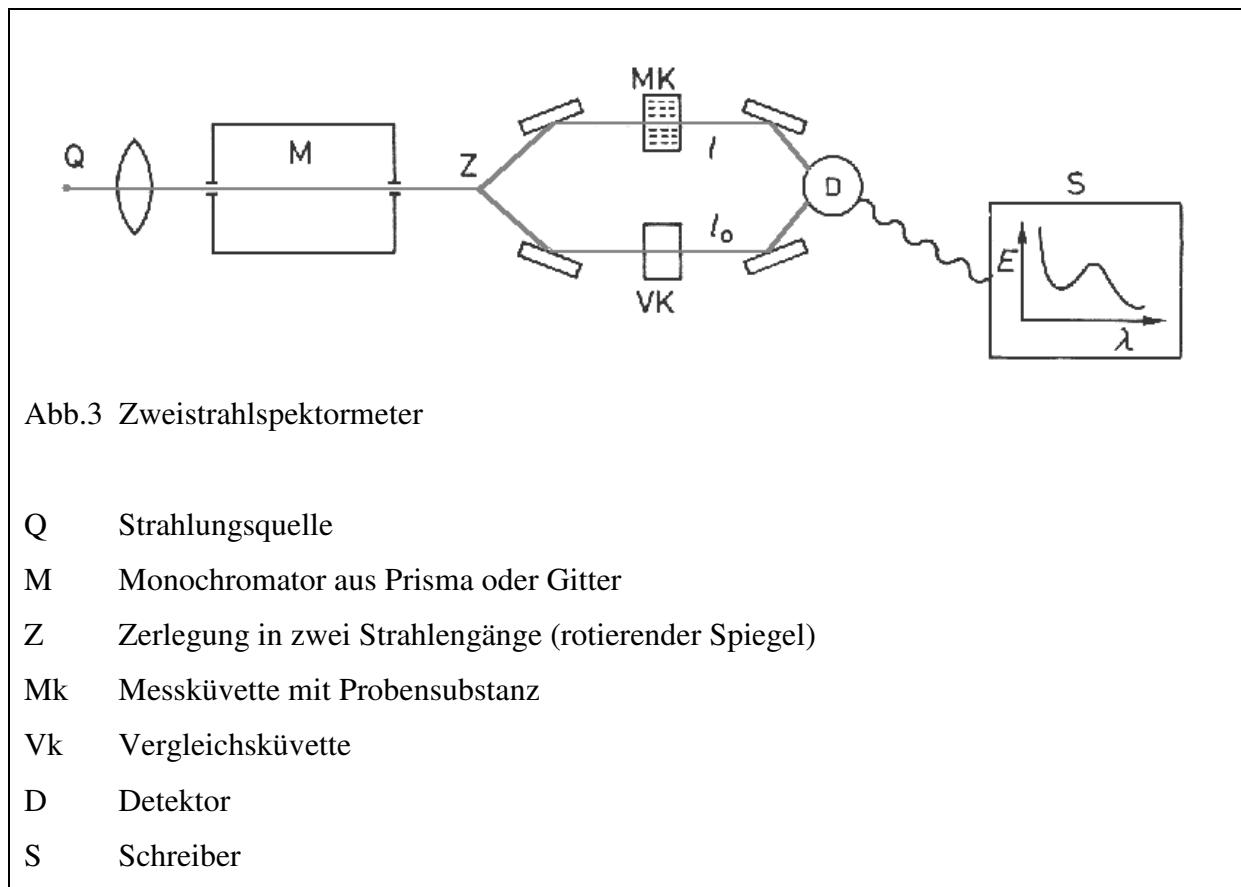
$$\frac{c_{ArO^-}}{c_{ArOH}} = \frac{\epsilon_{ArOH} - \epsilon_{ges}}{\epsilon_{ges} - \epsilon_{ArO^-}}$$

Für die Bestimmung des pK_s -Wertes ergibt sich die Henderson-Hasselbalch-Gleichung durch Kombination der Gleichung (8) mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz (3):

$$pK_s = pH - \log \left[\frac{\epsilon_{ArOH} - \epsilon_{ges}}{\epsilon_{ges} - \epsilon_{ArO^-}} \right] \quad (9)$$

Aufbau eines UV-Spektrometers

Folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Zweistrahlspektrometers:



Bei der Absorptionsmessung an Lösungen wird die Lichtschwächung von Licht einer Wellenlänge in einer Meßküvette relativ zu einer Vergleichsküvette gemessen. Trägt man die Extinktion als Funktion der Wellenlänge graphisch auf, so erhält man ein Absorptionsspektrum.

Versuchsdurchführung

Es werden zehn Spektren einer p-Nitrophenol-Lösung (Ausgangskonzentration $c=2,68 \cdot 10^{-3}$ mol/l) aufgenommen, jeweils mit einer Konzentration von $5,36 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Zunächst werden drei Spektren aufgenommen – in Wasser, 0,01m HCl (pH=2) und 0,01m NaOH (pH=12). Hierzu wurden jeweils 1 ml Probe in einem Messkolben auf 50 ml Lösungsmittel aufgefüllt. Anschließend wurden sieben Pufferlösungen hergestellt im pH-Bereich von 6,6 bis 7,8 in 0,2 pH-Schritten. Die Pufferlösungen bestanden aus Kaliumdihydrogenphosphat und Natronlauge (Mischverhältnisse s. Tabelle)

Bedienung des Spektralphotometers

1. Rechner, Monitor und Spektrometer einschalten.
2. Auf dem Desktop das Programm Cary WinUV starten Programm „Scan“ starten
3. In das Setup Menü gehen
 - Im X-Mode Menü Startwellenlänge auf 600 nm setzen
 - Im Scan Control Menü „Average time“ auf 0.3 setzen

Vor jedem Spektrum nach Einsetzen der gefüllten Küvetten (Meßküvette vorne, Referenzküvette hinten) die Taste „Zero“ betätigen.

Zum Starten des Scans die Taste „Start“ anklicken.

In das Verezichnniss „eigene Dateien/Praktikum“ wechseln.

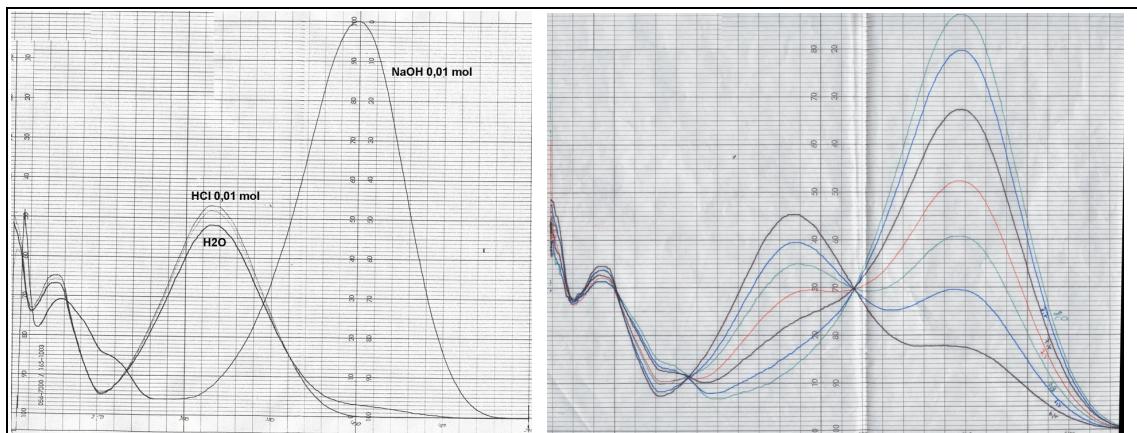
Dort einen Ordner mit der Gruppennummer „Gruppe XX“ erzeugen.

In diesen Ordner wechseln.

Dem zu erzeugenden File einen eindeutigen Namen geben (z.B. „p-nitrophenol_H2O“)

Bei sample name auch einen eindeutigen Namen „H2O“ oder „ph6.6“ eingeben.

Wenn alles richtig gemacht wurde, dann sollten die Spektren in etwa so wie die in dieser Abbildung aussehen:



Auswertung

F1 Tragen Sie die Meßwerte in folgende Tabelle ein:

Wellenlänge	nm	nm	nm
Messung	Extinktion	Extinktion	Extinktion
pH 6.6			
pH 6.8			
pH 7.0			
pH 7.2			
pH 7.4			
pH 7.6			
pH 7.8			
HCl			
H ₂ O			
NaOH			

Bei 400 nm wird die Auswertung nach dem Tangentenverfahren und dem logarithmischen Henderson Hasselbach (HH) Verfahren gemacht und bei 320 nm nach dem linearen HH.

A1 Beim Tangentenverfahren wird die gemessene Extinktion gegen den pH Wert (von pH2 bis pH12 !!!) aufgetragen. An die sigmoide Kurve werden zwei parallele Tangenten angelegt. Eine Mittelparallele zwischen den beiden Tangenten schneidet dann die Kurve am pK_s Wert.

A2 Bei dem log. HH Verfahren wird der Ausdruck $\log \left[\frac{\epsilon_{ArOH} - \epsilon_{gem}}{\epsilon_{gem} - \epsilon_{ArO^-}} \right]$ gegen den pH-Wert

aufgetragen. Der Schnittpunkt mit der x-Achse beschreibt hierbei den pK_s Wert. ϵ_{ArOH} ist der Extinktionswert der protonierten Form, die man dem Wert bei pH2 entnehmen kann und ϵ_{ArO^-} die der deprotonierten Form und somit dem Wert bei pH12 entspricht.

A2 Erstellen Sie mit Excel eine Tabelle und lasse einen Graphen zeichnen, erstelle eine Regressionsgrade (Trendlinie) mit Bestimmtheitsmaß und Geradengleichung und errechne darüber den Schnittpunkt mit der x-Achse. Für die Auswertung nach dem linearen HH Verfahren trägt man den Ausdruck $(\epsilon_{gem} - \epsilon_{ArOH}) * 10^{-pH}$ gegen die gemessenen Extinktion auf (Excel) .

Mit Hilfe der Geradengleichung der Trendlinie (mit Regressionswerten abbilden) kann man nun den pK_s Wert bestimmen. K_s entspricht der Steigung der Geraden.

Beenden der Messungen:

Nachdem alle Spektren gemessen worden und alle Ausdrucke angefertigt und in Ordnung waren, werden der Monitor und das Spektrometer ausgeschaltet.

Die Lösungsabfälle werden mit viel Wasser in den Ausguß gegossen. Die Küvetten werden mit dest. Wasser gespült und mit dest. Wasser gefüllt zurück in das Spektrometer gestellt. Die Stifte werden aus dem Schreiber entfernt und zurück in die Schublade gelegt. Alle Lösungsmittelkolben, Pipetten, Bechergläser und alle anderen Gegenstände (Bedienungsanleitungen, Arbeitsanweisungen), werden dahin zurückgelegt, wo sie waren. Die Arbeitsfläche ist sauber und trocken zu hinterlassen.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Elektromagnetische Strahlung
- Absorption
- Lambert-Beersches Gesetz
- Massenwirkungsgesetz
- pH und pK_s-Wert
- Henderson-Hasselbalch-Gleichung
- Aufbau eines UV Spektrometers

Weiterführende Literatur

1. Perkampus: UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Springer Verlag
2. Hesse, Meier, Zeeh: Spektroskopische Methoden in der Chemie Thieme Verlag Stuttgart
2. erweiterte Auflage, 1984
3. W. Gottwald: Physikalisch-chemisches Praktikum, Band 4 2. Auflage 1990 VCH

Antestat:

Versuch S5: Massenspektroskopie

Aufgabenstellung

- I. Von einer homologen Reihe organischer Kohlenwasserstoffe sowie von einem Gemisch unbekannter Zusammensetzung sind Gaschromatogramme und Massenspektren aufzunehmen.
- II. Anhand der Gaschromatogramme ist die Gültigkeit der Herrington-Formel zu zeigen.
- III. Die Peaks der Massenspektren sind den einzelnen Fragmenten zuzuordnen und Gemeinsamkeiten der Spektren aufzuzeigen.
- IV. Die Komponenten eines unbekannten Gemisches sind quantitativ zu bestimmen.

Theoretische Grundlagen

Die Gaschromatographie-Massenspektroskopie ist eine der wichtigsten zweidimensionalen Methoden in der analytischen Chemie. Ihre Anwendung setzt das Verständnis des chromatographischen Prinzips und der Massenspektroskopie voraus, das in einem Seminar zum Praktikum zusätzlich vertieft werden soll.

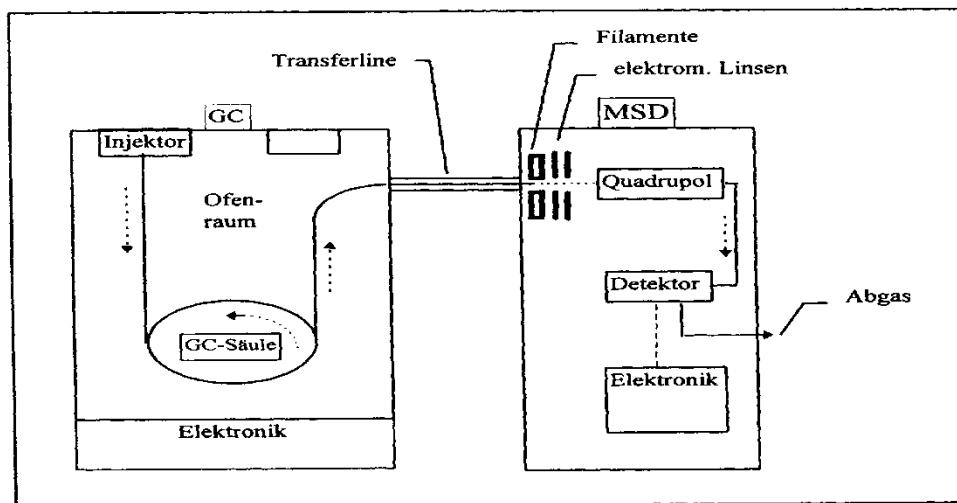


Abbildung 1: Blockschema eines mit einem Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatographen

Die wesentlichen Bauteile eines mit einem Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatographen sind in Abbildung 1 dargestellt.

Gaschromatographie

Unter Gaschromatographie versteht man eine Trennmethode, mit der die Probe zunächst verdampft und durch Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen gasförmigen Phase in ihre Komponenten zerlegt wird. Im Praktikumsversuch wird Helium als Trägergas und eine Dünnschicht-Kapillarsäule mit einer flüssigen stationären Phase verwendet. Die Methode ist somit der GLC (gas liquid chromatography) zuzuordnen. Die Trennung ist von den Säulenparametern Polarität, Porosität, Zahl der durchlaufenen Trennstufen und der Strömungsgeschwindigkeit sowie der Ofentemperatur abhängig.

Die Verteilung zwischen den beiden Phasen hängt von den unterschiedlichen Löslichkeiten der Komponenten ab und wird durch das *Henrysche Gesetz* (1) beschrieben

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1^0 \cdot \gamma_{1,3} \quad (1)$$

p_1 = Dampfdruck der Komponente 1 über der Mischung

p_1^0 = Dampfdruck der reinen Komponente

x_1^0 = Molenbruch der Komponente 1 in der Mischung

$\gamma_{1,3}$ = Aktivitätskoeffizient

Das Verhältnis $r_{2,1}$ der Retentionszeiten t_s kann als Maß für die Trennwirksamkeit angesehen werden. Nach der *Herington-Gleichung* (2) sollten Substanzen mit gleichem Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase im Verhältnis ihrer Dampfdrücke getrennt werden.

$$\lg r_{2,1} = \lg \left(\frac{t_{s2}}{t_{s1}} \right) = \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} + \lg \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \quad (2)$$

Jede Komponente liefert einen Peak als zeitabhängiges Konzentrationsprofil. Die Gesamtretentionszeit t_R ist die Summe aus der Totzeit t_d , die das Trägergas zum Durchlaufen der Säule benötigt und der Nettoretentionszeit t_s als Aufenthaltszeit der Komponente i in der stationären Phase.

$$t_R = t_d + t_s \quad (3)$$

Das Statische Trennstufenmodell beruht auf der theoretischen Beschreibung der Destillation. Die Trennleistung N einer Gaschromatographiesäule wird wie bei einer Rektifikationskolonne über die Anzahl N der theoretischen Böden ausgedrückt. Jeder „theoretische Boden“ ermöglicht genau eine Gleichgewichtseinstellung und entspricht einem Stück der Trennsäule. Formal ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Säulenlänge L und der Bodenhöhe

HETP („Height Equivalent to a Theoretical Plate“ vgl. Versuch T5 Destillation und Siedediagramm)

$$HETP = \frac{L}{N} \quad (4)$$

Die Trennleistung N kann aus der Halbwertsbreite $b_{1/2}$ und der Gesamtretentionszeit t_R bestimmt werden.

$$N = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2 \quad (5)$$

Die Dynamische Theorie der Gaschromatographie stellt in der *van-Deemter-Gleichung* einen Zusammenhang zwischen Diffusionseffekten und der Strömungsgeschwindigkeit u der mobilen Phase her.

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (6)$$

A = Streudiffusion-Term (nur für gepackte Säulen)

B = Längsdiffusion-Term

C = Massenübergangsterm (Querdiffusion)

Massenspektroskopie:

Die Ionisation neutraler Moleküle und der sich anschließende Zerfall in Fragmentionen liefert das Massenspektrum. Die Auf trennung nach m/e-Verhältnissen erfolgt je nach Gerätetyp auf unterschiedliche Art und Weise.

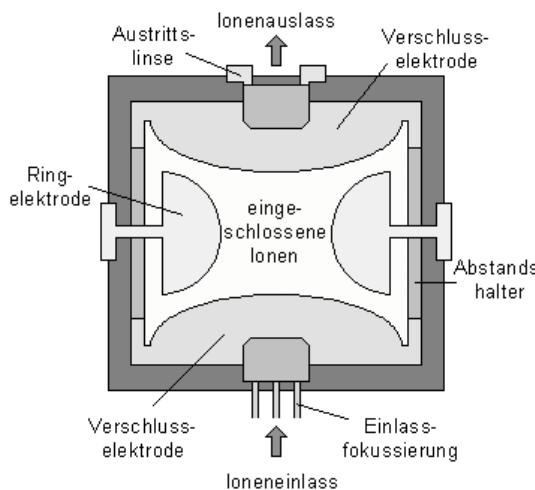


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer

[http://www.vias.org/tmanalytik_germ/img/hl_iontrap.png]

In diesem Versuch wird ein Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer (Abbildung 2) verwendet. Die Ionenfalle besteht aus drei Elektroden, d.h. aus einer ringförmigen Elektrode und zwei hyperbolischen Deckkappen. Die Deckkappen haben jeweils ein Loch für den Eintritt und den Austritt der Ionen. Man nennt diesen Aufbau auch nach seinem Entwickler „Paul-Falle“. Das Prinzip einer Ionenfalle (engl. *ion trap*) beruht darauf, dass Ionen in einem Quadrupolfeld gefangen gehalten werden. Je nach Art der einwirkenden Felder kann man entweder nur Ionen einer bestimmten Masse gefangen halten, oder aber sämtliche Ionen in der Falle vorrätig halten. Durch geeignete Veränderungen der Felder bringt man Ionen mit bestimmten m/e-Verhältnissen dazu, den Iontrap zu verlassen. Dadurch ist es möglich, gezielt den Vorrat der Ionen massenaufgetrennt zu untersuchen. Deshalb entspricht eine Quadrupol-Ionenfalle etwa einem Quadrupol-Massenfilter.

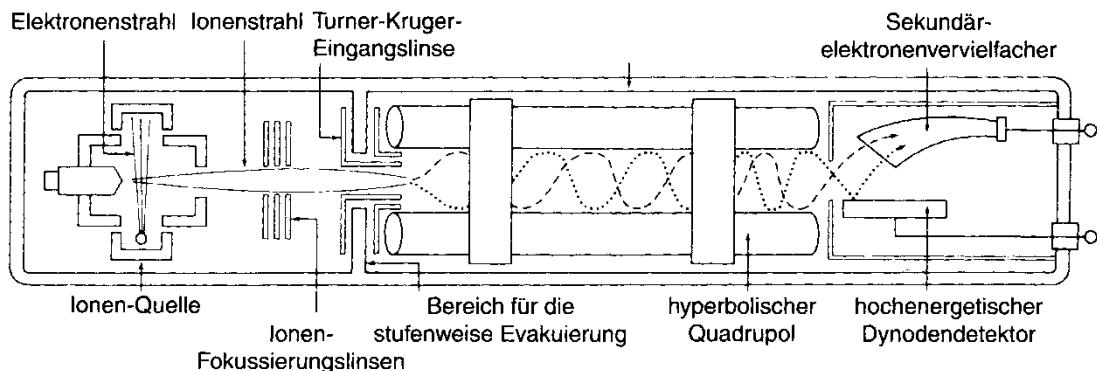


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers

Quadrupol-Massenspektrometer (Abbildung 3) besteht aus zwei Paaren von parallel angeordneten Metallstäben, die jeweils elektrisch miteinander verbunden sind. Das Quadrupolpotential wird aus einer Gleichspannungskomponente U_0 und einer Radiofrequenzkomponenten $R = U_1 \cos(\omega \cdot t)$ gebildet. Bei festem U und R erfüllen nur Teilchen mit bestimmtem m/e-Verhältnis die Bewegungsgleichungen um den Quadrupol zu durchlaufen. Teilchen anderer m/e-Verhältnisse schlagen gegen die Quadrupolstäbe und werden dort entladen. Deshalb wirkt ein Quadrupol als Massenfilter. Die analytische Herleitung erfolgt über die *Mathieu-Gleichungen*, deren Lösungen oszillierende Funktionen sind, die nur für ein m/e-Verhältnis eine endliche Amplitude besitzen. (Vorsicht bei Isomeren! Gleiche Masse, andere Struktur! Retentionszeit und Fragmentierung wichtig!)

Bedienung des GC/MS

1) Spektrenaufnahme

- Das Gerät ist zu Beginn des Versuchs bereits eingeschaltet und die benötigte Computersoftware geöffnet. Die beiden Fenster „***System Control***“ und „***2000.40***“ müssen **READY** sein. Sollte dies nicht der Fall sein, öffnet man den Unterpunkt „***Acquisition***“ und wartet einen kurzen Augenblick.
- In das Probenfach **1** wird nun die zu untersuchende Probe gestellt.
- Nun geht man zum Programmfpunkt „***Inject***“ in der oberen Zeile und öffnet den Unterpunkt „***Inject Single Sample***“.
- Im anschließenden Fenster „***Instrument 1 Parameter***“ müssen keine Angaben gemacht werden. Das Fenster wird einfach mit **OK** bestätigt.
- Im nächsten Schritt ist wichtig, dass die richtige Messmethode gewählt ist. In diesem Fall muss der File „***C:\VarianWS\Service\Installation_26_11_07\Alkane\split1000.mth***“ eingegeben sein.
- Im gleichen Fenster wird nun der Unterpunkt „***Data Files***“ geöffnet. Hier wird festgelegt, in welchen Ordner die Spektren gespeichert werden. Es werden folgende Angaben gemacht:

Directory of Data Files → im Ordner “***Praktikum***” wird mit Hilfe von “***New Folder***” ein neuer Ordner (Gruppen-Nr.) erstellt.

Data Files name → Probenbezeichnung

Diese Angaben werden mit **OK** bestätigt.

- Abschließend verlässt man das geöffnete Fenster mit „***Inject***“ und die Messung beginnt.

Ofentemperatur:	50 °C isotherm
Injektor:	250 °C isotherm
Detektor:	280 °C
Trägergas:	He 1ml/min
Solvent delay:	1 min; 2 min
Säule:	Varian factor Four capillary column VF-5ms 30Mx0,25 MM ID DF=0,25
Gerät:	Varian Saturn 2100T GC/MS

2) Spektrenbearbeitung

- (a) Für die qualitative Analyse sollen die Flächen unterhalb der Peaks in den Gaschromatogrammen bestimmt werden. Dies erfolgt mit dem Programm „**Review MS chromatograms and spectra**“ (oberste Zeile, 4. Symbol von links).
- (b) Es wird nun der File geöffnet, in dem das zu untersuchende Spektrum gespeichert wurde (**Praktikum → Gruppen-Nr. → Probenbezeichnung**).
- (c) Nun geht man zum Programmpunkt „**Integrate**“ und öffnet den Unterpunkt „**All plots**“.
- (d) Man erhält eine Tabelle, in der alle wichtigen Angaben zu finden sind. Um eine bessere Übersicht zu erzielen, werden die Werte/Angaben der unbedeutenden Peaks entfernt.

Alle Einstellungen am Gaschromatographen sowie die Spektrenbearbeitung werden im Beisein des Assistenten vorgenommen.

Die Computersoftware darf nach dem Versuch nicht geschlossen werden!!

Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Totzeit wird ein leeres Probengläschen in das Probenfach 1 gestellt und eine Messung wie oben geschrieben durchgeführt. Anschließend wird die Zeit zwischen Einspritzen und Auftreten des Luftpeaks gemessen.

In der nächsten Messung wird ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen untersucht. Mit der Hilfe der resultierenden Spektren werden den einzelnen Kohlenwasserstoffen Retentionszeiten und Fragmentierungsmuster zugeordnet.

Anschließend ist eine unbekannte Substanz (Benzin) zu bestimmen.

Zur quantitativen Bestimmung muss eine Konzentrationsgerade erstellt werden, wozu fünf Lösungen verschiedener Konzentrationen zur Verfügung stehen. Es handelt sich um ein Gemisch aus n-Pentan und n- Dekan. Vier Konzentrationen an n-Dekan sind bekannt. Die fünfte Konzentration an n-Dekan ist unbekannt und wird mit Hilfe der Konzentrationsgerade ermittelt.

Versuchsauswertung

Die Logarithmen der Nettoretentionszeiten t_s (Retentionszeit t_R – Totzeit) sind gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der homologen Reihe aufzutragen.

F1 Geben Sie die Totzeit an und tragen Sie die Retentionszeiten in die folgende Tabelle ein:

t_d s

Alkan	C-Anzahl	t_R/s	t_s/s	$\lg t_s$
n-Pentan	5			
n-Hexan	6			
n-Heptan	7			
n-Oktan	8			
n-Nonan	9			
n-Dekan	10			

Mit Hilfe der erhaltenen Werte für die Nettoretentionszeiten soll der funktionale Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffatomanzahl und der Retentionszeit erstellt werden

A1 Stellen Sie den Zusammenhang graphisch dar und geben Sie die Geradengleichung an:

Gleichung

Korrelationskoeffizient

Die Massenspektren der Kohlenwasserstoffe werden ausgedruckt und die wichtigsten Fragmentierungen und Peakmuster interpretiert. Die Spektren sind miteinander zu vergleichen und den einzelnen Kohlenwasserstoffen zuzuordnen.

F2

Nicht substanzspezifische Massenpeaks	
m/e	Molekül(teil)
29	
32	
34	
40	
44	
45	

n-Pentan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

n-Hexan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

n-Heptan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

n-Oktan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

n-Nonan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

n-Dekan		
m/e	Fragmentierung	Molekül(teil)

F3 Mit Hilfe der resultierenden Spektren wird ermittelt, aus welchen unterschiedlichen Komponenten die Benzin-Probe besteht.

F4 Die Peakflächen der Konzentrationsreihe werden gegen die Konzentration aufgetragen, und daraus die Konzentration der unbekannten Probe (Pentan-Dekan-Gemisch) bestimmt.

Probe	I/a.u.	c/mol l ⁻¹ (n-Dekan)
1		1
2		2
3		3
4		4
5		

A2 Es soll wie unter A1 ein funktionaler Zusammenhang zwischen Konzentration und dem integrierten Signal erstellt werden. Stellen Sie diesen graphisch dar.

Gleichung

Korrelationskoeffizient

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Gaschromatographie: statisches Trennstufenmodell, van-Deemter-Gleichung, Herrington-Gleichung, Retentionszeiten
- Aufbau eines Gaschromatographen: Säulen, Detektoren, GC-MS-Kopplung
- Massenspektroskopie: Messprinzip, Fragmentierung, Molekülpeak
- Aufbau eines Massenspektrometer: Paul-Falle, Quadrupol, weitere Typen

Chemikalien und Entsorgung:

n-Pentan:	(leichtentzündlich; R 11, S 9-16-29-33)
n-Hexan:	(gesundheitsschädlich, leichtentzündlich; R 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S 9-16-29-33-36/37-61-62)
n-Heptan:	(leichtentzündlich; R 11, S 9-16-23-29-33)
n-Oktan:	(gesundheitsschädlich, leichtentzündlich; R 11-38-50/53-65-67, S 9-16-29-33-60-61-62)
n-Nonan:	(R 10, S 23-24/25)
n-Dekan:	(reizend; R 10-36/37/38; S 26-36)

Entsorgung: Lösungsmittelkanne A (nicht mit Wasser mischbar)

Weiterführende Literatur:

Gaschromatographie:

1. W. Gottwald: GC für Anwender, Weinheim 1994
2. G. Schomburg: Gaschromatographie, 2. Aufl., Weinheim 1987

Massenspektroskopie:

3. H. Budzikiewicz: Massenspektrometrie, 3. Aufl., Weinheim 1992
4. D. Skoog, J. J. Leary: Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Fort Worth 1994
(Seiten 420-461)

Antestat:

Versuch S6: Stern-Gerlach-Experiment

Aufgabenstellung

- I. Es soll die Intensitätsverteilung eines Kaliumatomstrahls in Abhängigkeit von verschiedenen Magnetfeldstärken aufgenommen werden.
- II. Die daraus ermittelten Daten dienen zur Berechnung des Bohr'schen Magneton.

Theoretische Grundlagen

Im ursprünglichen Experiment, das von Otto Stern und Walther Gerlach im Jahr 1922 durchgeführt wurde, wurden Silberatome zum Nachweis des magnetischen Moments in Atomen eingesetzt.

- F Was sind die Voraussetzungen für ein Element, dass das magnetische Moment des Atoms gemessen werden kann?
- F Warum wird in diesem Versuch Kalium verwendet?

Jedes Element ist charakterisiert durch die Anzahl seiner Elektronen. Diese haben eine bestimmte Ausrichtung, welche unter anderem durch den Spin beschrieben werden können.

Wenn zwei Elektronen dasselbe Orbital besetzen, unterscheiden sie sich in dem Vorzeichen ihres Spins, das heißt sie nehmen den Wert $m_s = + 1/2$ oder $m_s = - 1/2$ ein und folgen dem Pauli-Prinzip.

Durch thermische Behandlung werden aus elementarem Kalium freie Atome verdampft. Die Geschwindigkeit der Teilchen folgt innerhalb der thermischen Quelle der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung. Diese beschreibt die statistische Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten bei gegebener Temperatur.

$$p(v)dv = c \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot dv \quad (1)$$

- v Teilchengeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
- c Lichtgeschwindigkeit mit $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- m Teilchenmasse [kg]
- k_B Boltzmann-Konstante mit $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- T Temperatur der Heizkammer [K]

F Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Geschwindigkeitsverteilung? Erläutern Sie den Verlauf der Kurve bei verschiedenen Temperaturen.

Passieren die Teilchen die Öffnung, die aus der Heizkammer in die Apparatur führt, so wird ein Atomstrahl erzeugt, dessen Teilchengeschwindigkeit nicht durch Maxwell beschreibbar ist.

Das magnetische Moment des Außenenelektrons von Kalium kann allgemein beschrieben werden durch:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \cdot g_s \cdot \vec{s} \quad (2)$$

- e Elementarladung mit $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
- m_e Elektronenmasse mit $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg
- g_s g-Faktor mit $g_s = -2,002$
- \vec{s} Spin als dreidimensionaler Vektor

F Was ist der g-Faktor? (Kurze Erläuterung)

Wie der Versuchsaufbau zeigt (Abbildung 4), wird nur eine Raumrichtung betrachtet, diese wird als z-Richtung festgelegt. Die z-Komponente der vektoriellen Größe \vec{s} besitzt den Eigenwert:

$$s_z = m_s \cdot \hbar \quad (3)$$

- m_s Quantenzahl mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- \hbar Planck'sches Wirkungsquantum mit $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J·s

Somit gilt für das magnetische Moment in z-Richtung:

$$\mu_z = -\frac{e \cdot \hbar}{2m_e} \cdot m_s \cdot g_s \quad (4)$$

Der konstante Vorfaktor wird als Bohr'sches Magneton bezeichnet:

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} \quad (5)$$

$$\Rightarrow \mu_z = -\mu_B \cdot m_s \cdot g_s \quad (6)$$

Aufgrund der verschiedenen Ausrichtung der Elektronenspins, können diese mittels Kraft-

einwirkung von ihrer Flugbahn im Atomstrahl abgelenkt werden. Diese Kraft wird durch ein Magnetfeld erzeugt. In diesem Experiment wird ein Zwei-Draht-Feld genutzt, um ein inhomogenes Magnetfeld zu erzeugen.

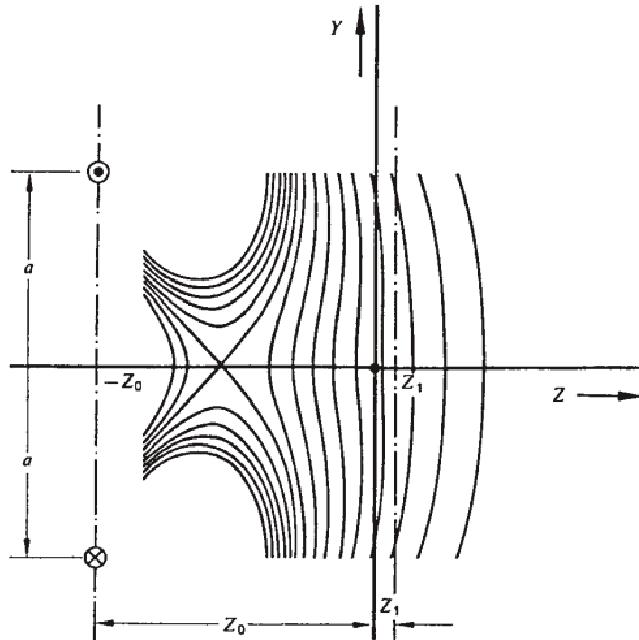


Abbildung 1: Feldlinien eines Zwei-Draht-Feldes

Wie in Abbildung 1 gezeigt, verläuft der Atomstrahl in z-Richtung. Liegt keine Kraftwirkung vor (das Magnetfeld ist abgeschaltet), so gilt $y = 0$ und der Atomstrahl wird nicht abgelenkt. Die Stärke der Ablenkung des Atomstrahls ist Abhängig von der Stärke des Magnetfelds und der Teilchengeschwindigkeit. Abbildung 2 zeigt die Ablenkung mit der bestimmbarer Größe u.

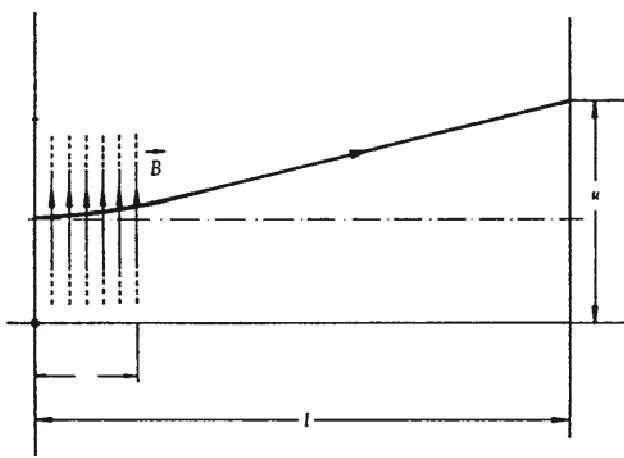


Abbildung 2: Ablenkung des Atomstrahls bei eingeschaltetem Magnetfeld (mit der Magnetfeldstärke B, der Ablenkung u und der Länge l)

Bei abgeschaltetem Magnetfeld, verläuft die Intensitätsverteilung wie in Abbildung 3. Die Werte p und D werden für die Auswertung (**A1**) benötigt.

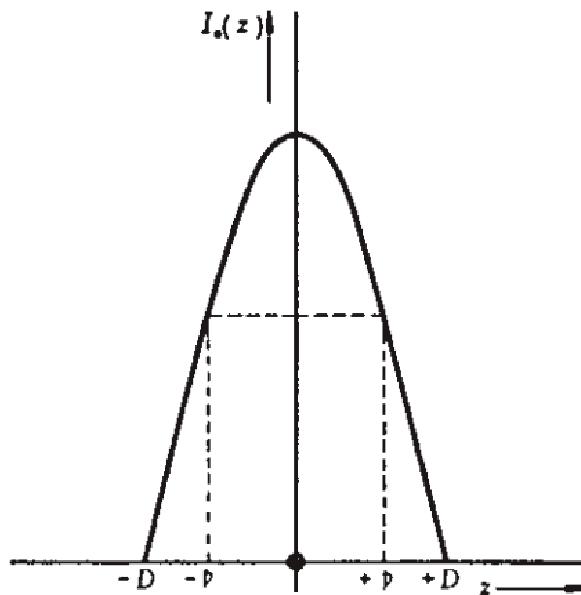


Abbildung 3: Intensitätsverteilung bei abgeschaltetem Magnetfeld
D und p werden zu einer Variablen C zusammengefasst:

$$C = \frac{D^4 - \frac{1}{5}p^4}{D^2 - \frac{1}{3}p^2} \quad (7)$$

Bei abgeschaltetem Magnetfeld kann nicht auf das magnetische Moment geschlossen werden, daher werden Messungen zusätzlich mit eingeschaltetem Magnetfeld durchgeführt. Die Intensitätsverteilung zeigt dann zwei Maxima, aus deren Abstand die Ablenkung u berechnet wird.

$$u = \frac{1}{2}(x_2 - x_1) \cdot \sqrt{2} \quad (8)$$

- x_2, x_1 x-Werte der Maxima
- $\sqrt{2}$ Kalibrierungsfaktor

Bringt man C und u zusammen, erhält man ein Maß für den Einfluss des Magnetfelds auf das magnetische Moment der Atome. Dies wird durch die Variable q beschrieben.

$$q = 3 \cdot u - \frac{C}{u} \quad (9)$$

V1. Zur Auswertung wird ein Gauß Fit benötigt. Beschreiben Sie den Verlauf der Kurve und die Anwendung des Fits.

V2. Wie würde die Intensitätsverteilung der aufgespaltenen Linien aussehen, wenn es sich nicht um das magnetische Moment sondern um den Bahndrehimpuls handelt?

Versuchsaufbau

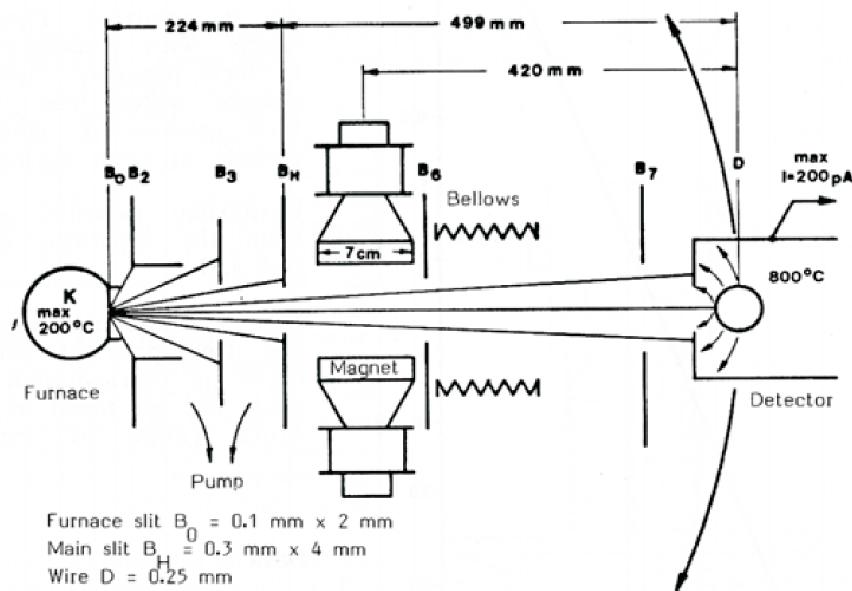


Abbildung 4: schematische Anordnung der Bauelemente und Blenden

Eine TurboDrag Pumpe erzeugt ein Vakuum von mindestens $4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

Im Ofen wird bei hoher Temperatur atomares Kalium erzeugt und gelangt durch den schmalen Schlitz B_0 in die Apparatur. Um einen schmalen Strahl zu definieren, ist eine Reihe von Schlitzen notwendig. Der Hauptschlitz B_H befindet sich vor dem Magneten und dahinter der grobe Schlitz B_6 , der verhindert, dass Überschneidungen passieren. B_7 schützt den Detektor von gestreuten Atomen. Nur etwa eins von einer Million Kaliumatomen erreicht den Detektor. Hier wird ein Langmuir-Taylor Detektor verwendet, der den Ionisationsstrom misst.

F Informieren Sie sich über Langmuir-Taylor Detektoren

Versuchsdurchführung

Wichtig:

1. NIEMALS die Pumpe ausschalten. Auch nicht nach Versuchsende.

Vorbereitung:

1. Einschalten aller Geräte (Schalter befinden sich auf den Rückseiten).
2. Vergewissern Sie sich, dass das Vakuum besser als $4 \cdot 10^{-6}$ mbar ist. Falls das nicht der Fall ist: Rücksprache mit dem Assistenten.
3. „Stelltrafo für Detektor“ für etwa 30 Sekunden auf max. 18 V einstellen. Danach auf etwa 12 V einstellen.
4. „Geregeltes Netzgerät für die Heizkammer“ beim Aufheizen auf max. 12 V und etwa 1 A einstellen. Die Temperatur kann am „Thermometer Heizkammer“ abgelesen werden. Ist die Temperatur von 170°C fast erreicht (dies dauert etwa 10 Minuten), wird das Netzgerät auf 5,4 V und etwa 450 mA eingestellt. Die Temperatur darf niemals über 190°C liegen.
5. Der „Messverstärker“ wird mit Hilfe der Pfeiltasten auf 1 nA eingestellt.
6. Vergewissern Sie sich, dass der blaue Schalter korrekt eingestellt ist. (Position 1)



Position 1

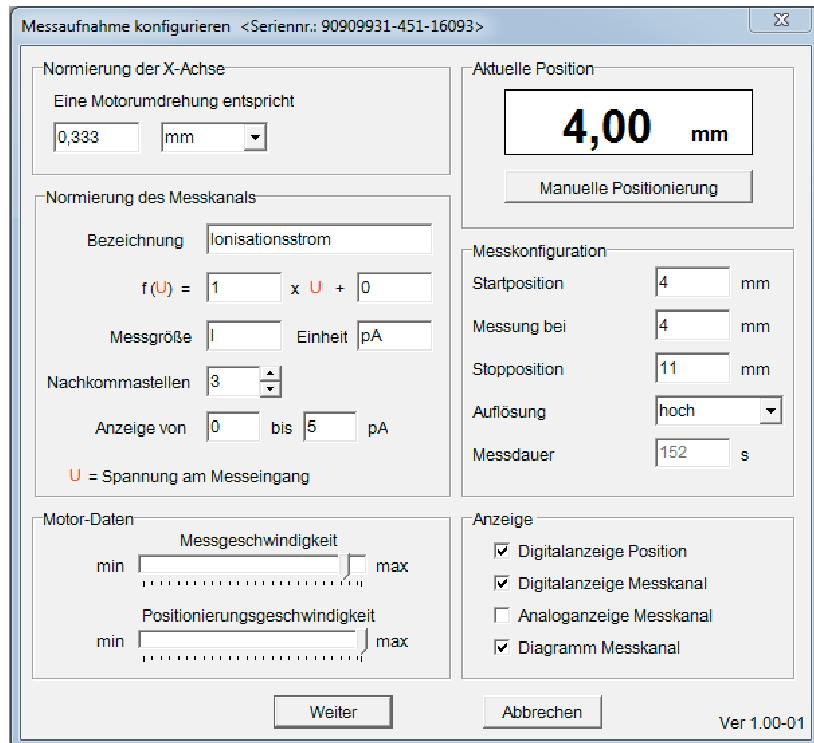


Position 2

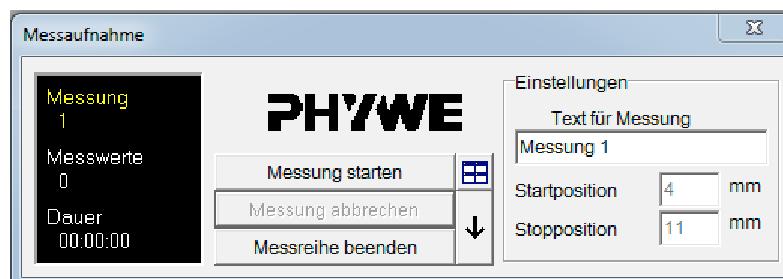
Abbildung 5: Positionen des blauen Schalters

Messung:

- Starten Sie das Programm „measure“. Unter „Messgerät“ finden Sie den „Schrittmotor“. Die Einstellungen für die Messungen lauten wie folgt:



- Klicken Sie auf „Weiter“. Benennen Sie die erste Messung und starten sie.



- Nach Ende der ersten Messung, klicken Sie „auf Grundposition“ und stellen das „ge-regelte Netzgerät für Magnetfeld“ auf 0,2 A ein (und einer passenden Spannung, so dass das rote Lämpchen leuchtet).



- Ist die Grundposition erreicht, kann die zweite Messung benannt und gestartet werden.

5. Gehen Sie nach diesem Vorgang in 0,2 A Schritten bis zu einem Endwert von 1 A vor.
6. Ist die Messreihe beendet, so klicken Sie wie vorher „auf Grundposition“. Danach speichern Sie die Messung unter „Messung -> Messwerte exportieren...“ und wählen die Option „Speichern in/als Datei“.

Nachbereitung:

1. „Geregeltes Netzgerät für die Heizkammer“ wird auf 0 V und 0 A eingestellt.
2. „Stelltrafo für Detektor“ wird auf 0 V eingestellt.
3. Zur Demagnetisierung wird das „geregelte Netzgerät für Magnetfeld“ zunächst auf 0,9 A eingestellt und nach etwa 3 Sekunden der blaue Schalter auf Position 2 (Abbildung 5) umgelegt. Danach wird auf 0,8 A eingestellt und der blaue Schalter abermals nach 3 Sekunden umgelegt (Position 1). Wiederholen Sie diesen Vorgang in 0,1 A Schritten bis zum Endwert von 0 A.
4. Alle Geräte, außer der Pumpe, ausschalten.

Auswertung

Die Auswertungen werden mit dem Programm „Origin“ durchgeführt.

A1 Öffnen Sie den Graph mit $I_B = 0$. Danach öffnen Sie „Analyse -> Signalverarbeitung -> Glätten -> Dialog öffnen“. Als „Methode“ wird der „FFT-Filter“ eingestellt und für „Punkte des Fensters“ wird eine Zahl zwischen etwa 500 und 1000 eingegeben (die Zahl sollte gerade so hoch sein, dass die Kurve geglättet ist). Der Untergrund wird ausgeschnitten, so dass die Kurve der Abbildung 3 gleich. Nun kann der Gauß Fit angewendet werden, dazu öffnen Sie „Analyse -> Anpassen -> Nichtlinearer Fit -> Dialog öffnen“. Dann wählen Sie unter „Funktion“ „Gauss“ und klicken auf „Fit“. Aus dem Ergebnisfenster können die Werte für p (Halbwertsbreite) und D (Differenz der x-Werte vom Maximum und Schnittpunkt mit der Abzisse) abgelesen werden.

A2 Erläutern Sie mit Begründung welche Graphen Sie zur Auswertung nutzen können und welche nicht. Die „nutzlosen“ Graphen werden in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

A3 Die für die Auswertung relevanten Graphen mit $I_B > 0$ werden wie unter A1 geglättet. Für den Fit dieser Kurven, öffnen Sie „Analyse -> Impulse und Basislinie -> Anpassung mehrerer Impulse -> Dialog öffnen“. Unter „Impulstyp“ wählen Sie „Gauss“ und unter „Anzahl der Impulse“ „2“. Klicken Sie auf „OK“ und folgen den Anweisungen auf dem Bildschirm. Die abschließende Ergebnistabelle liefert Ihnen die x-Werte der Maxima, aus welchen Sie u berechnen.

Bestimmen Sie die Magnetfeldstärke B mittels

A4 Tabelle 1 und Gleichung (10).

Tabelle 1: Kalibrationswerte mit i in A und dB/dz in T/m

i	$\frac{\partial B}{\partial z}$
0	0
0.095	25.6
0.200	58.4
0.302	92.9
0.405	132.2
0.498	164.2
0.600	196.3
0.700	226.0
0.800	253.7
0.902	277.2
1.010	298.6

$$\frac{\partial B}{\partial z} = 0,968 \cdot \frac{B}{a} \quad (10)$$

- a Radius des konvexen Magnetpols mit $a = 2,5 \cdot 10^{-3}$ m

A5 Mittels der bisher bestimmten Daten, berechnen Sie C und q und führen eine graphische Auswertung mit $q = f(B)$ durch. Fügen Sie eine Regressionsgerade ein und ermitteln die Steigung. Diese wird zur Bestimmung des Bohr'schen Magnetons benötigt.

$$\mu_B = \frac{2 \cdot k_B T \cdot a \cdot m}{0,968 \cdot l \cdot L \cdot \left(1 - \frac{L}{2 \cdot l}\right)} \quad (11)$$

- m Steigung der Regressionsgeraden [m/T]
- l Abstand von magnetischen Zentrum und Detektor mit $l = 420$ mm
- L Länge der Pole mit $L = 7$ cm

A6 Vergleichen Sie den von Ihnen ermittelten Wert des Bohr'schen Magnetons mit dem Literaturwert.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Spin
- Molekularstrahl (thermische Quelle, Maxwell-Verteilung)
- Das magnetische Moment, Bohr'sches Magneton
- Kräfteinwirkung (Zweidrahtfeld)

Weiterführende Literatur

1. W. Demtröder, „Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper“, 3. Auflage 2005, Springer (Kapitel 5.5.1).
2. P. Atkins, „Physikalische Chemie“, 2. Auflage 1999, VCH (Kapitel 0.3 „Besetzung der Energieniveaus“ & 12.3.2 & 12.3.3).
3. W. Gerlach und O. Stern, „Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld“ in *Zeitschrift für Physik* (1922), Volume 9, Issue 1, Seiten 349-352.

Antestat:

Versuch S7: Fluoreszenz-Spektroskopie

Aufgabenstellung

Die Absorptions-und Emissions-Spektren von 9-Methyl-Anthracen und TPP sind unter wechselnden Messparametern, wie zum Beispiel Spaltbreite und Spannungsstärke aufzunehmen und zu untersuchen. Es soll erläutert werden, wie die einzelnen Spektren entstehen und ein gründlicher Vergleich zwischen den Spektren des TPP und des 9-Methyl-Anthracen durchgeführt werden. Außerdem muss ein Ergebnisprotokoll mit allen gemessenen Spektren und Erklärungen dieser angefertigt werden.

Theoretische Grundlagen

Allgemeines

Im folgenden Versuch dreht es sich im Ganzen um Fluoreszenz und dessen Auftreten bei zwei verschiedenen Reagenzien zur Anschauung. Im Allgemeinen ist Fluoreszenz eine Form der Lumineszenz und beschreibt die schnelle, spontane Emission von Licht beim Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen Zustand niedrigerer Energie, wobei das emittierte Licht normalerweise energieärmer ist als das vorher absorbierte. Die typischen physikalischen Systeme, die zur Fluoreszenz fähig sind, Fluorophore, sind Atome, Moleküle und Ionen in speziellen Strukturanordnungen. Wird ein Fluorophor durch die Absorption eines Photons angeregt und anschließend unter Emission von Licht wieder auf sein normales Energieniveau abgesenkt, so nennt man es Photolumineszenz, die Grundvoraussetzung für Fluoreszenz. Bedingung für diese Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist die Parallelität des Übergangsdiopolmoments „ μ “ des Moleküls mit der Schwingungsebene der elektrischen Feldkomponente des Photons. Der angeregte Fluorophor verweilt nach der Absorption eine bestimmte Zeit im angeregten Zustand. Diese Zeit wird im Allgemeinen als Lebensdauer bezeichnet. Da bei diesem Prozess keine Spinänderung erfolgt, ist diese Lebensdauer in der Regel recht kurz (einige ns). Nach dem Verweilen im angeregten Zustand kann die Anregungsenergie sowohl in strahlender Form (Fluoreszenz) als auch in einer nicht strahlenden Form abgegeben werden, danach kehrt der Fluorophor in seinen Grundzustand zurück. Bei beiden Formen ist zu bedenken, dass die Gesamtenergie die das System abgibt, aufgrund der Stokes`chen Regel immer gleich oder kleiner der Anregungsenergie ist.

Diese besagt im Detail, dass die Wellenlänge des emittierten Photons in der Regel nie kleiner sein kann als die des absorbierten Photons. Diese Absorption bewirkt einen durch die Schwingungsrelaxation verursachten Energieverlust und damit eine langwellige Verschiebung

der emittierten Energie in den roten Wellenlängenbereich.

$$\lambda_s = |\lambda_{in} - \lambda_{out}|$$

Hierbei ist λ_s die Stokesverschiebung, λ_{in} die Wellenlänge der absorbierten Strahlung und λ_{out} die Wellenlänge der emittierten Strahlung.

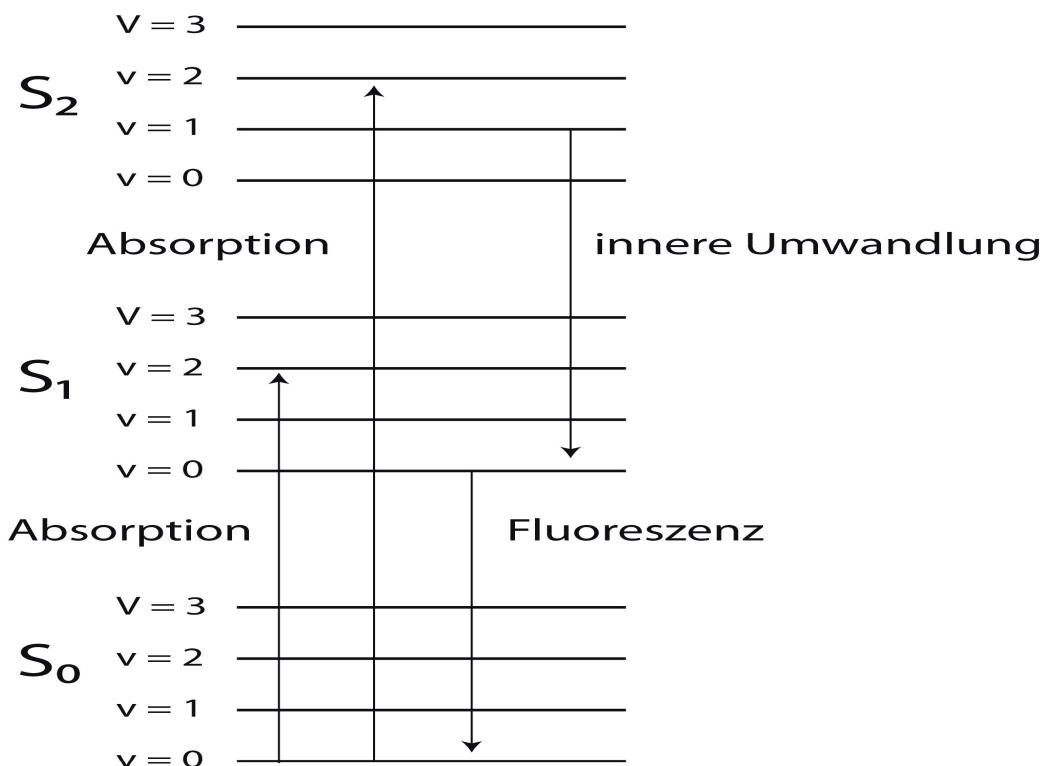
$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_{in}} - \frac{1}{\lambda_{out}} \right)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Anregung eines Fluorophors tatsächlich zur Emission eines Fluoreszenzphotons führt, bezeichnet man als Quantenausbeute (Φ_F). Sie ist für jeden Fluorophor verschieden und beschreibt im Detail das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten (N_F) und absorbierten (N_A) Photonen:

$$\Phi_F = \frac{N_F}{N_A}$$

Fluoreszenz hat viele unterschiedliche Anwendungsgebiete in einer Vielzahl von Berufsfeldern, es reicht von Aufhellung und Dekoration über Belichtungsdisplays bis hin zur Biochemie und Medizin. Sie werden sich näher mit der Fluoreszenz-Spektroskopie beschäftigen, die Fluoreszenz zur Untersuchung verschiedener Fluorophor-Systeme in Molekülen einsetzt und so zum Teil sogar ihre Struktur aufklären kann. Mit Hilfe des Fluoreszenzanregungsspektrums kann außerdem die Reinheit fluoreszierender Substanzen ermittelt werden. Dabei wird

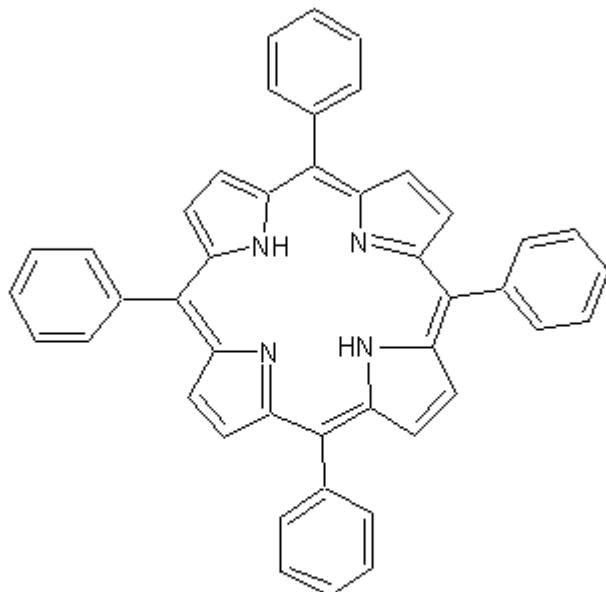
Jablonski-Diagramm zur Fluoreszenz



das Absorptionsspektrum mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum verglichen. Zusätzliche Banden im Absorptionsspektrum weisen auf eine Verunreinigung der Substanz hin.

Zum Versuch

Das hier verwendete Tetraphenylporphyrin (TPP) gehört zu der Großen Familie der Porphyrine, diese sind organisch-chemische Farbstoffe, die aus vier Pyrrol-Ringen bestehen, die durch vier Methingruppen zyklisch miteinander verbunden sind. Porphyrine, bzw. Porphyrin-verwandte Verbindungen kommen z.B. auch als Chlorophyll und als Häm in den Häm-basierten Proteinen Hämoglobin und den verschiedenen Cytochromen vor. Sie wirken durch ihr ausgedehntes π -Elektronensystem bei der richtigen Anregungswellenlänge fluoreszierend und sind deshalb für uns interessant. TPP ist nur eines von vielen Derivaten, die man verwenden kann.

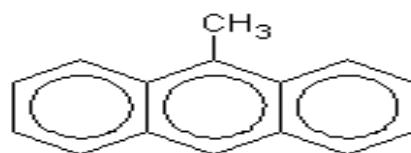


Tetraphenylporphyrin (TPP)

Molecular Formula = C₄₆H₃₄N₄

9-Methyl-Anthracen ist ebenfalls ein Fluoreszenz-Farbstoff, der aus dem Grundbaustein Anthracen besteht. Anthracen wird fast ausschließlich zu Anthrachinon weiterverarbeitet welches den Ausgangspunkt für die Anthrachinonfarbstoffe darstellt und somit die Grundlage für die Alizarin- und Indantrenfarbstoffe ist.

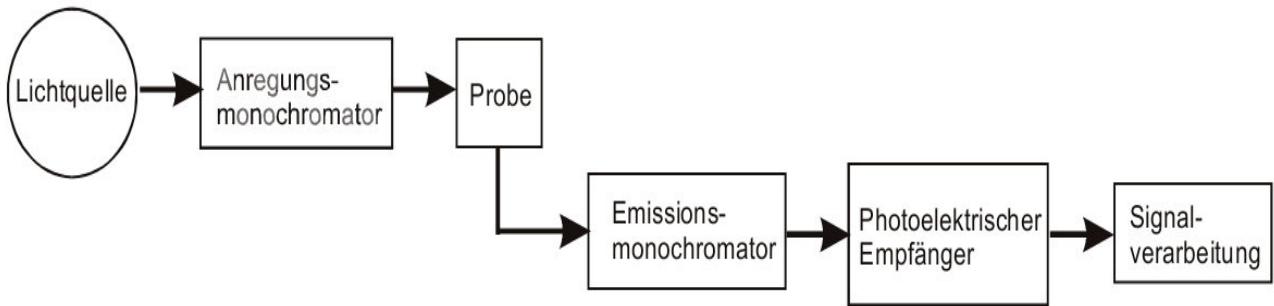
9-methylanthracene



Molecular Formula = C₁₅H₁₂
Formula Weight = 192.25578

Versuchsdurchführung

Aufbau der Versuchsapparatur



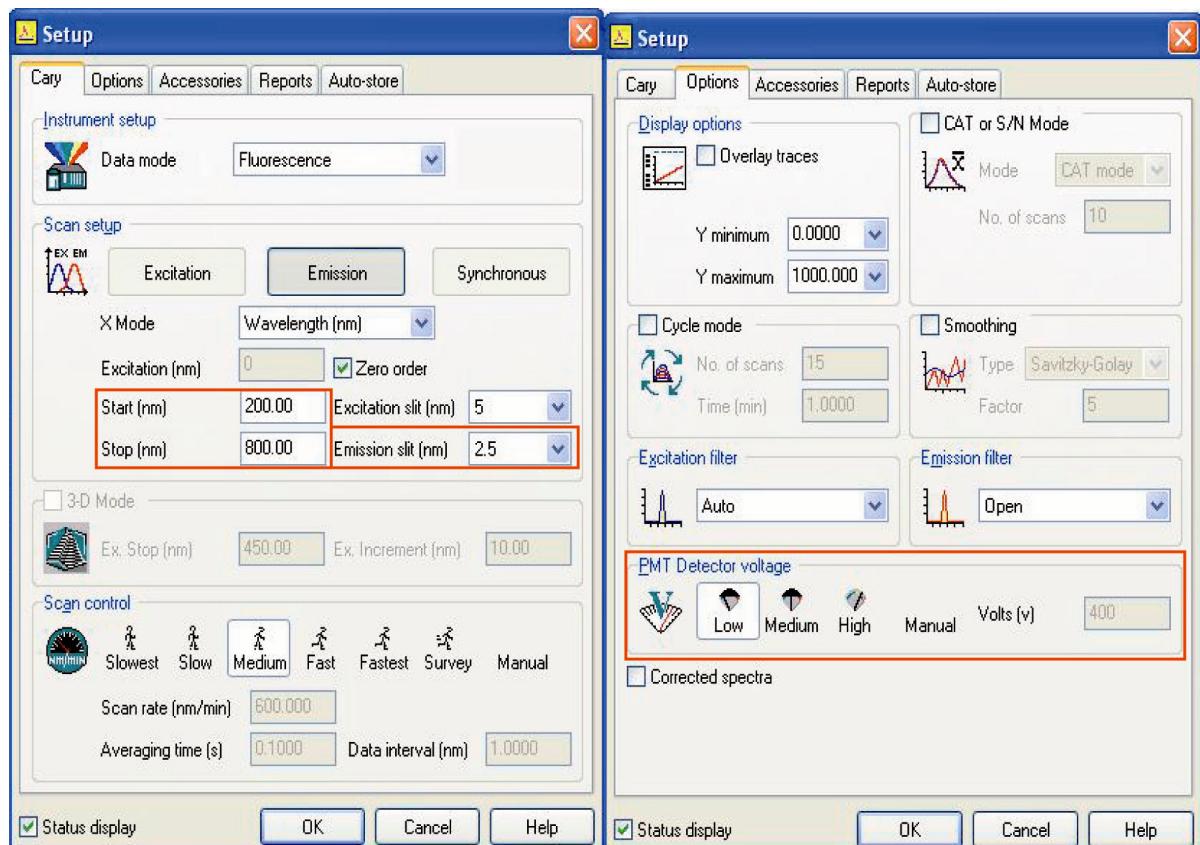
Die Abbildung zeigt das allgemeine Schema eines Fluoreszenz-Spektrometers. Im Praktikum haben Sie natürlich ein modernes, computergesteuertes Gerät, welches sie nur noch mit Proben „füttern“ müssen.

Versuchsablauf

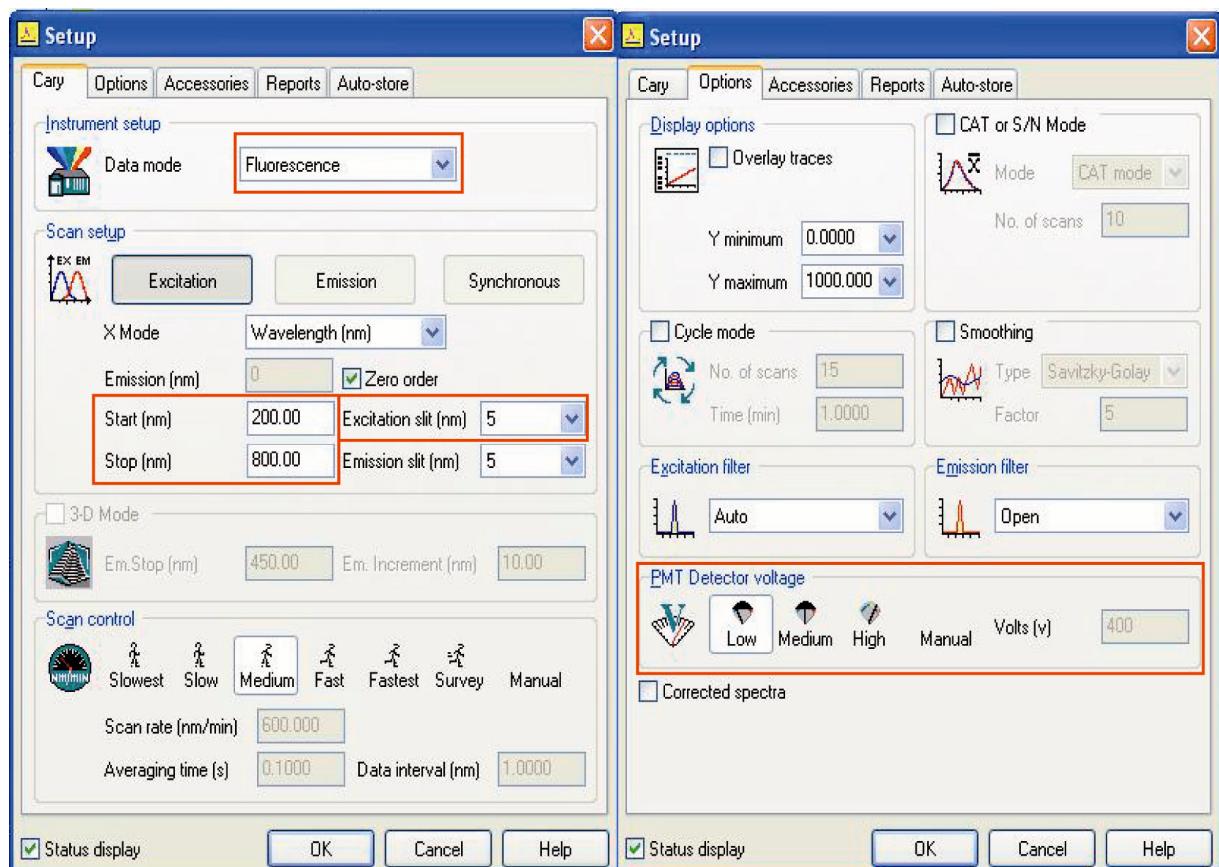
Zuerst werden unterschiedliche Absorptionsspektren der beiden Reagenzien aufgenommen, um die exakte Anregungswellenlänge für dessen Emission zu ermitteln. Mit diesem gemessenen Wert für die Anregung werden dann nochmal unter variierenden Messparametern (s. Tab.1) Emissions-Spektren generiert. Das Endprodukt ihres Versuches ist ein Syn-Spektrum, d.h. ein Spektrum, welches Absorption und Emission der eingesetzten Reagenz auf einmal zeigt.

Starten Sie mit der 9-Methyl-Anthracen-Probe und führen Sie die Messungen mit den in Tabelle 1 angegeben Parametern, wie folgt für die Absorptions- und Emissionspektren durch!

Hierfür starten Sie den Computer und melden sich mit den passenden Benutzerdaten an. Dann wählen Sie „Start“ → „Programme“ → „Cary Eclipse“ → „Scan“. Das zu benutzende Programm ist nun gestartet. Falls Sie nach dem genutzten Lösungsmittel gefragt werden, wählen Sie „other“ aus. Danach stellen Sie im „Setup“ die nötigen Einstellungen für die Messungen ein. Als erstes werden Absorptionsspektren bestimmt:



Nun sollen Sie mit den selben Parametern Emissionsspektren bestimmen



Als letzten Schritt führen Sie den „Pre-Scan“ des 9-Methyl-Anthracens durch, um zu sehen

mit welchen Einstellungen der Computer die Spektren aufnehmen würde.

Wenn Sie nun alle Spektren aufgenommen haben, speichern Sie diese in einem „Excel-Sheet“ für die spätere Auswertung. Denken Sie daran die Spektren zu beschriften, um sie später den jeweiligen Parametern zuordnen zu können.

Führen Sie nun die komplette Messung nochmals nach dem selben Schema für TPP durch!

Tabelle 1: Parameter für Absorptions-und Emissions-Spektren

Messung	Spaltbreite [nm]	Spannungsstärke [V]
Anthracen -1-	5	PMT voltage low
Anthracen -2-	2,5	PMT voltage medium
Anthracen -3-	5	PMT voltage medium
Anthracen -4-	2,5	PMT voltage high
Anthracen -5-	1,5	PMT voltage high
Anthracen -6-	Pre-Scan	Pre-Scan
TPP -1-	5	PMT voltage low
TPP -2-	2,5	PMT voltage medium
TPP -3-	5	PMT voltage medium
TPP -4-	2,5	PMT voltage high
TPP -5-	1,5	PMT voltage high
TPP -6-	Pre-Scan	Pre-Scan

Auswertung

A1: Wie entstehen die Spektren von TPP und Anthracen? Was sind ihre Besonderheiten?

A2: Ordnen Sie die aufgenommenen Spektren von TPP/Anthracen nach den vorgenommen Einstellungen der Parameter (lt. Tab.1) in einem Excel-Sheet und erläutern sie die auftretenden Veränderungen!

A3: Vergleichen Sie die Syn-Spektren von TPP und Anthracen miteinander, welche Unterschiede/ Gemeinsamkeiten lassen sich feststellen?

A4: Erläutern Sie nochmal im Detail ein vollständiges Jablonski-Diagramm mit den Begriffen Phosphoreszenz, „intersystem crossing“, „internal conversion“ und Fluoreszenzlösung!

A5: Wie berechnet sich die Lebensdauer „ τ “ im S_1 -Zustand von Molekülen?

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

Fluoreszenz, Fluoreszenz-Spektroskop, Spaltbreite, Strahlungsintensität, Quantenausbeute, Jablonski-Diagramm, Phosphoreszenz.

Sicherheitshinweise und Entsorgung

Anthracen und TPP sind in Aceton gelöst und sollen im passenden Lösungsmittel-Abfall ent-

sorgt werden.

Chemikalien

TPP: keine R und S-Sätze

9-Methyl-Anthracen: R: 36/37/38-50/53 S: 26-60-61

Aceton: R: 11-36-66-67 S: (2)-9-16-26-46

Weiterführende Literatur

Joseph R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Auflage.

Peter.W. Atkins: *Physikalische Chemie*. 4. Auflage

Fluorophores.org – Datenbank für Fluoreszenzfarbstoffe

wikipedia.org – Thema: Fluoreszenz

Antestat:

S8: Messung von Partikelgrößenverteilungen mit Lichtmikroskopie

Aufgabenstellung

Die Größenverteilung einer polydispersen Partikelverteilung soll durch Messen und Auszählen mit einem Lichtmikroskop (Olympus BX41M Auflicht) vermessen werden.

Theoretische Grundlagen

Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops

Als Auflösung bezeichnet man die Fähigkeit, zwei nebeneinander liegende Punkte des Objektes als getrennt wahrzunehmen. Auch ein sphärisch und chromatisch vollkommen korrigiertes Objektiv liefert keine ideale Punktabbildung sondern infolge der Beugung des Lichtes an der Begrenzung des Objektivs ein Lichtscheibchen (Airyscheibe, siehe Abb. 1). Sein Durchmesser hängt von der Wellenlänge des verwendeten Lichts ab und ist näherungsweise:

$$d = 1.22 \frac{\lambda \cdot f}{R} \quad (1)$$

wobei f die Brennweite der abbildenden Linse, und R der halbe Durchmesser der begrenzenden Blende (hier der Rand der Linse) ist. Unter Verwendung der numerischen Apertur ergibt sich:

$$d = 1.22 \frac{\lambda}{N.A.} \quad (2)$$

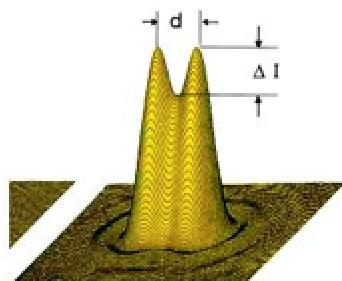
Die numerische Apertur ist Produkt des Sinus des halben objektseitigen Öffnungswinkels (Akzeptanzwinkel) α und dem Brechungsindex n des Immersionsmediums (Material zwischen Objektiv und Fokus). Durch Verwendung einer Substanz („Immersionsöl“) mit einem Brechungsindex n , größer als der von Luft kann also die N.A. vergrößert werden.



Abb. 1 Intensitätsverteilung eines Gausstrahls nach Durchgang durch eine Blende mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge („Airy-Scheibe“).

Förderliche Vergrößerung

Die Auflösung eines Mikroskops wird durch das jeweils eingesetzte Objektiv bestimmt. Das Okular dient lediglich der Nachvergrößerung. Die Gesamtvergrößerung der Kombination eines Objektivs mit einem Okular ergibt sich aus der Multiplikation der Maßstabszahl des Objektivs mit der Okularvergrößerung. Dieses Produkt sollte das 500 - 1000fache der numerischen Apertur des Objektivs betragen (Bereich der förderlichen Vergrößerung). Liefert dieses Produkt einen Wert über dem 1000fachen



der numerischen Apertur, so spricht man von sogenannter leerer Vergrößerung, da keine zusätzlichen Objektdetails aufgelöst werden.

Wenn der Abstand der aufzulösenden Strukturen die Hälfte des Durchmessers der Airyscheibe beträgt, lassen sich die Objekte gerade noch getrennt darstellen. Aus (2) folgt dann für den kleinsten auflösbaren Abstand:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{N.A.} \quad (3)$$

Abb: 2 Kriterium für den Mindestabstand d der Maxima um noch eine Trennung zu erreichen

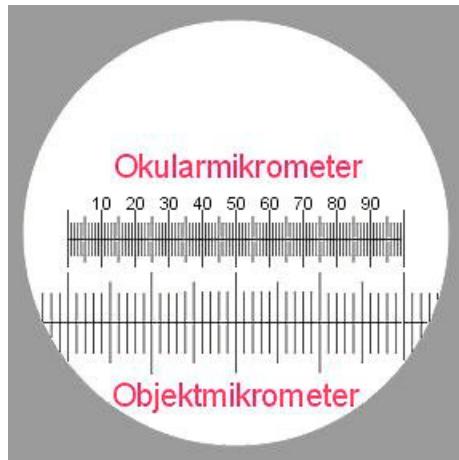
V1 Beschreiben sie stichwortartig den Unterschied eines Durchlicht und eines Auflichtmikroskops hinsichtlich Strahlengang und Verwendung.

Längenmessung mit dem Mikroskop

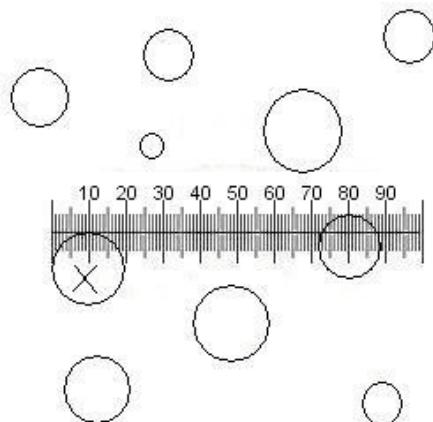
Die exakte mikroskopische Längenmessung erfolgt durch spezielle Messokulare. Bei einem Messokular ist im Bereich der Zwischenbildebene ein sogenannter Okularmikrometer auf einem ansonsten völlig transparenten Glasplättchen angebracht. Dadurch erscheinen Mikrometer und Präparat gleichzeitig scharf im mikroskopischen Bild.

Bevor man mit einem Messokular Messungen durchführen kann, muss zuerst eine Kalibrierung mit einem Objekturmikrometer erfolgen. Durch diese Kalibrierung erhält man den Mikrometerwert für das Messokular. Der Mikrometerwert gibt an, wie groß der Abstand zwischen zwei Teilstichen des Mikrometers im Präparat ist. Ein Objekturmikrometer besteht aus einem

herkömmlichen Objektträger, auf dem eine zumeist 1 mm lange, aus 100 Teilstrichen bestehende Skala aufgebracht ist. Der Abstand zwischen 2 Teilstrichen beträgt somit genau $10\mu\text{m}$. Der Objektmikrometer muß für die Kalibrierung zunächst genau wie ein Präparat auf den Objekttisch gebracht werden. Die Kalibrierung erfolgt dann nach der Fokussierung des Objektmikrometers durch das Okular.



Bei diesem Beispiel entsprechen 10 Teilstrichen des Okularmikrometers 4 Teilstriche des Objektmikrometers ($=40\mu\text{m}$), der Gesamtlänge der Mikrometerskala des Okulars entsprechen somit $400\mu\text{m}$ in einem Präparat.



Die Grösse des mit X gekennzeichneten Partikels wäre in diesem Beispiel also $80\mu\text{m}$.

Größenverteilungen

Grundlegend zu unterscheiden sind die Verteilungssumme und die Verteilungsdichte. Bei der Verteilungssumme D wird der Anteil der Gesamtmenge, der unterhalb einer bestimmten Partikelgröße liegt, aufgetragen:

$$D(x_i) = \frac{\text{Teilmenge } x_{\min} \cdots x_i}{\text{Gesamtmenge } x_{\min} \cdots x_{\max}}$$

Bei der Verteilungsdichte q wird noch zusätzlich auf die Intervallbreite bezogen:

$$q(x_i) = \frac{\text{Teilmenge } x_{i-1} \cdots x_i}{\text{Gesamtmenge } x_{\min} \cdots x_{\max} \text{ Intervallbreite}}$$

Somit ergibt sich für die Verteilungsdichte:

$$q(x_i) = \frac{Q(x_i) - Q(x)}{\Delta x_i} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta x_i} \quad (4)$$

Übergang zum Differentialquotient:

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx} \quad (5)$$

$q(x)dx$ ist der Mengenanteil der Partikel mit der Größe x . Die Verteilungssumme ergibt sich aus der Integration zwischen der kleinsten Partikelgröße und der laufenden Partikelgröße:

$$Q(x^*) = \int_{x_{\min}}^{x^*} q(x)dx \quad (5)$$

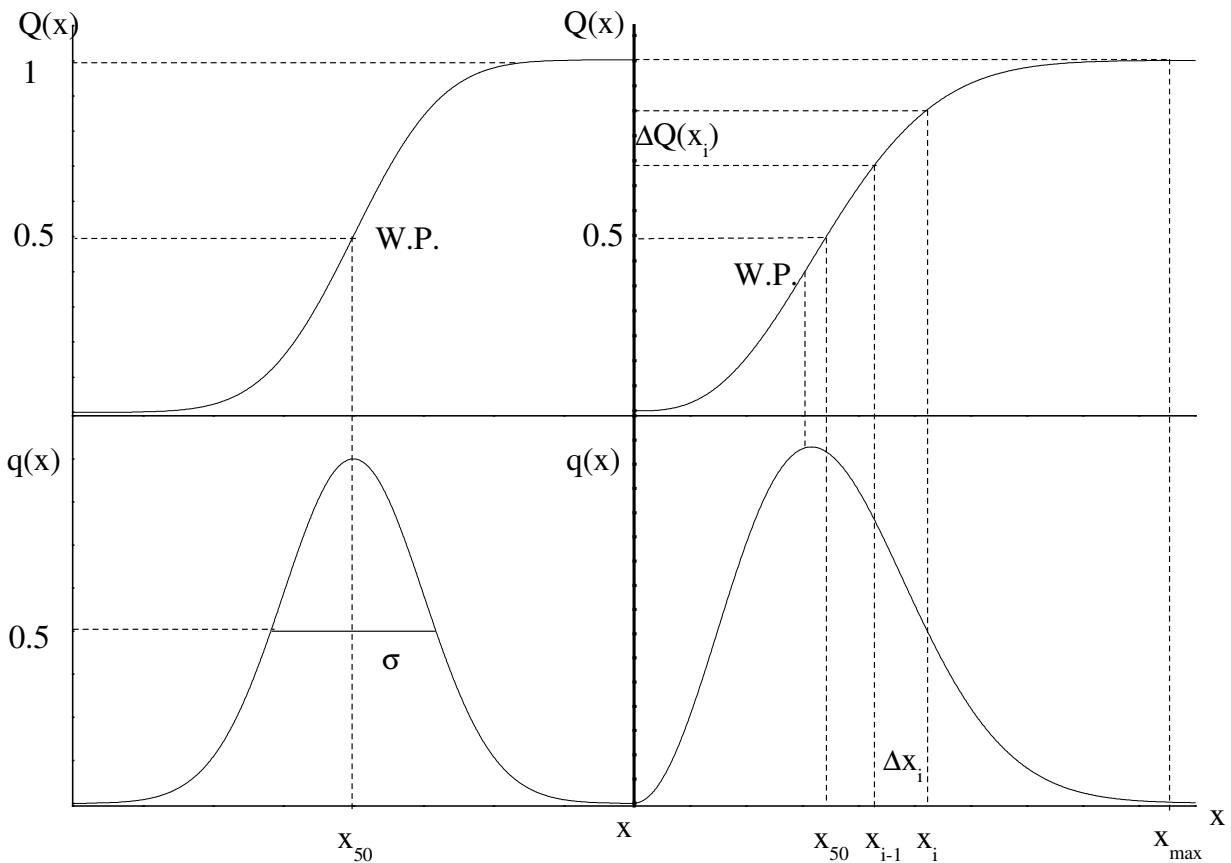


Abbildung 3: Verteilungssumme (oben) und Verteilungsdichte (unten) einer symmetrischen (links) und asymmetrischen (rechts) Verteilung.

Abbildung 3 zeigt die Verteilungssumme Q und die zugehörige Verteilungsdichte q für eine symmetrische (normalverteilte) und eine asymmetrische (logarithmisch normalverteilte) Verteilung (s.u.). Die Verteilungssumme kann man für stetig differenzierbare Funktionen natürlich auch als das kumulative Integral der Verteilungsdichte verstehen. Am Wendepunkt der Verteilungssumme hat die Verteilungsdichte ihr Maximum. Der Maximalwert der Verteilungssumme ist 1. Bei $q(x) = 0.5$ liegt bei der Verteilungsdichte der Schwerpunkt der Verteilung, d.h. jeweils 50 % der Verteilung liegen rechts und links der Verbindungsline. Bei der asymmetrischen Verteilung liegt der Wendepunkt der Verteilungssumme nicht mehr am Maximum der Verteilungsdichte, sondern ist zu größeren Werten verschoben.

Oft bezeichnet man die Verteilungssumme auch mit dem Symbol D . Dies ist auf die experimentelle Bestimmung der Verteilungssummen von Größen mit Hilfe von verschiedenen Sieben zurückzuführen. D ist hier der *Durchschlag*, das heißt die Partikelgröße die gerade noch durch eine gegebene Maschenweite passt.

Die Verteilungen der Partikelgrößen können durch verschiedene Funktionen angenähert werden:

- eine Potenzfunktion
- eine Normalverteilung (Gaussfunktion)
- eine logarithmische Normalverteilungsfunktion
- die RRSB-Funktion

Die **Potenzfunktion** lautet:

$$D(x) = \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^m \quad \text{für } x \leq x_{\max} \quad \text{und} \quad D(x) = 1 \quad \text{für } x > x_{\max} \quad (4)$$

wobei x_{\max} dem Lageparameter und m dem Breitenparameter entspricht. Beidseitiges Logarithmieren liefert:

$$\log D(x) = m \log x - m \log x_{\max} \quad (5)$$

Trägt man also $\log D(x)$ gegen $\log x$ auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt $-m \log x_{\max}$.

Für die Verteilungsdichte der Größen bei einer **Normalverteilung** gilt:

$$q(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{x}}{\sigma_x} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Bei praktisch auftretenden Verteilungen sind häufiger nicht die Größen normalverteilt, sondern ihr Logarithmus. Man bezeichnet diese als **logarithmische Normalverteilungsfunktion**:

$$q(x) = \frac{1}{\sigma_{\ln} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x/\bar{x}}{\sigma_{\ln}} \right)^2 \right] \quad (7)$$

Da in jedem Intervall, unabhängig von der gewählten Verteilung die selbe Partikelmenge vorliegt, gilt:

$$q(\ln x)d\ln x = q(x)dx \quad (8)$$

und somit:

$$q(x) = q(\ln x) \frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} q(\ln x) \quad (9)$$

Zwischen der Normalverteilung und der logarithmischen Normalverteilung besteht also folgender Zusammenhang:

$$q(x) = \frac{1}{\sigma_{\ln} \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{x} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/\bar{x})}{\sigma_{\ln}} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Die **RRSB-Funktion** ist benannt nach Rosin, Rammler Sperling und Bennet und lautet:

$$D(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x'} \right)^n \right] \quad (11)$$

mit x' als Lageparameter und n als Breitenparameter.

Durchführung

Auswertung

F1 Tragen Sie die Anzahl der gemessenen Partikel, die in einen bestimmten Größenbereich fällt, in folgende Liste als Striche ein:

μm	1-4	4-7	7-10	10-13	13-16	16-19	19-21	21-24	24-17

A1 Zeichnen Sie ein Histogramm der Größenverteilung.

A2 Bestimmen Sie die Summenverteilung

A3 Bestimmen Sie die Breite der Verteilung

A4 Passen sie an die Meßwerte eine der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verteilungsfunktionen an.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Verteilungsfunktionen
- Verteilungsdichte
- Verteilungssumme
- Auflösung des Lichtmikroskops
- Strahlengang des Lichtmikroskops

Versuch K1: Druckmessung

Aufgabenstellung

Mit einem McLeod-Absolutmanometer wird eine Reihe von Stickstoff-Drucken gemessen und mit den von Ionivac und Thermovac angezeigten Drucke verglichen, um diese Geräte zu kalibrieren.

Theoretische Grundlagen

Erzeugung niedriger Drucke

Unter Vakuum versteht man den Zustand in einem Raum, bei dem das Gas unter einem geringeren Druck steht als dem Normaldruck in der freien Atmosphäre. Je nach Größe dieses Druckes werden die Vakua im allgemeinen nach folgendem Schema klassifiziert:

Bezeichnung	Druckbereich (mbar)
Grobvakuum	1000 - 100
Zwischenvakuum	100 – 1
Feinvakuum	$1 - 10^{-3}$
Hochvakuum (HV)	$10^{-3} - 10^{-7}$
Ultrahochvakuum (UHV)	$<10^{-7}$

Tabelle 1: Einteilung der Druckbereiche

Im Rahmen des Versuches werden wir uns im Wesentlichen mit dem Druckbereich von 10^{-1} bis 10^{-5} mbar beschäftigen, der im folgenden allgemein als „Vakuum“ bezeichnet wird. Die Erzeugung eines Vakuums erfolgt mit Pumpen verschiedener Bauart und Wirkungsweise. Die Mehrzahl der üblichen Pumpen saugt das zu entfernende Gas an und fördert das angesaugte Gas in einen anderen, vom zu evakuierenden Volumen getrennten, Raum. Lediglich die im Bereich des Ultrahochvakuum verwenedeten Iongetterpumpen und Titanverdampferpumpen binden das „angesaugte“ Gas im Pumpenraum, haben also keinen Ausstoß. Unter den Pumpen, die das angesaugte Gas wieder ausstoßen, muß zwischen Pumpen unterschieden werden, die das angesaugte Gas gegen Atmosphärendruck zu fördern vermögen und denjenigen, die nur gegen einen auf der Ausstoßseite aufrechterhaltenen Unterdruck fördern. Pumpen der zweiten Art benötigen zum Betrieb eine sogenannte Vorpumpe, die laufend das durch die Hauptpumpe ausgestoßene Gas abpumpt und auf diese Weise ein sogenanntes „Vorvakuum“ aufrechterhält. Die Wahl der Pumpe für einen bestimmten Zweck erfolgt nach Gasanfall und

gefordertem Enddruck. Dabei beeinflußt die ggf. notwendige Vorpumpe durch ihre Sauggeschwindigkeit und den erreichbaren Enddruck im Vorvakuum auch die Leistung der Hauptpumpe. Die Art der Hauptpumpe wird durch den geforderten Enddruck, also durch die „Güte“ des Vakuums, bestimmt. Die Größe der Hauptpumpe und damit ihre Sauggeschwindigkeit hängt von der Größe des zu evakuierenden Raumes bzw. von der pro Zeiteinheit abzusaugenden Gasmenge ab. Die Größe der Vorpumpe - falls die gewählte Hauptpumpe nicht gegen Atmosphärendruck zu fördern vermag - muß so bemessen sein, daß sie das zum Betrieb der Hauptpumpe erforderliche Vorvakuum gegen die Förderleistung der Hauptpumpe aufrechterhält. Gegen Atmosphärendruck arbeitende Pumpen sind insbesondere Wasserstrahlpumpen (Enddruck 23 mbar/20 °C) und rotierende Ölpumpen. Letztere werden als Vorpumpen bevorzugt, da sie bei ausreichender Sauggeschwindigkeit Drucke von der Größenordnung von 10^{-1} mbar auf der Vorvakuumseite von Turbomolekular- und Diffusionspumpen aufrechterhalten können.

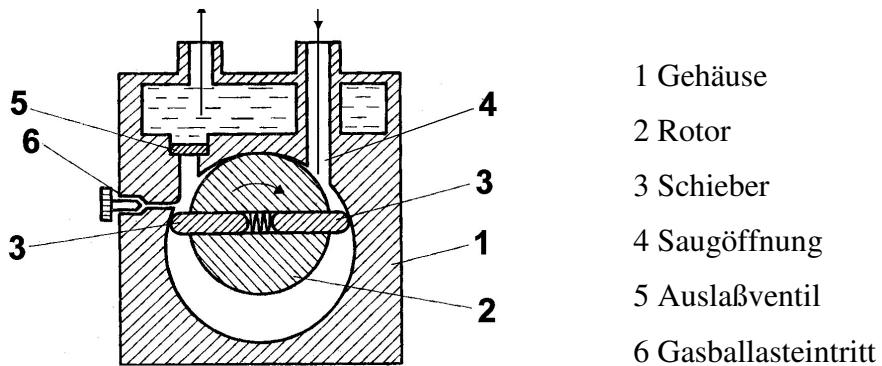


Abbildung 1: Prinzipbild einer Drehschieberpumpe

Funktionsprinzip der Öldrehschieberpumpe

Eine rotierende Ölpumpe besteht aus einem zylindrischen Pumpengehäuse (1), in dem ein Stahlzylinder (2) um seine Achse rotiert. Die Achse verläuft parallel, aber mit einem gewissen Abstand zu der (gedachten) Achse des Gehäuses (1). Der Rotor (2) enthält zwei oder drei in Schlitten gleitende Schieber (3), die durch Fliehkraft oder Federkraft an die Gehäuseinnwand gedrückt werden. Die Schieber grenzen sichelförmige Schöpfräume ab, die sich periodisch erweitern und verkleinern. Dabei schieben sie das im Schöpfraum vorhandene Gas vor sich her, komprimieren es und stoßen es durch den Auspuffstutzen aus. Um ein Ansaugen von Gas durch den Auspuffstutzen zu vermeiden, ist ein Druckventil (5) eingebaut, das nur öffnet, wenn der Druck der Innenseite größer ist als der Druck auf der Außenseite. In dem Raum

oberhalb des Ventils (5) befindet sich die Ölfüllung der Pumpe. Die geringe, durch das Ventil tretende, Ölmenge reicht zur Schmierung der Schieber gegen die Gehäusewand aus und verbessert die Abdichtung zwischen Schieber und Gehäuse. Außerdem dient der Ölrorat der Pumpe zum Abführen der Kompressionswärme, also zur Kühlung.

Der Antrieb des Rotors erfolgt durch einen Elektromotor. Bei zweistufigen Ölpumpen sind zwei solcher Rotoren so hintereinandergeschaltet, daß der Auspuff der ersten Stufe zum Ansaugstutzen der zweiten Stufe führt.

Das Endvakuum, das mit einer Ölpumpe erreicht werden kann, wird durch zwei Komponenten bestimmt, 1) durch den Dampfdruck des verwendeten Öls, und 2) durch den Druck, gegen den die Pumpe beim Ausstoß arbeiten muß. Je geringer dieser Druck ist, desto besser ist das auf der Ansaugseite erreichbare Endvakuum, so daß die durch den Schieber von (5) nach (4) überführte Restgasmenge und der Anteil der im Öl gelösten Gase entsprechend geringer werden. Bei einer einstufigen Pumpe kommt das Öl nämlich zwangsläufig mit der atmosphärischen Luft in Berührung und nimmt aus dieser Gas auf, das dann während des Ölumlaufs vakuumseitig entweicht. Ein besseres Endvakuum erreicht man mit einer zweistufigen Ölpumpe: Während bei der einstufigen Pumpe die erste Stufe, die zugleich Endstufe ist, gegen den Druck der äußeren Atmosphäre fördern muß, fördert die erste Stufe der zweistufigen Pumpe nur gegen den Druck auf der Ansaugseite der zweiten Stufe.

Besteht diese abgesaugte Atmosphäre nicht aus sogenannten Permanentgasen, sondern aus kondensierbaren Dämpfen, dann können diese Dämpfe nur bis zu ihrem Sättigungsdampfdruck bei der Betriebstemperatur der Pumpe komprimiert werden. Wird beispielsweise Wasserdampf bei einer Pumpentemperatur von 70°C abgesaugt, so kann der Dampf nur bis 312 mbar, dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei 70°C, komprimiert werden. Bei weiterer Kompression kondensiert der Wasserdampf, ohne daß sein Druck steigt. Es entsteht also kein Druck größer als Atmosphärendruck in der Pumpe, das Auspuffventil wird nicht geöffnet, sondern der Wasserdampf bleibt als Wasser in der Pumpe und emulgiert mit dem Pumpenöl. Dadurch verschlechtern sich die Schmiereigenschaften des Pumpenöls sehr schnell, und die Pumpe kann festlaufen, wenn sie zuviel Wasser aufgenommen hat. Um die Kondensation der Dämpfe im Inneren der Pumpe zu verhindern, wird durch ein sogenanntes Gasballastventil (vgl. Abb. 2) dem Kompressionsraum, dem Schöpfraum, eine dosierte Menge Frischluft zugeführt. Die Zuführung der Frischluft erfolgt unmittelbar, nachdem der Schieber den Kompressionsraum vom Ansaugstutzen abgeschlossen hat. Dadurch wird der Partialdruck der Permanentgase im Kompressionsraum soweit erhöht, daß bis zum Erreichen des Ausstoßdruckes (1013 mbar) der Partialdruck des kondensierbaren Anteils noch kleiner bleibt, als dem

Gleichgewichtsdampfdruck bei der Betriebstemperatur entspricht.

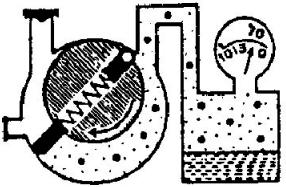
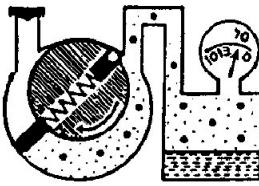
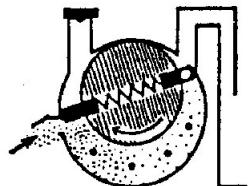
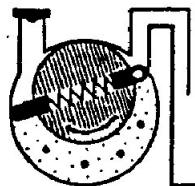
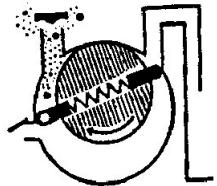
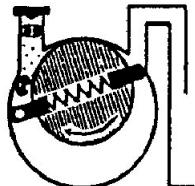
Zur Veranschaulichung des Pumpvorgangs mit und ohne Gasballast dient Abb. 2. Die sog. „Gasballastpumpen“ haben ein von außen einstellbares Gasballastventil. Die Dosiermöglichkeiten für den Gasballast sind allerdings praktisch auf die beiden Endstellungen des Ventils „geschlossen“ (also ohne Frischlufteinführung) und „geöffnet“ beschränkt.

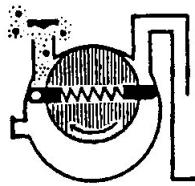
Normalerweise beträgt die sog. „Wasserdampfverträglichkeit“ einer Gasballastpumpe bei geöffnetem Gasballastventil etwa 40 mbar, d.h. abzusaugende Luft von Atmosphärendruck darf maximal einen Wasserdampfpartialdruck von 40 mbar aufweisen, ohne daß Kondensation in der Pumpe auftritt. Die mit der Öffnung des Gasballastventils zugeführte Frischluft hat eine Verschlechterung des Endvakums im Vergleich zur Pumpe ohne Gasballast zur Folge. Beim Absaugen trockener Permanentgase ist es also empfehlenswert, das Gasballastventil der Ölpumpe zu schließen; dagegen kann beispielsweise wasserdampfgesättigte Luft nur mit geöffnetem Gasballastventil abgesaugt werden.

	für einstufige Pumpen	für zweistufige Pumpen
Ohne Gasballast	10^{-1} mbar	10^{-3} mbar
Mit Gasballast	1-2 mbar	10^{-1} mbar

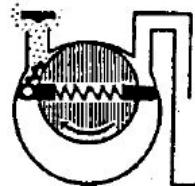
Tabelle 2: Der mit verschiedenen rotierenden Ölpumpen erreichbare Enddruck

Rotierende Ölpumpen werden allgemein nur zur Erzeugung von Vakua bis 10^{-3} mbar als Hauptpumpe eingesetzt. Zur Erzielung niedrigerer Enddrücke werden meist Diffusionspumpen eingesetzt, die allerdings nicht gegen Atmosphärendruck zu fördern vermögen. Aus diesem Grunde bestehen Pumpstände zur Erzeugung von Hochvakuum aus einer rotierenden Ölpumpe als Vorpumpe und einer Diffusionspumpe als Hauptpumpe. Die rotierende Ölpumpe erzeugt dann ein Vorvakuum, dessen Druck kleiner als 1 mbar sein muß, um ein einwandfreies Arbeiten der Diffusionspumpe zu gewährleisten.

Mit Gasballast	Ohne Gasballast
 <p>Die Pumpe ist an das schon fast luftleere Gefäß angegeschlossen (ca. 70 mbar). Sie muß also fast nur Dampfteilchen fördern. Sie arbeitet mit Gasballasteinrichtung.</p>	 <p>Die Pumpe ist an das schon fast luftleere Gefäß angegeschlossen (ca. 70 mbar). Sie muß also fast nur Dampfteilchen fördern. Sie arbeitet ohne Gasballasteinrichtung.</p>
 <p>Der Schöpfraum ist vom Gefäß getrennt. Jetzt öffnet sich das Gasballastventil, durch das der Schöpfraum zusätzlich von außen mit Luft, dem „Gasballast“, gefüllt wird.</p>	 <p>Der Schöpfraum ist vom Gefäß getrennt. Die Verdichtung beginnt.</p>
 <p>Das Auspuffventil wird aufgedrückt, Dampf und Gasteilchen werden ausgestoßen. Der hierzu erforderliche Überdruck wurde durch die zusätzliche Gasballastluft schon sehr früh erreicht. Es konnte also gar nicht erst zu einer Kondensation kommen.</p>	 <p>Der Inhalt des Schöpfraumes ist so weit verdichtet, daß der Dampf Tröpfchen kondensiert. Überdruck ist noch nicht erreicht.</p>



Die Pumpe stößt weiter Luft und Dampf aus



Erst jetzt erzeugt die restliche Luft den erforderlichen Überdruck und öffnet das Auspuffventil. Doch der Dampf ist bereits kondensiert, und die Tröpfchen sind in der Pumpe niedergeschlagen.

Abbildung 2: Veranschaulichung des Pumpvorgangs in einer Drehschieberpumpe ohne und mit Gasballastenrichtung beim Absaugen kondensierbarer Dämpfe

Funktionsprinzip der Öldiffusionspumpe

Die Diffusionspumpe (s. Abb. 3) besteht im Wesentlichen aus einem Heizkörper, einem Pumpenkörper mit gekühlter Wand und einem 3- oder 4-stufigen Düsensystem.

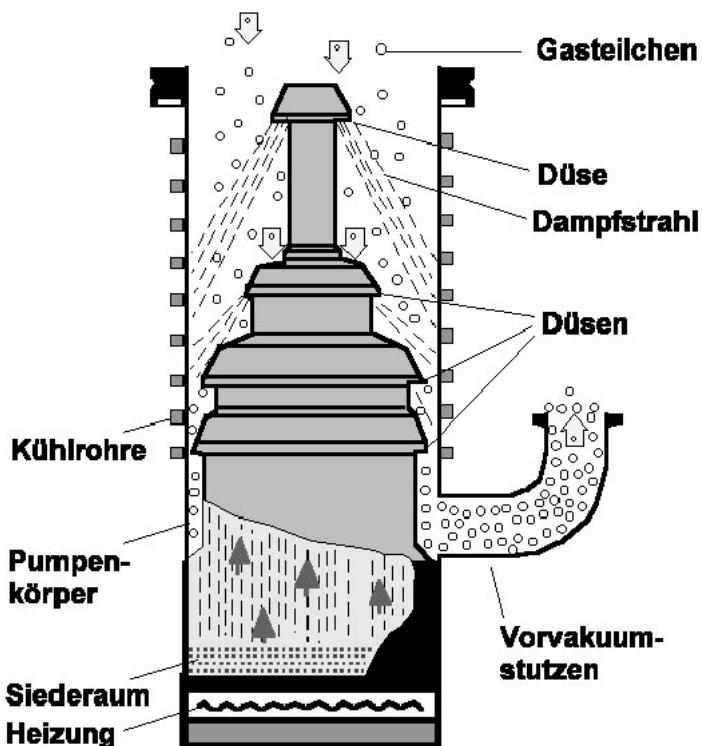


Abbildung 3: Aufbau einer Öldiffusionspumpe

Diffusionspumpen können nur gegen ein Vorvakuum arbeiten. Übersteigt dieses Vorvakuum einen bestimmten von der Art der Pumpe abhängigen Druck, so wird der Strahl in seinem Verlauf geändert. Das Hauptarbeitsgebiet der Diffusionspumpe liegt unterhalb 10^{-3} mbar. Das Treibmittel wird durch eine elektrische Heizung verdampft. Der Treibmitteldampf strömt

durch die Steigrohre und tritt mit hoher Geschwindigkeit aus dem ringförmigen Düsensystem aus. Der Strahl verbreitert sich schirmförmig zur Wand hin. Die Saugwirkung kommt dadurch zustande, daß der Dampfstrahl zunächst völlig gasfrei ist, so daß die Gase aus dem Gebiet höheren Gaspartialdruckes, dem Rezipienten, in ein Gebiet niedrigeren Gaspartialdruckes, den Dampfstrahl, diffundieren. Dieser überträgt durch Stöße Impulse in Pumprichtung auf die Gasteilchen, die dadurch eine Vorzugsrichtung ihrer Bewegung vom Rezipienten weg erhalten. Der Dampfstrahl selbst wird an der gekühlten Außenwand der Pumpe kondensiert und fließt in das Siedegerät zurück. Das geförderte Gas wird von einer Vorpumpe abgesaugt.

Funktionsprinzip Turbomolekularpumpe

Das bereits seit 1913 bekannte Prinzip der Molekularpumpe beruht darauf, daß die einzelnen abzupumpenden Gasteilchen durch Zusammenstöße mit schnellbewegten Flächen eines Rotors einen Impuls in Förderrichtung erhalten. Wie die Diffusionspumpe kann die Turbomolekularpumpe nur gegen ein Vorvakuum fördern, das z.B. durch eine Öldrehzscheiberpumpe erzeugt werden kann.

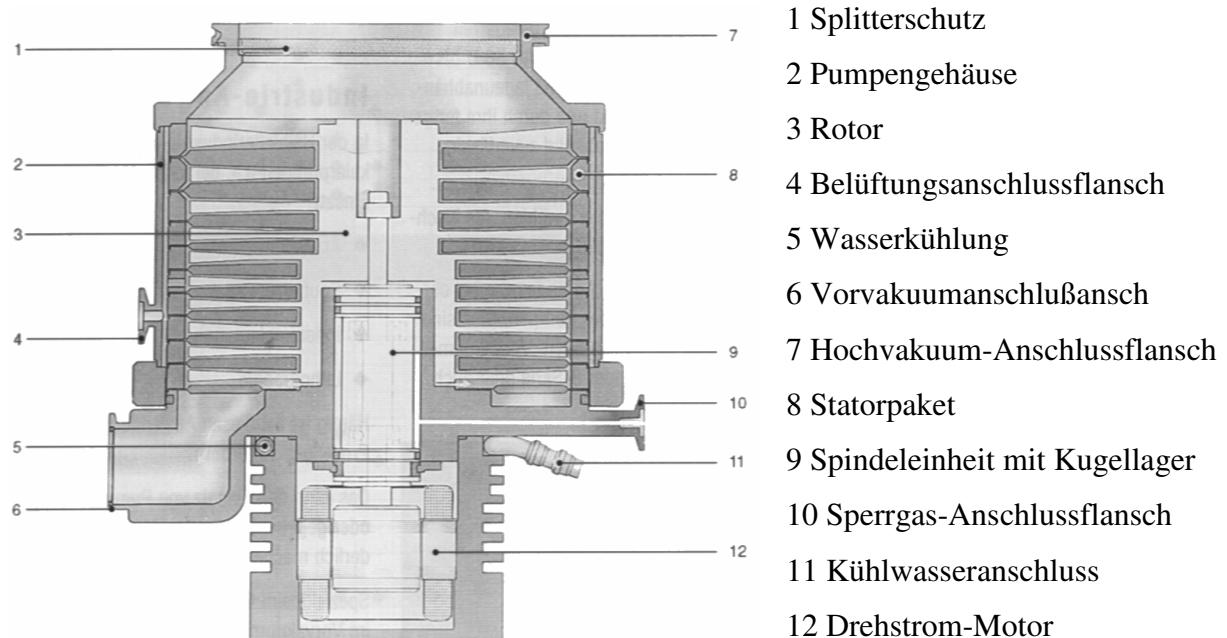


Abbildung 4: Aufbau einer Turbomolekularpumpe

Die technische Realisierung einer Turbomolekularpumpe ähnelt einer Turbine mit schräg angestellten Rotorblättern und entgegengesetzt geschränkten Statorflügeln. Die Pumpe ist ein Axialkompressor, dessen aktiver, d.h. pumpender Teil aus einem Stator (8) und einem Rotor (3) gebildet wird. Stator und Rotor bestehen aus langen Schaufelblättern. Die verschiedenen Rotorschichten sind auf einer Spindel (9) befestigt, die in Keramik-Kugellagern gelagert ist. Diese Kugellager befinden sich im Vorvakuum-Bereich der Pumpe, um eine Kontamination des Rezipienten mit Schmiermitteln zu verhindern. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Ro-

toren muß im Bereich der Geschwindigkeit der Moleküle liegen. Dazu sind, je nach Größe der Pumpe, Drehzahlen von 20000 - 90000 Umdrehungen pro Minute nötig.

Messung von Gasdrücken

Vakua werden - wie oben beschrieben - nach den im Gasraum noch herrschenden Restgasdrücken charakterisiert. Die allgemein bekannten Methoden der Druckmessung - mittels U-Rohr-Manometer oder sogenannte mechanische Manometer, bei denen die Deformation einer dünnen Membran durch den Druck gemessen wird - eignen sich praktisch nur für den Bereich zwischen einigen bar und 1 mbar. Bei kleineren Drücken werden die in diesen Anordnungen durch Druckänderungen hervorgerufenen Veränderungen der Meßgröße so gering, daß eine genaue Ablesung nicht mehr möglich ist. Sollen wesentlich geringere Gasdrücke gemessen werden, so mißt man im Allgemeinen nicht mehr die unmittelbaren Wirkungen des Druckes auf ein mechanisches System, sondern man bedient sich sekundärer Meßgrößen, deren Wert von der Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Gasmolekülen - also vom Druck - abhängt. Solche sekundären Manometer sind: Die Wärmeleitfähigkeitsmanometer, bei denen die druckabhängige Wärmeleitfähigkeit als Meßgröße dient. Die Viskositätsmanometer, bei denen die Dämpfung bewegter Manometerteile durch die Restgasmoleküle gemessen wird. Die Radiometermanometer, welche das Moment messen, das durch die von einer geheizten Fläche kommenden Gasmoleküle bei Aufprall auf eine kalte Fläche übertragen wird. Die Ionisationsmanometer, bei denen die Gasmoleküle ionisiert und durch ein elektrisches Feld zum Ionenfänger „abgesaugt“ werden, wobei der Ionenstrom gemessen wird. Neben der Druckmessung mit diesen „sekundären“ Manometern besteht noch die Möglichkeit, den zu messenden Druck in genau definierter Weise zu vergrößern und dann direkt - etwa mit dem U-Rohr-Manometer- zu messen. Auf diesem Prinzip beruht das im Druckbereich von 100 mbar bis 10^{-5} mbar einsetzbare McLeod-Manometer.

Gasartabhängigkeit der Druckanzeige

Wird der Druck eines Gases mit einem U-Rohr-Manometer oder einem anderen mechanischen Manometer gemessen, so ist der angezeigte Druckwert unabhängig von der Art des Gases, das diesen Druck ausübt. Manometer, bei denen die Druckanzeige unabhängig von der Gasart ist, bezeichnet man auch als absolute Manometer. Der Druck kann bei solchen absoluten Manometern allein aus mechanischen Daten des Manometers und der Ablesung ermittelt werden. Bei den meisten sekundären Manometern ist dies nicht möglich: die abgelesene Meßgröße hängt nicht nur von den Daten des Meßgerätes und vom Druck, sondern auch von Eigenschaften des Gases, wie z.B. von seiner spezifischen Wärme, seiner Viskosität und seiner Ionisierungswahrscheinlichkeit ab. Solche Manometer sind also in ihrer Anzeige von der

Art des Gases abhängig, dessen Druck gemessen wird. Sie bedürfen einer Einmessung („Eichung“) gegen ein absolutes Manometer. Absolute Manometer für den Druckbereich unter 1 mbar sind das Manometer nach McLeod und - unter den sekundären Manometern - das Radiometer-Manometer oder Knudsen-Manometer.

Thermovac

Beim Thermovac, einem geregelten Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter, ist der in der Meßröhre befindliche Meßdraht ein Zweig einer Wheatstone'schen Brücke. Die an dieser Brücke liegende Heizspannung wird so geregelt, daß der Widerstand und damit die Temperatur des Meßdrahtes unabhängig von der Wärmeabgabe konstant ist. Das bedeutet, daß die Brücke immer abgeglichen ist. Da der Wärmeübergang vom Meßdraht auf das Gas mit zunehmendem Druck zunimmt, ist die an der Brücke anliegende Spannung ein Maß für den Druck. Die Meßspannung wird durch elektronische Mittel so korrigiert, daß sich eine annähernd logarithmische Skala über den ganzen Meßbereich von 10^{-3} bis 1013 mbar ergibt. Die Skalenangaben des Anzeigegerätes gelten für Stickstoff und für Luft.

Ionisations-Vakuummeter

Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter (Ionivacs) bestehen im Allgemeinen aus drei Elektroden (Glühkathode, Anode und Ionenfänger). Sie arbeiten bei niedrigen Spannungen und ohne äußeres Magnetfeld. Die Glühkathode ist eine sehr ergiebige Elektronenquelle.

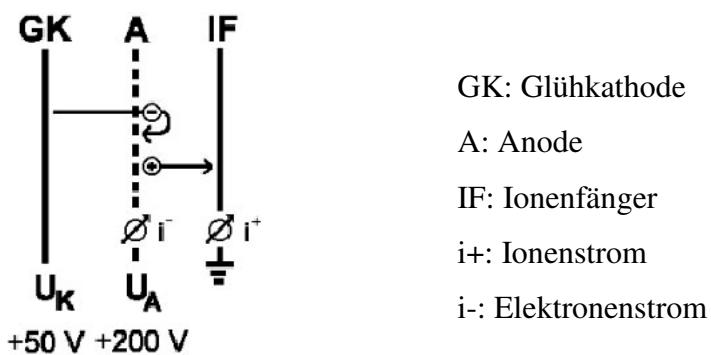


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Ionivacs

Die Elektronen werden im elektrischen Feld (Abb. 5) beschleunigt und nehmen aus dem Feld genügend Energie auf, um das Gas, in dem sich das Elektrodensystem befindet, zu ionisieren. Die gebildeten positiven Gasionen gelangen auf den bezüglich der Kathode negativen Ionen-

fänger und geben hier ihre Ladung ab. Der dadurch entstehende Ionenstrom ist ein Maß für die Gasdichte und damit für den Gasdruck. Die Elektrodenanordnung des im Versuch verwendeten Ionivacs, einem Ionisationsvakuummeter für Drücke bis 10^{-2} mbar, ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Um die Messung von Drücken bis zu 1 mbar zu ermöglichen (Hochdruckionisationsmanometer), muß die Kathode gegen relativ hohen Sauerstoffdruck resistent sein. Sie besteht deswegen aus einem Iridumbändchen, das mit Yttriumoxid überzogen ist (Bis vor ca. 10 Jahren wurde Thoriumoxid benutzt, das heute aus Strahlenschutzgründen nicht mehr verwendet wird).

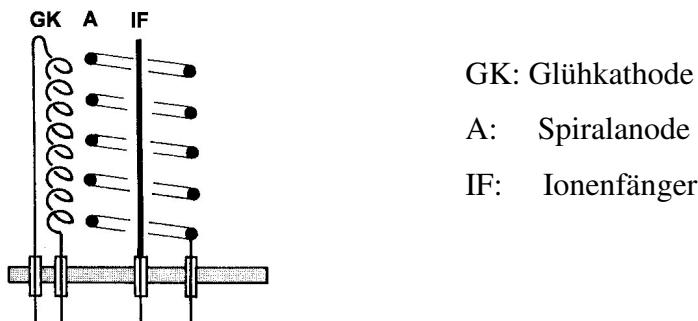


Abbildung 6: Querschnitt des im Versuch verwendeten Ionivacs

Aufgrund der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Gase ist auch die Druckanzeige des Ionivac gasartabhängig; die Skalenangaben des Anzeigegerätes gelten für Stickstoff. Eine Alternative zum Ionivac stellt das robustere Penningvac da. Es handelt sich um ein sog. Kaltkathoden-Ionisationsmanometer, das zur Erzeugung einer Stoffionisationslawine die Elektronen, die bei einer Gasentladung entstehen, durch ein senkrecht zum elektrischen Feld einer Dreielektrodenanordnung (Kathode-Anode-Kathode) angelegtes Magnetfeld auf Zykloidenbahnen zwingt. Diese Wegverlängerung erhöht die Stoffionisationswahrscheinlichkeit der Moleküle, und so kann die Entladung, deren Strom ein Maß für den Druck ist, aufrechterhalten werden. Die zwischen den Kathoden und der Anode anliegende Spannung ist relativ hoch und liegt im Bereich von 3000 V.

Das McLeod-Manometer

Das Meßprinzip des McLeod-Manometers beruht auf einer Anwendung des Boyle - Mariotte'schen Gesetzes. Die Druckmessung erfolgt nämlich dadurch, daß eine Gasmenge, die zunächst ein großes Volumen einnimmt, durch Heben eines Quecksilberspiegels auf ein kleineres Volumen komprimiert wird. Der auf diese Weise erhöhte Druck kann - nach dem Prinzip des U-Rohr-Manometers - gemessen und aus ihm der ursprüngliche Druck berechnet werden. An die Vakuumzuleitung (D) sind eine Kugel (Volumen B) mit aufgesetzter Kapillare (bb) genau bekannten Durchmessers und ein Vorratsgefäß (G) mit Quecksilber angeschlossen. Die Rohrleitung (D) ist mit einer Nebenleitung (a-a) versehen, die parallel zu (D) und zur Kapillare (b-b) verläuft und den gleichen Durchmesser wie (b-b) hat.

Wird nun durch (vorsichtiges) Belüften des Glasgefäßes (G) das Quecksilber bis zum Niveau (C) hochgedrückt, so wird das in dem Volumen (B) und (b-b) sich befindende und unter dem Druck p_1 stehende Gas eingeschlossen. Durch weiteres Belüften wird das eingeschlossene Gas durch das hochsteigende Quecksilber komprimiert, bis es sich vollständig in der Kapillare (b-b) befindet. Gleichzeitig ist das Quecksilberniveau in der Rohrleitung (D) und in der mit (D) in Verbindung stehenden und dazu parallelen Nebenleitung (a-a) angestiegen.

Die Glaskugel (G) wird nun so lange belüftet, bis das Quecksilberniveau in der Kapillare (a-a) mit dem geschlossenen Ende der Kapillare (b-b) in einer Höhe steht. Das Quecksilberniveau in der Kapillare (b-b) steht dann - dem in dem abgeschlossenen Kapillarraum (b-b) herrschenden Druck entsprechend - tiefer als in (a-a). Die Höhendifferenz Δh zwischen den Quecksilberniveaus in den beiden Kapillarschenkeln gibt direkt den in (b-b) herrschenden Druck p_2 in mm Hg an. Da auf dem Quecksilberniveau in (a-a) noch der Druck des nicht komprimierten Gases im Vakuumsystem lastet, müßte dieser Druck zu der Ablesung zwischen den beiden Quecksilberniveaus in den Kapillaren noch addiert werden. Da aber das Volumen (b-b) von der Größenordnung 100 : 1 oder größer ist, darf diese Druckkorrektur als vernachlässigbar klein im Allgemeinen unterbleiben.

Durch die Verwendung zweier Kapillarschenkel gleichen Querschnitts zum Druckvergleich werden Fehler infolge der - beim Quecksilber sehr erheblichen - Kapillardepression vermieden.

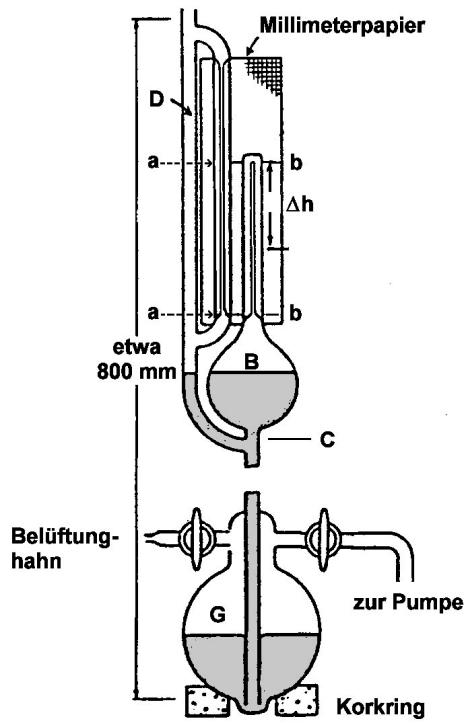


Abbildung 7: McLeod-Manometer

Über den Belüftungshahn lässt man Hg durch ein Rohr ansteigen, bis das Quecksilber im Rohr a auf einer Höhe mit dem geschlossenen Ende der Kapillare b steht. Dadurch wird das eingeschlossene Gasvolumen $V_1 = B + b \cdot b$ auf das Volumen $V_2 = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta h$ komprimiert (r = Kapillarradius). Es gibt für den Druck vor der Kompression $V_1 = p_2 \cdot V_2 / V_1$ mit p_2 als Druck im eingeschlossenen Kapillarvolumen, der gleich der Gewichtskraft der Quecksilbersäule pro Flächeneinheit $p \cdot J \cdot \Delta h$ sein muß. (p = Hg-Dichte, g = Erdbeschleunigung)

Das Volumen $(B + b \cdot b)$ wird durch Auswiegen genau bestimmt. Der Durchmesser der Kapillare kann durch Auswiegen eines Quecksilberfadens genau gemessener Länge ebenfalls sehr genau ermittelt werden. Das Volumen $V_1 = B + b - b$ ist bekannt, V_2 lässt sich aus dem Kapillardurchmesser d und der abgelesenen Höhendifferenz Δh zwischen den beiden Quecksilberniveaus bestimmen. Bei Kenntnis des Volumens $(B+b-b) = V_1$, des Kapillardurchmessers d und damit zusammen mit der abgelesenen Höhendifferenz Δh zwischen den beiden Quecksilberniveaus auch das Volumen V_2 des in der Kapillare komprimierten Gases lässt sich nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz der Druck p_1 des Gases vor der Kompression berechnen:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

Und wegen:

$$p_2 = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad (2)$$

$$V_2 = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta h \quad (3)$$

folgt:

$$p_1 = \frac{p_2 V_2}{V_1} = \frac{\rho g \Delta h V_2}{V_1} \quad (4)$$

$$p_1 = \frac{\pi \rho g (\frac{d}{2})^2 (\Delta h)^2}{V_1} \text{ [mbar]} \quad (5)$$

mit ρ = Dichte von Quecksilber bei der Meßtemperatur und g = Erdbeschleunigung.

Um das Quecksilberniveau wieder abzusenken, evakuiert man die Kugel (G) mittels der Vorpumpe. Beim Ablassen des Quecksilbers mit Hilfe des zur Pumpe führenden Hahnes ist darauf zu achten, daß der Faden in der Kapillare (b-b) möglichst wenig ruckelt. Das Quecksilber muß so weit sinken, daß es sich deutlich unter dem Punkt C befindet. Wird bei gutem Vakuum Quecksilber in der geschlossenen Kapillare gegen die Abschlusskuppe gedrückt und danach wieder gesenkt, dann kommt es vor, daß sich der Meniskus in der offenen Kapillare tiefer als in der geschlossenen einstellen läßt. Das Quecksilber bleibt in der Kuppe haften und steht oft einige Zentimeter höher als in der Vergleichskapillare. Man spricht dann von "Klebevakuum". Das Entstehen eines Klebevakuum ist abhängig von der Güte des Vakuums und von der Form der Abschlußkuppe. Ein Vorteil des McLeod-Manometers ist - wie bereits oben erwähnt - die Unabhängigkeit seiner Anzeige von der Gasart. Ein Nachteil dieses Manometers ist, daß es keine kontinuierliche Druckanzeige liefert; zu jeder Druckmessung muß das Quecksilber erneut in das Meßsystem gepumpt werden. Vorsicht ist geboten bei Anwesenheit von leicht kondensierbaren Dämpfen. Diese können beim Kompressionsvorgang kondensieren und die Messung in undefinierter Weise beeinflussen.

Versuchsdurchführung

Wenn Sie die Apparatur übernehmen, sind die Vakuumpumpen bereits eingeschaltet und die Apparatur gut evakuiert. Jetzt wird der Hahn 5 zur Pumpe vom Assistenten geschlossen, und die Messung kann beginnen.

In den Druckbereichen von 10^{-3} – 10^{-2} mbar und 10^{-2} – 10^{-1} mbar sind jeweils 10 Meßpunkte aufzunehmen. Dazu wird bei 10 verschiedenen Drücken jeweils das Thermo- und Ionivac sowie das McLeod-Manometer abgelesen. Um nach einem Meßpunkt den Druck, falls nötig, zu erhöhen, wird Hahn 3 in Abb. 8 einmal um 360° gedreht. Die Dosierung richtet sich nach der Güte des erreichten Vakuums.

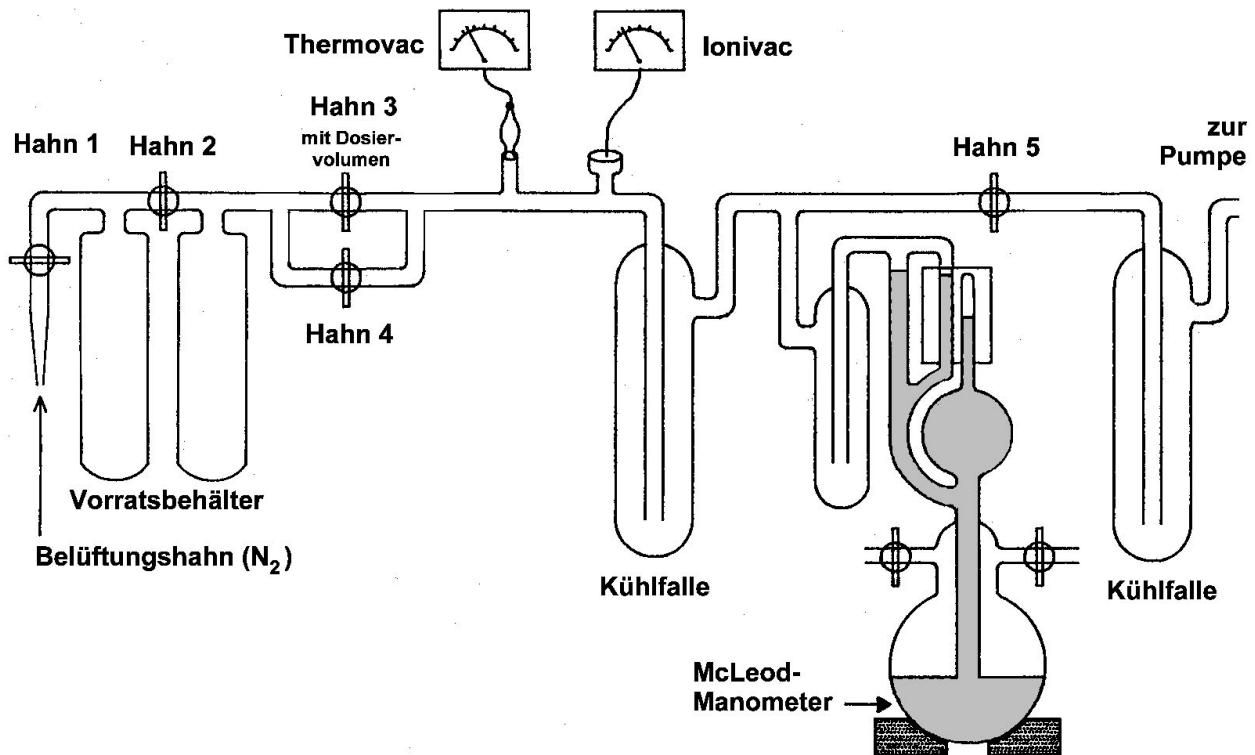


Abbildung 8: Versuchsaufbau

Bei einem Druck von 10^{-2} mbar schaltet sich das Ionivac automatisch aus (s. Kapitel 1.2.3) und wird auch nicht wieder eingeschaltet. Nachdem sich das Ionivac ausgeschaltet hat, wird Hahn 2 in Abb. 8 aufgedreht, und bleibt bis zum Ende der Messungen offen.

Der während der Messung verdampfende flüssige Stickstoff muß laufend ergänzt werden. Zum Nachfüllen wird ein kleiner Dewar verwendet.

Auswertung

A1 Die von Ionivac und Thermovac angezeigten Drücke sind in einem Diagramm gegen den vom McLeod-Manometer abgelesenen Druck aufzutragen. Die Werte sind hierzu mittels Gleichung (5) in mbar umzurechnen.

Kapillardurchmesser d	1,2 mm
Volumen V_1	$40,73 \text{ cm}^3$
Dichte Quecksilber ρ_{Hg}	$13,546 \text{ g/cm}^3$
Erdbeschleunigung g	$9,81 \text{ m/s}^2$

Tabelle 3: Benötigte Konstanten zur Umrechnung von mm Hg in mbar

A2 Für beide Geraden soll eine lineare Regression durchgeführt werden.

F1 Für die erhaltenen Gleichungen der Form $y = ax + b$ sind die Koeffizienten a und b, der Korrelationskoeffizient r sowie die Standardabweichungen σ_y, σ_a und σ_b anzugeben.

	Thermovac	Ionivac
A		
B		
R		
σ_y		
σ_a		
σ_b		

Tabelle 4: Ergebnis der linearen Regression

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Funktionsweise von McLeod-Manometer, Ionivac und Thermovac
- Funktionsweise von Turbopumpe, Öldiffusionspumpe und Drehschieberpumpe
- Boyle-Mariottesches Gesetz

Antestat:

Versuch K2: Kinetik der Hydrolyse von Malachitgrün

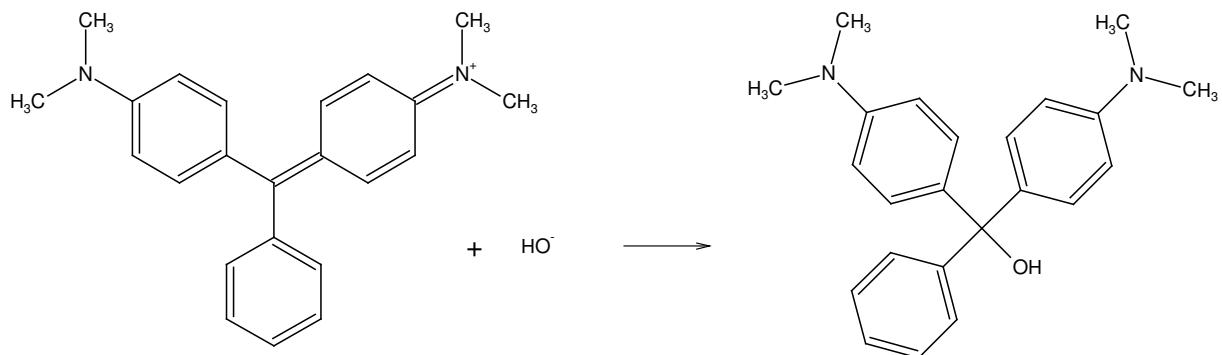
Aufgabenstellung

Die Kinetik der basenkatalysierten Hydrolyse von Malachitgrün in wässriger Lösung ist zu untersuchen. Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante sind jeweils mit verschiedenen Methoden zu bestimmen.

Theoretische Grundlagen

Allgemeines

Malachitgrün reagiert in wässriger Lösung bei pH = 9 nach:



Die Reaktion lässt sich bequem spektralphotometrisch verfolgen, da die Carbinolbase farblos ist. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



Daneben findet auch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser statt:



Damit ergibt sich für die Abnahme der Konzentration von Malachitgrün:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][OH^-] + k_2[A][H_2O] \quad (3)$$

Die Wasserkonzentration bleibt wie die OH⁻ Konzentration während der Reaktion praktisch konstant und kann mit k_1 und k_2 zu einer neuen Konstanten k zusammengefaßt werden:

$$k_1[OH^-] + k_2[H_2O] = k \quad (4)$$

Damit lautet das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

Es handelt sich hiermit um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Integration des Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung ergibt:

$$\ln \frac{A}{A_0} = kt \quad (6)$$

2. 3. Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion

Die Konzentrationsänderung wird spektralphotometrisch verfolgt. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion wird durch das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d \quad (7)$$

mit der Absorbanz (Extinktion) A , der Intensität I , dem molaren Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration c und der Schichtdicke d . Um die Extinktion als Meßgröße einzuführen, betrachten wir zuerst eine allgemeine Reaktion:



Für die zur Zeit t gemessene Extinktion gilt dann:

$$A_\lambda = (a \varepsilon_{a,\lambda} + p \varepsilon_{p,\lambda}) d \quad (9)$$

A und p stellen die Konzentrationen zur Zeit t dar. Führt man die Umsatzvariable x ein, erhält man für die jeweiligen Konzentrationen:

$$a = a_0 + V_a x, \quad p = p_0 + V_p x \quad (10)$$

a_0 ist die Konzentration zur Zeit $t = 0$. p_0 ist dann gleich Null. Damit ergibt sich für die Extinktion:

$$A_\lambda = (a_0 + V_a x) \varepsilon_{a,\lambda} d + V_p x \varepsilon_{p,\lambda} d \quad (11)$$

Ausmultiplizieren und Umordnen führt zu:

$$A_\lambda = a_0 \varepsilon_{a,\lambda} d + d (V_p \varepsilon_{p,\lambda} + V_a \varepsilon_{a,\lambda}) x \quad (12)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $x = 0$ und man erhält $A_{\lambda,0}$. Führt man die neue Variable q_λ ein

$$q_\lambda = d (V_p \varepsilon_{p,\lambda} + V_a \varepsilon_{a,\lambda}) \quad (13)$$

bzw. allgemein

$$q_\lambda = d \sum_i V_i \varepsilon_{i,\lambda} \quad (14)$$

so erhält man:

$$A_\lambda - A_{\lambda,0} = q_\lambda x \quad (15)$$

Die zeitliche Änderung der Umsatzvariablen bzw. der Extinktion beträgt:

$$\frac{1}{q_\lambda} \frac{d(A_\lambda - A_{\lambda,0})}{dt} = \frac{1}{q_\lambda} \frac{dA_\lambda}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (16)$$

Mit dieser Gleichung können für einfache und einheitliche Reaktionen die Zeitgesetze abhängig von der Extinktion aufgestellt werden. Dies wird am Beispiel der hier vorliegenden Reaktion durchgeführt. Das Zeitgesetz der Reaktion lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a_0 - x) \quad (17)$$

Einsetzen von (15) und (16) führt zu:

$$\frac{dA_\lambda}{dt} = q_\lambda k_1 \left(a_0 - \frac{A_\lambda - A_{\lambda,0}}{q_\lambda} \right) = k_1 (a_0 q_\lambda - A_\lambda + A_{\lambda,0}) \quad (18)$$

Mit

$$q_\lambda = d(\epsilon_{p,\lambda} - \epsilon_{a,\lambda}) \quad (19)$$

erhält man:

$$\frac{dA_\lambda}{dt} = k_1 (a_0 \epsilon_{p,\lambda} d - a_0 \epsilon_{a,\lambda} d - A_\lambda + A_{\lambda,0}) \quad (20)$$

$$\frac{dA_\lambda}{dt} = k_1 (A_{\lambda,\infty} - A_\lambda) \quad (21)$$

da $A_{\lambda,0} = a_0 \epsilon_{a,\lambda} d$ und $A_{\lambda,\infty} = a_0 \epsilon_{p,\lambda} d$, d.h. das Edukt ist bei $t = \infty$ vollständig umgesetzt. Integration von (21) mit der Bedingung, dass bei $t = 0$ $A_\lambda = A_{\lambda,0}$ ist liefert:

$$\ln \frac{A_{\lambda,\infty} - A_\lambda}{A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}} = -k_1 t \quad (22)$$

Absorbiert das Produkt nicht bei der Wellenlänge λ , so gilt $\epsilon_{p,\lambda} = 0$ und $A_{\lambda,\infty} = 0$. Das führt zu:

$$\ln \frac{A_\lambda}{A_{\lambda,0}} = -k_1 t; \quad A_\lambda = A_{\lambda,0} e^{-k_1 t} \quad (23)$$

Für den Fall $\epsilon_{a,\lambda} = 0$ und $A_{\lambda,0} = 0$ folgt analog:

$$\ln \frac{A_{\lambda,\infty} - A_\lambda}{A_{\lambda,\infty}} = -k_1 t; \quad A_\lambda = A_{\lambda,\infty} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (24)$$

Bestimmung der Einheitlichkeit einer Reaktion

Extinktionsdiagramme ($A_i(t) = f(A_I(t))$): Trägt man die bei einer Wellenlänge λ_i gemessene Extinktion gegen eine bei der Wellenlänge λ_1 gemessene auf, so ergeben sich Geraden, wenn es sich um eine einheitliche Reaktion handelt.

2. 5. Bestimmung der Reaktionsordnung nach Powell

Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung nach Powell werden die dimensionslosen Parameter α und τ eingeführt:

$$\alpha = \frac{c}{c_0} \quad (25)$$

$$\tau = kc_0^{n-1}t \quad (26)$$

Damit erhält man für eine Reaktion erster Ordnung:

$$\ln \alpha = -\tau \quad (27)$$

Und für Reaktionen n-ter Ordnung:

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\tau \quad (28)$$

In diesen Gleichungen tauchen k und c_0 nicht mehr explizit auf. Trägt man nun α gegen $\log \tau$ für verschiedene Reaktionsordnungen auf (Powell-Diagramm) und vergleicht mit der aus den Meßwerten erhaltenen Kurve, kann man so die Reaktionsordnung bestimmen. Die experimentell bestimmte Kurve ist wegen $\log \tau = \log t + \log k[A]_0^{n-1}$ um $\log k[A]_0^{n-1}$ gegenüber der aus dem Powell-Diagramm verschoben.

V1 Welche anderen Methoden zur Bestimmung von Reaktionsordnungen kennen Sie?

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante nach Swinbourne

Für die genaue Auswertung kinetischer Messungen ist es notwendig, die genauen Werte von $A_{\lambda,0}$ und $A_{\lambda,\infty}$ zu bestimmen. Während dies für die Anfangskonzentration relativ einfach ist, ist dies für den Endwert ungleich schwerer. Aus diesem Grund wurden Verfahren entwickelt, die diese Schwierigkeiten umgehen. Voraussetzung dieser Verfahren ist es, die Extinktionsmessungen im Verlauf der Reaktion in festen Zeitabständen durchzuführen. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,t} = (A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}) e^{-k_l t} \quad (29)$$

Zur Zeit $t' = t + \Delta t$ gilt:

$$A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,t+\Delta t} = (A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}) e^{-k_l(t+\Delta t)} \quad (30)$$

Die Differenz beider Gleichungen ergibt:

$$A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t} = (A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}) e^{-k_l t} (1 - e^{-k_l \Delta t}) \quad (31)$$

Mit (29) erhält man schließlich:

$$A_{\lambda,t+\Delta t} = A_{\lambda,\infty} \left(1 - e^{-k_i \Delta t}\right) + A_{\lambda,t} e^{-k_i \Delta t} \quad (32)$$

Hält man Δt konstant, so muß $A_{\lambda,t+\Delta t}$ gegen $A_{\lambda,t}$ aufgetragen, eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante bestimmen lässt.

V2 Formen Sie (32) so um, dass die Geradengleichung erkennbar ist. Welches sind Achsenabschnitt und Steigung?

Versuchsdurchführung

Aufbau der Versuchsapparatur

Die Messung der Extinktion wird dem Cary Win50 Spektrometer durchgeführt. Die Absorptionspektren sollen bei 30, 35 und 40 °C aufgenommen werden. Die erste Gruppe am Versuchstag führt den Versuch bei 30 °C durch, die beiden folgenden Gruppen entsprechend bei 35 und 40 °C.

Die Einstellung der Messparameter erfolgt gemeinsam mit dem Assistenten.

Scan range: 600 – 230 nm

Cycle count: 40

Cycle time: 1 min

Scan rate: 2000 nm/min

Autoconvert „select for ASCII (csv)“

Diese Einstellungen führen zu einem Datenintervall von 5 nm und einer Messzeit von 0.15 s pro Datenpunkt und einer Messzeit von 13 s pro Spektrum.

Wählen Sie zum Speichern einen aussagekräftigen Namen: „Gruppennummer_Datum.csv“

Aufnahme der Extinktionsänderung

Die Extinktionsänderung wird in einer Tandemküvetten verfolgt. Hierzu wird zunächst eine Küvette mit destilliertem Wasser gefüllt und ein Nullabgleich vorgenommen. Danach wird die Küvette mit folgenden Lösungen gefüllt: eine Kammer mit 1.0 ml Pufferlösung pH = 9; eine Kammer mit 1.0 ml Malachitgrünlösung. Nach 10 minütiger Temperierung wird die Küvette durch Schütteln gemischt und die Messung gestartet.

Auswertung

A1 Zeichnen Sie mit Excel das Extinktions-Zeitdiagramm für 645 nm.

A2 Bestimmung der Einheitlichkeit der Reaktion: Zeichnen Sie Extinktionsdiagramme $A_i(t) = f(A_I(t))$ für die Wellenlängepaare 645 – 425, 425 – 315 und 425 – 255 nm.

A3 Bestimmen Sie die durch einen exponentiellen Fit an das Extinktionszeitdiagramm bei 645 nm.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

Reaktionsordnung, Reaktionsmolekularität, Integration einfacher Zeitgesetze, Halbwertszeit, Pseudoordnungen, Arrhenius-Gleichung, Parallel- und Folgereaktionen.

Sicherheitshinweise und Entsorgung

Beim Einfüllen der Lösungen und bei Schütteln der Küvetten sind Schutzbrillen zu tragen.
Malachitgrün ist giftig (R21, R22; S2-24/25)

Weiterführende Literatur

- [1] K. Kleinermanns, Vorlesungsskript Chemische Kinetik, Düsseldorf 2008
<http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~pc1/gpc-vorlesung/gpc/index-gpc.html>
- [2] H. Mauser Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974
- [3] S. Bodforss, S. Anriand, R. Cigén, Salzbildung und Hydrolyse von Malachitgrün. Z. Phys. Chem. (Leibzsch) 203, 73 – 85 (1954)
- [4] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Aufl., Weinheim 1998

Versuch K3: Adsorption an fester Grenzfläche

Aufgabenstellung

Die Adsorptionsisotherme von Essigsäure an Aktivkohle bei Raumtemperatur soll bestimmt werden. Es soll überprüft werden, ob die experimentelle Adsorptionsisotherme mit den Modellen von Langmuir und/oder Freundlich beschrieben werden kann.

Theoretische Grundlagen

Die Ansammlung gasförmiger oder gelöster Teilchen an der Oberfläche von Festkörpern (oder Flüssigkeiten) wird *Adsorption* genannt. Den umgekehrte Vorgang, die Ablösung adsorbiert Teilchen, bezeichnet man als *Desorption*. Die Substanz, deren Teilchen adsorbiert werden, nennt man *Adsorptiv*, die adsorbierte Substanz heißt *Adsorbat* und das Material der Oberfläche ist das *Adsorbens* oder *Substrat*.

Moleküle und Atome können auf verschiedene Weise an der Oberfläche des Festkörpers haften. Bei der *Physisorption* (physische Adsorption) werden die Teilchen durch schwache Bindungen wie van der Waals-Bindungen, Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche gehalten. Die Stärke der Bindung ist durch die Adsorptionsenthalpie gegeben, die die Größenordnung von Kondensationsenthalpien hat. Typische Werte liegen um 20 kJmol^{-1} . Diese Energien reichen nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus, so daß physisorbierte Moleküle intakt bleiben, aber eventuell deformiert werden.

Bei der *Chemisorption* werden die Teilchen durch eine chemische Bindung (kovalent oder ionisch) an die Oberfläche gebunden. Trotz der chemischen Bindung können die chemisorbierten Teilchen durchaus sehr beweglich auf der Oberfläche sein. Die Adsorptionsenthalpie bei der Chemisorption ist in der Größenordnung chemischer Bindungsenthalpien. Typische Werte sind 200 kJmol^{-1} . Diese Energie ist hinreichend groß, um Bindungen im adsorbierten Molekül aufzubrechen. Dieser Bindungsbruch ist oft der erste Schritt in einer heterogenen Katalyse.

Den Anteil der Oberfläche, der mit adsorbierten Teilchen bedeckt ist, nennt man Belegungs- oder Bedeckungsgrad. Ist N_a die Zahl der adsorbierten Teilchen und N_{\max} die Zahl aller belegbaren Plätze der Oberfläche, dann ist der Belegungsgrad θ :

$$\theta = \frac{N_a}{N_{\max}} \quad (1)$$

Die Zahl der freien Plätze ist dann $(1-\theta)N_{\max}$.

Der Belegungsgrad θ ist offensichtlich abhängig von der Adsorptivkonzentration, aber auch

von der Temperatur. Die Abhängigkeit des Belegungsgrades θ von der Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur nennt man *Adsorptionsisotherme*. Kennt man N_{\max} nicht, muß man berücksichtigen, daß die Zahl der Plätze proportional zur Größe der Oberfläche sind. Im Fall eines pulverförmigen Adsorbens ist die Oberfläche der Masse proportional, so daß der Belegungsgrad θ proportional zu der adsorbierten Stoffmenge pro Masseneinheit Adsorbens \bar{n}_a proportional wird. Die Adsorptionsisotherme ist dann die Auftragung \bar{n}_a gegen die Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs.

Mit den folgenden Annahmen

- Alle Adsorptionsplätze sind äquivalent
- Die Adsorptionswahrscheinlichkeit (der Anteil der Stöße eines Adsorptivteilchens mit der Oberfläche, der zur Adsorption führt) ist unabhängig davon, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind
- Die Adsorption führt maximal zu einer vollständigen monomolekularen Bedeckung der Oberfläche

konnte Langmuir einen funktionalen Zusammenhang zwischen Adsorptivkonzentration und Belegungsgrad herleiten. Danach ist die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional zu der Adsorptivkonzentration c und der Zahl der freien Plätze:

$$r_a = k_a c (1 - \theta) \quad (2)$$

(k_a ist die zugehörige Geschwindigkeitskonstante der Adsorption). Die Desorptionsgeschwindigkeit dagegen ist unabhängig von der Adsorptivkonzentration, aber proportional zum Anteil der besetzten Plätze:

$$r_d = k_d \theta \quad (3)$$

Im dynamischen Gleichgewicht sind Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich:

$$r_a = r_d \Rightarrow k_a c_{Gl} (1 - \theta) = k_d \theta \quad (4)$$

Auflösung nach θ gibt:

$$\theta = \frac{c_{Gl}}{(k_d/k_a) + c_{Gl}} \quad (5)$$

Mit der Gleichgewichtskonstanten der Adsorptionsreaktion $K = k_a/k_d$ und $\theta = n_a/n_{\max}$ (adsorbierte Stoffmenge n_a , maximal adsorbierbare Stoffmenge n_{\max}) ergibt sich die *Langmuirsche Adsorptionsisotherme*:

$$\bar{n}_a = \frac{n_{\max} K \cdot c_{Gl}}{1 + K \cdot c_{Gl}} \quad (6)$$

Diese Adsorptionsisotherme gibt die lineare Abhängigkeit zwischen \bar{n}_a und c_{Gl} im Bereich

kleiner Konzentrationen sowie das Erreichen des Grenzwertes der monomolekularen Bedeckung bei hohen Konzentrationen gut wieder. Es gibt jedoch viele Adsorptionssysteme, die in ihrem Verhalten beträchtlich von der Langmuirschen Form abweichen. Diese Abweichungen sind auf Verletzungen der obengenannten Angaben zurückzuführen. Häufig verringert sich beispielsweise die Adsorptionsenthalpie mit wachsendem Bedeckungsgrad.

Neben der Langmuirschen Form existieren weitere Ausdrücke für die Adsorptionsisotherme, die die experimentellen Isothermen oft besser wiedergeben. Eine verbreitete einfache Form geht auf *Freundlich* zurück:

$$\bar{n}_a = a_1 c^{1/a_2} \quad (7)$$

mit den systemspezifischen Konstanten a_1 und a_2 .

In diesem Versuch soll die experimentelle Adsorptionsisotherme für die Adsorption von Essigsäure (in wäßriger Lösung) an Aktivkohle bei Raumtemperatur aufgestellt werden. Es soll untersucht werden, ob die Daten mit den Modellen von Langmuir und Freundlich in Übereinstimmung sind. In diesem Fall sollen die Konstanten des jeweiligen Ansatzes berechnet werden.

Versuchsdurchführung

Verdünnte Essigsäure mit Konzentrationen von etwa $c_{\text{HAc}} = 1,0; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 \text{ mol l}^{-1}$ ist vorhanden. Ggf. wird der genaue Titer durch Titration mit 0,1 N NaOH (Indikator: Phenolphthalein) bestimmt. Der Reihe nach werden jeweils 50 ml dieser Lösungen mit jeweils etwa 3 g pulverförmiger Aktivkohle (mit der Analysenwaage zu wägen) im verschlossenen Erlenmeyerkolben mindestens 30 min. stehengelassen und gelegentlich geschwenkt. Anschließend wird filtriert (ohne Nachwaschen!). Die ersten 10 ml des Filtrats werden verworfen. Bei der 0,1 N und 0,05 N werden 100 ml dieser Lösung mit jeweils 6 g Aktivkohle versetzt.

F1 Warum muß der Vorlauf verworfen werden? Notieren Sie Ihre Antwort hier:

Vom Filtrat werden 2 ml (für 1,0 mol l⁻¹), 5 ml (für 0,5), 10 ml (für 0,3 und 0,2) bzw. 25 ml (für 0,1 und 0,05) abpipettiert und für die Titration ggf. verdünnt. Die Gleichgewichtskonzentration c_{GI} wird durch Titration mit 0,1 N Natronlauge bestimmt. Die adsorbierte Stoffmenge n_a bestimmen Sie aus der Differenz der eingesetzten Konzentrationen c_{HAc} und der

Gleichgewichtskonzentration c_{Gl} .

Versuchsauswertung

Experimentelle Adsorptionsisotherme.

F2 Tabellarisch anzugeben sind (a) die Meßwerte, (b) die berechneten Werte: Gleichgewichtskonzentration c_{Gl} , die adsorbierte Stoffmenge n_a und die Stoffmenge je Gramm Aktivkohle \bar{n}_a .

$c_{\text{Hac}}[\text{mol l}^{-1}]$	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05
$V_{\text{NaOH}(0,1 \text{ N})}$						
c_{Gl}						
n_a						
\bar{n}_a						

A1 Die experimentelle Adsorptionsisotherme $\bar{n}_a(c_{\text{Gl}})$ ist graphisch darzustellen. Die Temperatur der Isotherme ist im Plot zu vermerken.

Auswertung nach Langmuir. Kann die Adsorption von Essigsäure an Aktivkohle für die betrachtete Temperatur und Konzentrationsbereich durch die Langmuir-Isotherme beschrieben werden? Um diese Frage beantworten zu können, wird die linearisierte Form der Langmuir-Isotherme benutzt:

$$\frac{1}{\bar{n}_a} = \frac{1}{n_{\max} K} \cdot \frac{1}{c_{\text{Gl}}} + \frac{1}{n_{\max}} \quad (8)$$

V1 Leiten Sie diese Gleichung aus Gl. (6) in Ihrem Vorprotokoll her.

A2 Trägt man nun $1/\bar{n}_a$ gegen $1/c_{\text{Gl}}$ auf, erhält man eine Gerade. Systematische Abweichungen von einer Geraden deuten auf Abweichungen vom Langmuir-Modell. Sind die Daten in Übereinstimmung mit dem Langmuir-Modell, sind aus Steigung und Ordinatenabschnitt die maximale Bedeckung pro Gramm Aktivkohle n_{\max} und die Gleichgewichtskonstante der Adsorptionsreaktion K zu bestimmen.

Um die Ergebnisse mit Fehlerabschätzungen angeben zu können, sollen Steigung und Ordinatenabschnitt mit linearer Regression bestimmt werden. Unter der Annahme gleicher Meßfehler für alle Werte $1/\bar{n}_a$ kann auch der Standardfehler für Steigung und Ordinatenabschnitt berechnet werden (s. Abschnitt zur Fehlerrechnung). Für n_{\max} und K ergeben sich die Fehler dann per Fehlerfortpflanzung.

F3 Beide Werte sind mit ihren Fehlern anzugeben

\bar{n}_{\max}	\pm	
K	\pm	

Auswertung nach Freundlich. Analog zur Auswertung nach Langmuir kann die Auswertung mit der linearisierten Form der Freundlich-Isotherme erfolgen:

$$\ln \bar{n}_a = \ln a_1 + \frac{1}{a_2} \ln c_{\text{Gl}} \quad (9)$$

V2 Leiten Sie diese Gleichung aus Gl. (7) in Ihrem Vorprotokoll her.

A3 Trägt man nun $\ln \bar{n}_a$ gegen $\ln c_{\text{Gl}}$ auf, erhält man eine Gerade.

F4 Die Konstanten a_1 und a_2 sind mit ihrem Standardfehler zu berechnen und anzugeben:.

a_1	\pm	
a_2	\pm	

Verwendete Chemikalien:

Essigsäure 0,3 m: reizend

Natronlauge 0,1 m: reizend; R 35; S 2-26-27-37/39

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Beschreibung der Adsorptionsmodelle von Langmuir, Freundlich und BET
- Linearisierung der Adsorptionsgleichungen
- Fehlerfortpflanzung und lineare Regression

Weiterführende Literatur

1. Atkins, P. W.: Physikalischen Chemie
 2. Wedler, G.: Lehrbuch der physikalischen Chemie
 3. Walcher, W.: Praktikum der Physik, Teubner Verlag Stuttgart 1994, S.38/39 (lineare Regression mit Standardabweichung der Geradenkoeffizienten)
- Sachs, L.: Angewandte Statistik, Springer Verlag 1999, (ausführliche Diskussion von linearer Regression)

Antestat:

Versuch K4: Viskositetrie

Aufgabenstellung

In diesem Versuch bestimmen Sie Viskositäten von verschiedenen Flüssigkeiten. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Propanol, Glykol und Glycerin soll bestimmt werden

Theoretische Grundlagen

Viskosität

Wird ein Stoff (gasförmig, flüssig oder fest) verformt, so setzt er der Formänderung einen Widerstand entgegen, den man allgemein als seine Viskosität bezeichnet. Bewegt sich eine Flüssigkeitsschicht (auch Gas) mit konstanter Geschwindigkeit u in x -Richtung parallel zu einer zweiten Schicht, dann wirkt zwischen den beiden Schichten eine Reibungskraft F_R . Die Bewegungsenergie wird durch die Reibung in Wärme umgewandelt. Die Viskosität eines Stoffes ist daher ein Maß für die innere Reibung. Die Viskosität eines Stoffs ist maßgebend dafür, wie gut oder schlecht er durch ein Rohr strömt (z.B. Blut durch eine Ader, Kühlflüssigkeit in einem Kühlkreislauf) und welchen Widerstand er einem sich in ihm bewegenden festen Körper entgegensetzt. Zur Erklärung dieser Stoffeigenschaft geht man von folgendem Modell aus, das einen Schmierfilm (z.B. Öl) zwischen zwei sich gegeneinander bewegenden festen Körpern darstellt:

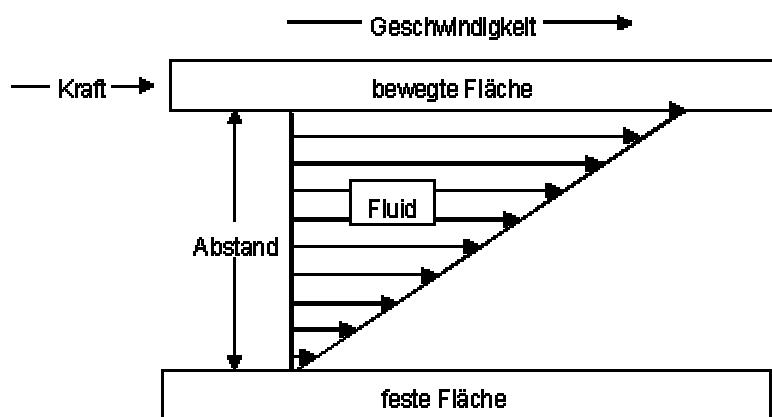


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Schichtenströmung zur Ableitung der Viskosität

Auf die der bewegten Platte benachbarten Flüssigkeitsschicht wird infolge der hier wirkenden Adhäsionskräfte die gleiche Geschwindigkeit übertragen. Diese Schicht überträgt dann über die (im Verhältnis zu den Adhäsionskräften schwächeren) Kohäsionskräfte einen Teil des Impulses auf die nächste Flüssigkeitsschicht, diese wieder auf die nächste usw. Dadurch bildet sich eine Schichtenströmung aus, wie in Abb.1 erkennbar ist.

Die Schergeschwindigkeit beschreibt die räumliche Veränderung der Flussgeschwindigkeit. Da in realen Flüssigkeiten Reibungskräfte vorhanden sind bedeutet eine unterschiedliche

Flussgeschwindigkeit an unterschiedlichen Orten auch eine Übertragung von Kraft. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ wird aus dem Verhältnis zwischen dem Geschwindigkeitsunterschied zweier benachbarter Flüssigkeitsschichten und deren Abstand berechnet. Mathematisch ausgedrückt ist die Schergeschwindigkeit der Gradient des Geschwindigkeitsfeldes. Da aber die Geschwindigkeit ebenfalls eine vektorielle Größe ist, ist die Schergeschwindigkeit ein Tensor zweiter Ordnung:

$$\dot{\gamma} = \nabla \vec{v} = \begin{matrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{matrix} \quad (1)$$

Aufgrund von Symmetriüberlegungen werden allerdings in vielen Problemen eine oder mehrere Komponenten des Tensors identisch Null. So beschränkt sich beispielsweise die Schergeschwindigkeit einer in einem zur z-Achse parallelen Rohr fließenden Flüssigkeit auf die Tensorelemente $\partial v_z / \partial x$ und $\partial v_z / \partial y$. Für alle anderen Komponenten ist entweder die Geschwindigkeit Null oder ihre Ableitung.

Bei zwei Platten, von denen eine in x-Richtung bewegt wird ist die einzige von Null verschiegene Komponente $\partial v_x / \partial y$, der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Bewegungsrichtung. Für viele Flüssigkeiten ist F_R proportional zur Fläche A der Schicht und zum Geschwindigkeitsgefälle dv_x/dy senkrecht zur Bewegungsrichtung x:

$$F_R = -\eta \cdot A \cdot (dv_x/dy) \quad (2)$$

Dies ist das Newtonsche Gesetz für das viskose Fließen. Der Proportionalitätsfaktor η ist für (Newtonsche) Flüssigkeiten, die der Beziehung (2) genügen, eine Stoffkonstante und nur von der Temperatur T und vom Druck p abhängig. Die Einheit der dynamischen Viskosität (Zähigkeit) η ist 1 Pa·s = 1000 mPa·s. Eine alte Einheit ist das Poise (1 Poise = 0.1 Pa·s). Die dynamische Viskosität ist immer dann wichtig, wenn die Massenträgheit der Flüssigkeit keine Rolle spielt, z.B. bei der Gleitlager- und Getriebeschmierung. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten ist für das Modell nicht von Belang. Es ist jedoch sinnvoll, anzunehmen, dass die Ausdehnung durch die mittlere freie Weglänge der Moleküle gegeben ist: Teilchen, die in eine bestimmte Schicht überwechseln haben eine "bremsende" Wirkung, sofern sie sich langsamer als die Teilchen der betrachteten Schicht bewegen und eine beschleunigende, wenn sie eine höhere Geschwindigkeit als diese haben (Transport von Impuls durch Stöße). Oberhalb einer bestimmten Fließgeschwindigkeit des Fluids nimmt die Viskosität plötzlich stark zu: Die laminare Strömung ist in eine turbulente Strömung umgeschlagen, in der die Schichten

miteinander verwirbeln und sich durchmischen. Das häufig auftretende Verhältnis von dynamischer Viskosität η und Dichte ρ wird kinematische Viskosität v genannt:

$$v = \eta/\rho \quad (3)$$

Die Einheit der kinematischen Viskosität ist: $1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (alte Einheit: $1 \text{ Stokes} = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Sie beschreibt das Strömungsverhalten unter Einfluss von Massenträgheit und Schwerkraft und wird z.B. für die Berechnung von Rohrströmungen benötigt. Bezieht man die Reibungskraft F_R auf die Fläche A , so erhält man aus (1) eine entsprechende Gleichung für die Schubspannung (Scherspannung) $S = F_R/A$, die zwischen den betrachteten Flüssigkeitsschichten besteht. Als Schubspannung bezeichnet man allgemein die Nichtdiagonalelemente τ des allgemeinen Spannungstensors:

$$\begin{matrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{matrix} \quad (4)$$

Die Diagonalelemente σ stellen dabei die Normalspannungen dar, also die Kräfte, die senkrecht zur Fläche wirken, sie werden je nach Richtung Zugspannung oder Druckspannung (und deren skalare Größe Druck) genannt. Die nichtdiagonalen Elemente τ werden als Schubspannungen bezeichnet. Sie wirken tangential zur Fläche, stellen also eine Belastung auf Scherung dar.

2.1. Das Hagen–Poiseuillesche Gesetz

Die dynamische Viskosität η wurde nach Gl. (2) definiert. Sie kann mit Hilfe des Hagen–Poiseuilleschen Gesetzes

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta L} \quad (5)$$

bestimmt werden. Zur Herleitung dieses Gesetzes geht man von folgenden Annahmen aus: Durch ein Rohr (Kapillare) mit der Länge L und dem Radius R bzw. dem Querschnitt $A = \pi R^2$ strömt infolge einer Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$ zwischen den Rohrenden eine Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit u , d.h. mit der Volumenströmung $dV/dt = A \cdot u$. Folgende Voraussetzungen sollen erfüllt sein:

- 1.) die Flüssigkeit ist inkompressibel,
- 2.) es wirken keine äußeren Kräfte,
- 3.) die Flüssigkeit benetzt die Rohrwand ($u(R) = 0$ auf der Rohrwand),
- 4.) laminare Strömung in Richtung der Rohrachse (keine Turbulenz),
- 5.) zeitlich (und in Strömungsrichtung auch örtlich) konstante Strömung.

Viskosität reiner Flüssigkeiten

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist unter normalen Bedingungen etwa 25- bis 75-mal größer als die des entsprechenden Dampfes. Sie nimmt mit wachsendem Druck zu, und zwar umso mehr, je komplexer die Moleküle gebaut sind. Sie vergrößert sich ebenfalls, wenn in ein Molekül polare Gruppen eingebaut werden. So ist z.B. die Viskosität von Anilin ($C_6H_5NH_2$) etwa sechsmal größer als die von Benzol (C_6H_6). Auch der Austausch eines H-Atoms der Methylgruppe gegen eine Hydroxylgruppe erhöht dementsprechend die Viskosität. Z.B. ist die Viskosität von Glycerin ($HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$) bei 25 °C etwa 340-mal so groß wie die des n-Propanols ($CH_3-CH_2-CH_2OH$). Entsprechend dieses unterschiedlichen Verhaltens der Viskosität hat man schon relativ früh die Flüssigkeiten in polare, nichtpolare und assoziierte Flüssigkeiten eingeteilt.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Für gasförmige Fluide lässt sich die Temperaturabhängigkeit aus den Eigenschaften für ideale Gase in guter Näherung berechnen. Man findet, dass sich die innere Reibung mit zunehmender Temperatur erhöht, was sich auf die größere Anzahl der Stöße zwischen den Gasmolekülen zurückführen lässt. Bei reinen Flüssigkeiten findet man dagegen, dass die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt. Man nimmt an, dass die Reibung durch die Wechselwirkungen (Dipol–Dipol, van der Waals, etc.) zwischen den Teilchen bestimmt ist. Damit sich die Schichten gegeneinander verschieben können, müssen Anziehungskräfte "gebrochen" und neu "ausgebildet" werden. Dazu ist in der Regel eine Aktivierungsenergie E_η erforderlich, d.h. die Temperaturabhängigkeit kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$\eta(T) = C_\eta e^{\frac{-E_\eta}{RT}} \quad (6)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Nicht-Newtonssche Flüssigkeiten

Die dynamische Viskosität η ist für viele Stoffe bei konstanter Temperatur und konstanter chemischer Struktur nicht konstant, sondern abhängig von den Spannungen und Verformungen, denen die Stoffe unterworfen werden. Verdoppelt man z.B. die Schergeschwindigkeit, so führt ein nicht-Newtonssches Verhalten zu einer Änderung der Schubspannung, die nicht dem doppelten Wert entspricht. Die wichtigsten Erscheinungen des nicht-Newtonsschen Fließverhaltens in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit zeigt Abb. 2:

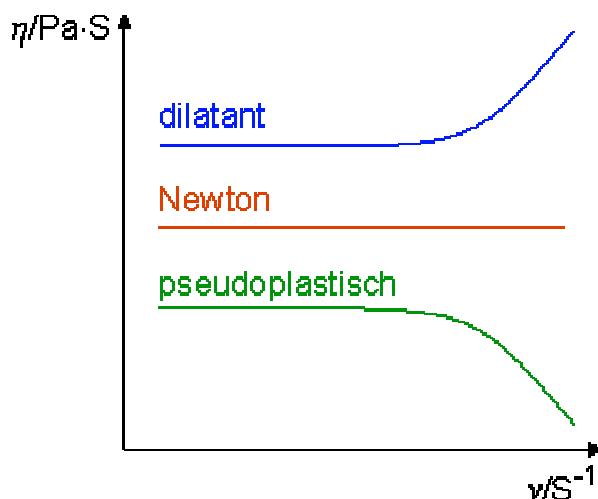


Abb. 2: Schematische Darstellung des Fließverhaltens nicht-NEWTON'scher Fluide

- Dilatanz: Von dilatantem Fließverhalten spricht man, wenn sich die Scherviskosität mit steigender Schergeschwindigkeit erhöht. (D.h. das Fluid wird beim Fließen "dickflüssiger".) Beispiel: Stärkeaufschämmung in Wasser. Ursache der Dilatanz: Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (Ladungen) und Immobilisierung des Dispersionsmittels.
- Plastizität: Bei Stoffen mit plastischem Fließverhalten beginnt das Fließen erst oberhalb einer Mindestschubspannung. Unterhalb dieser Grenze verhält sich die Substanz wie ein Feststoff. Bei diesen Stoffen handelt es sich meist um stark gefüllte, disperse Systeme mit benetztem dispersen Anteil. Bei sehr niedrigen Einwaagekonzentrationen des Feststoffes verhalten sich diese Fluide wie Newtonsche Flüssigkeiten. Beispiele: Farben, Lacke, Mayonnaise, Zahnpasta, Vaseline. Diese Stoffe sind meist gleichzeitig thixotrop¹.
- Pseudoplastizität: Pseudoplastisches Fließverhalten (Strukturviskosität) zeigen Polymerfluide oder Stoffe, die durch energetische Wechselwirkungen (H-Brücken, interionische Wechselwirkungen etc.) Überstrukturen aufbauen können. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten (im sogenannten Bereich der Ruhescherviskosität η_0 oder 1. Newtonschen Bereich) ist die Scherviskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit, d.h. die Kettenmoleküle bzw. -segmente relaxieren schnell genug. Oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit nimmt die Scherviskosität ab und weist dann eine lineare Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit auf. Als mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird eine Streckung der Polymerketten mit zunehmender Schergeschwindigkeit angenommen, bis ein Maximalwert

¹ Thixotropie bezeichnet die Eigenschaft eines nicht-Newtonschen Fluids, bei einer konstanten Scherung die Viskosität mit der Zeit zu verringern. Nach Aussetzung der Scherbeanspruchung wird die Ausgangsviskosität wieder aufgebaut. Das gegenseitliche Verhalten wird Rheopexie genannt.

erreicht ist. Beispiele: Lacke, Thermoplaste, Mehrbereichsöle, Klebstoffe. Diese Stoffe haben gleichzeitig die Tendenz viskoelastisch zu sein, d.h. neben den beim Fließen auftretenden Schubspannungen (viskoser Anteil) treten auch sogenannte Normalspannungen (elastischer Anteil) auf, wobei ein Teil der auf das Fluid wirkenden Deformationsenergie für reversible elastische Verformungen verbraucht wird.

Verfahren zur Viskositätsmessung

Das Kapillarviskosimeter

Gl. (3) ist die Grundlage für die Messungen von η bzw. v mit Kapillarviskosimetern. Man misst die Zeit t , in der ein fest vorgegebenes Volumen V durch die Kapillare fließt. Setzt man $\Delta p = \rho gh$ in Gl. (3) ein und berücksichtigt Gl. (2), so erhält man für die kinematische Viskosität v die einfache Beziehung:

$$v = C \cdot t \quad (7)$$

mit einer Apparatekonstanten

$$C = g\pi R^4 / 8VL \quad (8)$$

C sollte also in erster Näherung nicht von der Temperatur abhängen ($VL \sim R^4$).

Bei realen Messungen im Labor muss man noch den Energieaufwand für die Beschleunigung der Flüssigkeit im Einlauf der Kapillare K sowie die erhöhte Reibungsarbeit in der Anlaufstrecke (nichtparabolisches Geschwindigkeitsprofil) berücksichtigen und die Vorgänge am Auslauf berücksichtigen. Dies geschieht mittels der Hagenbach-Couette-Korrektur $-B/t$:

$$v = Ct - B/t \quad (9)$$

Normalerweise ist der Hagenbach-Couette-Term B/t klein gegen Ct . Im Prinzip kann man C und B aus den geometrischen Daten des Viskosimeters berechnen. Dann lässt sich v nach Gl. (9) absolut bestimmen. Meistens begnügt man sich aber mit Relativmessungen, indem man das Viskosimeter mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität kalibriert und aus den Messwerten C und B bestimmt.

Das Fallkörperviskosimeter

Beim Fallkörperviskosimeter wird die Fallzeit einer unter dem Einfluss der Schwerkraft durch die Flüssigkeit fallenden Kugel gemessen. Für überschlägige Messungen kann dann die Viskosität nach der unkorrigierten Stokeschen Formel berechnet werden:

$$\eta = 2gr^2(\rho_I - \rho)/9 \cdot v \quad (10)$$

In Gl. (8) bedeuten g die Erdbeschleunigung, r den Kugelradius, ρ_I die Dichte der Kugel, ρ die Dichte der Flüssigkeit und v die Fallgeschwindigkeit der Kugel.

Für das im Praktikum verwendete Kugelfallviskosimeter wird die dynamische Viskosität nach:

$$\eta = K(\rho_I - \rho)t[mPa \cdot s] \quad (11)$$

berechnet. Hierbei ist K die Kugelkonstante, ρ_1 die Dichte der Kugel, ρ die Dichte der Flüssigkeit und t die Fallzeit der Kugel zwischen den Markierungen auf dem Viskosimeter. K und ρ_1 entnehmen Sie aus der folgenden Tabelle.

V1 Berechnen Sie aus den Angaben in Tabelle 1 jeweils die Konstanten K aus Gleichung (11) für die verschiedenen Kugeln. N.b.: die Konstante K in der folgenden Tabelle wurde experimentell durch Anpassung an gemessene Viskositäten bestimmt. (Fallstrecke $L = 0.1$ m)

Kugel Nr.	Masse [g]	Durchmesser [mm]	Dichte [g/cm ³]	Konstante K [10 ⁻⁶ m ² /s ²]	Messbereich [mPa·s]
1	4.6113	15.812	2.228	0.00918	0.6-10
2	4.4233	15.600	2.225	0.09712	9-140
3	16.1602	15.601	8.128	0.09905	40-700
4	14.9373	15.198	8.127	0.67372	150-5000
5	11.6670	13.997	8.126	6.60738	1500-50000
6	5.6685	11.004	8.125	34.43822	>7500

Das Rotationsviskosimeter

Man kann die Viskosität auch aus dem Drehmoment ermitteln, das ein rotierender Zylinder auf eine in einem Behälter befindliche Substanz ausübt. Rotationsviskosimeter gibt es in verschiedenen Ausführungsformen, von denen hier nur die koaxialen Zylindersysteme behandelt werden sollen. Dieses koaxiale Zylinder-Messsystem kann man sich aus den parallelen, ebenen Platten des Newtonschen Modells dadurch entstanden denken, dass die Platten zu einem inneren und einem äußeren Zylinder rundgebogen wurden. Eine in dem so gebildeten Ringspalt befindliche Flüssigkeit kann wie in dem Plattenmodell einer definierten Scherung ausgesetzt werden. Unter den Bedingungen, die zu laminarem Fließen führen, kann dann eine mathematische Behandlung des Messproblems erfolgen

Das Schwingplattenviskosimeter

Das Schwingplatten-Viskosimeter misst die Viskosität durch Erkennung des elektrischen Stromes, der erforderlich ist, um die beiden Sensorplatten mit einer konstanten Frequenz von 30Hz und einer Amplitude von weniger als 1mm schwingen zu lassen. Zwischen den Sensorplatten befindet sich ein goldbeschichteter Temperatursensor zur präzisen Ermittlung der Messtemperatur. Dieses Gerät wurde anfänglich mit Substanzen bekannter Viskosität kalibriert und muss von Zeit zu Zeit nachkalibriert werden.

Versuchsdurchführung

- a) Bestimmen Sie die Viskositäten von n- Propanol, Glykol und Glycerin bei Raumtemperatur, bei 30, 40, 60 und 90°C mit dem Schwingplattenviskosimeter.

F1

Temperatur	n- Propanol	Glykol	Glycerin
RT			
30			
40			
60			
90			

- b) Bestimmen Sie die Viskosität von Glycerin bei einer selbst gewählten Temperatur und verdünnen Sie in 5 Experimenten mit Wasser sukzessive jeweils um den Faktor 2.

F2

	Konzentration [mol/l]	Viskosität [mPa·s]
Glycerin		
Verdünnung 1		
Verdünnung 2		
Verdünnung 3		
Verdünnung 4		
Verdünnung 5		

- c) Bestimmen Sie die Viskosität von Wasser mit dem Kugelfallviskosimeter einmal mit Kugel 1 und einmal mit Kugel 2. Messen Sie jeweils 5 Kugeldurchgänge. Vergleichen sie die erhaltenen Werte der beiden Kugeln. Entnehmen Sie die Dichte von Wasser bei der Messtemperatur der beim Versuch ausgelegten Tabelle.

F3

Messtemperatur:	Dichte von Wasser bei Messtemperatur:	
Kugelfallzeit/s	Kugel 1	Kugel 2

Auswertung

A1 Tragen Sie den Logarithmus der Viskosität von n- Propanol, Glykol und Glycerin gegen die reziproke (absolute) Temperatur auf und bestimmen Sie die Parameter aus Gleichung (6) und diskutieren Sie die Ergebnisse.

A2 Tragen Sie die Viskosität von Glycerin gegen die Konzentration von Glycerin auf und diskutieren Sie das Ergebnis.

A3 Berechnen Sie die dynamische und die kinematische Viskosität von Wasser aus den Kugelfallzeiten in ihrer Messwerttabelle. Tragen Sie in Zeile 6 den Mittelwert und die Standardabweichung der gemessenen Viskositäten ein.

	Dynamische Viskosität mit Kugel 1	Dynamische Viskosität mit Kugel 2	Kinematische Viskosität mit Kugel 1	Kinematische Viskosität mit Kugel 2
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Diskutieren Sie die unterschiedlichen Ergebnisse für die Viskositäten von Wasser und ihrer Standardabweichungen bei Verwendung der beiden Kugeln.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

Transportgleichungen, dynamische und kinematische Viskosität, innere Reibung, Hagen-Poiseuillesches Gesetz, Temperaturabhängigkeit der Viskosität, Newtonsche Flüssigkeiten, Plastizität, Dichte, Messmethoden.

Weiterführende Literatur

- [1] Kleinermanns, Karl, Vorlesungsskript STGF, Düsseldorf 2008
- [2] Tietke, Bernd: Makromolekulare Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH, 2008
- [3] [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/praktikum1/viskositaet.vlu
/Page/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/viskositaet/grundlagen.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/praktikum1/viskositaet.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/viskositaet/grundlagen.vscml.html)

Antestat:

Teil B Thermodynamik und Kinetik

Versuch T1: Temperaturabhängigkeit der Molwärme

Aufgabenstellung

- I. Messung der Molwärmen von Cu als Funktion der Temperatur im Bereich von 77 K bis Raumtemperatur
- II. Berechnung der charakteristischen Temperatur Θ und der dazugehörigen Frequenz ν von Cu aus der Formel von EINSTEIN.
- III. Berechnung und graphische Darstellung der molaren Enthalpie und Entropie von Cu von 77 - 298 K.

Versuchsanordnung

Einem Metallblock aus Kupfer [$n(\text{Cu})=13,3 \text{ mol}$] kann durch elektrische Heizung Energie zugeführt werden. Die dabei auftretende Temperaturänderung wird durch ein im Metallblock befindliches Pt-Widerstandsthermometer gemessen. Die Heizung erfolgt mit einem 15 V-Netzteil über einen einstellbaren Zeitgeber (Schaltuhr), durch den die Heizzeit festgelegt wird. Ein Pt-Widerstandsthermometer zur Beobachtung der Temperatur in der Umgebung des Kupferblocks ist an ein Digitalmultimeter angeschlossen, das den temperaturabhängigen Widerstand des Thermometers mißt und in eine dem Widerstand proportionale Spannung umsetzt. Die Temperatur des Kupferblocks wird über ein digitales Voltmeter von einem Computer zeitabhängig aufgezeichnet. Hierbei kann wahlweise die Ausgangsspannung mit einem konstanten Offset kompensiert und zur Steigerung der Meßempfindlichkeit stark verstärkt werden. So werden noch kleine Änderungen der Temperatur detektierbar.

Damit die Messungen unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden können, muß der Wärmeaustausch zwischen Metallblock und Umgebung vernachlässigbar sein. Das ist der Fall, wenn das Metall annähernd die Temperatur der Umgebung hat. Wenn also die Temperaturabhängigkeit der Molwärme bestimmt werden soll, muß eine Umgebung mit Temperaturen in dem angegebenen Temperaturintervall von rund 200°C vorhanden sein. Dazu wird das Temperaturgefälle ausgenutzt, das sich in einem mit wenig flüssigen Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß ausbildet: Im unteren Teil herrscht die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Stickstoffs (-196°C), im oberen Teil liegt sie etwas unter Zimmertemperatur. Mit Hilfe eines geeigneten Stativs kann der Metallblock in unterschiedlichen Höhen aufgehängt werden. Die in den jeweiligen Bereichen des Dewars vorliegenden Temperaturen werden mit

Hilfe eines weiteren Widerstandsmeßfühlers bestimmt.

V1 Welche Größe zeichnen Sie mit dem Computer auf?

V2 Stellen Sie den Verlauf der Wärmekapazität gegen die Temperatur dar und diskutieren Sie diese Funktion.

V3 Zeigen Sie, daß bei Metallen bei Raumtemperatur $C_V \sim 3 R$ gilt.

V4 Wie werden üblicherweise Thermometer kalibriert und wie soll dies im Praktikum durchgeführt werden?

V5 Skizzieren und diskutieren Sie das T-t-Diagramm für folgenden Prozeß: Bei konstanter Heizleistung wird eine Substanz unter isobaren Bedingungen erhitzt. Bei T_{Schmelz} und bei T_{Siede} kommt es zu den entsprechenden Phasenumwandlungen.

V6 Skizzieren Sie das ΔH -T-Diagramm für den o.a. Prozeß.

Versuchsdurchführung

3. Heizung:
 - a) $U_{\text{Heiz}} = 14.7 \text{ V}$
 - b) $R_{\text{Heiz}} = 18.4 \Omega$
4. Die erste Messung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wird der Kupferblock komplett aus dem Dewar-Gefäß herausgezogen und die Widerstandswerte von Innen- und Außentemperaturfühler notiert und mit den Werten aus der Eichkurve verglichen.
5. Für jede Einzelmessung ist wie folgt vorzugehen: Zunächst den Absolutwert des Spannungswertes mit dem Computer aufzeichnen, dann Umschalten in den Differenzmodus mit Verstärkung. Aufnahme einer Vorperiode von mindestens vier Minuten Dauer (linearer Kurvenzug!). An der Schaltuhr 10 s oder 60 s Heiztakt anwählen. Durch Drücken der "Start" Taste wird der Block für die gewählte Zeit aufgeheizt. Dabei ist zu beachten, dass der Meßbereich des Digitalmultimters nicht überschritten wird. Nach Aufnahme der jeweiligen Nachperiode (ebenfalls 4 min) ist die Messung bei T_i beendet.
6. Nach der ersten Messung bei Raumtemperatur werden etwa 700 ml flüssigen Stickstoffs in das Dewar-Gefäß eingefüllt und der Metallblock **vorsichtig** bis zum Anschlag in den Dewar abgelassen. Nach Temperaturausgleich werden erneut die Widerstandswerte von Innen- und Außentemperaturfühler notiert und mit den Werten aus der Eichtabelle verglichen.

V7 Warum ist dies notwendig?

Für die zweite Messung wird der Metallblock soweit angehoben, daß er gerade **keinen Kontakt** zu dem flüssigen Stickstoff mehr hat.

V8 Warum ist dies notwendig?

Am äußeren Temperaturfühler wird nach ca. 5 min die Temperatur kontrolliert und anschließend mit der Messung begonnen.

7. Zur Ermittlung der Stativeinstellungen für die folgenden Messungen hebt man den Block vorsichtig in dem Dewar-Gefäß an und kontrolliert mit dem äußeren Temperaturfühler die Umgebungstemperatur des Blocks. Die Zieltemperatur sollte etwa 3°C unter der nächsten Meßtemperatur liegen. Dabei ist eine gewisse Trägheit der Temperaturmessung zu berücksichtigen.
8. Durch Aufheizen des Blocks und gleichzeitige Kontrolle der Blocktemperatur mit dem inneren Temperaturfühler wird der Block auf die Solltemperatur gebracht (innerer und äußerer Temperaturfühler dann nicht mehr entkoppelt! Überschwingen der vom inneren Temperaturfühler aufgezeichneten Blocktemperatur berücksichtigen!). Die exakte Anpassung von Blocktemperatur zur Umgebungstemperatur kann durch VORSICHTIGES heben bzw. senken des Blockes herbeigeführt werden. Der Heizvorgang kann eventuell durch den Heizungshauptschalter (Ein/Aus) vorher unterbrochen werden.

Die Blocktemperatur ist der Umgebung angepasst und die Aufnahme der Vorperiode kann gestartet werden, wenn die vom Computer aufgezeichnete Temperaturdrift nur noch gering und linear ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die genaue Einstellung der Solltemperatur von geringerer Bedeutung ist, als die Reduzierung der Temperaturdrift.

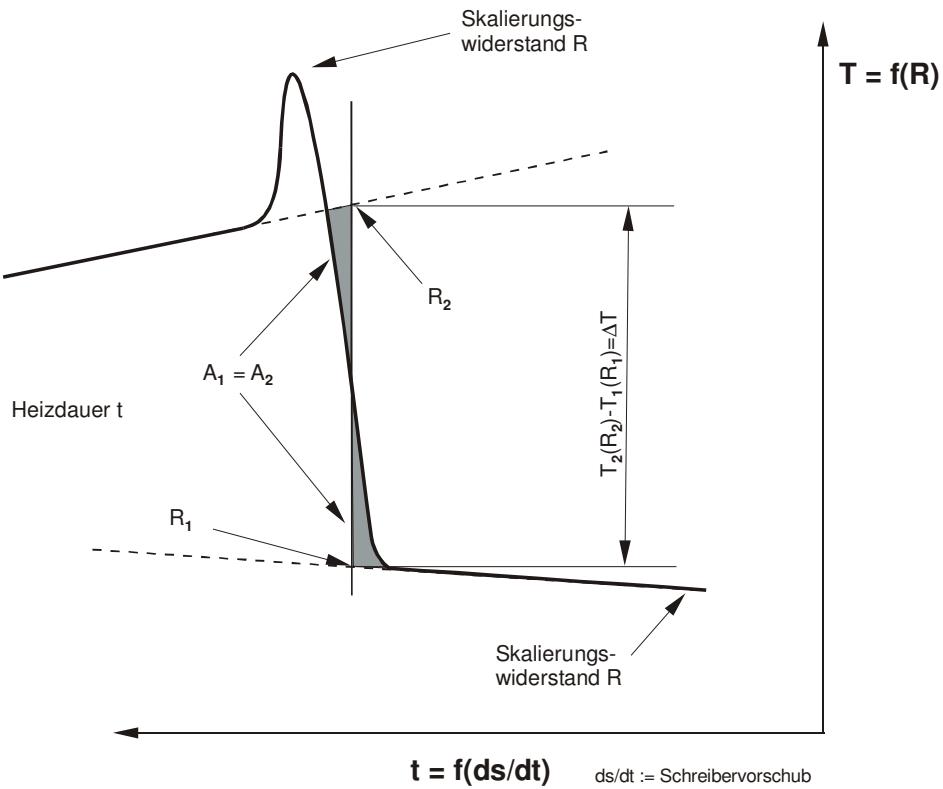


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Meßplots

1. Meßtemperaturen T_A : -185°C, -170°C, -160°C, -150°C, -140°C, -120°C, -100°C, -70°C, -30°C, 23°C (Raumtemperatur, 1. Messung). Die T_A -Werte sind keine zwingenden Vorgaben sondern Richtwerte. Die Minimierung der Temperaturdrift ist wichtiger, als die genaue Einhaltung der Meßtemperaturen!

F1 Angenommen, der Block ist kälter als seine Umgebung. In welche Richtung korrigieren Sie seine Höhe?:

Hinweise zur Auswertung:

Der Temperaturanstieg nach dem Heizen wird nach dem sogenannten "2-Tangenten-Verfahren" (siehe Abbildung(1)) bestimmt. Dazu werden die linearen Äste des Kurvenzuges Richtung Temperatursprung verlängert und eine zur Temperaturachse parallele Gerade derart eingezeichnet, daß die skizzierten Flächen A_1 und A_2 etwa gleich groß werden. Die gesuchte Temperaturdifferenz ΔT wird aus den aus der Eichtabelle erhaltenen Temperaturwerten der beiden Schnittpunkte der extrapolierten Kurvenzüge mit der eingezeichneten Hilfsgeraden bestimmt.

Aus Gründen der Nachvollziehbarkeit sollen für jeden Meßpunkt Start- und Endtemperatur (bzw. die entsprechenden gemessenen Spannungen) sowie die Heizzeit protokolliert werden.

$$C_{pm} = \frac{Q}{\Delta T n} = \frac{U It}{\Delta T n} \quad (1)$$

Auswertung

F2 Tragen Sie die Werte für C_p in folgende Tabelle ein:

$T_A [^{\circ}\text{C}]$	$C_p [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	$T_A [^{\circ}\text{C}]$	$C_p [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

A1 Stellen Sie graphisch C_p als Funktion der Temperatur T_A dar.

A2 Für die gemessenen Temperaturen sollen die Schwingungsfrequenz v_E sowie die charakteristische Temperatur $\Theta = hv_E/k_B$ der EINSTEINSchen Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Molwärme berechnet werden. Dazu wird näherungsweise $C_p = C_V$ gesetzt. EINSTEIN erstellte erstmals eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Molwärme:

$$C_V = 3 R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{\left(\exp(\Theta/T) - 1 \right)^2} \quad (2)$$

Für eine Reihe von Θ/T -Werten ist Gleichung 2 tabelliert, so daß mit den Meßtemperaturen und den gemessenen Wärmekapazitäten Θ bzw. v_E berechnet werden kann. Geben Sie beide Werte (arithmetisches Mittel) an.

V9 Die hier verwendete Auswertung bedingt drei systematische Fehler: die Verwendung einer einzigen Frequenz, die Gleichsetzung von C_p und C_V und die Vernachlässigung des elektronischen Beitrags (Leitungselektronen). Berechnen Sie die Differenz von C_p und C_V für Kupfer bei 298 K:

$$C_p - C_V = (\alpha^2 / \kappa) \cdot T \cdot V_m = \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(α : thermischer Ausdehnungskoeffizient, κ : Kompressibilitätskoeffizient, V_m : Molvolumen;
Werte z.B. bei <http://www.webelements.com/>)

A3 Bestimmen Sie $\Delta H(T)$ bzw. $\Delta S(T)$. Durch Integration von $C_p(T)$ bzw. $C_p(T)/T$ sind die Enthalpie- bzw. Entropieänderungen $\Delta H(T)$ und $\Delta S(T)$ in sinnvollen Schritten von z.B. 10 K zu ermitteln. Tragen Sie $\Delta H(T)$ und $\Delta S(T)$ gegen T auf um die Abhängigkeit dieser Größen von der Temperatur zu bestimmen.

A4 Bestimmen Sie aus dem Diagramm $\Delta H(298 \text{ K})$ und $\Delta S(298 \text{ K})$:

$$\Delta H(298 \text{ K}) =$$

$$\Delta S(298 \text{ K}) =$$

Bei Arbeiten mit flüssigem Stickstoff ist besondere Vorsicht geboten. Es muß eine Schutzbrille getragen werden (liegt am Versuch aus).

Tabelle 1 Abhangigkeit von Θ/T von $c_v/3R$

$c_{v,m}/3R$	θ/T	$c_{v,m}/3R$	θ/T	$c_{v,m}/3R$	θ/T
0.08	6.1690	0.39	3.5172	0.70	2.1055
0.09	5.9947	0.40	3.4655	0.71	2.0618
0.10	5.8368	0.41	3.4146	0.72	2.0179
0.11	5.6922	0.42	3.3644	0.73	1.9738
0.12	5.5587	0.43	3.3148	0.74	1.9293
0.13	5.4345	0.44	3.2658	0.75	1.8846
0.14	5.3182	0.45	3.2174	0.76	1.8395
0.15	5.2088	0.46	3.1696	0.77	1.7940
0.16	5.1053	0.47	3.1222	0.78	1.7481
0.17	5.0071	0.48	3.0754	0.79	1.7016
0.18	4.9135	0.49	3.0289	0.80	1.6546
0.19	4.8241	0.50	2.9829	0.81	1.6069
0.20	4.7384	0.51	2.9372	0.82	1.5584
0.21	4.6561	0.52	2.8919	0.83	1.5092
0.22	4.5768	0.53	2.8469	0.84	1.4590
0.23	4.5003	0.54	2.8022	0.85	1.4078
0.24	4.4263	0.55	2.7577	0.86	1.3554
0.25	4.3546	0.56	2.7135	0.87	1.3017
0.26	4.2851	0.57	2.6695	0.88	1.2464
0.27	4.2175	0.58	2.6257	0.89	1.1894
0.28	4.1517	0.59	2.5821	0.90	1.1303
0.29	4.0877	0.60	2.5386	0.91	1.0688
0.30	4.0251	0.61	2.4952	0.92	1.0045
0.31	3.9641	0.62	2.4519	0.93	0.9366
0.32	3.9043	0.63	2.4087	0.94	0.8644
0.33	3.8459	0.64	2.3655	0.95	0.7866
0.34	3.7886	0.65	2.3223	0.96	0.7013
0.35	3.7324	0.66	2.2791	0.97	0.6055
0.36	3.6772	0.67	2.2358	0.98	0.4929
0.37	3.6230	0.68	2.1925	0.99	0.3475
0.38	3.5697	0.69	2.1491	1.00	0.0000

Tabelle 2 Widerstand des Pt-Thermometers als Funktion der Temperatur.

T _A / °C	R _A / Ω	T _A / °C	R _A / Ω	T _A / °C	R _A / Ω	T _A / °C	R _A / Ω	T _A / °C	R _A / Ω
-199	18.95	-149	40.07	-99	60.61	-49	80.65	+1	100.39
-198	19.38	-148	40.48	-98	61.01	-48	81.04	+2	100.78
-197	19.80	-147	40.90	-97	61.42	-47	81.44	+3	101.17
-196	20.23	-146	41.31	-96	61.82	-46	81.83	+4	101.56
-195	20.65	-145	41.73	-95	62.23	-45	82.23	+5	101.95
-194	21.08	-144	42.14	-94	62.63	-44	82.63	+6	102.34
-193	21.50	-143	42.56	-93	63.04	-43	83.02	+7	102.73
-192	21.93	-142	42.97	-92	63.44	-42	83.42	+8	103.12
-191	22.35	-141	43.39	-91	63.85	-41	83.81	+9	103.51
-190	22.78	-140	43.80	-90	64.25	-40	84.21	+10	103.90
-189	23.21	-139	44.21	-89	64.65	-39	84.61	+11	104.29
-188	23.64	-138	44.63	-88	65.06	-38	85.00	+12	104.68
-187	24.06	-137	45.04	-87	65.46	-37	85.40	+13	105.07
-186	24.49	-136	45.46	-86	65.87	-36	85.79	+14	105.46
-185	24.92	-135	45.87	-85	66.27	-35	86.19	+15	105.85
-184	25.35	-134	46.28	-84	66.67	-34	86.59	+16	106.24
-183	25.77	-133	46.69	-83	67.07	-33	86.98	+17	106.63
-182	26.20	-132	47.11	-82	67.48	-32	87.38	+18	107.01
-181	26.62	-131	47.52	-81	67.88	-31	87.77	+19	107.40
-180	27.05	-130	47.93	-80	68.28	-30	88.17	+20	107.79
-179	27.47	-129	48.34	-79	68.68	-29	88.57	+21	108.18
-178	27.90	-128	48.75	-78	69.08	-28	88.96	+22	108.57
-177	28.32	-127	49.17	-77	69.49	-27	89.36	+23	108.95
-176	28.75	-126	49.58	-76	69.89	-26	89.75	+24	109.34
-175	29.17	-125	49.99	-75	70.29	-25	90.15	+25	109.73
-174	29.59	-124	50.40	-74	70.69	-24	90.55	+26	110.12
-173	30.01	-123	50.81	-73	71.09	-23	90.94	+27	110.51
-172	30.44	-122	51.22	-72	71.49	-22	91.34	+28	110.89
-171	30.86	-121	51.63	-71	71.89	-21	91.73	+29	111.28
-170	31.28	-120	52.04	-70	72.29	-20	92.13	+30	111.67
-169	31.70	-119	52.45	-69	72.69	-19	92.52	+31	112.06
-168	32.12	-118	52.86	-68	73.09	-18	92.92	+32	112.45
-167	32.54	-117	53.27	-67	73.49	-17	93.31	+33	112.83
-166	32.96	-116	53.68	-66	73.89	-16	93.71	+34	113.22
-165	33.38	-115	54.09	-65	74.29	-15	94.10	+35	113.61
-164	33.80	-114	54.50	-64	74.69	-14	94.49	+36	114.00
-163	34.22	-113	54.91	-63	75.09	-13	94.89	+37	114.38
-162	34.64	-112	55.31	-62	75.48	-12	95.28	+38	114.77
-161	35.06	-111	55.72	-61	75.88	-11	95.68	+39	115.15
-160	35.48	-110	56.13	-60	76.28	-10	96.07	+40	115.54

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- 1. Hauptsatz
- Definitionen Arbeit, Innere Energie und Wärme
- Regel von DULONG-PETIT
- Thermometerausführungen
- Wärmekapazität von idealen Gasen und Festkörpern
- Definitionen Volumenarbeit, Enthalpie und Wärmekapazität
- Nennen Sie zwei Definitionen des ersten Hauptsatzes.
- Warum ist der Rotationsfreiheitsgrad thermisch bei RT nicht anregbar?

Literatur:

1. Barrow: Physikalische Chemie II, (1984), Kap. 11.1-11.4, 11.8, Kap. 14.2
2. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie (1982), Kap. 1.1, Kap. 4.2

Antestat:

Versuch T2: Lösungsenthalpie

Aufgabenstellung

- I. Bestimmung der integralen molaren Lösungsenthalpie eines Salzes (KNO_3) als Funktion des Molzahlverhältnisses n_1/n_2 (Index 1: H_2O , Index 2: Salz).
- II. Graphische Ermittlung und Darstellung der differentiellen molaren Lösungs- und Verdünnungsenthalpie des Salzes für die angegebenen Molzahlverhältnisse.

Theoretische Grundlagen

Die Gesamtenthalpie H einer Lösung setzt sich additiv aus den Enthalpien des Lösungsmittels (h_1) und des gelösten Stoffes (h_2) in der Lösung zusammen. Dabei handelt es sich jedoch um partielle molare Enthalpien, deren Absolutgrößen zunächst nicht bekannt sind.

$$H = n_1 h_1 + n_2 h_2 \quad (1)$$

$$h_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad h_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (2)$$

Hierbei entspricht n_1 der Anzahl Mole des Lösungsmittel und n_2 der *Gesamt*molzahl Salz.

Die Enthalpieänderung beim Lösen wird beschrieben durch:

$$\Delta H_L = n_1 (h_1 - h_1^0) + n_2 (h_2 - h_2^0) \quad (3)$$

wobei h_1^0 und h_2^0 die Standardenthalpien bei unendlicher Verdünnung sind. Gleichung (3)

kann auch geschrieben werden als:

$$\Delta H_L = n_1 \Delta h_1 + n_2 \Delta h_2 \quad (4)$$

mit der differentiellen Verdünnungswärme Δh_1 und der differentiellen Lösungswärme Δh_2 .

Die differentiellen Verdünnungswärme ist die Enthalpieänderung der Löung bei konstanter Menge an gelöstem Stoff n_2 und infinitesimal kleiner Änderung dn_1 der Lösungsmittelmenge. Der differentiellen Lösungswärme entspricht die Enthalpieänderung, die aus der Zugabe einer infinitesimalen Menge des zu lösenden Stoffs zu einer Lösung mit konstanter Lösungsmittelmenge n_1 resultiert.

Wird einer Lösung aus n_1 Mol Lösungsmittel und n_2 Mol Salz eine geringe zusätzliche Menge Salz dn_2 zugegeben und die Menge an Lösungsmittel konstant gehalten so gilt:

$$d(\Delta H_L) = dn_1 \Delta h_1 + dn_2 \Delta h_2 = dn_2 \Delta h_2 \quad (5)$$

Hieraus kann die differentielle Löungswärme als $\frac{\partial(\Delta H_L)}{\partial n_2} = \Delta h_2$ definiert werden. Bei schrittweiser Änderung der zugegebenen Salzmenge wird die Wärmeänderung kalorisch gemessen und gegen Δn_2 aufgetragen. Extrapoliert man auf $\Delta n_2 \rightarrow 0$ erhält man aus dem Ordinatenabschnitt Δh_2^0 (erste Lösungswärme).

Dividiert man Gleichung (4) durch n_2 , so erhält man die integrale molare Lösungswärme $\frac{\Delta H_L}{n_2}$:

$$\frac{\Delta H_L}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \Delta h_1 + \Delta h_2 \quad (4)$$

Trägt man diese gegen die Verdünnung $\frac{n_1}{n_2}$ auf, so kann man aus der Steigung der Tangente

bei der entsprechenden Verdünnung die differentielle Verdünnungswärme Δh_1 und aus dem Ordinatenabschnitt die differentielle Löungswärme als Δh_2 bestimmen. Abbildung 1 zeigt das entsprechende $\Delta H_L/n_2$ -Diagramm mit den verschiedenen Lösungswärmeln.

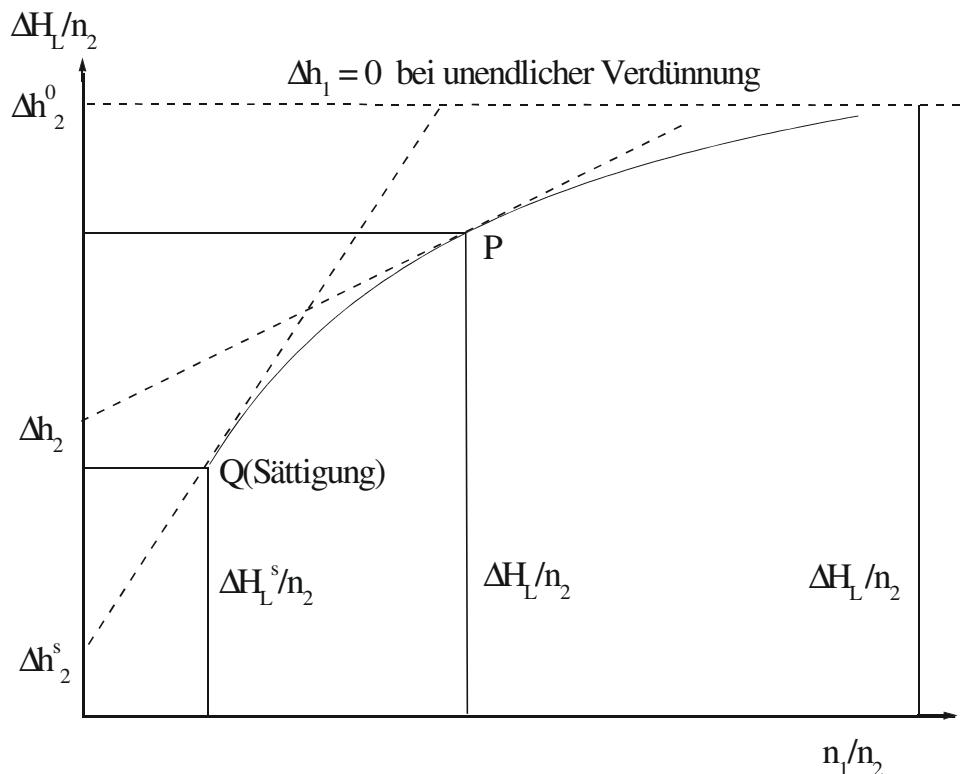


Abbildung 1: Integrale molare Lösungswärme in Abhängigkeit von der Verdünnung

V1 Beschreiben Sie die energetischen Prozesse, die beim Lösen eines Salzes in Wasser auftreten.

V2 Sind diese Prozesse exotherm oder endotherm?

V3 Leiten Sie die Gleichung für die Coulomb-Energie aus der Gleichung für die Coulomb-Kraft her, beachten Sie die Vorzeichenkonvention.

V4 Welche Bedeutung hat die Madelung-Konstante und wie wird sie berechnet?

V5 Beschreiben Sie was passiert, wenn man ein Salz in eine Mischung aus Eis und Wasser gibt.

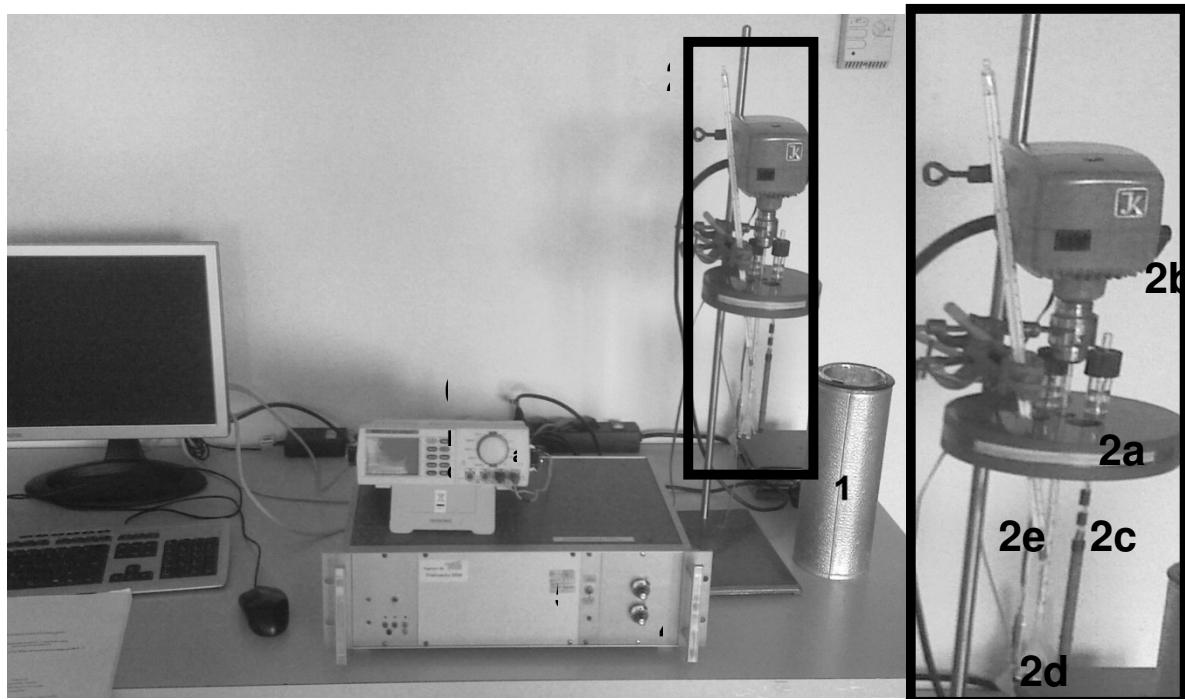


Abbildung 2: Im Praktikum verwendeten Apparatur zur Bestimmung der Lösungsenthalpie. Es handelt sich um eine Apparatur für isobare kalorimetrische Messungen, bestehend aus Dewar-Gefäß (1), Stativaufbau (2) mit Deckel mit Nut (2a), regulierbarer Rührvorrichtung (2b), Heizwendel (2c), Rührstab (2d) und Stabthermometer (2e), Achsenversatz und Spreizungsregler (3 und 4), Ein/Aus-Schalter für Heizwendel (5), Multimeter (6) und Netzgerät (7).

Wichtig:

Die Heizung darf nur dann eingeschaltet werden, wenn das Dewargefäß mit Wasser gefüllt ist. Ansonsten besteht die Gefahr, daß der Heizfaden durchbrennt.

Versuchsdurchführung

- Zunächst wird das Dewar-Gefäß mit der vorgegebenen Menge entionisiertem Wasser befüllt ($600 \text{ ml} \approx 33,3 \text{ mol}$) und unter den Deckel auf den Hubtisch gestellt. Anschließend wird das Dewar-Gefäß mit dem Hubtisch so unter den Deckel der Apparatur gefahren, dass dessen Rand in der kreisförmigen Nut sitzt. Nach Einschalten der Rührvorrichtung (mindestens 300 U/min) wird die Messdatenerfassung gestartet. Dazu ist am Multimeter der Messmodus Gleichspannung ($V_{\text{--}}^{\text{--}}$) auszuwählen (Abbildung 2, 6a) der Messbereich auf 4 V (manuell) (Abbildung 2, 6c) festzulegen. Zur fortlaufenden Erfassung der Messdaten wird das Programm DMM aufgerufen und die Taste „RS232C“ am Multimeter (Abbildung 2, 6c) betätigt. Die Echtzeitanzeige des Multimeters und des Programms sollten nun übereinstimmende Werte anzeigen. Mit den Reglern für Achsversatz (Offset) (Abbildung 2, 3) und Spreizung (Gain) (Abbildung 2, 4) kann das Signal des Temperatursensors justiert werden. Die Spreizung wird auf den maximal möglichen Wert eingestellt und mittels des Achsversatz-Reglers wird dann die Spannung bei T1 auf etwa 0V gesetzt.
- Mit dem Startknopf im DMM-Programm wird die Messdatenprotokollierung gestartet. Die fortschreitende Messzeit lässt sich an der Abszisse der Messkurve ablesen. Die Zeitpunkte der Salzzugaben, Heizperioden etc. sollten im Messprotokoll notiert werden!
- Nach dem Start der Messdatenerfassung kann mit der Bestimmung des ersten Wasserverts begonnen werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt über das Stabthermometer im Deckel des Dewar-Gefäßes. Mit der Heizwendel wird das System auf T2 erwärmt, hierbei muss die Heizdauer protokolliert werden.

Nachdem das Kalorimeter wie oben beschrieben eingestellt ist, werden acht Einzelmessungen (Salzmengen siehe beigelegtes Messprotokoll) durchgeführt, die durch die *trockene* Öffnung im Deckel des Dewar-Gefäßes zugegeben werden:

F1 Warum muss die Öffnung so trocken wie möglich sein?

V7 Berechnen Sie die Einzelzugaben und lassen Sie diese vom Saalassistenten kontrollieren!

Vor jeder Salzzugabe wird eine Vorperiode von 4 min abgewartet.

Nach der Zugabe einer Salzportion wird die Abkühlung beobachtet und erneut 4 min abgewartet (Nachperiode). Während der Vor- und Nachperiode wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung registriert. *Die Nachperioden sind gleichzeitig die Vorperioden für die vor jeder Salzzugabe durchzuführende Wasserwertbestimmung.* Zur Wasserwertbestimmung soll das System wieder etwa auf T_2 aufgeheizt werden.

- Die für jede Messung ermittelten Werte werden in das Messprotokoll (Tabelle 3) eingetragen. Aus diesen Messwerten müssen ferner folgende Werte berechnet werden: Die Wärmekapazität des Systems C_w , die Temperaturdifferenz je Salzzugabe ΔT_H , die umgesetzte Wärmemenge Q sowie die integrale und die molare Lösungsenthalpie ΔH bzw. Δh .

V8 Müssen Sie nach der letzten Salzzugabe das System nochmals auf T_2 aufheizen?

Nach der letzten Salzzugabe wird eine weitere Nachperiode abgewartet, bevor die Messdatenerfassung mit dem „Stop“-Knopf im DMM-Programm beendet wird.

Auswertung

Die Messdaten werden mittels File>Save as als *.mas-Datei gespeichert. Für die weitere Auswertung wird die Datei in das auf dem Rechner installierte Tabellenkalkulation Excel importiert (Die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise geht von der Benutzung von MS Excel 2010 mit Punkt (.) als Dezimaltrennzeichen aus).

Im Reiter „Daten“ wird die Funktion „Aus Text“ gewählt, der Dateitypfilter auf „Alle Dateien“ geändert und die aus dem DMM-Programm exportierte Datei ausgewählt. Im folgenden Dialog muss als Trennzeichen Komma (,) ausgewählt werden, weitere Einstellungen müssen nicht angepasst werden.

In der resultierenden Tabelle wird nur die erste Spalte (A) benötigt, die die Messwerte enthält. Die dritte Spalte enthält die protokolierte Messzeit und kann zur Orientierung nützlich sein. Um eine Zeitachse zur Darstellung der Daten zu erzeugen, wird eine zusätzliche Spalte mit von 0 in 0,5 Schritten steigenden Werten hinzugefügt. Die mittels des Stabthermometers beobachteten Temperaturänderungen werden benutzt um das die Messwerte in Temperaturwerte zu konvertieren. Die erhaltenen Werte werden gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 3).

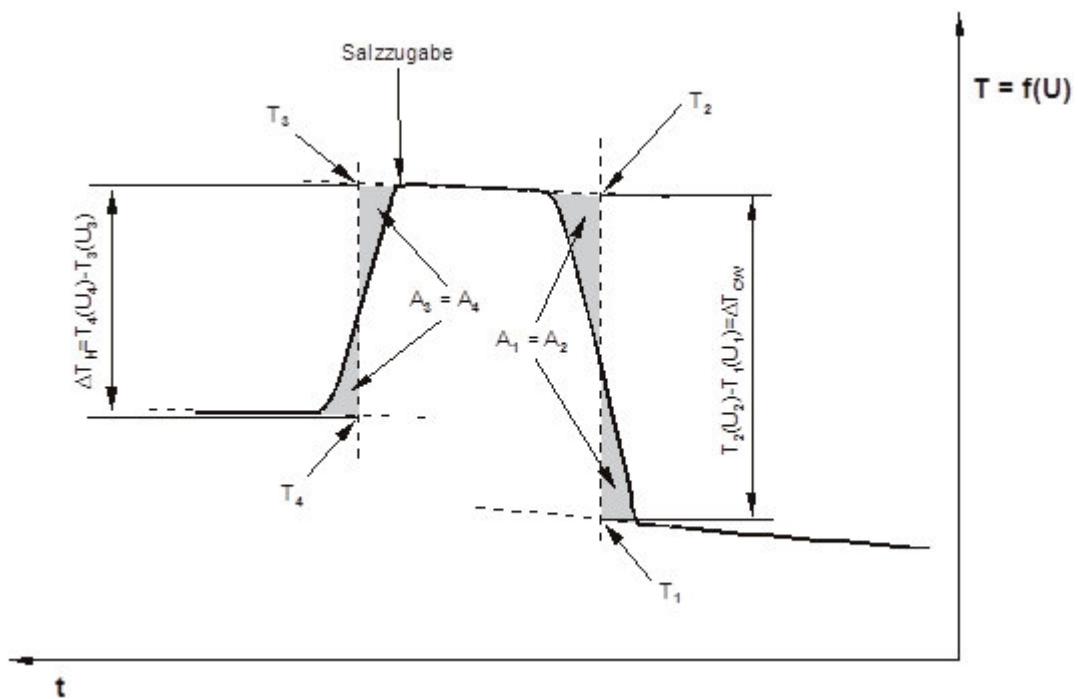


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Messplots

Die Ermittlung der Temperaturdifferenzen wird nach dem 2-Tangenten-Verfahren durchgeführt. Dazu werden Tangenten an die linearen Kurventeile gelegt und eine Parallele zur Temperaturachse derart eingezeichnet, das die Flächen A_1 und A_2 bzw. B_1 und B_2 gleich groß werden. Der Abstand der Schnittpunkte der Tangenten mit der Parallelens zur Temperaturachse entspricht ΔT .

A1 Ermitteln Sie aus den experimentellen Daten. $\Delta h = \Delta H/n_2$, Δh_1 und Δh_2 und tragen Sie diese gegen n_1/n_2 auf (**drei Diagramme**).

Die Wärmekapazität C_w des Systems lässt sich nach

$$C_w = \frac{Q}{\Delta T_{C_w}} = \frac{U I \Delta t}{\Delta T_{C_w}}$$

berechnen. Die so erhaltenen $C_{w,i}$ notieren Sie während dem Versuch in das Messprotokoll!

Die Wärmemessungen der einzelnen Salzzugaben i

$$Q_i = C_{w,i} \Delta T_{H,i}$$

ergeben summiert die integrale Lösungswärme ΔH

$$\Delta H = \sum_i Q_i = \sum_i C_{w,i} \Delta T_{H,i} .$$

Die entsprechende molare integrale Lösungswärme $\Delta h = \frac{\Delta H}{n_2}$ erhält man durch Division

durch $n_2 = \sum n_i$. Sie wird gegen n_1/n_2 aufgetragen.

Diese Funktion ist nicht linear und besitzt keine Wendepunkte! Streuen Ihre Meßwerte, so zeichnen Sie eine vernünftige Ausgleichskurve!

Gemäß

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{n_2} = \Delta h_2 + \Delta h_1 \frac{n_1}{n_2}$$

werden die (differentiellen) molaren Lösungsenthalpien Δh_2 und die (differentiellen) molaren Verdünnungsenthalpien Δh_1 - aus den Steigungen bzw. den Achsen-abschnitten der **Tangenten an die Ausgleichskurve - graphisch** bestimmt!

A2 Vergleichen Sie die experimentellen Werte mit den geeigneten Literaturwerten.

A3 Diskutieren Sie den Zusammenhang zwischen Gitterenthalpie, Solvatationsenthalpie und Lösungsenthalpie.

Tabelle 1: Theoretisch zuzugebende Salzmengen. Die tatsächlichen Zugaben dürfen um $\pm 2\%$ von der Vorgabe abweichen, sind aber exakt in Tabelle 3 zu notieren!

	1. Salzzugabe	2. Salzzugabe	3. Salzzugabe	4. Salzzugabe	5. Salzzugabe	6. Salzzugabe	7. Salzzugabe	8. Salzzugabe
n_1/n_2	300	140	120	100	80	60	40	30
$m(KNO_3)$								

Tabelle 2: Elektrische Werte der integrierten Heizung

Heizwiderstand / Ω	17,8
Heizspannung /V	22,7

Tabelle 3: Messwerte

	n_1/n_2 Soll	tatsächliche Zugabe $m(KNO_3)$ / g	n_1/n_2 Ist	Beginn der Heizzeit	Ende der Heizzeit	Heizzeit bis $T=T_2$ Δt / sec	Temp.- erhöhung ΔT_{cw} / K	Beginn der Salzzugabe
1. Zugabe	300							
2. Zugabe	140							
3. Zugabe	120							
4. Zugabe	100							
5. Zugabe	80							
6. Zugabe	60							
7. Zugabe	40							
8. Zugabe	30							

Im Protokoll für jede Salzzugabe zu berechnende Größen:

- Wärmekapazität des Systems $C_w / J K^{-1}$
- Temperaturdifferenz je Salzzugabe ΔT_H
- Umgesetzte Wärmemenge Q / J
- Integrale Lösungswärme $\Delta H / J$
- Integrale molare Lösungswärme $\Delta h / J mol^{-1}$

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch:

- Gitterenergie, Auflösung eines Salzes, Coulomb-Gesetz, Coulomb-Kraft, Coulomb-Energie, einfache Salzstrukturen (NaCl-Typ; CsCl-Typ, CaF₂-Typ)
- Welche energetischen Prozesse treten bei der Auflösung eines Salzes in einem Lösungsmittel auf?
- Welcher dieser Prozesse liefert den betragsmäßig größten Anteil zum Gesamtprozess, wenn die Temperatur sinkt bzw. steigt?
- Wie ist die Gitterenergie definiert und wie wird diese bestimmt?
- Formulieren Sie für eine der angegebenen Salzstrukturen den BORN-HABER-Kreisprozess.

Weiterführende Literatur

Barrow: Physikalische Chemie: Thermodynamik idealer und realer flüssiger Mischungen, Löslichkeit von Gasen und festen Stoffen, Hydratation von Ionen

Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflage, (1987), 2.2 Chemische Thermodynamik, Mischphasen

Antestat:

Versuch T3: Verbrennungsenthalpie

...Das Ziel der Berechnung ist die Einsicht, nicht die Zahlen...

Hemming

Aufgabenstellung

In einem isoperibolen Verbrennungskalorimeter soll im Sauerstoffüberschuss die Verbrennungsenergie einer aromatischen Substanz bestimmt werden. Bei bekannten Bildungsenthalpien der Verbrennungsprodukte soll aus den experimentell ermittelten Verbrennungsenthalpien die Bildungsenthalpie und Mesomerieenergie des verbrannten Aromaten bestimmt werden.

Theoretische Grundlagen

Nur wenige Reaktionen verlaufen so, dass es einfach ist, ihre Reaktionswärme exakt zu messen. Eine Reaktion muss schnell, quantitativ und eindeutig ablaufen, damit eine exakte Messung durchgeführt werden kann. Eine Reaktion muss wenigstens so schnell ablaufen, dass das Meßsystem keine Zeit zum Wärmeaustausch mit der Umgebung hat. Sie sollte aber auch quantitativ und eindeutig ablaufen, um komplizierte Korrekturen zu vermeiden.

Verbrennungsreaktionen organischer Substanzen erfüllen diese Forderungen oft zufriedenstellend. Mit Hilfe der so exakt bestimmten Reaktionswärmen und des Hess'schen Wärmesatzes gelingt dann auch die Bestimmung experimentell nicht (oder nur schwer) zugänglicher Reaktionswärmen.

Die Wärmemenge Q , die bei chemischen Reaktionen freigesetzt oder verbraucht wird, kann über die Änderung der Inneren Energie ΔU (zweckmäßig bei isochoren Prozessen, $\Delta V=0$) oder über die Änderung der Enthalpie ΔH (zweckmäßig bei isobaren Prozessen, $\Delta p=0$) berechnet werden. Beide Größen sind über die Definition der Enthalpie $H = U + pV$ miteinander verknüpft. Der Unterschied zwischen ΔH und ΔU ist bei mäßigen Drücken in der Regel nur dann relevant, wenn sich während des Prozesses die Stoffmenge in der Gasphase ändert. Es gilt dann der Zusammenhang $\Delta H \approx \Delta U + \Delta n_g RT$.

ΔH und ΔU werden üblicherweise als molare Größen angegeben. In der Praxis bei der Be trachtung technischer Prozesse werden dagegen meist massebezogene Werte benutzt. Eine entsprechende Größe ist dann der Brennwert H_0 in [J/g], bzw. der daraus abzuleitende Heizwert, auch in [J/g]. Bei letzterem wird, anders als unter Standardbedingungen, das bei der Verbrennung gebildete Wasser als in der Gasphase verbleibend betrachtet (siehe DIN 51900).

Verbrennungskalorimeter

In der Praxis sind Prozesse bei konstantem Druck gebräuchlich, so dass nahezu ausschließlich Prozessenthalpien tabelliert werden. Eine besondere Stellung nehmen die Verbrennungsenthalpien ein, da diese experimentell direkt zugänglich sind. Aus den tabellierten Standard-Verbrennungsenthalpien können über thermochemische Gleichungen dann andere Reaktionenthalpien, insbesondere Bildungsenthalpien, berechnet werden.

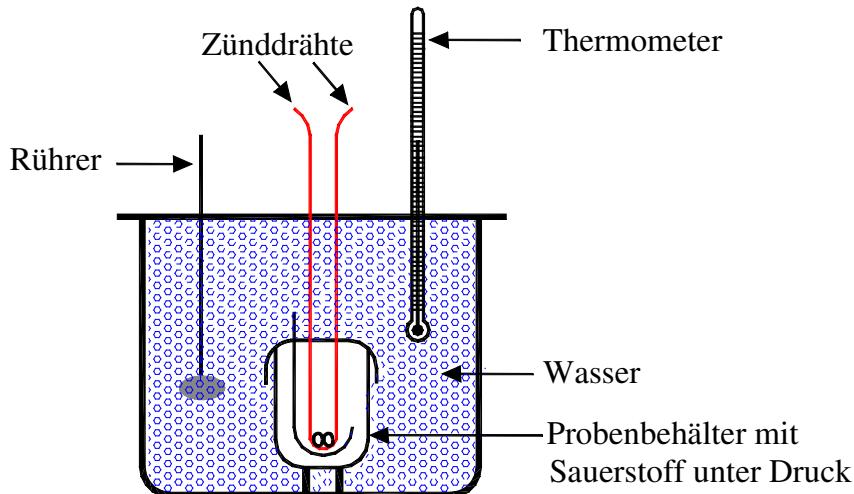


Abbildung 1 Bombenkalorimeter

Verbrennungsenthalpien können mit geringem Aufwand in einem Bombenkalorimeter ermittelt werden. Dazu wird die Untersuchungssubstanz zusammen mit reinem Sauerstoff in großem Überschuss unter Druck in ein zylindrisches Druckgefäß aus Edelstahl gefüllt. Die freigesetzte Verbrennungsenergie fließt als Wärme in das umgebende Wasserbad, dessen Temperaturänderung gemessen wird (kalorimetrische Bestimmung).

Es gelten hierbei folgende thermodynamische Beziehungen:

Hauptsatz: $\Delta U = Q + W$

$$2. \quad C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$3. \quad \text{Für Prozesse bei konstantem Volumen : } \Delta U = C_{\text{gesamt}} \cdot \Delta T$$

Hierbei ist C_{gesamt} die Wärmekapazität des Kalorimeters („Wasserwert“, $C_{\text{gesamt}} = C_{\text{Wasser}} + C_{\text{Gerät}}$) und ΔT der Temperaturanstieg im Wasserbad. Die Wärmekapazität wird ermittelt, indem man im Kalorimeter eine Substanz mit bekannter Verbrennungsenergie verbrennt. Hierzu wird Benzoesäure verwendet, deren Brennwert $H_0 = + 26457 \text{ J/g}$ beträgt. Bei der Messung ist zu beachten, dass alle Einbauten eines Kalorimeters zu dessen Wärmekapazität beitragen.

Zu beachten ist, dass Verbrennungsenergien nach der Vorzeichenkonvention der Thermodynamik negativ zu schreiben sind.

Bei Verbrennungskalorimeter unterscheidet man zwei verschiedene Betriebsarten:

(1) *Adiabatische Kalorimeter* (gr.: adiabatos = undurchlässig)

Zwischen dem Wasserbad und der Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt. Die in Wärme umgewandelte Verbrennungsenergie dient ausschließlich zur Temperaturerhöhung des inneren Wasserbades. Sowohl im inneren Bad als auch im Außenkessel ist je ein hochempfindlicher Temperatursensor angebracht. Erhöht sich im inneren Wasserbad die Temperatur, so erwärmt eine Heizung den Außenkessel auf exakt dieselbe Temperatur. Daher tritt keine Temperaturdifferenz zwischen innerem Kalorimetergefäß und Umgebung und somit auch kein Wärmefluss auf.

(2) *Isoperibole Kalorimeter* (gr. isoperibol = bei gleicher Umgebung)

Nach diesem Prinzip arbeitet das Praktikumskalorimeter. Bei der isoperibolen Arbeitsweise ist das innere Kalorimetergefäß vom Außenkessel durch einen Luftspalt getrennt. Aufgrund der geringen thermischen Leitfähigkeit von Luft wird der Wärmefluss zwischen dem inneren Wasserbad und der Umgebung auf diese Weise zwar minimiert, aber nicht gänzlich verhindert. Hierdurch können im inneren Wasserbad Temperaturänderungen auftreten, die nicht auf die Verbrennungsenergie zurückzuführen sind. Die Temperaturänderung in der Umgebung ist aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität vernachlässigbar (große Masse des Kalorimeters). Man erhält einen definierten und damit numerisch auf adiabatische Arbeitsweise korrigierbaren Wärmeübergang (Newton'sches Abkühlungsgesetz; $T = (\Delta T)_{\text{Anfang}} e^{-bt} + T_{\text{Umgebung}}$, b: Konstante, t: Zeit).

Versuchsanordnung

Zur Bestimmung der Verbrennungsenergie steht im Praktikum ein isoperiboles Verbrennungskalorimeter der Firma IKA des Typs C 200 zur Verfügung. Das Erzeugen der Substanzpresslinge erfolgt in einer eigens dazu vorgesehenen Brikettierpresse.

V1 Welche thermodynamischen Bedingungen werden durch die Verbrennungsbombe (Unterscheiden Sie zwischen Kalorimeter und Bombe!) vorgegeben? Was bedeutet das für den ersten Hauptsatz?

V2 Leiten Sie aus dem ersten Hauptsatz und der Definition der Wärmekapazität die Glei-

chung zur Berechnung der Kalorimeterkonstante her.

V3 Warum wird die mechanische (Rührer) bzw. die elektrische Arbeit (Zündstrom) bei der Berechnung der Kalorimeterkonstante nicht berücksichtigt?

Versuchsdurchführung

Machen Sie sich bereits im Vorfeld mit den Grundzügen der Gerätebedienung vertraut (siehe dazu auch die weiterführenden Links im Anhang). **Erstellen Sie für den Praktikumstag eine Zusammenfassung der wichtigsten Handhabungsschritte auf einem DIN-A4-Blatt.**

I. Versuch: Kalibrierung des Kalorimeters

Zuerst wird durch Verbrennen von Benzoesäure (Standardsubstanz) die Kalorimeterkonstante (auch Wasserwert genannt) ermittelt.

II. Versuch: Bestimmung der Mesomerieenergie von Anthracen

Nach der Kalibrierung wird die zweite Substanz (Anthracen) verbrannt.

III. Versuch: Charakterisierung einer unbekannten Substanz

Eine unbekannte Substanz zur kalorischen Bestimmung wird vom Betreuer ausgegeben.

Auswertung

A1 Fertigen Sie für jede Verbrennung, die separate Kalibermessung und drei Messungen des Aromaten, die T(t)-Kurve auf jeweils einem Blatt an und bestimmen Sie die Temperaturdifferenzen ΔT graphisch.

Zur Bestimmung der Temperaturänderung ΔT , die durch Freisetzung der Verbrennungsenergie im inneren Wasserbad hervorgerufen worden ist, müssen Korrekturen vorgenommen werden. Hierzu beobachtet man den Temperaturverlauf über etwa 10 Minuten, bevor die Substanz gezündet wird (Vorperiode), bei der Verbrennung (Hauptperiode) und weitere 10 Minuten nach der Verbrennung (Nachperiode). Abb. 2 zeigt die Auswertung einer solchen Temperatur-Zeit-Kurve: Der Trend der Vorperiode und der Nachperiode ist in den Bereich des raschen Temperaturanstiegs nach der Zündung zu extrapolieren. Man suche eine zur Tempe-

raturachse parallele Verbindungsline zwischen den Trendlinien der Vor- und Nachperiode, so dass die zwischen den extrapolierten Geraden und der Messkurve befindlichen Flächen annähernd gleich groß werden. Diese Verbindungsline ergibt den durch die Verbrennung hervorgerufenen Temperaturanstieg.

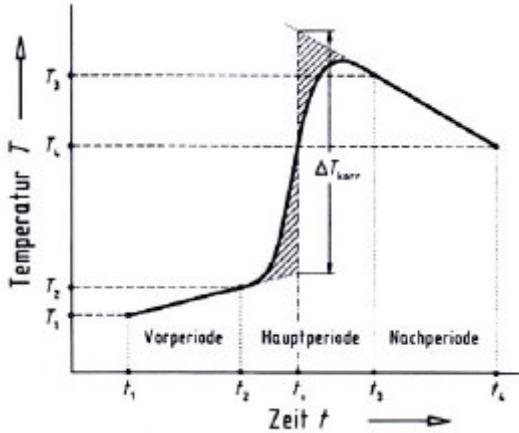


Abbildung 2 Graphische Auswertung der Temperaturdifferenz

Die Messdaten werden entweder in einer Exceldatei oder graphisch auf Millimeterpapier ausgewertet.

V4 Skizzieren Sie im Vorprotokoll die Abb.2 entsprechende Kurve für ein adiabatisches Kalorimeter.

F1 Berechnen Sie die Kalorimeterkonstante C_{gesamt} mit Hilfe des angegebenen Brennwertes der Benzoesäure $H_0 = + 26457 \text{ J/g}$. Verwenden Sie dazu folgende Gleichung:

$$C_{\text{gesamt}} = \frac{H_0 \cdot m_{\text{Einwaage}} + Q_{\text{Fremd}}}{\Delta T}$$

Q_{Fremd} ist dabei die Wärmemenge der Zündhilfsmittel (Tiegel) in Joule.

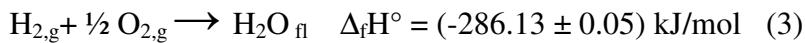
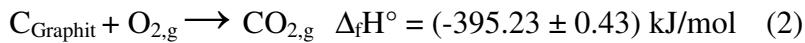
F2 Berechnen Sie die Standardverbrennungsenthalpie von Anthracen unter der Voraussetzung, daß die gesamten Substanzmengen nach folgender Reaktionsgleichung verbrennen:



$$\Delta_{\text{verbr}}H^0: \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Literaturwerten.

F3 Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie des Aromaten $\Delta_f H^\circ_{298}$ unter Verwendung des HESS'schen Satzes und folgender Bildungsenthalpien:



$$\Delta_f H^\circ: \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Literaturwerten.

V4 Zeigen Sie den vollständigen Auswerteweg, anhand allgemeiner Größen, bis hin zur Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Aromaten auf.

F4 Berechnen Sie die Bildungsenthalpie für die Aromaten im Dampfzustand. Die hierzu erforderlichen Verdampfungs- und Schmelzenthalpien sind Tabellenwerken zu entnehmen (z.B. *d'Ans-Lax, Handbook of Chemistry and Physics* oder *Landolt-Börnstein, NIST* <http://webbook.nist.gov> etc.) Bestimmen Sie die Abweichung vom Literaturwert!

V5 Notieren Sie diese Werte in Ihrem Vorprotokoll

A2 Berechnen Sie die Mesomerieenthalpie des Aromaten: Aufgrund zahlreicher Messungen von Standardbildungsenthalpien ist es zur Aufstellung von Tabellen gekommen, mit deren Hilfe die Standardbildungsenthalpien beliebiger Stoffe über Inkremente berechnet werden können. Berücksichtigt man keine Delokalisierungseffekte, so kann man die Bildungsenthalpien der den Aromaten entsprechenden Polyene im Dampfzustand aus den tabellierten Werten berechnen:

H>C=C<H	$\Delta_f H = 78,85 \text{ kJ/mol}$
>C=C<H	$\Delta_f H = 85,11 \text{ kJ/mol}$
>C=C<	$\Delta_f H = 103,54 \text{ kJ/mol}$

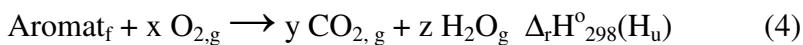
Beachten Sie, dass Anthracen zwei mesomere Formen hat! Berechnen Sie die Mesomerieenthalpie für beide Formen und bilden Sie den Mittelwert. Der so erhaltene Wert liegt in der Regel höher als der experimentell ermittelte, da die zusätzliche Stabilisierung des Aromaten durch die Mesomerie nicht berücksichtigt wurde; aus der Differenz ergibt sich die Mesomerieenergie.

E_{mesom}	kJ mol^{-1}

A3 Fertigen Sie eine Fehlerrechnung entsprechend dem Anhang Gleichung 5 an. Nehmen Sie dazu vernünftige Einzelfehler (Einwaagen, etc.) für jeden Versuchsschritt (Bestimmung der Gerätekonstanten, Ermittlung des Brennwertes) an und berechnen Sie die Meßunsicherheit der Kalorimeterkonstante und des Brennwertes. Bestimmen Sie hieraus die Meßunsicherheit der Mesomerieenergie. **Bestimmen Sie die Anzahl der signifikanten Stellen und geben Sie nur diese bei Ihren Ergebnissen an.**

A4 Die DIN 51900 unterscheidet zwischen Heiz- und Brennwert.

Berechnen Sie für die Verbrennung des Aromaten, unter der Voraussetzung, daß das bei der Verbrennung entstehende Wasser gasförmig ist -siehe Reaktionsgleichung (4)- die Standardreaktionsenthalpie und berücksichtigen Sie die entsprechende Phasenumwandlungsenthalpie.



Vergleichen Sie diesen experimentellen Wert für $\Delta_r H^{\circ}_{298}(\text{H}_u)$ mit dem Wert, den Sie aus den Literaturangaben für Ihren Aromaten errechnen. Bestimmen Sie die technisch relevanten spezifischen Werte, indem Sie auf ein Gramm umrechnen (Vorzeichen beachten!) und vergleichen Sie beide Werte (Literaturwert und Experiment) mit dem Ergebnis der Berechnung des Heizwertes nach DIN 51900.

A5 Die Messungen mit der unbekannten Substanz werden analog zu A1 ausgewertet. Bestimmen Sie den Brennwert der unbekannten Substanz und vergleichen Sie ihn mit dem ausgehändigten Literaturwert..

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Grundlagen der Thermochemie
- Wie ist die Enthalpie definiert? wie lautet der Zusammenhang zwischen ΔU und ΔH ?
- Reaktionswärmen, -energien, -enthalpien und deren Bestimmung
- Satz von HESS
- KIRCHOFF'scher Satz
- Wie kann man aus den Differentialquotienten $C_p = (dH/dT)$ bzw. $C_v = (dU/dT)$ den Satz von KIRCHHOFF herleiten?
- Mesomerieenergie

- Wie realisiert ein Kalorimeter adiabatische Bedingungen?
- Warum ist die Reaktionswärme unter isobaren Bedingungen verschieden von der bei konstantem Volumen?
- Warum wird die Bombe mit einem Sauerstoffüberdruck gefahren?
- Was ist bezüglich des Vorzeichens der Kalorimeterkonstante zu beachten?
- Wie lautet die Reaktionsgleichung, die der Standardbildungsenthalpie von Benzoesäure und Anthracen zugrunde liegt?
- Wie können Sie die Hydrierungswärme von z.B. Benzol zu Cyclohexan mit Hilfe eines Verbrennungskalorimeters bestimmen?

Verwendete Chemikalien :

Benzoesäure, Anthracen

Weiterführende Literatur

Lehrbücher der Physikalischen Chemie

Links zum Herunterladen der Bedienungsanleitung des Aufschlussgefäßes und der Bedienungsanleitung des Kalorimeters:

http://www.ika.de/ika/product_art/manual/ika_c_200_de.pdf

http://www.ika.de/ika/product_art/spareparts/8802500.pdf

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/proteindynamik/kalorimetrie.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/thermodyn/hauptsaeze/best_verbrenn.vscml.html

Antestat:

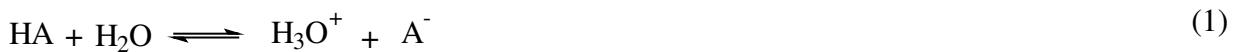
Versuch T4: Dissoziationskonstante

Aufgabenstellung

- I. Bestimmung des pK-Werts von Essigsäure bei Temperaturen zwischen 25 und 70°C (Variation in Schritten von 5°C).
- II. Berechnung von ΔH^0 , ΔG^0 und ΔS^0 der Dissoziationsreaktion aus der Temperaturabhängigkeit des pK-Werts.

Theoretische Grundlagen

Aus dem Dissoziationsgleichgewicht einer schwachen Säure HA



und den chemischen Potentialen $\mu_i = \mu_0 + RT \ln(c_i \cdot f_i)$ der einzelnen Komponenten können die Werte für ΔG^0 und K_d hergeleitet werden:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_a \quad ; \quad a_i = c_i \cdot f_i \quad (2)$$

F1 Warum muß in Gleichung (2) die Aktivität von H_2O nicht berücksichtigt werden? Notieren Sie ihre Antwort hier:

Durch Logarithmieren von Gl. (2) und Einführung des pK-Wertes ($\text{pK} = -\lg K_d$) erhält man die HENDERSON-HASSELBALCH'sche Gleichung

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg \frac{a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \text{pH} - \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} - \lg \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \quad (3)$$

Für nicht zu große Ionenstärken ($I \leq 0.1 \text{ mol/l}$) kann man den Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten Säure $f_{\text{HA}} = 1$ setzen:

$$pK = pH - \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} - \lg f_{A^-} \quad (4)$$

Durch die Messung der Temperaturabhängigkeit des pK-Werts können durch Anwendung der VAN'T HOFFSCHEN Gleichung und der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_a) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

die Standardenthalpie ΔH^0 und die Standardentropie ΔS^0 für die Dissoziation der schwachen Säure erhalten werden:

$$pK = \frac{\Delta H^0}{2.303 \cdot RT} - \frac{\Delta S^0}{2.303 \cdot R} \quad (6)$$

F2 Woher kommt der Faktor 2.303 in Gleichung (6)? Notieren Sie ihre Antwort hier:

Zur Bestimmung des pK-Werts wird die Temperaturabhängigkeit des pH-Werts einer mit NaOH halbneutralisierten Essigsäurelösung, d. h. $c_{A^-}^0 = c_{HA}^0$ [c_x^0 : Ausgangskonzentrationen vor Reaktion (1)], gemessen. Nach der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts gemäß Reaktion (1) gilt:

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{c_{A^-}^0 + c_{H_3O^+}}{c_{HA}^0 - c_{H_3O^+}} \quad (7)$$

Die Konzentration c_{HA} zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die Ausgangskonzentration c_{HA}^0 minus dem dissoziierten Anteil $c_{H_3O^+}$. Entsprechend ist $c_{A^-}^0$ die Konzentration von A^- in der halbneutralisierten Essigsäurelösung plus dem dissoziierten Anteil von HA, d.h. $c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}^0$ und c_{HA}^0 werden aus den Konzentrationen der Ausgangslösungen berechnet. $c_{H_3O^+}$ lässt sich aus dem pH-Wert unter Verwendung von Gleichung (8) berechnen:

$$c_{H_3O^+} = \frac{a_{H_3O^+}}{f_+} = \frac{10^{-pH}}{f_+} \quad (8)$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_+ und f_- lassen sich mit der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (9) berechnen, wenn die Ionenstärke I bekannt ist.

$$\lg f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot B \cdot \sqrt{I}} \cong -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9)$$

$$A = 1.8246 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{3/2} \quad [(l/mol)^{1/2}]$$

$$B = 0.5029 \cdot (\epsilon T)^{-1/2} \quad [(l/mol)^{1/2}/pm]$$

k = mittlerer Durchmesser des hydratisierten Ions in pm

ϵ = relative Dielektrizitätskonstante des Solvens

z_i = Ladungszahl des Ions

Für Wasser gelten bei 25°C folgende Werte:

$$A = 0.509 \quad [(l/mol)^{1/2}]; B = 0.00328 \quad [(l/mol)^{1/2}/pm]; k \approx 300 \text{ pm}$$

Um die Ionenstärke trotz der bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlichen Dissoziation konstant zu halten, wird NaCl zur Lösung gegeben, dessen Konzentration die Ionenstärke nahezu allein bestimmt. Die Ionenstärke einer Lösung ist definiert als:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (10)$$

Die Summation wird über alle in der Lösung befindlichen Ionen durchgeführt.

V1 Berechnen Sie wieviel NaCl Sie einwiegen müssen um in der Natriumacetatlösung eine Ionenstärke von 0,1 mol/l zu erreichen. Notieren Sie die Berechnung mit Angabe der Einwaage im Vorprotokoll. Berücksichtigen Sie hierbei daß $I = 1/2(c_{Na+} + c_{Cl-} + c_{Na+} + c_{Ac-})$. Beachten Sie bei der Berechnung der NaOH-Konzentration die Volumenverdopplung nach Halbneutralisation. Die Konstante A in Gl. (9) hat zwischen 25 und 70 °C folgende Werte:

Tabelle 1

T [°C]	A	T [°C]	A
25	0.509	50	0.535
30	0.514	55	0.541
35	0.519	60	0.547
40	0.524	65	0.553
45	0.530	70	0.560

V2 Welchen pH-Wert hat die Meßlösung bei 25°C?

V3 Skizzieren Sie den Aufbau einer Glaselektrode und beschreiben Sie deren Funktionsweise.

V4 Beschreiben Sie kurz die Funktionsweise eines Thermostaten.

Versuchsaufbau

Die Apparatur besteht aus einem doppelwandigen Gefäß, das an einen Thermostaten angeschlossen ist, einer Einstabmeßkette, sowie einem Präzisions-pH-Meter. Der Elektrolyt wird während der Messungen mit einem Magnetrührer geführt. Die Elektroden werden in einem Gefäß mit gesättigter KCl-Lösung aufbewahrt. Sie sind vor dem Einsetzen in die Meßzelle gründlich mit dest. Wasser zu spülen und nach Beendigung der Messungen und gründlichem Spülen mit dest. Wasser wieder in das Aufbewahrungsgefäß zu stellen.

Versuchsdurchführung

1. Kalibrierung des pH-Meter. Die Kalibrierung des pH-Meter erfolgt nach der Zweipunkt-Methode. Zunächst wird die Einstabmeßkette in eine Pufferlösung (pH 7) eingetaucht und mit der "Elektrodenanpassung Nullpunkt" der Wert 7.00 eingestellt. Nach gründlichem Spülen der Glaselektrode mit dest. Wasser wird in einer zweiten Pufferlösung (pH 3) mit Hilfe der "Elektrodenanpassung Steilheit" der Wert 3.00 eingestellt.

F3 Warum wird zuerst bei pH 7 kalibriert und dann bei pH 3? Notieren Sie ihre Antwort hier:

2. Stellen Sie sich durch Mischen von je 75 cm^3 0.01 mol/l NaOH und 0.02 mol/l Essigsäure eine Lösung her, die äquimolare Mengen an freier Essigsäure und ihrem Natriumsalz enthält (halbneutralisierte Essigsäure).
3. Stellen Sie durch Einwiegen von festem NaCl in der Lösung eine Ionenstärke $I = 0.1 \text{ mol/l}$ ein. Dabei ist der Beitrag des Natriumsalzes der Essigsäure zu berücksichtigen. (Vor Einwaage errechneten Wert, der sich in Ihrem Vorprotokoll befinden muß, vom Assistenten begutachten lassen!)

Einwaage NaCl: g

4. Messen Sie bei jeder Temperatur den pH-Wert der Lösung (es muß bis zur Einstellung

eines konstanten Wertes gewartet werden!)

WICHTIG

**Vergessen Sie nicht, die jeweilige Versuchstemperatur
am Drehknopf "Temperaturkorrektur" oben rechts neben
der Anzeige nachzustellen!**

F4 Tragen Sie Ihre Meßwerte in folgende Tabelle ein:

Temperatur	pH-Wert	Temperatur	pH-Wert

Die auftretenden Änderungen des pH-Wertes sind klein. Ausreichend genaue Ergebnisse erhalten Sie deshalb nur, wenn sie sorgfältig arbeiten!

Auswertung

A1 Die aus Gleichung (4) unter Anwendung von Gleichung (7), (8), (9), Tabelle 1, sowie der eingestellten Ionenstärke bestimmten pK-Werte werden gegen $1/T$ aufgetragen. Aus dem Anstieg der sich ergebenden Geraden kann nach Gleichung (6) ΔH^0 berechnet werden und aus dem Ordinatenabschnitt ΔS^0 . Durch Einsetzen der erhaltenen Werte in die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung wird ΔG^0 bei 25 °C bestimmt.

ΔG^0 : kJ mol⁻¹

ΔS^0 : kJ mol⁻¹ K⁻¹

ΔH^0 : kJ mol⁻¹

A2 Ermitteln Sie ΔG^0 zusätzlich durch Einsetzen in die Gleichung von VAN`T HOFF (Gleichung 5) und vergleichen Sie die Werte miteinander.

ΔG^0 : kJ mol⁻¹

Vergleich der ΔG^0

Verwendete Chemikalien :

Informieren Sie sich vor der Durchführung des Versuchs über die im Versuch eingesetzten Chemikalien (R- und S-Sätze, Entsorgung)! Wichtige Hinweise entnehmen Sie: Kühn/Birett "Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe", dem Merck-Katalog oder den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Chemikalien (Fachbibliothek Chemie).

- Natronlauge, verd.
- Essigsäure, verd.
- Natriumchlorid

Entsorgungshinweise :

Die verdünnten Lösungen werden neutralisiert und in den Ausguß überführt.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Versuchsaufbau, durchführung und -auswertung
- Erläutern Sie das Funktionsprinzip der Einstabmesskette bzw. Glaselektrode
- Herleitung der Henderson-Hasselbalch Gleichung
- Eigenschaften und Kenngrößen von Pufferlösungen
- Berechnung der einzusetzenden Salzmenge
- Aktivität
- VAN'T HOFFSCHE-Gleichung
- DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

Weiterführende Literatur:

Haman: Elektrochemie , VCH, 3. Auflage, 1998, Kapitel 3.1.4-3.1.11 und 3.6.4-3.6.7

Barrow: Physikalische Chemie, Band 3, Vieweg, Braunschweig, 1983, Kap 20.

Antestat:

Versuch T5: Hydrolyse

Aufgabenstellung:

1. Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von Natriumchlorid, Natriumacetat, Salzsäure und Essigsäure über Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen (zwischen $8 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-4} mol/l). Vergleich mit Literaturwerten!
2. Berechnung des Dissoziationsgrades und der Dissoziationskonstanten von Essigsäure in Wasser mit Hilfe der berechneten Grenz- und Äquivalentleitfähigkeit.
3. Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie der Dissoziation ΔG_0 .

V1 Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen spez. Widerstand und spez. Leitfähigkeit und erklären Sie die verschiedenen Leitfähigkeiten

V2 Erläutern Sie das Meßprinzip (mit Schaltskizze) für ein Leitfähigkeitsmeßgerät.

Theoretische Grundlagen:

Über Leitfähigkeitsmessungen sind eine Reihe von Informationen über chemische Reaktionen ermittelbar. In diesem Versuch soll zunächst mittels Leitfähigkeitsmessungen der Dissoziationsgrad und anschließend die Dissoziationskonstante K_d der Essigsäure bestimmt werden. Die Dissoziation einer schwachen Säure verläuft nach:



Unter Verwendung der chemischen Potentiale $\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln(c_i \cdot f_i)$ der einzelnen Komponenten können die Werte für ΔG^0 (freie Standardreaktionsenthalpie) und K_d hergeleitet werden.

$$K_d = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad ; \quad a_i = c_i \cdot f_i \quad (2)$$

V3 Warum muß man im allgemeinen Fall bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten mit den Aktivitäten und nicht mit den Konzentrationen arbeiten?

V4 Warum erscheint $a_{\text{H}_2\text{O}}$ nicht im Ausdruck für K_d ?

Über K_d läßt sich die freie Enthalpie einer Reaktion nach VAN'T HOFF bestimmen,

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i v_i) = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(K_d) \quad (3)$$

wenn man davon ausgeht, daß im Gleichgewicht $\Delta G = 0$ ist.

Bezeichnet man die Konzentration der vorgelegten Menge Essigsäure mit c^0 , so errechnen sich die Konzentrationen im Gleichgewicht über den Dissoziationsgrad α :

$$c_{H_3O^+} = c_{A^-} = \alpha \cdot c^0 \quad (4)$$

$$c_{HA} = (1 - \alpha) \cdot c^0 \quad (5)$$

Geht man davon aus, daß im betrachteten Konzentrationsbereich ($< 10^{-1}$ mol/l) die interionischen Wechselwirkungen gering sind, kann man durchaus mit der Näherung $c \approx a$ rechnen. Durch Kombination der Gleichungen 2, 4 und 5 erhält man dann:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c^0}{1 - \alpha} \quad (6)$$

Daraus folgt für $\alpha \ll 1$:

$$K_d = \alpha^2 \cdot c^0 \quad (7)$$

Die molare Leitfähigkeit Λ_c ist definiert als

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \quad (8)$$

mit κ = (spezifische) Leitfähigkeit in [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

Für den Idealfall unendlicher Verdünnung nimmt die molare Leitfähigkeit einen Grenzwert an, die Grenzleitfähigkeit Λ_0 , die sich aus den Ionengrenzleitfähigkeiten λ_i^0 zusammensetzt (Beispiel für ein Salz A^+B^-):

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (9)$$

Wegen der Ionen-Wechselwirkung in realen Lösungen ist die molare Leitfähigkeit nicht unabhängig von der Konzentration, wie es in idealen Lösungen zu erwarten wäre. Der Zusammenhang wird durch die von KOHLRAUSCH gefundene Gesetzmäßigkeit beschrieben.

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k\sqrt{c} \quad (10)$$

Dies gilt jedoch nur für starke Elektrolyte. Die Grenzleitfähigkeit der Essigsäure muß daher über die Ionengrenzleitfähigkeiten berechnet werden. Überlegen sie sich den mathematischen

Zusammenhang. Nach Gleichung 9 gilt:

$$\Lambda_0(HAc) = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Ac^-}^0 \quad (11)$$

Mit bekannter Grenzleitfähigkeit lässt sich der Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration über die molaren Leitfähigkeiten bestimmen.

$$\alpha_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad (12)$$

und damit bei bekannter Ausgangskonzentration K_d und ΔG^0 .

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Apparatur ist temperaturkompensiert, d.h. es ist nicht notwendig die Proben zu thermostatisieren. Die Lösungen werden mittels einer eingetauchten Leitfähigkeitsmeßbrücke mit der Leitfähigkeitsmeßzelle elektrisch verbunden.

Vor Beginn der Messungen bestimmen Sie die Zellkonstante mit der am Platz vorhandenen KCl-Lösung und im Anschluß daran die Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

F1 Tragen Sie den ermittelten Wert für die spezifische Leitfähigkeit hier ein:

Leitfähigkeit H₂O:

Zur Bestimmung der Zellkonstanten (Kalibrierung des Meßgerätes) liegt eine Kurzanleitung am Arbeitsplatz aus.

F2 Tragen Sie den ermittelten Wert für die Zellkonstante hier ein:

Zellkonstante:

Die einzelnen Konzentrationen stellen Sie durch Verdünnen der Maßlösung ($c = 8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) mit dest. Wasser her. Nach Einfüllen der Lösung in das Meßgefäß muß ca. 10 Minuten gewartet werden, damit die Lösung die am Thermostaten eingestellte Temperatur (25°C) erreichen kann (Kontrolle mit einem Thermometer!).

V5 Erstellen Sie eine Verdünnungsreihe mit 6 verschiedenen Konzentrationen ausgehend von $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l bis ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Notieren Sie in Ihrem Vorprotokoll das Pipetierschema zur Verdünnung der Proben.

Auswertung

F3 Tragen Sie die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten in folgende Tabelle ein:

Konzentration [mol/l]	Spezifische Leitfähigkeiten [mS]			
	Natriumacetat	Essigsäure	Salzsäure	NaCl

A1 Ermitteln Sie aus den gemessenen Leitfähigkeiten mittels eines Kohlrausch-Diagramms die Grenzleitfähigkeiten aller (!) einzelnen Elektrolyte (Auftragung nach Gl. 10).

A2 Berechnen Sie zusätzlich die Grenzleitfähigkeit der Essigsäure mit Hilfe der Grenzleitfähigkeiten starker Elektrolyte (Gleichung (9)).

$$\Lambda_0(\text{Essigsäure}): \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

A3 Bestimmen Sie den Dissoziationsgrad der Essigsäure (Gleichung (12)). Verwenden Sie dazu den unter A2 bestimmten Wert für die der Grenzleitfähigkeiten der Essigsäure.

$$\alpha(\text{Essigsäure}; 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$$

- 4 · 10⁻³ -----
 2 · 10⁻³ -----
 1 · 10⁻³ -----
 5 · 10⁻⁴ -----
 2.5 · 10⁻⁴ -----

A4 Durch Auftragung α^2 gegen $1/c^0$ erhalten Sie die Dissoziationskonstante K'_d . Berechnen Sie K_d auch mit dem vollständigen Verdünnungsgesetz (6) für alle Konzentrationen.

K'_d (Essigsäure): mol l⁻¹

K_d (Essigsäure): mol l⁻¹

A5 Bestimmen Sie ΔG^0 über beide Gleichgewichtskonstanten und vergleichen Sie diese Werte.

$\Delta G(K'_d)$: kJ mol⁻¹

$\Delta G(K_d)$: kJ mol⁻¹

A6 Ferner soll die effektive Konzentration gegen c aufgetragen und diskutiert werden.

Verwendete Chemikalien :

- Salzsäure, verd.
- Essigsäure, verd.
- Natriumchlorid-Lösung
- Natriumacetat-Lösung
- Kaliumchlorid-Lösung

Informieren Sie sich vor der Durchführung des Versuchs über die im Versuch eingesetzten Chemikalien (R- und S-Sätze, Entsorgung)!!! Wichtige Hinweise entnehmen Sie: Kühn/Birett "Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe", dem Merck-Katalog oder den "Sicherheitsdatenblättern" der eingesetzten Chemikalien (Fachbibliothek Chemie).

Entsorgungshinweise: Die verdünnten Lösungen werden neutralisiert und in den Ausguß überführt.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Ostwald'sches Verdünnungsgesetz
- Versuchsaufbau, -durchführung und –auswertung

- Wie ist Funktionsweise des verwendeten Meßgerätes?
- Was versteht man unter dem „Tunnelmechanismus“?
- Erklären Sie die Debey-Hückel- und Debey-Hückel-Ohnsager-Theorie
- Wie lautet das Kohlrausch-Gesetz und für welche Elektrolyte gilt es?

Weiterführende Literatur

1. Hamann :Elektrochemie, Wiley-VCH, 3. Auflage, 1998, Kapitel 2.1 bis 2.7 und 2.9
2. Moore, Hummel: Physikalische Chemie, de Gruyter, Berlin 1976, Kapitel 10.
3. Kunze: Grundlagen der quantitativen Analyse, Thieme Verlag, Stuttgart, 1986, Kapitel 12.2

Antestat:

Versuch T6: NERNST'sche Gleichung

Aufgabenstellung

- I. Messung der Zellspannung der Zelle $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0.1 \text{ M})//[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Pt}$ bei verschiedenen Hexacyanoferratkonzentrationen.
- II. Bestimmung des Anstiegs der Geraden $\varphi_{\text{Fe}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III})} = m \ln [a(\text{Fe}^{\text{III}}) / a(\text{Fe}^{\text{II}})] + b$ sowie des Standardpotentials der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Elektrode (Prüfung der NERNST'schen Gleichung).
- III. Messung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung.
- IV. Bestimmung von ΔG^0 , ΔH^0 und ΔS^0 der Zellreaktion.

V1 Leiten Sie aus dem chemischen und elektrischen Potential die Nernst'sche Gleichung her.

Theoretische Grundlagen

Für die Hexacyanoferrat(II)/Hexacyanoferrat(III)-Elektrode (Phasenschema: Pt/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) soll die NERNST'sche Gleichung verifiziert werden:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}} &= \varphi_{\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{\text{III}}}}{a_{\text{Fe}^{\text{II}}}} \right) \\ &= \varphi_{\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{\text{III}}}}{c_{\text{Fe}^{\text{II}}}} \right) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{f_{\text{Fe}^{\text{III}}}}{f_{\text{Fe}^{\text{II}}}} \right)\end{aligned}\quad (1)$$

Index Fe^{II} : $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$

Index Fe^{III} : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$

V2 Auf welche Elektrode bezieht sich φ^0 in Gleichung (1)? Skizzieren Sie diese Elektrode und stellen Sie die zugehörige Nernst-Gleichung auf.

Als Bezugselektrode dient im Versuch eine Silberelektrode (Phasenschema: Ag/Ag⁺ (0.1M)), deren Gleichgewichtspotential gegeben ist durch

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} &= \varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{\text{Ag}^+}) \\ &= \varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(0,1 f_{\text{Ag}^+})\end{aligned}\quad (2)$$

V3 Berechnen Sie das Potential der im Versuch verwendeten Ag/AgNO₃-Elektrode.

Um Diffusionspotentiale zu eliminieren, werden die beiden Elektroden mit einer Salzbrücke (gesättigte KNO₃-Lösung) miteinander verbunden. Die gemessene Zellspannung ist:

$$E = \Delta\varphi = \varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}}\quad (3)$$

$E = \Delta\varphi$ bezeichnet man auch als die elektromotorische Kraft (EMK) der Zelle.

Zur Bestimmung ihrer Konzentrationsabhängigkeit werden c(Fe^{III}) und c(Fe^{II}) variiert. Die individuellen Aktivitätskoeffizienten werden nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$-\lg f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\quad (4)$$

mit $A = 0.509$ (Konstante, Zahlenwert für wäßrige Lösungen bei 25 °C)

z_i = Ladungszahl des Ions

I = Ionenstärke [mol/kg]

berechnet (vergleichen Sie dazu mit dem Versuch Dissoziationskonstante).

Aus der gemessenen Zellspannung lässt sich die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 der Zellreaktion nach

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0\quad (5)$$

z = Anzahl der bei der Zellreaktion umgesetzten Elektronen

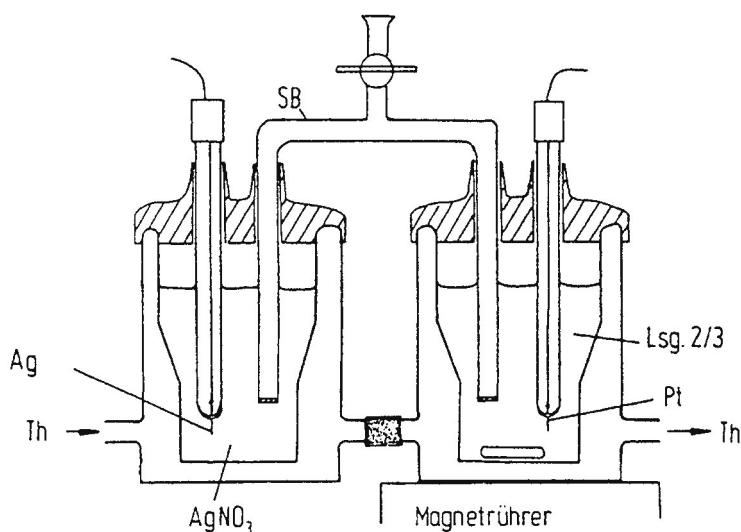
und aus der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung die Reaktionsentropie ΔS^0 nach

$$\Delta S^0 = zF \frac{\partial E}{\partial T} \quad (6)$$

bestimmen.

Unter Verwendung der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung berechnen Sie mit diesen beiden Größen die Reaktionsenthalpie ΔH^0 .

Versuchsaufbau



Die Apparatur besteht aus zwei doppelwandigen Gefäßen, die an einen Thermostaten angegeschlossen sind. In einem Gefäß befindet sich eine Silberelektrode in 0.1 M AgNO_3 -Lösung als Bezugselektrode, in dem anderen eine Platinelektrode in einer Lösung, die $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ enthält. Diese Lösung wird zur besseren Durchmischung mit einem Magnetrührer gerührt. Beide Gefäße werden über eine Salzbrücke (ges. KNO_3 -Lösung) miteinander verbunden.

Die Zellspannung wird mit einem Digitalmultimeter gemessen.

Versuchsdurchführung und Auswertung

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit

Die Temperatur im Meßgefäß wird mit einem Thermostaten bei 25°C gehalten.

Beginnen Sie die Messungen mit 15 cm³ 0.01 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung, zu der Sie die in der

folgenden Tabelle angegebenen Volumina an 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung geben. Wählen Sie dazu geeignete Pipetten! Bestimmen Sie für jedes Volumen V die zugehörige Zellspannung E(V).

F1 Tragen Sie die Werte in folgende Tabelle ein:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V /cm ³	0.05	0.05	0.1	0.2	0.4	1.0	1.0	2.0	4.0	5.0
E/V										

Anschließend legen Sie 15 cm³ 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung im Meßgefäß vor und geben die in folgender Tabelle angegebenen Volumina (jetzt 0.01 M $K_4[Fe(CN)_6]$) zu (Messung 11-20). Bestimmen Sie für jedes Volumen V die zugehörige Zellspannung E(V).

F2 Tragen Sie die Werte in folgende Tabelle ein:

Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
V /cm ³	0.05	0.05	0.1	0.2	0.4	1.0	1.0	2.0	4.0	5.0
E/V										

A1 Tragen Sie $\varphi_{Fe^{II}, Fe^{III}}$ gegen $\ln(c_{Fe^{III}}/c_{Fe^{II}})$ und $\ln(a_{Fe^{III}}/a_{Fe^{II}})$ in einem Diagramm auf und bestimmen Sie die Steigung und den Ordinatenabschnitt. Berechnen Sie dazu f_{Ag^+} , φ_{Ag/Ag^+} mit $\varphi^0_{Ag/Ag^+} = +799$ mV.

V4 Welche Größen können Sie hieraus bestimmen?

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

Nach der letzten Zugabe von $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung erhöhen Sie die Temperatur im Meßgefäß in Schritten von 5 °C auf 50 °C. Nach jeder Temperaturerhöhung sollten Sie die Einstellung konstanter Temperatur- und Zellspannungswerte abwarten.

F3 Tragen Sie Ihre Meßwerte ein:

Nr.	1	2	3	4	5	6
T /°C	25	30	35	40	45	50
E/V						

A2 Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Zellspannung tragen Sie E gegen T auf.

Berechnen Sie mit Hilfe der Gleichungen (5), (6) und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ΔG^0 , ΔH^0 und ΔS^0 der Zellreaktion für 25 °C.

ΔG^0 : kJ mol⁻¹

ΔS^0 : kJ mol⁻¹ K⁻¹

ΔH^0 : kJ mol⁻¹

A3 Für welche Reaktionsrichtung gelten diese Werte? Notieren Sie ihre Antwort hier:

Berechnen Sie für ein Beispiel (Nach Anweisung des Assistenten) die in der Tabelle angegebenen Logarithmen der Konzentrations- bzw. Aktivitätsverhältnisse.

Tabelle 1: Logarithmen der Konzentrations- bzw. Aktivitätsverhältnisse

Nr.	$\ln \left(c_{Fe^{III}} / c_{Fe^{II}} \right)$	$\ln \left(a_{Fe^{III}} / a_{Fe^{II}} \right)$	Nr.	$\ln \left(c_{Fe^{III}} / c_{Fe^{II}} \right)$	$\ln \left(a_{Fe^{III}} / a_{Fe^{II}} \right)$
1	-5.7038	-3.7337	11	5.7038	7.3194
2	-5.0106	-3.0416	12	5.0106	6.6277
3	-4.3175	-2.3504	13	4.3175	5.9374
4	-3.6243	-1.6611	14	3.6243	5.2497
5	-2.9312	-0.9754	15	2.9312	4.5670
6	-2.1203	-0.1818	16	2.1203	3.7797
7	-1.6784	0.2444	17	1.6784	3.3583
8	-1.1394	0.7563	18	1.1394	2.8530
9	-0.5333	1.3204	19	0.5333	2.2951
10	-0.0834	1.7328	20	0.0834	1.8849

Nr.:

Verwendete Chemikalien

Informieren Sie sich vor der Durchführung des Versuchs über die im Versuch eingesetzten Chemikalien (R- und S-Sätze, Entsorgung)! Wichtige Hinweise entnehmen Sie: Kühn/Birett “Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe”, dem Merck-Katalog oder den “Sicherheitsdatenblättern” der eingesetzten Chemikalien (Fachbibliothek Chemie).

- Kaliumnitrat-Lösung (konz.)
- Silbernitrat-Lösung
- Kaliumhexacyanoferrat-Lösungen

Entsorgungshinweise :

Die Kaliumhexacyanoferrat-Lösungen entsorgen Sie nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften.

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch

- Leiten Sie aus dem chemischen und elektrischen Potential die Nernst'sche Gleichung her.
- Was sind Elektroden 1. und 2. Art und wie berechnet man ihr Potential?
- Was ist der Unterschied von Aktivität und Konzentration?
- Vermeidung von Diffusionspotentialen durch eine Salzbrücke?
- Chemisches Potential
- Elektrochemisches Potential
- Bestimmung von ΔG° , ΔS° und ΔH° aus elektrochemische Messungen.
- Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

Weiterführende Literatur:

1. Hamann, C.H., Vielstich, W.: Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1998, Kapitel 3.1.1 bis 3.1.11 und 3.6.1 bis 3.6.5
2. Moore, W., Hummel, O.: Physikalische Chemie, de Gruyter, Berlin 1976, Kapitel 12.

Antestat:

Versuch K5: Fluoreszenz und eine molekulare Analyse der Fluoreszenzlösung

Motivation

Der ultrasensitive Nachweis von Substanzen ist essentiell in der modernen Analytik der Material- und Lebenswissenschaften und eröffnet vielfältige und aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten. Dabei ist die Detektion und Identifizierung einzelner Moleküle das ultimative Ziel.

Im letzten Jahrzehnt sind die Techniken, einzelne Atome und Moleküle zu untersuchen und zu manipulieren, in geradezu revolutionärer Weise verbessert und für den Chemiker zugänglich gemacht worden. Einzelne Moleküle wurden im Vakuum, in Flüssigkeiten, im Festkörper und auf Oberflächen unter Benutzung optischer oder rastermikroskopischer Verfahren studiert. Dabei konnten deren spektroskopische Eigenschaften, die Form und sogar die chemische Reaktivität untersucht werden. Insbesondere kann die Fähigkeit, ein einzelnes Molekül als Mitglied eines chemischen Molekülensembles zu untersuchen, direkte Informationen über die spektroskopische und chemische Heterogenität der Moleküle geben.

Insbesondere erfolgreich ist die Einzelmoleküldetektion mittels Fluoreszenzspektroskopie. Sie ist eine robuste Technik und ist inzwischen weit davon entfernt, eine wissenschaftliche Kuriosität zu sein. Die Detektion mittels laserinduzierter Fluoreszenz wird bei vielen höchstempfindlichen analytischen Techniken in der Chemie, Biologie und Medizin benutzt, um Moleküle nachzuweisen, die entweder selbst fluoreszieren oder mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sind. Das gegenwärtige Interesse ist so groß, weil einfache und alternative Zugänge sowie erstmals Lösungsverfahren zu alten fundamentalen Problemstellungen in der Chemie, Physik und Biologie eröffnet werden. Die Einzelmoleküldetektion unter natürlichen Bedingungen wird für breitere Anwendungen in genetischen und biochemischen Screening- sowie Assayverfahren von entscheidender Bedeutung sein.

Lernziele

- I. Einführung in die Fluoreszenzspektroskopie: In diesem Versuch sollen Sie sich mit den grundlegenden Eigenschaften der Fluoreszenz auf der Basis der Untersuchung eines Ensembles (Küvette) vertraut machen und lernen, einen Fluorophor als molekularen Reporter für seine Umgebung zu nutzen.
- II. Chemisches Allgemeinwissen: Am Beispiel der Fluoreszenzlösung sollen Sie die kinetische Analyse von bimolekularen Reaktionen und sterischen Effekten erlernen,

die sowohl in der präparativen Chemie (SN1, SN2-Reaktionen) als auch in der Biokatalyse (Michaelis-Menten-Kinetik) wichtig sind.

- III. Chemische Analytik: Sie sollen verstehen, wie die Durchführung einer analytischen Messung massiv vereinfacht und deren Messgenauigkeit durch die Einführung eines Verfahrens zur Relativmessungen gesteigert werden kann.

Aufgabenstellung

- I. Aufnahme verschiedener Fluoreszenzspektren. Nutzung der Fluoreszenz als analytische Methode und spektroskopische Methode (Fluorophor = Reporter).
- II. In unserem Versuch wird die Löschung von Coumarin-120 (C-120) durch die Nukleoside Thymidin (T) und Cytidin (C) untersucht und interpretiert.
- III. Analyse molekularer Reaktionen auf mikroskopischer Ebene am Beispiel photochemischer Reaktionen.

Theorie

Siehe auch Skript "**Einführung in die Fluoreszenzspektroskopie**" und den nachfolgenden Text.

1. Reaktionswege

Nach erfolgter Anregung des Fluoreszenzfarbstoffes setzen die Prozesse zur Entvölkering des angeregten Zustandes ein, unabhängig von den Relaxationsprozessen des Lösungsmittels und der Rotationsdiffusion des Moleküls. Außer den irreversiblen chemischen Reaktionen aus dem angeregten Singulettzustand sind die reversiblen Prozesse im Tabelle 1 für das Molekül M zusammengefasst. Auf Grund der Spezifität der Beeinflussung des Fluorophors durch seine molekulare Umgebung, kann der Fluorophor M als ein Reportermolekül zur Umgebungscharakterisierung genutzt werden.

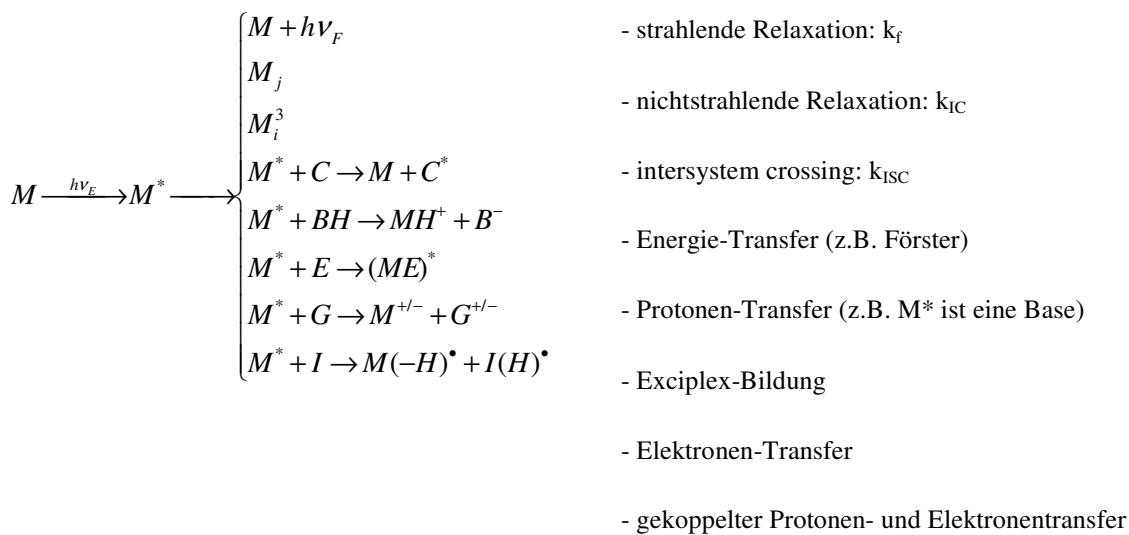


Tabelle 1: Übersicht über die Relaxationsprozesse und Reaktionen eines Farbstoffes M im angeregten Zustand.

Bimolekulare Löschreaktionen. In der Chemie sind sehr viele Reaktionen bimolekular. Diffusionskontrollierte bimolekulare Löschreaktionen mit Löscher Q (engl. Quencher) stellen Analoga zu den Grundzustandsreaktionen dar. Der Proton-Transfer setzt als Säure-Base-Reaktion das Vorhandensein acider Protonen oder basischer Akzeptorsubstituenten im Molekül voraus. Die Änderung des Grundzustands- pK_a -Wertes zum pK_a^* -Wert im angeregten Zustand kann durch den Förster-Zyklus berechnet werden. Der photoinduzierte Elektronentransfer ist eine Redoxreaktion im angeregten Zustand und stellt eine sehr weit verbreitete Fluoreszenzlöschreaktion dar. Da die Identifizierung dieses Reaktionsmechanismus aufgrund des geringen Datenmaterials an geeigneten Redoxdaten schwierig ist, bleibt diese Löschreaktion häufig unerkannt. Die Tatsache, dass die entstehenden Radikalionen geänderte Säure-Base-Eigenschaften haben, hat häufig einen gekoppelten Protonen- und Elektronentransfer zur Folge (effektiv wird also ein Wasserstoffatom transferiert).

In diesem Praktikum soll als typisches Beispiel hierfür die Lösung des Farbstoffs Coumarin-120 durch Nukleoside untersucht werden. Die experimentellen Befunde bei dieser Reaktion deuten auf einen gekoppelten Protonen- und Elektronentransfer als Reaktionsweg hin.

Die Exciplexbildung ist ein Spezialfall einer Elektronentransferreaktion und stellt eine chemische Bildungsreaktion einer Molekülverbindung dar, die nur im angeregten Zustand wesentlich stabilisiert ist.

In der besprochenen Reihe von Reaktionen ist der Förster'sche Energietransfer eine Ausnahme, da diese Fluoreszenzdesaktivierung keinen Stoßkontakt erfordert und der Energieaustausch nicht durch eine chemische Reaktion verursacht wird. Bei geeigneter Überlappung der

Emissionsbande des angeregten Donormoleküls M^* mit der Absorptionsbande eines Akzeptormoleküls C wird die Energie durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Sender-Antennen-Weg) über den Raum mit einer Abstandsabhängigkeit $1/R^6$ übertragen; d.h. es findet keine Emission und Reabsorption der Strahlung statt.

2. Einfluss der Diffusion

Die Lebensdauer des Farbstoffs im angeregten Zustand τ_0 ohne Löschmoleküle ergibt sich aus der Summe der bisher diskutierten Desaktivierungsprozesse mit der summarischen Geschwindigkeitskonstanten k_0

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (3)$$

Dabei stellt τ_0 die Zeit dar, in der die Fluoreszenzintensität $F(t)$ entsprechend Gl. 4 auf $1/e$ abgefallen ist.

$$F(t) = F(0)e^{-t/\tau_0} \quad (4)$$

Innerhalb dieser Zeit τ_0 ist der angeregte Fluorophor M^* ein Reportermolekül für seine nähere Umgebung, mit der spezifische Wechselwirkungen stattfinden, wobei nur Prozesse mit einer Geschwindigkeit in der gleichen Größenordnung wie τ_0 und nicht wesentlich langsamere Prozesse erfasst werden können. Dies ist nur möglich, weil das elektronisch angeregte Molekül andere Reaktivitätseigenschaften als das Grundzustandsmolekül hat, d.h. Säure- bzw. Basenkonstanten und die Redoxpotentiale ändern sich. Die Gleichgewichtspfeile sollen die Reversibilität der Löschreaktion zeigen.

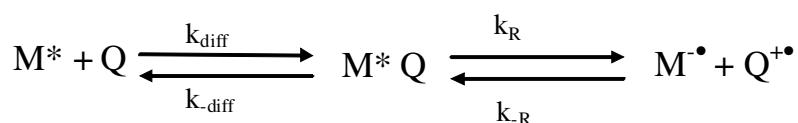


Abb. 1. Bimolekulare Reaktion eines angeregten Farbstoffs M^* unter Berücksichtigung der Diffusion

Auf diese Weise sind jetzt Reaktionen durch die Photoaktivierung möglich, die im Grundzustand nicht ablaufen können. Bei intermolekularen bimolekularen Löschexperimenten heißt dies, dass mit einer diffusionskontrollierten, maximalen Geschwindigkeitskonstante k_q^{diff} in Wasser von circa $6 \times 10^9 s^{-1} M^{-1}$ Begegnungskomplexe zur Einleitung von Reaktionen gebildet werden. Die Löschgeschwindigkeit k_q hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit k_R für die entsprechende Reaktion ab (siehe unten Abb. 2). Die Lebensdauer τ und die zeitliche Abnahme des angeregten Fluorophors M^* (mit der Intensität F) bei Anwesenheit von Löschmole-

külen Q ist durch die Gleichung (5) gegeben.

$$F(t) = F(0)e^{-(k_0 + k_q[Q])t} \quad (5a)$$

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[Q]} = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad (5b)$$

Die Annahme für die Gleichung (5) ist, dass bei der Analyse der Kinetik der bimolekularen Löschreaktion im Produktterm $k_q[Q][M^*]$ die Konzentration $[Q] \gg [M^*]$ ist und die Löschmolekülkonzentration $[Q]$ somit als zeitlich konstanter Faktor gegenüber der zeitabhängigen M^* -Konzentration behandelt werden kann; d.h. die Kinetik 2. Ordnung geht in eine Kinetik Pseudo-1. Ordnung über.

Planung der Löschung. Die obige Gleichung erlaubt eine gezielte Planung der Löschmolekülkonzentration $[Q]$ in Löschexperimenten zur gezielten Verkürzung der Lebensdauer τ eines elektronisch angeregten Zustands, sei es ein Singulett- oder Tripletzustand. Für den Fall $k_q = k_q^{diff} = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, zeigt die Tabelle folgendes:

$[Q] [\text{mM}]$	Singulettzustand			Tripletzustand		
	$\Sigma k_i [\text{s}^{-1}]$	$\tau [\text{ns}]$	τ / τ_0	Σk_i	$\tau [\mu\text{s}]$	τ / τ_0
0	1×10^8	10,00	1	1×10^6	1,00	1
0,1	$1 \times 10^8 + 6 \times 10^5$	9,94	0,99	$1 \times 10^6 + 6 \times 10^5$	0,63	0,63
1	$1 \times 10^8 + 6 \times 10^6$	9,43	0,94	$1 \times 10^6 + 6 \times 10^6$	0,14	0,14
10	$1 \times 10^8 + 6 \times 10^7$	6,25	0,63	$1 \times 10^6 + 6 \times 10^7$	0,016	0,016
100	$1 \times 10^8 + 6 \times 10^8$	1,43	0,14	$1 \times 10^6 + 6 \times 10^8$	0,0017	0,0017

Aufgrund seiner relativ langen Lebensdauer ($\tau = 1 \mu\text{s}$), wird der Tripletzustand schon bei sehr kleinen Löschmolekülkonzentrationen fast vollständig gelöscht (bei $Q = 1\text{mM}$ auf 14% reduziert). Ganz anders sieht dies für die Löschung des Singulettzustandes eines typischen organischen Farbstoffes ($\tau_0 = 10 \text{ ns}$) aus. Hier sollte die Löschmolekülkonzentration im Bereich von 10 – 100 mM liegen, damit der Term $k_q[Q]$ überhaupt in die gleiche Größenordnung wie k_0 kommt und somit einen deutlichen Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer hat.

Beispiel: Lösung durch Sauerstoff. Anschaulich wird dieser Effekt am Beispiel der Lösungseffizienz von Sauerstoff in Wasser (Löslichkeit $\approx 0,3 \text{ mM}$). Selbst bei einer diffusionskontrollierten Löschkonstanten k_q^{diff} von $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ kann die Löschräte $k_q[Q] = 0,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ die obigen typischen Fluoreszenzlebensdauern mit $k_0 = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ in Gl. 5 nicht merklich beeinflussen und stört daher nicht. Erst bei längeren Fluoreszenzlebensdauern (typischerweise bei aromatischen Kohlenwasserstoffen) und bei erhöhter Löslichkeit von Sauerstoff in organischen Lösungsmitteln muss bei Fluoreszenzexperimenten entgast werden. Auf-

grund dieser Befunde ist klar, dass bei sämtlichen Experimenten mit Triplettzuständen die Lösungen entgast werden müssen, da sonst durch die Sauerstoffflöschung die Triplettlebensdauern in Wasser auf ca. 1/100 fallen würden.

Berechnung von k_q^{diff} . Für die oben erwähnten kinetischen Beschreibungen ist es wichtig, die diffusionskontrollierte, maximale Löschkonstante k_q^{diff} zu kennen. Aus der Lösung des ersten Fick'schen Gesetzes für die Diffusion ergibt sich die Smoluchowski-Gleichung 6; dabei ist R_G der effektive Kollisionsradius (=Summe der Einz尔adien des Löschmolekuls Q und des Farbstoffs M, $R_G = R_M + R_Q$), D_G der Gesamtdiffusionskoeffizient ($D_G = D_M + D_Q$) in der Einheit [cm^2/s] und N_A die Avogadrozahl

$$k_q^{diff} = 4\pi R_G \cdot D_G \cdot N_A \quad [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (6)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist entweder experimentell messbar oder durch die Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 7) mit der Viskosität η des Mediums und dem hydrodynamischen Kollisionsradius R verknüpft.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (7)$$

T: Temperatur; k: Boltzmannkonstante

Aus den Gleichungen 6 und 7 ergibt sich die Gleichung 8, die es erlaubt, aus den hydrodynamischen Radien R die diffusionskontrollierte Löschkonstante k_q^{diff} zu berechnen, wobei R aus dem molekularen Volumen bzw. Dimension abgeschätzt werden kann.

$$k_q^{diff} = \frac{kT \cdot N_A \cdot R_G}{1,5\eta} \left(\frac{1}{R_Q} + \frac{1}{R_M} \right) \quad (8)$$

V1: Berechnung einer diffusionskontrollierten Löschkonstante.

Berechnen Sie die diffusionskontrollierte Löschkonstante k_a^{diff} für das in diesem Praktikum untersuchte System, Coumarin 120 und Pyrimidinnukleoside. Die folgenden Werte sind zu verwenden: $\eta = 1\text{cP}$ (1 Poise = $0,1 \text{ Pa} \times \text{s}$), $T = 298 \text{ K}$, (Coumarin-120) = $0,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D(\text{Nukleosid}) = 0,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bitte achten Sie bei der Umrechnung auf die richtigen Einheiten.

V2: Einfluss von sterischen Abschirmeffekten auf die Löschkonstante

Experimentell wurde jedoch für das Farbstoff-Löscherpaar von Vorprotokollfrage V1 eine deutlich kleinere diffusionskontrollierte Löschkonstante $k_q^{diff} = 4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Vor dem Hintergrund, dass nur die Pyrimidinbase und nicht die Ribose der löschenende Molekülteil ist, muss der hydrodynamische Kollisionsradius R_Q für das Nukleosid, der zur Berechnung des Gesamtradius R_G verwendet wird, durch den sterischen Faktor α korrigiert werden. Bestimmen Sie den effektiven hydrodynamischen Kollisionsradius αR_Q und den sterischen Faktor α mit Gleichung 9. Welchem effektiven Diffusionskoeffizienten entspricht dies? Bitte vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem Diffusionskoeffizienten für monocyclische Aromaten in Wasser ($D = 0,95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

$$k_q^{diff} = \frac{kT \cdot N_A \cdot (R_M + \alpha R_Q)}{1,5 \eta} \left(\frac{1}{R_Q} + \frac{1}{R_M} \right) \quad (9)$$

3. Löschexperimente nach Stern-Volmer

Die Geschwindigkeitskonstanten k_q der oben beschriebenen Löschreaktionen können in Stern-Volmer-Löschexperimenten bestimmt werden, die entweder durch Messung relativer Größen der stationären oder zeitaufgelösten Fluoreszenz durchgeführt werden können.

Im Praktikum wird die Fluoreszenzintensität gemessen, die ein Maß für die Fluoreszenzquantenausbeute darstellt. Die allgemeine Definition einer Quantenausbeute Φ_i für eine interessierende Reaktion i mit der Geschwindigkeitskonstanten k_i zeigt die Gleichung 10, wobei im Nenner die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller das Niveau entvölkernden Prozesse j steht.

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_{j=1}^n k_j} \quad (10)$$

Somit ergibt sich die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F_0} eines unbeeinflussten Fluoreszenzfarbstoffs aus dem Verhältnis der strahlenden Relaxation k_f zu der Gesamtsumme aus k_f , k_{IC} (strahlungslose Relaxation) und k_{ISC} (intersystem crossing). Anschaulich entspricht Φ_{F_0} dem Verhältnis der emittierten Photonen zu dem vom System insgesamt aufgenommenen Photonen.

$$\Phi_{F(0)} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = \frac{k_f}{k_0} = \frac{\text{emittierte Photonen}}{\text{absorbierte Photonen}} \quad (11)$$

Wenn nur der S_1 -Zustand von M durch eine Stoßlöschung unter temporärer Komplexbildung gelöscht, wird dies als dynamische Löschung bezeichnet. In dem typischen Stern-Volmer-Löschexperiment zur Bestimmung der dynamischen Löschkonstanten k_{qt} ist es besonders sicher, die Lebensdauer τ in Abhängigkeit der Löschmolekülkonzentration $[Q]$ zu messen und zur Eliminierung der Systemparameter auf die Lebensdauer des unbeeinflussten Farbstoffs τ_0 zu normieren. So wird eine Form der Stern-Volmer-Gleichung (Gl. 12) wird durch Kombina-

tion der Definitionsgleichungen 3 und 5b erhalten.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_0 + k_{q\tau}[Q]}{k_0} = 1 + k_{q\tau}\tau_0[Q] \quad (12)$$

wobei: $k_{q\tau} \times \tau_0 = K_{QD}$

Die Stern-Volmer-Konstante K_{QD} für die dynamische Lösung entspricht der Geradensteigung bei der Auftragung τ_0/τ gegen $[Q]$.

Ein Stern-Volmer-Experiment kann ebenso durch Messung der Fluoreszenzintensitäten F_0 (Fluoreszenzintensität ohne Löschmoleküle) und Fluoreszenzintensität F (Fluoreszenzintensität in Anwesenheit von Löschmolekülen) gemacht werden (siehe dieser Praktikumsversuch).

V3: Ableitung der Stern-Volmer Gleichung F_0/F für die stationäre Fluoreszenz F .

In Analogie zu dem Lebensdauerverhältnis τ_0/τ in Gl. 12 leiten Sie die Stern-Volmer Gleichung für das Fluoreszenzintensitätsverhältnis F_0/F bei rein dynamischer Lösung $k_q[Q]$ ab.

Dabei setzen Sie $F = g\Phi_F I_0(1 - 10^{-\epsilon cd})$ (mit dem Lambert-Beerschen Gesetz, der Detektionseffizienz des Fluoreszenzspektrometers g und der Lampenintensität I_0) [siehe auch Gleichung 7 in der allgemeinen Fluoreszenzeinführung]. Überlegen Sie zuerst, welche Terme der Gleichung sich bei F_0 und F unterscheiden und kürzen Sie sinnvoll. Bedenken Sie dass die Konzentration c des Fluorophors als konstant betrachtet wird. Da dies im Experiment nicht realisierbar ist, wird die Farbstoffverdünnung im Laufe der Titration durch eine Verdünnungskorrektur rechnerisch kompensiert (siehe V5).

Zusatzfragen:

- Welchen Sinn hat die relative Analyse?
- Welches andere Gesetz in der Spektroskopie kennen Sie, das relative Größen analysiert?

Statische und dynamische Lösung. Wird nicht nur der S1- Zustand von M durch eine temporäre Komplexbildung gelöscht (dynamische Lösung) sondern tritt auch eine Komplexierung des S0- Zustandes (MQ) mit neuen Fluoreszenzeigenschaften auf, so spricht man von einer zusätzlichen statischen Lösung,

In einem Stern-Volmer-Experiment zeigt sich der Effekt der statischen Lösung wie folgt. Bei der Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F bzw. - intensitäten F (äquivalente Daten) treten häufig konvexe oder konkave Abweichungen von dem linearen Zusammenhang

der Gleichung (12) auf, und das Intensitätsverhältnis F_0/F ist größer als τ_0/τ .

Die Abbildung 2 beschreibt die bimolekulare Löschung vom M^* mit einer Löschkonstanten k_q (siehe V4) und betrachtet zusätzlich das Gleichgewicht für die Komplexbildung von M im Grundzustand. Dabei wird angenommen, dass der angeregte Komplex M^*Q instantan gelöscht wird, also nicht fluoreszierend ist.

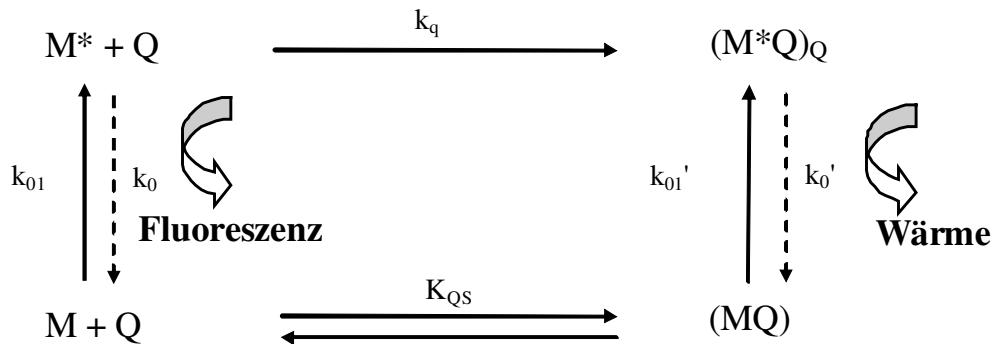
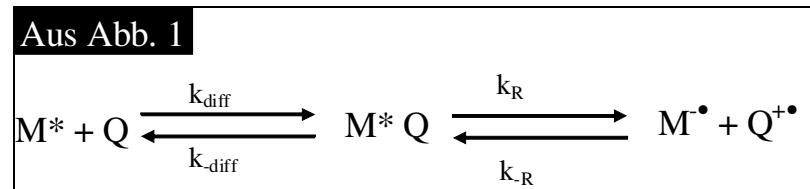


Abb. 2: Vereinfachtes Vier-Zustandsmodell der Fluoreszenzlösung mit Grundzustandsgleichgewicht und effektiver Löschung im angeregten Zustand. Der Komplex fluoresziert nicht.

V4: Vereinfachen von zusammengesetzten Reaktionen. Beispielhafte Lösung für eine bimolekulare Reaktion durch die Annahme einer irreversiblen Teilreaktion (hier z.B. $k_{-R} = 0 \text{ s}^{-1}$).

In der Chemie gibt es die Vereinfachung von kinetischen Reaktionsfolgen prominente Beispiele. Die Michaelis-Menten-Gleichung beschreibt z.B. die bimolekulare Reaktion eines Enzyms E mit dem Substrat S zum Produkt P:

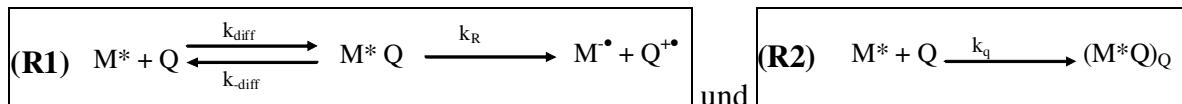


Aufgaben:

- (1) Bei biomolekularen Reaktionen ist der Ausdruck für die eine apparette Geschwindigkeitskonstante k_q eigentlich aus den molekularen Einzelschritten zusammengesetzt. Leiten Sie einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_q im vereinfachten Schema der Abb. 2 aus den molekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{diff} , $k_{\text{-diff}}$, k_R , und $k_{-R} = 0 \text{ s}^{-1}$) in der Abb. 1 her.
- (2) Machen Sie sich mit den folgenden Begriffen vertraut: (1) diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante, (2) reaktionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante,

Lösungshinweise:

Vergleichen Sie beide Reaktionen, wobei der Zustand $(M^{\bullet} + Q^{+\bullet})$ dem Zustand $(M^*Q)_Q$ entspricht.



(1) Stellen Sie für beide Reaktionsschemata (R1) und (R2) den Ausdruck dM^*/dt auf und vergleichen die Ausdrücke. Nutzen Sie zur Reduzierung der Variablen bei (R1) das Quasistationaritätsprinzip für den Zustand (M^*Q) (d.h. $d[M^*Q]/dt = 0$).

(2) Zur Diskussion, ob k_R oder k_{diff} die beobachtete Löscreaktion mit der apparetten Geschwindigkeitskonstante k_q bestimmt, vereinfachen sie den erhaltenen Ausdruck, indem sie die zwei Fälle herleiten: (1) diffusionskontrolliert ($k_q = k_q^{\text{diff}}$): $k_R \gg k_{\text{diff}}$: (2) aktivierungskontrolliert ($k_q = k_R \times k_{\text{diff}}/k_{\text{-diff}}$): mit den Zusatzannahmen $k_{\text{diff}}/k_{\text{-diff}} \approx 1 \text{ M}^{-1}$, $k_R \gg k_{-R}$ sowie $k_{\text{diff}}, k_R \ll k_{\text{q}}$.

Unter Nutzung des Vier-Zustandsmodells kann das F_0/F -Verhältnis analog beschreiben werden. Dazu muss die Stern-Volmer-Gleichung für eine reine dynamische Löscreitung (Gl. 12)

zur Gl. 13 erweitert werden, um zu berücksichtigen, dass nur ein gewisser Anteil f der angelegten Fluoreszenzfarbstoffe fluoresziert (nämlich diejenigen, die nicht komplexiert sind).

$$\frac{F_0}{F} = \frac{1}{f} \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{1}{f} (1 + K_{QD} \cdot [Q]) \quad (13)$$

In einem Modell, das von stärkeren Wechselwirkungskräften ausgeht, wird die Bildung eines 1:1-Komplexes angenommen. Der Anteil f der Farbstoffe, die in Anwesenheit von Löschmolekülen Q noch fluoreszieren, wird durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Assoziation K_{QS} beschrieben. Sie entspricht hierbei der statischen Stern-Volmer-Löschkonstanten in Gl. 14.

$$K_{QS} = \frac{[MQ]}{[M][Q]} \quad (14)$$

und der Anteil freier Farbstoffe M ergibt sich aus

$$f = \frac{M}{M + MQ} = \frac{1}{1 + K_{QS}[Q]} \quad (15)$$

Falls die Stöchiometrie der Komplexe anders ist, muss die Gl. (14) entsprechend modifiziert werden.

Für den Grenzfall, dass keine Komplexierung auftritt, ist $f = 1$, gleicht das Lebensdauerverhältnis (Gl. 12) dem Intensitätsverhältnis (Gl. 16); d.h. es liegt nur dynamische Löschung vor.

$$f = 1 \Rightarrow \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{F_0}{F} \quad (16)$$

Analyse des Stern-Volmer-Experimentes bei dynamischer und statischer Löschung.

Frage 1: Liegt überhaupt eine statische Löschung vor?

Test 1a: Gilt $\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{F_0}{F}$. Wenn ja, nur dynamische Löschung; wenn nein, dann Test 1b.

Test 1b: Ist die Größe über den Konzentrationsbereich des Löschers Q strikt linear? (genau schauen, möglichst hohe Löscherkonzentration). Wenn ja, dann Frage 2.

Frage 2: Wie berechne ich eine statische Löschkonstante?

Zur Analyse der stationären Löschkurven werden die Gl. (13) und (15) kombiniert. Auf diese Weise ist die quadratische Abhängigkeit von der Löschmolekülkonzentration erkennbar, die die aufwärts gekrümmte Stern-Volmer-Löschkurve erklärt.

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{QD} \cdot [Q])(1 + K_{QS} \cdot [Q]) = 1 + (K_{QD} + K_{QS})[Q] + K_{QD}K_{QS}[Q]^2 \quad (17)$$

Für eine einfache Analyse kann diese Gleichung bei einer bekannten dynamischen Stern-Volmer-Konstante K_{QD} in eine lineare Form überführt werden,

$$\frac{F_0}{F(1 + K_{QD} \cdot [Q])} = 1 + K_{QS} \cdot [Q] \quad (18)$$

in der aus der Steigung K_{QS} direkt abgelesen werden kann.

Diskussion: Abschließend sollen die Grenzen des obigen Modells aufgezeigt werden. Da reale Systeme in Analogie zu Farben meist intermediäre Eigenschaften z. B. die Farbe grau aufweisen, sind Schwarz-Weiß-Modelle Grenzfälle und nur ein erster Schritt, um die Realität zu beschreiben. Der Kernpunkt der Annahme "Der Komplex $(MQ^*)_Q$ fluoresziert nicht" setzt eine instantane Löschung voraus. Es gibt aber auch viele Fälle, bei denen eine verlangsamte Löschung auftritt, so dass eine zusätzliche Fluoreszenz beobachtet werden kann und daraus mehrexponentielle Fluoreszenzabklingkurven resultieren, weil jetzt zwei Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften fluoreszieren. Des Weiteren ist es wichtig, sich klar zu machen, dass die Zeitauflösung bei der Messung der Fluoreszenzabklingkurven hoch genug sein muss, um derartig schnelle Zerfälle überhaupt zu erfassen.

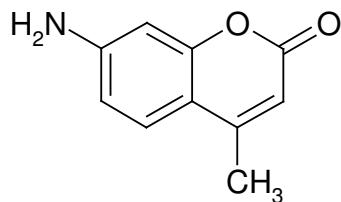
Versuchsbeschreibung

Ziele

- Lernen Sie das Fluoreszenzspektrometer kennen (Experimente 1 +2)
- Messung von Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren (Experiment 3)
- Stern-Volmer-Löscherexperimente für die Lösung von Coumarin-120 (C-120) durch die Nukleoside Thymidin (T) und Cytidin (C) (Experimente 4-6)
- Analyse von Fluoreszenzspektren ohne/mit Löscher
- Analyse der Löschkonstanten der Löscher

Daten zum Coumarin 120:

Struktur:



Absorption:

Isosbestischer Punkt: $\lambda_{E,\text{iso}}$: 360 nm; ϵ_{iso} : 15000 M⁻¹ cm⁻¹ (Ethanol)

Absorptionsmaximum: $\lambda_{E,\text{max}}$: 354 nm; ϵ_{max} : 18100 M⁻¹ cm⁻¹ (Ethanol)

Emission: Emissionsmaximum: $\lambda_{F,\text{max}}$: 443 nm

R-Sätze: R36/37/38-Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

1. Vorbereitung

1.1. Lösungen:

Puffer: Phosphatpuffer: 0,05M K₂HPO₄/KH₂PO₄ bei pH7

Farbstoff: Coumarin 120: Stammlösung 30 μM in Puffer

Nukleoside: Thymidin bzw. Cytidin 100mMol/l Stammlösung im Puffer wird bereitgestellt.

1.2. Konzentrationsreihe berechnen (**Vorprotokoll!**):

V5 Berechnung geeigneter Konzentrationen für die geplanten SV-Experimente.

Die beiden Konzentrationsreihen werden jeweils in einer Küvette (1,5 ml) durch sukzessive Zugabe des Nukleosids zur vorgelegten Farbstofflösung hergestellt: Von Farbstoff-Puffer-Lösung werden $750\mu\text{l}$ als Starvolumen V_{Start} vorgelegt. Von der jeweiligen Nukleosidlösung werden dann in 13 kleinen Schritten bis zu insgesamt $750\mu\text{l}$ zugefügt, so dass am Ende ein Gesamtvolumen $V_{\text{Total}} = 1500 \mu\text{l}$ Lösung mit einer Nukleosidkonzentration von 50mM vorliegen. Die Nukleosidzugaben V_{Zugabe} sollen so bemessen sein, dass 13 verschiedene Konzentrationen mit möglichst gleichen Schrittweiten der Konzentration zwischen 0 und 50 mM erzielt werden. Um eine „äquimolare Titration“ zu ermöglichen, muss das Zugabevolumen der Nukleosidlösung mit jedem Schritt geändert werden. Berechnen sie für jede Zugabe (Startkonzentration + 13 Zugaben) das Volumen, tragen sie dieses bei den Abschnitten für die Experimente 4 und 6 in die gelb markierten Tabellen des Skripts ein. Geben sie ferner die verwendete Formel an.

Tipp: Berechnen sie den Verdünnungsfaktor mithilfe der Verhältnisse von Startvolumen und dem aktuellen Volumen. Muss der Faktor größer oder kleiner als 1 sein?

1.3. Aufbau des Fluoreszenzspektrometers:

Machen sie sich mit dem Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers vertraut (Siehe Bild 3 im Einführungsskript): Lampe, Anregungsmonochromator, Referenzkanal, Probenkammer, Emissionsmonochromator, Photomultiplier. (Selektion der Anregungswellenlänge λ_E , Selektion der Emissionswellenlänge λ_F , Detektion der emittierten Photonen). Für die verschiedenen Messungen sind im Spektrometer Methoden (Sätze von Einstellungen) abgespeichert, die unter dem **Menüpunkt "Collect → Experiment "** aufzurufen sind. Im Laufe des Experiments müssen drei Methoden benutzt werden:

Spektrum.exp: Parameter zur Messung eines kompletten Fluoreszenzspektrums. Messung des Signals **Sc/R**, das für die unterschiedliche Effizienz des Detektionssystems korrigiert ist.

Anreg.exp: Parameter zur Messung eines Anregungsspektrums Messung eines korrigierten Signals **Sc/R** (Signal/Referenz), das für die unterschiedliche Effizienz des Anregungssystems korrigiert ist.

Punkt.cwa: Parameter zur Bestimmung der Fluoreszenzintensität bei Anregung am isosbestischen Punkt.

Anregungswellenlänge(n) und Emissionswellenlänge(n) sind NACH Auswahl der Methode einzugeben !!!!!!!!!!!!!!!

2. Experimente

Allgemeines:

Die Stern-Volmer-Löschexperimente werden als Punktmessungen, d.h. Messungen bei fester Anregungswellenlänge und fester Emissionswellenlänge, bei 360 nm Anregung durchgeführt.

Die spektralen Eigenschaften der Moleküle M^* bzw. $(M^*Q)_Q$ sollen den kompletten Spektren entnommen werden. Zur späteren Auswertung mit z.B. Excel müssen die Spektren als „ASCII-File with Header“ gespeichert werden (unter „Speichern unter...“ auswählen). In Excel können die gemessenen Spektren dann normiert und graphisch dargestellt werden.

Beim Einsetzen der Küvette ist auf die Strahlposition zu achten. Vor Beginn der Experimente ist die Anleitung zur Benutzung der Luftpipetten zu lesen (s. Anhang)!

Experiment 1: Wir machen uns mit dem Fluoreszenzspektrometer vertraut

Messung 1: Lampenspektrum

Experiment: Lamp.exp

Bestimmen sie die spektrale Intensitätsverteilung der Lampe (Probenkammer leer!!!) durch Messung des Referenzkanals R.

- Spalte für Anregung und Detektion auf 5 nm Breite einstellen (Slit)
- Wellenlängenbereich zur Anregung 200 nm – 800 nm

Messung 2: Ramanstreuung

Experiment: Spektrum.exp

(a) $\lambda_{\text{Ex}} = 340 \text{ nm}, \lambda_{\text{Em}} = 350-750 \text{ nm}$
(b) $\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}, \lambda_{\text{Em}} = 310-590 \text{ nm}$

Untersuchen Sie, wie das vom reinen Lösungsmittel emittierte Licht von der Anregungswellenlänge abhängt. Nehmen sie dazu Spektren von 750 μl des Lösungsmittels (Puffer) in einer Küvette bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen auf:

Die Ramanstreuung von Wasser führt zu einer Verschiebung der Wellenlänge des gestreuten Lichts von ca. 3400 cm^{-1} Wellenzahlen für die Hauptbande

F1: Welcher Schwingung entspricht dies? Erklären sie das im Experiment (a) zusätzlich auftretende Intensitätsmaximum im Bereich oberhalb von 650 nm. Hinweis: Welche Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge beobachten Sie? Berechnen Sie für beide Spektren die Ramanverschiebung! Welche Formel ist hierzu nötig?

Experiment 2: Emissions- und Anregungsspektren der Fluoreszenz

Nutzen Sie dazu die bereitgestellte C-120-Puffer-Lösung (1:37,5-Verdünnung der C-120 Stammlösung in Puffer): **750 μl** .

Messung 3: Messung von Emissionsspektren

- Experiment: Spektrum.exp**
- (a) $\lambda_{\text{Ex}} = 340 \text{ nm}, \lambda_{\text{Em}} = 350 \text{ nm} - 650 \text{ nm}$
 - (b) $\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}, \lambda_{\text{Em}} = 310 \text{ nm} - 590 \text{ nm}$

Messen Sie das Fluoreszenzspektrum der Lösung aus M3 bei zwei verschiedenen festen Anregungswellenlängen. Korrigieren Sie die Fluoreszenzspektren aus M3 für den Streulichtanteil (Subtraktion des Pufferspektrums aus M2). Vergleichen Sie die unkorrigierten und korrigierten Spektren.

F2: Beschreiben Sie die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge und diskutieren Sie die Gültigkeit der Regel von Kasha.

Messung 4: Messung von Anregungsspektren

- Experiment: "Anreg.exp"** $\lambda_{\text{Ex}} = 280 \text{ nm} - 410 \text{ nm}, \lambda_{\text{Em}} = 443 \text{ nm}$

Messen Sie die Fluoreszenz von Coumarin 120 bei einer festen Emissionswellenlänge während die Anregungswellenlänge variiert wird.

F3: Mit welcher anderen Methode können sie Spektren messen, die die analoge Information wie die Fluoreszenzanregungsspektren enthalten? Wo liegt das Anregungsmaximum des Farbstoffes?

Experiment 3: Stern-Volmer-Löschenexperimente mit Cytidin

Messung 5: Messung der Fluoreszenzintensität für die unter 1.2. berechnete Konzentrationsreihe mit **C** als Löscher. Auf gute Durchmischung nach jeder Nukleosidzugabe ist zu achten.

Wir regen bei der Titration bei 360 nm an, weil hier der isosbestische Punkt für unser System ist (d.h. die Extinktionskoeffizienten für M und MQ sind gleich).

Experiment: "Punkt.cwa" → $\lambda_{\text{Ex}} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 443 \text{ nm}$

	Cytidin-Zugabe [μ l]	Gesamtzugabe [μ l]	Gesamtvolumen [μ l]	Quencherkonz. [mM]	Verdünnungsfaktor (C-120)
0	0	0	750	0	1.00
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13		750	1500	50	

Anschließend reinigen Sie die Küvette mit Wasser, Aceton und trocknen sie in einer Tischzentrifuge!!!

Experiment 4: Stern-Volmer-Löschenexperimente mit Thymidin

Messung 6: Messung der Fluoreszenzintensität für die unter 1.2. berechnete Konzentrationsreihe mit **T** als Löscher.

Experiment: Punkt.cwa → $\lambda_{\text{Ex}} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 443 \text{ nm}$

Thymidin-Zugabe		Gesamtzugabe	Gesamtvolumen	Quencherkonz.	Verdünnungsfaktor (C-120)
	[μ]	[μ l]	[μ l]	[mM]	
0	0	0	750	0	1.00
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13		750	1500	50	

4. Fluoreszenzlebensdauersimulation

Das TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) simulation light – Programm simuliert die Messung des Abklingens der Fluoreszenz. Mittels Gleichung (4) sollen Sie die Lebensdauer berechnen. Dazu wird eine Simulation gestartet und als Text-Datei gespeichert. Zur Auswertung: Aufzutragen ist die Zählrate gegen die Zeit. Überführen Sie anschließend den Graphen in eine lineare Form, wobei Sie die ersten 20 Werte nicht berücksichtigen. Durch anlegen einer Ausgleichsgerade können Sie τ ermitteln.

5. Auswertung

Analyse der Experimente 3 und 4

5.1. Intensitäten korrigieren, Stern-Volmer-Auftragung

Von den gemessenen Spektren ist das Spektrum ohne Farbstoff (d.h. Pufferspektrum bzw. Löscher-Pufferspektrum) als Offset zu subtrahieren, bei den Punktmessungen der entsprechende Messwert für den Puffer abzuziehen:

$$F_{\text{korrigiert}} = F_{\text{gemessen}} - F_{\text{Puffer}}$$

Bei der Herstellung der Konzentrationsreihe nach V5 in Abschnitt 1.2 wird mit jeder Nukleosidzugabe gleichzeitig die Farbstoffkonzentration reduziert. Um die Löschung von diesem Effekt zu trennen muss zusätzlich eine Verdünnungskorrektur der gemessenen Fluoreszenzintensitäten durchgeführt werden.

$$F = F_{\text{korrigiert}} \times \text{Verdünnungskorrektur}$$

Die anschließend zu berechnenden inversen relativen Intensitäten F_0/F sind dann gegen die Löscherkonzentration aufzutragen (Stern-Volmer-Auftragung).

5.2. Bestimmung der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten

Aus Lebensdauerdaten (in Tabelle 2 zur Verfügung gestellt) wird τ_0/τ berechnet und analog in einem Stern-Volmer-Plot aufgetragen. Die dynamischen Stern-Volmer-Konstanten K_{QD} können nach Gleichung 14 aus der Steigung ermittelt werden.

[Q]	τ_{C-120} (Q = Thymidin)	τ_{C-120} (Q = Cytidin)
0 mM	5.0 ns	5.0 ns
10 mM	4.4 ns	4.6 ns
20 mM	3.9 ns	4.3 ns
30 mM	3.5 ns	4.0 ns
40 mM	3.2 ns	3.8 ns
50 mM	2.9 ns	3.6 ns

Tabelle 2: Fluoreszenzlebensdauer von C-120 bei verschiedenen Nukleosidkonzentrationen.

- F4:** Bestimmen Sie die Werte der dynamischen Löschkonstanten k_{qt} für beide Nukleoside und vergleichen Sie diese mit dem oben gegebenen Wert k_q^{diff} für eine diffusionskontrollierte Löschtung. Diskutieren Sie ihre Ergebnisse unter Berücksichtigung der Abbildung 1 und der Erkenntnisse aus **V1-5**, d.h. welche Gründe kann es geben, dass eine Löschkonstante nicht den diffusionskontrollierten Wert erreichen kann, der von Gleichung 8 vorhergesagt wird.

5.3. Bestimmung der statischen Stern-Volmer-Konstanten

Bei welchem Nukleosid tritt eine statische Löschtung auf ? (s. Abb. 2)

Unter Berücksichtigung der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten K_{QD} können nun aus den gemessenen Intensitäten mit Hilfe von Gleichung (21) die statischen Stern-Volmer-Konstanten K_{QS} für die beiden Nukleoside gewonnen werden.

6. Protokolle

Vorprotokoll (**HANDSCHRIFTLICH!!!**):

- Kurze Darstellung der Ziele des Versuchs und der benötigten Gleichungen.
- Alle mit **V** im Text gekennzeichneten Aufgaben sollen gelöst werden.
- Berechnung der Konzentrationsreihe mit Formel (**V5**)

Hauptprotokoll:

- Beschreibung der Durchführung (Herstellung der Lösungen, Konzentrationen, Spektrometereinstellungen, Beobachtungen bei der Messung, etc.)
- Auswertung mit allen benötigten Graphen, Fitfunktionen, Fitparametern, Rechenschritten etc.
- Beantwortung aller mit **F** im Text gekennzeichneten Fragen.
- Vergleich mit Literaturwerten und Fehlerdiskussion.
- **Beilage des Vorprotokolls.**

Stichworte und Kontrollfragen für das Arbeitsplatzgespräch:

- Welche Arten von Lumineszenz gibt es?
- Jablonski-Schema (Wodurch entsteht Fluoreszenz?)
- Regel von Kasha
- Franck-Condon Faktoren
- Aufbau eines Spektralfluorimeters
- Fluoreszenzspektren und -anregungsspektren

- Fluoreszenzlösung
- Kinetik: Zerfall erster Ordnung, Quasistationarität (was ist das?)
- Isosbestischer Punkt

Weiterführende Literatur

- (1) Atkins, P.W. *Physikalische Chemie*; Verlag Chemie: 2002. Kap. Diffusionskontrollierte Reaktionen.
- (2) Wedler, Gerd. *Physikalische Chemie*; Verlag Chemie: Kap. 25.1.3 und 25.2.2.
- (3) Becker, H. G. O.; Böttcher, H.; Dietz, F.; El'cov, A. V.; Rehorek, D.; Roewer, G.; Schiller, K.; Studzinskij,
O. P.; Timpe, H. J. *Einführung in die Photochemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1983.
- (4) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum Press 1. Auflage 1983 und Kluwer Academic/Plenum Publishers 2. Auflage 1999. (Grundlagen zu Löschreaktionen und der Stern-Volmer-Theorie).
- (5). N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*, Mill Valley, CA. University Science Books, 1991.
- (6) **Literaturwerte und für Interessierte:** Seidel, C. A. M.; Schulz, A.; Sauer, M. H. M. *Nucleobase-Specific Quenching of Fluorescent Dyes. I. Nucleobase One-Electron Redox Potentials and Their Correlation With Static and Dynamic Quenching Efficiencies*. J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 5541-5553.

Antestat:

Praktische Hinweise zur Durchführung

Pipettieren mit Luftpolsterpipetten

Für die präzise Übertragung kleiner Mengen wässriger Flüssigkeiten (1-1000 µl) werden mechanische Luftpolsterpipetten mit fest oder variabel eingestelltem Volumen verwendet. Die zu pipettierenden Flüssigkeiten kommen ausschließlich mit Einwegspitzen in Berührung. Entsprechend dem Pipettievolumen werden Pipetten und Spitzen unterschiedlicher Größe verwendet.

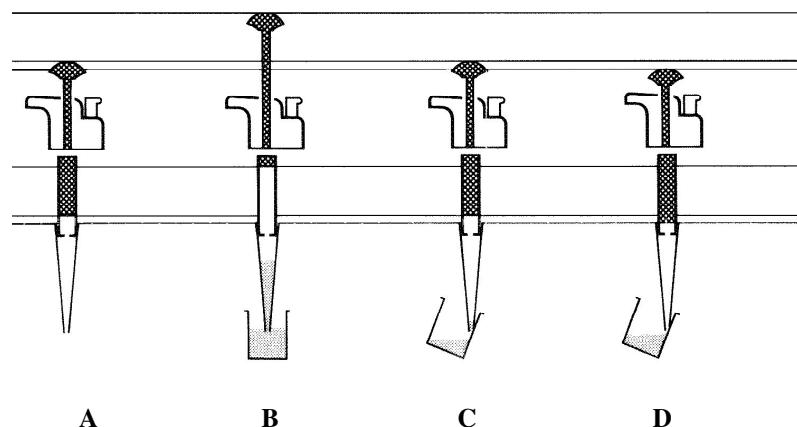


Abbildung 1: Handgriffe bei der Verwendung von Luftpolsterpipetten. Die einzelnen Maßnahmen sind im Text erläutert. Das Prinzip des Pipettievorgangs zeigt Abb. 1. Innerhalb der Pipette befindet sich ein beweglicher, durch einen Teflonring abgedichteter Kolben. Die Pipette wird mit einer Hand umfasst. Der Kolben wird mit dem Daumen bis zu einem ersten Druckpunkt niedergedrückt (A). Die Einwegpipettenspitze wird wenige Millimeter in die zu pipettierende Flüssigkeit getaucht. Der Daumen wird langsam angehoben und der Kolben wird durch eine Feder nach oben gedrückt. Dabei wird das eingestellte Volumen in die Spalte gesaugt (B). Nach der Übertragung in ein anderes Gefäß wird die aufgesaugte Flüssigkeit durch langsames Senken des Kolbens wieder verdrängt. Insbesondere beim Pipettieren kleiner Mengen ist es wichtig, die Pipettenspitze mit leichter Neigung an die Gefäßwand zu setzen (C). Nach Erreichen des ersten Druckpunkts wird eine Sekunde gewartet. Verbliebene Flüssigkeit wird durch Drücken bis zum zweiten Druckpunkt aus der Spalte verdrängt (D). Bei gedrücktem Kolben wird die Pipette aus dem Gefäß genommen. Die Pipettenspitze sollte während des ganzen Vorgangs beobachtet werden. Bei einem Wechsel der zu pipettierenden Flüssigkeit wird die Pipettenspitze gewechselt. Um gebrauchte Spitzen zu entfernen besitzen die Pipetten meistens eine Spitzenabwerfvorrichtung. Nur bedingt geeignet sind Luftpolsterpipetten zur Handhabung von organischen Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck.

Anhang Fehlerrechnung / Fehlerfortpflanzung

Der Gebildete treibt die Genauigkeit nicht weiter als es der Sache entspricht

Aristoteles

Bei der Bestimmung einer physikalischen Größe kann nicht erwartet werden, daß der ermittelte Wert fehlerfrei ist. Daher ist es unumgänglich die Güte des Experimentes zu überprüfen. Die folgende Fehlerrechnung gilt nur für zufällige nicht für systematische Fehler.

Arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung

Wenn N Messungen derselben Größe die Ergebnisse x_1, x_2, \dots, x_N geliefert haben und alle Werte x untereinander gleichwertig sind, so ist der wahrscheinlichste Wert der gemessenen Größe:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{Gleichung 1}$$

Alle Einzelmessungen sind fehlerbehaftet und streuen zufällig um den Mittelwert. Dieses Streuen erfaßt die Standardabweichung s ,

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N-1}} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\text{mit } d_i = x_i - \bar{x}$$

auch mittlerer quadratischer Fehler genannt.

Dabei ist zu beachten, daß s nur ein Schätzwert der wahren Standardabweichung σ ist, die aus einer sehr großen (unendlichen) Zahl von Einzelmessungen bestimmt wird. Aus diesem Grund führt die Statistik die Meßunsicherheit ein

$$u_x = t \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Im Rahmen des PC Anfängerpraktikums verzichten wir bei der Berechnung der Meßunsicherheit auf die Gewichtung durch den Studentfaktor t und setzen diesen für alle Auswertungen gleich 1. Das bedeutet, wir setzen unendlich viele gleichwertige Messungen voraus, wenn wir die Meßunsicherheit berechnen!

Die Angabe des Endergebnisses E ist dann:

$$E = \bar{x} \pm u_x \text{ oder } E = \bar{x} \pm \frac{u_x \cdot 100}{\bar{x}} \quad \text{Gleichung 4}$$

z.B.: wenn als ungerundete Werte für $\Delta_r H^0_{298} = -2785,35487 \text{ kJ(mol}^{-1}\text{)}$ und $u(\Delta_r H^0_{298}) = 0,085 \text{ kJ(mol}^{-1}\text{)}$ erhalten werden, dann ist das Endergebnis als $\Delta_r H^0_{298} = -2785,35 \pm 0,09 \text{ kJ(mol}^{-1}\text{)}$ oder $\Delta_r H^0_{298} = -2785,35 \text{ kJ(mol}^{-1}\text{)} \pm 0,004 \%$ anzugeben. Die erste von Null verschiedene Ziffer wird – zum größeren Fehler hin – aufgerundet und bestimmt die Anzahl der Nachkommastellen bei \bar{x} !

Bei einem Experiment ist es häufig der Fall, daß eine Größe y eine Funktion einer/mehrerer Größen (x_1, x_2, \dots, x_n) ; z.B. $y = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ist. Sind diese Größen fehlerbehaftet so kann z.B. mit

$$\begin{aligned} u_F &= \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)^2 u_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)^2 u_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right)^2 u_{x_n}^2} \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u_{x_i}^2} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 5}$$

die Standardabweichung des Mittelwertes u_F von F berechnet werden. Auf ähnliche Weise kann der (max.) Größtfehler von $F - \Delta F_y$ – berechnet werden

$$\begin{aligned} \Delta F_y &= \left| \frac{\partial F}{\partial x_1} \right| u_{x_1} + \left| \frac{\partial F}{\partial x_2} \right| u_{x_2} + \dots + \left| \frac{\partial F}{\partial x_n} \right| u_{x_n} \\ &= \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \cdot |u_{x_i}| \end{aligned} \quad \text{Gleichung 6}$$

Formeln zur Fehlerfortpflanzung

Tabelle 1: Formeln zur Fehlerfortpflanzung

Rechenoperation	$\bar{c} = f(\bar{a}, \bar{b})$	Meßunsicherheit	
		absolut $u_c =$	relativ $u_c/c =$
Multiplikation mit Konstante	$\bar{c} = k \cdot \bar{a}$	$k \cdot u_a$	$\frac{u_a}{\bar{a}}$
Potenzieren	$\bar{c} = \bar{a}^n$	$\sqrt{(n\bar{a}^{n-1} u_a)^2}$	$n \frac{u_a}{\bar{a}}$
Addition	$\bar{c} = \bar{a} + \bar{b}$	$\sqrt{u_a^2 + u_b^2}$	$\sqrt{\frac{u_a^2 + u_b^2}{(\bar{a} + \bar{b})^2}}$
Subtraktion	$\bar{c} = \bar{a} - \bar{b}$	$\sqrt{u_a^2 + u_b^2}$	$\sqrt{u_a^2 + u_b^2}$

Multiplikation	$\bar{c} = \bar{a} \cdot \bar{b}$	$\sqrt{(\bar{b} u_a)^2 + (\bar{a} u_b)^2}$	$\sqrt{\left(\frac{u_a}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{\bar{b}}\right)^2}$
Division	$\bar{c} = \bar{a} \div \bar{b}$	$\sqrt{\frac{(\bar{b} u_a)^2 + (\bar{a} u_b)^2}{\bar{b}^2}}$	$\sqrt{\left(\frac{u_a}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{\bar{b}}\right)^2}$

Ausgleichsrechnung

Bei einigen Experimenten bei denen Wertepaare (x_i, y_i) bestimmt werden ist die Größe y eine Funktion der anderen Größe x . Aus den gemessenen Werten ist eine Kurve zu ermitteln, die einer Algebraischen Funktion $y = f(x)$ entspricht. Dies ist entweder graphisch oder durch die Ausgleichsrechnung möglich.

Für lineare Funktionen der Form $y = mx + c$ bzw. $y = mx$ sind die Parameter m (Steigung) und c (Ordinatenabschnitt) aus n gemessenen Wertepaaren (x_i, y_i) zu berechnen.

Allgemeine Gerade $y = mx + c$

$$\text{Steigung } m \quad m = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

$$\begin{aligned} \text{Standardfehler der Steigung} \\ (\Delta m)^2 & \quad \Delta m^2 = \frac{1}{D} \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-2} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$\text{Ordinatenabschnitt } c \quad c = \bar{y} - m \bar{x}$$

$$\begin{aligned} \text{Standardfehler des Ordinaten-} \\ \text{abschnittes } (\Delta c)^2 & \quad \Delta c^2 \approx \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-2} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\text{mit } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}; D = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \text{ und } d_i = y_i - mx_i - c$$

Gerade durch den Ursprung $y = mx$

$$\begin{aligned} \text{Steigung } m & \quad m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \\ & \quad \Delta m^2 \approx \frac{1}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 9}$$

$$\begin{aligned} \text{Standardfehler der Steigung} \\ (\Delta m)^2 & \quad \Delta m^2 \approx \frac{1}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} \end{aligned}$$

mit $d_i = y_i - mx_i$

Die Angabe des Ergebnis ist $y = (m \pm \Delta m) \cdot x + (c \pm \Delta c)$ wenn die Funktion das Ergebnis ist; anderenfalls kann Δm bzw. Δc im Sinne einer Standardabweichung des Mittelwertes in der Fehlerrechnung weiterverwendet werden.

Weiterführende Literatur

1. von Calker, Kleinhanß; Physikalisches Kurspraktikum für Mediziner und Naturwissenschaftler; 3. Auflage; Stuttgart, New York; Schattauer Verlag; 1989
2. Hering, Martin, Stohrer; Physik für Ingenieure; 3., verb. Auflage; Düsseldorf ; VDI-Verlag; 1989
3. Küster, Thiel; Rechentafeln für die Chemische Analytik; 103. Auflage; Berlin New York; de Gruyter Verlag; 1985

Index

- Absorbanz 9, 10, 14
Absorptionskoeffizient 9
Adsorbat 104
Adsorbens 104, 105
Adsorptionsisotherme 104
Aktivität 40, 41, 144, 149, 162
Aktivitätskoeffizienten 47, 144, 146, 157
Anti-Stokes 19, 20, 26
Äquivalentleitfähigkeit 150, 151
asymmetrische Kreisel 27
Atomabsorptionsspektroskopie 9, 17
Auswahlregeln 31
Bezugselektrode 157
Chemisorption 104
Coumarin 120 175
DEBYE-HÜCKEL-Gleichung 146, 149, 157
Depolarisation 21, 22, 26
Depolarisationsgrad 21
Desorption 104
Destillation 47
Diffusion 166
Diffusionspotentiale 157
Dilatanz 113
Dipolmoment 19, 21, 26, 30
Dissoziationsgrad 151, 152, 153
Dissoziationskonstante 144, 150, 154, 157
Drehimpuls 31
Druckmessung 83, 90, 93, 95
elektromotorische Kraft 157
Extinktionskoeffizient 39
Fallkörperfiskosimeter 114
Fluoreszenz 163
Fluoreszenzlösung 163
Freundlich-Isotherme 108
Gaschromatographie 46, 47, 48, 56
GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung 145, 148, 158, 160
Grenzleitfähigkeit 150, 151, 152, 153
Gruppentheorie 20
Hagen-Poiseuillesche Gesetz 111
Hamiltonoperator 27, 29, 37
Henderson-Hasselbalch-Gleichung 40, 41, 45
Herington-Gleichung 47
Hydrolyse 150
Interferenzen 10, 11, 17
Ionenfalle 49
Ionenstärke 146, 147, 148, 157
Ionisations-Vakuummeter 91
Ionivac 83, 92, 95, 96, 97
Isothermen 106
Kalorimeterbombe 136
Kapillarviskosimeter 114
Lambert-Beersches Gesetz 17, 39, 45
Langmuirsche Adsorptionsisotherme 105
lineare Kreisel 27
Lock-In-Verstärker 22
Lösungsenthalpie 128
Massenspektroskopie 46, 48, 56
Massenwirkungsgesetz 40, 45
McLeod-Absolutmanometer 83
McLeod-Manometer 90, 93, 94, 95, 96, 97
Mesomerieenergie 142
Mikrowellenspektrum 30
Molwärme 119, 123
NERNST'sche Gleichung 156
Nettoretentionszeit 47
oblate symmetrische Kreisel 27
Öldiffusionspumpe 88, 97
Öldrehschieberpumpe 84, 89
Parallelbande 31, 32
Paul-Falle 49
phasenabhängige Verstärker 22
Photomultiplier 22
Physisorption 104
pK_s-Wert 40, 45
pK-Wert 38
Plastizität 113
Polarisierbarkeit 19, 20, 21, 26
prolate symmetrische Kreisel 27
Punktgruppe 21
P-Zweig 32, 33, 34
Quadrupol 48, 49, 56
Quadrupol-Ionenfalle 49
Q-Zweig 32
Raman-Spektroskopie 19
Rayleigh-Streuung 19, 20
Reaktionswärme 136, 142

Regression 16

- Reibung 109
Rotationskonstanten 27, 29, 30, 34, 35
Rotationsschwingungsspektrum 27
Rotationsspektrum 30
Rotationsterme 30
Rotationsviskosimeter 115
R-Zweig 32, 33, 34
Schergeschwindigkeit 110
Schwingplattenviskosimeter 115
Schwingung 19, 20, 21
Siedediagramm 48
sphärische Kreisel 27
Standardbildungsenthalpie 140, 141
starke Elektrolyte 151
Stern-Volmer 169
Stokes 19, 20, 26
Tetrachlorkohlenstoff 19
Thermovac 83, 91, 96, 97
Thixotropie 113
Trägheitsmomente 27, 28, 29, 30, 37
Trägheitstensor 28
Turbomolekularpumpe 89
Vakuum 38, 83, 95
Verbrennungsenthalpie 136, 140
Verbrennungskalorimeter 138
Viskosität 109
Wärmekapazität 123
Zellspannung 156, 157, 158, 159, 160
Zentrifugalverzerrung 27