Das LA-Forschungspraktikum

wann und wo?

ca. 14 SWS (10 SWS Praktikum, 2 SWS Seminar, 2 SWS Vorlesung)

Beginn: Donnerstag, erste Vorlesungswoche, Ende: Freitag, letzte Vorlesungswoche.

Ort: üblicherweise Praktikumssaal D in Haus D, andere Räumlichkeiten werden bei den Angaben zu den Versuchen erwähnt.

Klausur

Der Klausurtermin wird zur Vorbesprechung bekanntgegeben.

für wen?

Studierende des vertieften Lehramtstudiengang Chemie. Die Zugangsvoraussetzungen müssen ausnahmslos erfüllt sein.

was und wozu?

Ziel des Praktikums ist es, Sie mit fortgeschrittenen präparativen und analytischen Methoden der Chemie vertraut zu machen. Präparativ liegen die Schwerpunkte auf Versuchen aus der Festkörperchemie sowie der Koordinationschemie. Die überwiegend zum Einsatz kommenden analytischen Methoden sind die Pulverdiffraktometrie sowie die NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie. Auch quantenmechanische Rechnungen an einfachen Systemen werden durchgeführt.

noch mehr Organisatorisches ...

Praktikumstage und -zeiten werden mit den Studierenden vereinbart.

Begleitend zum Praktikum gibt es eine Vorlesung, die von Prof. Klüfers gehalten wird, und ein Seminar, das von Dr. Mayer und Prof. Karaghiosoff durchgeführt wird. Zeit und Ort der Veranstaltungen werden rechtzeitig bekanntgegeben.

Die Versuche werden in der Regel in Zweiergruppen durchgeführt. Der unterschiedliche Betreuungsaufwand durch Assistenten und Tutoren bei den einzelnen Versuchen in Verbindung mit der begrenzten Anzahl an zur Verfügung stehenden Assistenten und Tutoren, erlaubt es nicht, das Praktikum so zu organisieren, dass immer alle Gruppen zeitgleich den gleichen Versuch bearbeiten. Das hat zur Folge, dass Sie in der Regel die Versuche nicht in der Reihenfolge bearbeiten können, wie sie nachfolgend beschrieben werden. Eine weitere Konsequenz ist, dass Sie gerade zu Beginn des Praktikums noch nicht in der Lage sein werden, die Ergebnisse der analytischen Messungen auszuwerten. Umso wichtiger sind eine saubere Protokollführung sowie ein achtsames Umgehen mit den Ergebnissen der analytischen Messungen, so dass Sie zu einem späteren Zeitpunkt, wenn alle Kenntnisse und Unterlagen zu einem Versuch vohanden sind, in der Lage sind, dem Assistenten ein vollständiges Protokoll zur Korrektur und Bewertung vorzulegen.

Technisches

Prüfen Sie hier, ob Ihr Browser das Skript korrekt darstellt.

Um das Skript auszudrucken, verwenden Sie am Besten die <u>pdf-Version</u>. Das Skript kann sich während des Praktikums auch noch ändern. Bei Änderungen werden Sie vom Praktikumsleiter informiert.

Laborsicherheit

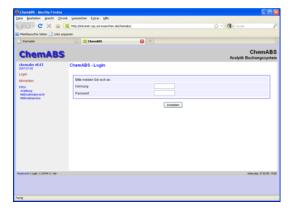
Bei der Sicherheitsunterweisung zu Beginn des Praktikums erhalten Sie eine allgemeine Arbeitsanweisung, die Sie zu beachten und unterschrieben zurückzugeben haben. Im Internet finden Sie weitere hifreiche Informationen zur Arbeitssicherheit und zu Betriebsanweisungen: die GUV-R 120 Laboratorien und die Laboratoriumsordnung des Departments.

Als anschauliche Einführung liegt eine Broschüre der Gesetzlichen Unfallversicherung vor, der unter der Bestellnummer GUV-I 8553 herausgegebenen Einführung für Studierende mit dem Titel Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien.

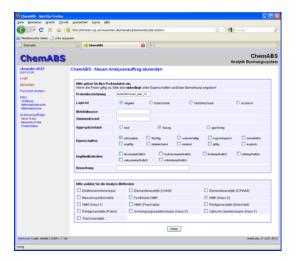
Anleitungen zur Aufnahme von Spektren

Allgemeines zu Auftragsmessungen

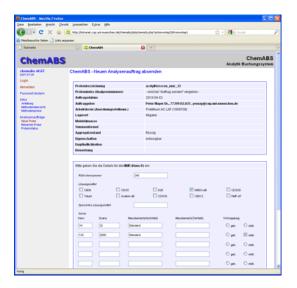
Für die analytischen Messungen, die Sie nicht selbst durchführen, müssen Sie einen Messauftrag ausfüllen, also für NMR-Spektroskopie (Haus D), Massenspektrometrie, Röntgenanalytik (Pulver), Röntgenanalytik (Einkristall), Elementaranalytik (CHNS) und Elementaranalytik (ICP/AAS). Kein Messauftrag ist nötig für die von Ihnen selbst durchgeführten IR- und UV/VIS-Messungen. Um einen Messauftrag zu erteilen, melden Sie sich unter <u>ChemABS</u> mit Kennung und Passwort an (wird Ihnen vom Praktikumsleiter oder den Asistenten mitgeteilt).



Dann klicken Sie in der linken Spalte unter 'Analysenaufträge' auf 'Neue Probe'. Im sich dann öffnenden Formular tragen Sie die Probenbezeichnung ein, am besten als verbindung_analysemethode_gruppennummer, geben den Lagerort sowie die zu erwartende Molekülmasse und Summenformel an und machen die nötigen Angaben zu Aggregatzustand, Eigenschaften und Empfindlichkeiten. Unter Bemerkung können Sie beispielsweise angeben, dass Sie die (restliche) Substanz nach der Messung nicht entsorgt werden soll. Zuletzt wählen Sie dann die gewünschte Analysemethode aus und drücken 'Weiter'.



Daraufhin öffnet sich ein Formular, dessen Inhalt von der zuvor gewählten Analysemethode abhängt. In diesem Beispiel soll ein Messauftrag für die NMR-Spektroskopie in Haus D erteilt werden. Dazu tragen Sie im oberen Teil die Röhrchennummer ein (dazu später mehr), geben das Lösungsmittel an und machen Angaben zu den zu messenden Kernen. Für ¹H- und ¹³C-Messungen können Sie die nachfolgend zu sehenden Angaben jeweils übernehmen. Im unteren Teil des Formulars (nicht abgebildet) drücken Sie dann 'Weiter'.

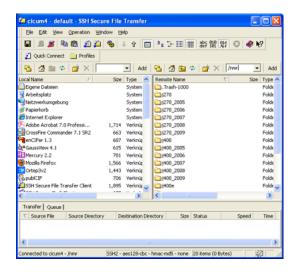


Daraufhin erscheint ein Fenster, in dem Sie die von Ihnen gemachten Angaben nochmals kontrollieren können. Möchten Sie etwas ändern, drücken Sie 'zurück', möchten Sie den Auftrag unverändert lassen, drücken Sie 'Auftrag absenden und drucken'. Tun Sie letzteres, öffnet sich ein weiteres Fenster mit den von Ihnen gemachten Angaben. Sie können dort unter dem Menüpunkt Datei die Datei auf einem geeigneten Drucker ausdrucken und danach das Fenster schließen. Im anderen Fenster drücken Sie 'Weitere Probe eingeben', wenn Sie noch einen Messauftrag erteilen möchten, oder aber Sie melden sich in der linken Spalte unter 'Abmelden' ab.

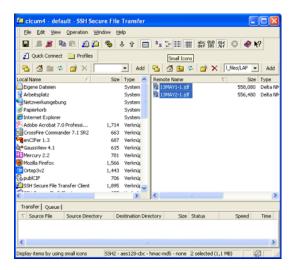
Den ausgedruckten Analysenauftrag geben Sie dann zusammmen mit der Probe am richtigen Ort ab. Für die Massenspektrometrie ist dies der Raum D0.038, für Röntgenanalytik (Einkristall) D2.025. Für Röntgenanalytik (Pulver) geben Sie Messauftrag und Probe am besten dem zuständigen Assistenten, der sich dann darum kümmert. NMR-Proben und Auftragszettel werden auf dem Probentisch im Flur im Erdgeschoss in Haus D abgegeben. Wichtig ist hierbei, dass auf dem Auftragszettel und dem NMR-Röhrchen Aufkleber mit den gleichen Nummern sind (einen dritten Aufkleber können Sie im Laborjournal einkleben. Dies ermöglicht Ihnen und dem Personal die genaue Zuordnung der Probe zum Auftrag und Versuch. Bei Unklarheiten wenden Sie sich an die Assistenten. Schreiben Sie auf den Auftragszettel auch noch LAF. Beachten Sie auch folgendes: Das NMR-Röhrchen muss wenigstens mit soviel Lösung gefüllt sein, dass die Füllhöhe etwa 5 cm beträgt. Sie benötigen also in etwa 0,6 mL (deuteriertes) Lösungsmittel! Die Lösung muss klar sein! Günstig ist auch, wenn Sie das Röhrchen und den Auftragszettel bis 15 Uhr 30 auf dem Probentisch abgeben, so dass die Probe noch zu den Nachtmessungen aufgenommen werden kann

Ob Ihr Messauftrag bereits bearbeitet wurde oder nicht, können Sie unter ChemABS prüfen, indem Sie sich dort einloggen und den Status Ihres Messauftrages abfragen. Wenn die Probe gemessen wurde, holen Sie sich einen Ausdruck mit dem Ergebnis ab (gilt für Massenspektrometrie, Röntgenanalytik (Einkristall) und Elementaranalytik. Für Röntgenanalytik (Pulver) und die NMR-Spektroskopie werden Dateien angelegt, die sie sich runterladen können. Lassen Sie sich von den zuständigen Assistenten zeigen, wie Sie an die Dateien zur Pulverdiffraktometrie kommen. An die NMR-Dateien gelangen Sie wie folgt:

Loggen Sie sich über SSH auf der cicum4 ein (Passwort und Kennung erfahren Sie von den Praktikumsassistenten). Gehen Sie auf der cicum4 in das Verzeichnis /nmr und dann in das Verzeichnis j270 oder j400.



Die Namen stehen für zwei verschiedene Messgeräte. Anhand der vom Operator auf dem Auftragszettel notierten Dateibezeichnung (NMR-Probe und Auftragszettel nach der Messung wieder am Probentisch im Flur in Erggeschoss in Haus D abholen!) können Sie auf das Messgerät schließen: sind im Dateinamen zwei Buchstaben, liegen Ihre Dateien unter j270, bei drei Buchstaben liegen sie unter j400. Wählen Sie also das richtige Verzeichnis, gehen dann in das Verzeichnis jeol_files, dann in das Verzeichnis LAF und wählen dort Ihre Dateien aus, drücken die rechte Maustaste und wählen Download (zuvor das richtige lokale Verzeichnis auswählen (Assistent!)).



Wie diese Rohdaten dann weiterbearbeitet werden, wird unten beschrieben.

2 Durchführung von Messungen in F1.058

Sie können IR- und UV/VIS-Messungen auch in F1.058 selbständig durchführen. Der Raum ist von 8:00 – 16:00 Uhr für Studenten geöffnet. Beachten Sie bei der Durchführung der Messungen die dort ausliegenden Anleitungen.

3 UV/Vis-Spektroskopie

Messungen am UV/Vis-Spektrometer in D1.058

Das Spektrometer ist in der folgenden Abbildung links zu sehen. Dazu gehört auch der links stehende Rechner mit Zubehör.

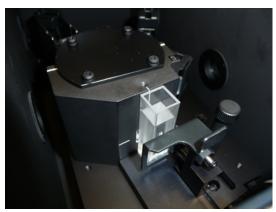


Starten Sie den PC, und schalten Sie das UV/Vis-Spektrometer ein (blauer Schalter an der rechten Seite).

Starten Sie dann das Programm Spectra Manager (Icon auf Desktop). Klicken Sie dann im Progammfenster links unter UV/Vis einmal auf Spectra Measurement und anschliessend einen Doppelklick auf die rechts stehende Methode LAF.uvsp.

Zunächst wird die Baseline gemessen. Dazu füllen Sie eine Einwegküvette mit dem Lösungsmittel, in dem sich Ihre später zu messende Substanz befindet. Platzieren Sie die Küvette im Strahlengang. Achten Sie dabei darauf, dass sich die trüben Seiten der Küvette links und rechts befinden (von vor dem Gerät stehenden Betrachter aus gesehen). Die beiden folgenden Abbildungen sollen dies verdeutlichen:





Menu: Measure - Baseline - ok.

Dann entsorgen Sie das Lösungsmittel aus der Küvette fachgerecht und füllen die gleiche Küvette mit einer Lösung, die aus dem zuvor gemessenen Lösungsmittel und der darin gelösten zu messenden Substanz besteht. Platzieren Sie diese Lösung wie oben beschrieben im Strahlengang.

Menu: Measure - Sample - Sample Name eingeben - ok.

Das Spektrum öffnet sich in einem Fenster mit dem namen Spectra Analysis. Dort wählen Sie das Menu: Processing - Peak processing - peak find. Lassen Sie dann den Wert für upper limit unverändert, lower limit klicken Sie weg, noise 0.01, wenn dann alles ok ist: Menu: Print. Speichern Sie die Datei unter einem geeigneten Namen (Gruppennummer und Versuchnummer enthalten) ab unter C:\UV/Vis-Daten+Parameter\UVVIsDaten\LAF. Die Daten können Sie auf einen hoffentlich virenfreien USB-Stick übertragen.

Speichern Sie das Spektrum dann noch beim Schliessen des Spectra Analysis Fensters als jws-datei mit geeignetem Namen ab.

Auch **Festkörper** können mit diesem Gerät gemessen werden. Dazu brauchen Sie einen Probenträger, dessen Einzelbestandteile in der folgenden Abbildung zu sehen sind: eine UV-Glasplatte, zwei Kunststoffbauteile und drei Metallbauteile.



Sollte der Probenträger zusammengebaut und ohne Substanz sein, können Sie ihn unverändert zur Messung der Baseline verwenden (wie oben für Lösungen beschrieben). Danach bauen Sie den Probenträger vorsichtig so weit auseinander, dass Sie ihre Substanz einbringen können. Nachfolgend wird beschrieben, wie Sie einen komplett zerlegten Probenträger zusammenbauen und mit der zu messenden Substanz füllen.

Legen Sie dann die Metallplatte auf eine ebene Fläche und platzieren Sie in der Bohrung die Glasplatte. Darauf legen Sie das flache Kunststoffbauteil mit der größeren Fläche auf die Glasplatte. Bringen Sie dann eine Spatelspitze Substanz in die Bohrung in dem Kunststoffteil.



Schrauben Sie dann das Metallgewinde auf die Platte auf.



Setzen Sie dann den Kunststoffstempel passend ein und schrauben Sie die Überwurfmutter auf, so dass die Substanz gut zusammengepresst wird.



Ihr Probenträger samt Substanz müsste etwa so aussehen, wie auf dem folgenden Bild.



Setzen Sie den Probenträger dann dort ein, wo Sie auch die Küvetten einsetzen.



Achten Sie dabei darauf, dass der Probenträger gerade und mittig eingesetzt wird. Die weisse Linie auf dem Probenträger sollte eine Gerade mit der Linie auf dem Gehäuse bilden.



Die Messung von Festkörpern erfolgt genau so wie oben für Lösungen beschrieben. Der einzige Unterschied ist, dass Sie zur Messung der Baseline den leeren Probenträger ohne Substanz messen.

Spektren aus Lösung am Cary 50 in D2.062 oder in D2.004

Tragen Sie sich in die ausliegende Liste am Spektrometer ein.

Dann starten Sie den PC am Cary 50 (falls er nicht schon gestartet ist). Kennung und Passwort soll ein Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Klüfers eingeben.

Doppelklick auf das Icon Scan

Dann Setup auswählen und dort unter Cary den X Mode (also den Messbereich) von 800 nm bis 200 nm einstellen, die Scan controls auf simple und medium setzen, unter Baseline Baseline correction anklicken, unter Reports bei options Parameter anklicken, dann mit ok raus.

Dann füllen Sie eine 1cm-Quarzglasküvette (Bezeichnung QS...) nur mit dem Lösungsmittel, in dem später ihre feste Verbindung gelöst werden soll, und achten dabei darauf, dass in der Küvette keine Luftblasen sind. Die Küvette nur auf den matten Seiten anfassen.

Das Cary 50 öffnen (grüner Schieber) und die Küyette einsetzen mit den matten Seiten nach vorn und hinten, den klaren Seiten nach links und rechts. Cary 50 schließen.

Baseline drücken, ok. Das Spektrum der Baseline ist nicht am Bildschirm zu sehen! Die Messung des reinen Lösungsmittels dient dazu, dessen Auswirkungen auf das UV-Spektrum zu messen und später vom Spektrum der gewünschten Verbindung wieder herauszurechnen.

Sobald die Messung der Baseline beendet ist, unter File den Menupunkt Save method as auswählen und dann in das Verzeichnis Austausch/Laf_UV_VIS/Cary50 wechseln und dort die baseline unter baseline_jahrmonattag_gn_lm.msw speichern (also z:B: baseline_100304_11_h2o.msw für eine Messung von Wasser, die am 4. März 2010 von der Gruppe 11 durchgeführt wurde).

Dann die gesamte Software schließen (immer, bevor eine neue Substanz gemessen wird).

Dann die Software neu starten mit Doppelklick auf das Icon Scan.

Unter File den Menupunkt open Method auswählen und die zuvor gespeicherte Datei baseline_jahrmonattag_gn_lm.msw laden.

Dann stellen Sie die von den zu messenden Verbindungen Lösungen in der bei den jeweiligen Versuchen angegebene Menge und Konzentration her. Achten Sie darauf, dass die Lösungen klar und nur schwach gefärbt sind. Füllen Sie dann die Quarzglasküvette mit der zu untersuchenden Lösung und achten Sie wieder darauf, dass keine Luftblasen in der Küvette sind, und dass die Küvette nur auf den matten Seiten angefasst wird. Setzen Sie die Küvette wie oben bereits beschrieben in die Halterung im Cary 50 ein und schließen Sie den Schiebedeckel.

Im Programmfenster wählen Sie dann Setup und dort tragen Sie unter der Seite Reports bei Name ihren Namen ein und geben unter comments folgendes ein: Schichtdicke d = 1 cm. Konzentration der Lösung (z.B. 0,5 mM), Name der Verbindung (z.B. Co-glycin-fac). Dann raus über ok.

Dann drücken Sie Start und wählen im sich öffnenden Fenster das Dateiformat *.bsw und geben den Filenamen ein als verbindung_gn.bsw (also z.B. co-glycin-fac_11.bsw für das fac-Isomer von Co-glycin der Gruppe 11). Drücken Sie save und geben Sie dann als sample name ebenfalls verbindung_gn ein (also z.B. co-glycin-fac) und drücken Sie ok. Sie können dann auf dem Bildschirm die Messung des UV-Spektrums ihrer Lösung verfolgen.

Sobald das Spektrum vollständig gemessen wurde, belabeln Sie die Maxima. Dazu wählen Sie das peak labels icon (2. von rechts) und wählen x and y labels. Sollten zuviele Peaks belabelt werden, ändern Sie den threshold von 0,1 auf z. B. 0,5 (einfach ausprobieren). Daraufhin drücken Sie das scale graph icon (4. von links) und ändern dort die dargestellten Bereiche der Abszisse und Ordinate. In der Regel liegen die gewünschten Maxima zwischen 300 nm und 700 nm. Die Abs-Skala wählen Sie so, dass das Maximum des intensivsten Übergangs etwa 80% der Abs-Skala erreicht.

Wenn die peaks beschriftet sind und der dargestellte Bereich ok ist, speichern Sie das ganze. Save data as unter zuvor gewähltem Dateinamen verbindung_gn.bsw.

Dann drücken Sie im Reportfenster unterhalb des Fensters, in dem das Spektrum abgebildet ist, die rechte Maustaste und wählen edit. Dann löschen Sie alle Leerzeilen im Report und speichern danach wie gewohnt unter save data as als verbindung_gn.bsw.

Dann drucken Sie das Spektrum in eine pdf-datei unter dem Namen verbindung_gn.pdf. Diese können Sie dann auf einem USB-Stick mit nach Hause nehmen und auswerten.

Dann schließen Sie das Programm.

Die Küvetten bitte mit dem Lösungsmittel reinigen, das zuletzt verwendet wurde. Die Lösungsmittel dann bitte sachgerecht entsorgen!

Haben Sie eine weitere Verbindung zu messen, starten Sie wie oben beschrieben das Programm erneut und beginnen mit open Method...

Tragen Sie in der ausliegenden Liste noch die Uhrzeit zum Ende der Messungen ein.

Festkörperspektren am Cary 500 in D2.044

Tragen Sie sich in die ausliegende Liste am Spektrometer ein.

Dann starten Sie den PC am Cary 500 (falls er nicht schon gestartet ist). Kennung und Passwort soll ein Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Klüfers eingeben.

Doppelklick auf das Icon CaryWinUV

Dann Doppelklick auf das Icon Scan Shortcut. Unten links im sich öffnenden Fenster steht, in welchem Zustand sich das Cary 500 befindet. Steht dort Cary offline, dann schalten Sie das Cary 500 ein (Kippschalter links unten am Cary 500). Nach wenigen Minuten ist der Zustand des Cary 500 Idle. Dann lassen Sie das Gerät etwa 30 Minuten warm laufen.

In der Zwischenzeit kleben Sie die zwei Quarzglasplatten (aus dem LAF/ACII-Praktikum mitbringen) auf gegenüberliegenden Seiten mit etwas Tesafilm zusammen. Kennzeichnen Sie die oben liegende Platte mit einem V.



Öffnen Sie das Cary 500.



Setzen Sie die Quarzglasplatte so ein, dass die mit V gekennzeichnete Platte nach vorn zeigt.



Wenn Sie die Quarzglasplatten in die richtige Position über dem Gummistopfen gebracht haben, drücken Sie die schwarze Halterung dagegen, so dass die Quarzglasplatten zwischen Gehäuse und schwarzer Halterung eingeklemmt werden.



Schließen Sie die Probenkammer des Cary 500.



Zur Messung der Baseline geht man vor wie am Cary 50. Setup auswählen und dort unter Cary den X Mode (also den Messbereich) von 800 nm bis 200 nm einstellen, Y Mode auf %R einstellen, unter Baseline Baseline correction anklicken, unter Reports bei options Parameter anklicken, dann mit ok raus.

Baseline drücken, ok. Die Messung der leeren Glasplatten dient dazu, deren Auswirkungen auf das UV-Spektrum zu messen und später vom Spektrum der gewünschten Verbindung wieder herauszurechnen.

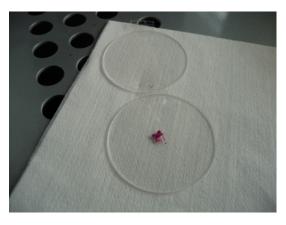
Sobald die Messung der Baseline beendet ist, unter File den Menupunkt Save method as auswählen und dann in das Verzeichnis Austausch/Laf_UV_VIS/Cary500 wechseln und dort die baseline unter baseline_jahrmonattag_gn.msw speichern (also z:B: baseline_100304_11.msw für eine Messung, die am 4. März 2010 von der Gruppe 11 durchgeführt wurde).

Dann dieses Fenster schließen (immer, bevor eine neue Substanz gemessen wird).

Dann die Software neu starten mit Doppelklick auf das Icon Scan Shortcut.

Unter File den Menupunkt open Method auswählen und die zuvor gespeicherte Datei baseline_jahrmonattag_gn.msw laden.

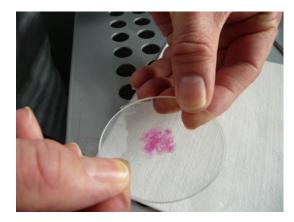
Dann öffnen Sie die Probenkammer des Cary 500 und nehmen die Quarzglasplatten raus. Halten Sie die Platten gut fest! Lösen Sie auf einer Seite den Tesafilm und klappen Sie die Platten auseinander. Bringen Sie eine kleine Spatelspitze ihrer zu messenden Substanz in die Mitte einer Glasplatte.



Verteilen Sie die Substanz mit dem Spatel ein bisschen.



Klappen Sie leere Glasplatte wieder auf die mit Substanz beschichtete und verteilen Sie die Substanz gleichmäßig zwischen den beiden Platten, indem Sie die beiden Platten eine Weile leicht gegeneinander verschieben. Wenn Sie eine gleichmäßige Verteilung erreicht haben (eine lückenlose werden Sie kaum schaffen), kleben Sie die beiden Platten wieder zusammen.



Setzen Sie dann die Quarzglasplatten, wieder wie oben beschrieben in der Probenkammer ein. Achten Sie dabei darauf, dass die mit V gekennzeichnete Platte wieder nach vorn zeigt. Schließen Sie die Probenkammer.

Im Programmfenster wählen Sie dann Setup und dort tragen Sie unter der Seite Reports bei Name ihren Namen ein und geben unter comments den Namen der Verbindung ein. Dann raus über ok

Dann drücken Sie Start und wählen im sich öffnenden Fenster das Dateiformat *.bsw und geben den Filenamen ein als substanzname_gn.bsw (also z.B. kaliumsulfat_11.bsw für die Gruppe 11). Drücken Sie save und geben Sie dann als sample name ebenfalls substanzname_gn.bsw (also z.B. kaliumsulfat) und drücken Sie ok. Sie können dann auf dem Bildschirm die Messung des Reflexionsspektrums ihrer Substanz verfolgen.

Wenn die Messung des Spektrums abgeschlossen ist, muss es in ein Absorptionsspektrum umgerechnet werden. Klicken Sie dazu auf das Icon, auf dem ein Taschenrechner abgebildet ist. Dort wählen Sie selected trace, convert to F(R), und selected graph, drücken dann den apply button und die = Taste. Dann erscheint der Graph des Absorptionsspektrums im gleichen Display wie das Reflexionsspektrum. Wählen Sie anstelle von selected graph new graph, erscheint das Absorptionsspektrum allein.

Am Graphen des Absorptionsspektrums sollte dann wieder der Messbereich angepasst werden und die Maxima beschriftet werden. Klicken Sie dazu auf den Graphen des Absorptionsspektrums, so dass er in roter Farbe abgebildet ist. Dann wählen Sie das peak labels icon (2. von rechts) und wählen x and y labels. Sollten zuviele Peaks belabelt werden, ändern Sie den threshold von 0,1 auf z. B. 0,5 (einfach ausprobieren). Daraufhin drücken Sie das scale graph icon (4. von links) und ändern dort die dargestellten Bereiche der Abszisse und Ordinate. In der Regel liegen die gewünschten Maxima zwischen 300 nm und 700 nm. Die Abs-Skala wählen Sie so, dass das Maximum des intensivsten Übergangs etwa 80% der Abs-Skala erreicht.

Wenn die peaks beschriftet sind und der dargestellte Bereich ok ist, speichern Sie das ganze. Save data as unter zuvor gewähltem Dateinamen substanzname_gn.bsw.

Dann drucken Sie das Spektrum in eine pdf-datei unter dem Namen substanzname_gn.pdf. Diese können Sie dann auf einem USB-Stick mit nach Hause nehmen und auswerten.

Dann schließen Sie das Fenster.

Haben Sie eine weitere Verbindung zu messen, starten Sie wie oben beschrieben das Programm erneut und beginnen mit open Method...

Nehmen Sie die Quarzglasplatten aus der Probenkammer raus und reinigen Sie sie mit einem feuchten Papier. Das beschmutzte Papier nehmen Sie anschließend mit und entsorgen es in der Feststofftonne

Tragen Sie in der ausliegenden Liste noch die Uhrzeit zum Ende der Messungen ein.

4 IR-Spektroskopie

Messungen am IR-Spektrometer in D1.058

Das IR-Spektrometer ist das rechte der beiden in der folgenden Abbildung zu sehenden Geräte. Dazu gehört der über dem Gerät stehende Computer mit Monitor. Die Maus dazu befindet sich zwischen den beiden Spektrometern, die Tastatur auf den beiden Spektrometern.



Fahren Sie den PC hoch und schalten Sie dann das IR-Spektrometer ein (Power on). Nachdem es dreimal gepiepst hat, ist das Spektrometer betriebsbereit.

Doppelklick auf Icon Spectra Manager. Dann in der linken Spalte auf FT-IR-Photometer klicken, dann auf Spectra Measurement klicken, und dann Doppelklick auf LAF.par.

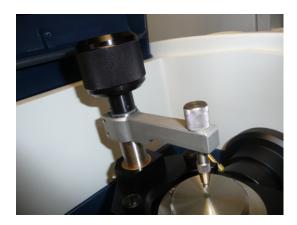
1. Background measurement, Menu Measure - Background auswählen, Sample Name eingeben (sollte Gruppennummer und Versuchsnummer beinhalten), OK. Die Background Messung erfolgt bei weggedrehtem Stempel und offenem Gehäuse (siehe folgende Abb.).



2. Dann wird die Probe aufgebracht (eine kleine Spatelspitze reicht).



Drehen Sie am schwarzen Drehknopf den Stempel so hoch, dass Sie ihn ohne Probleme über die Probe bringen können.



Dann drehen Sie am grauen Drehknopf den Stempel auf die Probe, nicht zu fest.



- 3. Menu: Measure Sample Sample Name eingeben OK.
- 4. Nach der Messung öffnet sich das Spektrum in einem eigenen Fenster mit dem Namen Spectra Analysis.
- 5. Menu: Processing Peak processing peak find. Es öffnet sich ein neues Fenster. Dort Noise level auf 0.5 setzen, dann upper und lower limit so wählen, dass nach Drücken von Apply die gewünschten Peaks erkannt werden. Unerwünscht erkannte Peaks können durch anklicken in der Liste links gelöscht werden. Dazu rechte Maustaste drücken und Delete wählen.
- 6. Wenn alles ok: Menu Print Print. Speichern unter: c:\FTIR-Daten+Parameter\FTIR-daten\LAF. Dateinamen eingeben (sollte Gruppennummer und Versuchsnummer enthalten), PDF wird erzeugt. Die Datei kann dann auf einem mitgebrachten USB-Stick gespeichert werden. Bitte saubere (virenfreie) USB-Sticks verwenden!
- 7. Dann im Spectra Analysis Fenster: Menu: File Save.
- 8. Spectra Measurement Fenster schliessen.
- 9. Stempel hoch- und wegdrehen. Mit feuchtem Papier den Feststoff sauber abputzen. Bitte auch den Stempel von unten mit feuchtem Papier putzen.
- 10. Wenn das Gerät nicht mehr gebraucht wird: Stempel so weit nach unten drehen, dass das Gehäuse geschlossen werden kann.

11. Software schliessen und Power off drücken.

Messungen am IR-Spektrometer in D2.048

Tragen Sie sich in die ausliegende Liste am Spektrometer ein.

Schalten Sie das IR-Gerät ein (grüner Schalter hinten rechts neben dem Computer).

PC hochfahren und Monitor einschalten. Ein Mitarbeiter des AK Klüfers wird sich einloggen. Warten Sie, bis Sophos Ruhe gibt (Symbol links neben der Uhrzeit rechts unten am Bildschirm).

Doppelklick auf Icon Spectra Manager. Dann im sich öffnenden Fenster Doppelklick auf Spectra Measurement. Wenn dann die Meldung kommt, dass keine Verbindung zum Spektrometer aufgebaut werden konnte, alles runterfahren und ausschalten und in der oben beschriebenen Reihenfolge neu starten.

Wenn Verbindung aufgebaut werden kann, erscheint das Background Spektrum. Um dieses neu zu messen, wird der Messkopf in die Mitte gedreht und mit dem scharzen Drehknopf nach unten auf den Probenhalter bewegt, bis ein stärkerer Widerstand auftritt (nicht mit Gewalt weiterdrehen).



Dann in der Menuleiste auf Measure, dann Background. Warten, bis das Background-Spektrum vollständig gemessen wurde. Dann überprüft man, ob der Background ok ist, indem man einfach eine Messung ohne Substanz macht. In Menuleiste auf Measure, dann Sample. Es sollte dann ein Spektrum erscheinen, in welchem die Transmission zwischen 99% und 101% liegt. Dann ist alles ok. Ansonsten Background nochmals messen. Eine etwas höhere Intensität bei 2350 cm⁻¹ ist kein Problem.

Dann dreht man mit dem schwarzen Drehknopf den Messkopf nach oben und dreht ihn nach rechts zur Seite.



Dann bringt man mit einem Spatel wenig Substanz in die Mitte der Probenhalterung.



Dann dreht man den Messkopf wieder in die Mitte und dreht ihn mit dem schwarzen Drehknopf nach unten über die Substanz, bis ein stärkerer Widerstand auftritt (wieder nicht mit Gewalt weiterdrehen).

Dann misst man das IR-Spektrum der Substanz und wählt in der Menuleiste Measure, Parameter + Sample. Im sich öffnenden Parameter-Fenster füllt man unter Information sample name (als Probenname wählt man substanz_gn, also z.B. NaCl_12 für Natriumchlorid der Gruppe 12) und Operator (Namen der Messenden) aus, kopiert den sample name und geht mit ok raus.

Wenn das Spektrum am Bildschirm erscheint, öffnet sich auch das Spectra analysis Fenster. Unter File, save as speichert man das Spektrum unter Z:\Austausch\LAF_IR unter dem Namen substanz_gn (zuvor kopierten sample name einfach einfügen).

Unter View, scale kann man den sichtbaren Bereich ändern (%T und cm⁻¹).

Unter Processing, peak process, peak find kann man im sich dann öffnenden Fenster das noise level ändern und die Intensitäten und Wellenzahlen zu den peaks angeben lassen. Execute drücken und das Fenster auf maximale Größe ändern und prüfen, ob alle peaks angegeben sind. Wenn nicht: retry, noise level ändern, execute. Oder, wenn nur wenige peaks fehlen: fehlenden peak im Maximum anklicken mit rechter Maustaste und add drücken. Auf gleiche Weise können mit delete auch peaks aus der Liste gelöscht werden.

Wenn die gewünschten peak-Informationen alle da sind, print (Mitarbeiter von AK Klüfers fragen). Wenn das nicht möglich ist, in pdf-Datei drucken und auf Stick mitnehmen (umständlich, da USB-Anschlüsse am Rechner nur schwer zugänglich).

Nach der Messung alle Fenster schließen, Messkopf hochdrehen und zur Seite schieben. Mit feuchtem Papier Unterseite des Messkopfes und Probenauflagefläche reinigen. Danach mit trockenem Papier abreiben.

Nach letzter Messung Uhrzeit in Liste eintragen.

Pulverdiffraktometrie

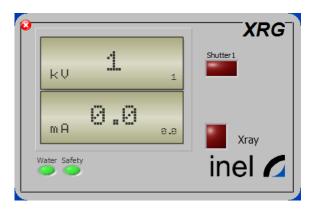
Messungen am EQUINOX-Pulverdiffraktometer in D1.036

1 Einschalten des Geräts

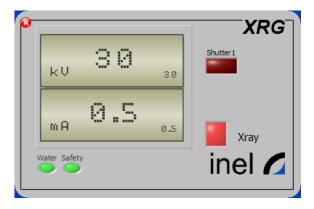
- 1. Hauptschalter (rot) in der Mitte der Rückseite des Geräts einschalten.
- 2. Haupthahn der kleinen, grauen, links neben dem Diffraktometer stehenden Gasflasche öffnen (Dazu den Haupthahn gegen den Uhrzeigersinn drehen). Das Reduzierventil, das schräg nach vorne unten absteht, bitte nicht verstellen!
- 3. Gasventil (blauer Drehknopf) rechts an der Rückseite des Diffraktometers senkrecht stellen (on).
- 4. Weißen Leuchtknopf vorne links unten am Diffraktometer drücken. Dabei geht die rote Leuchte darunter an. Bitte zehn Sekunden warten, es sollte deutlich hörbar klicken.
- 5. Computer links neben dem Diffraktometer starten. Sie sehen oben rechts die vier Icons, die Sie benötigen werden:



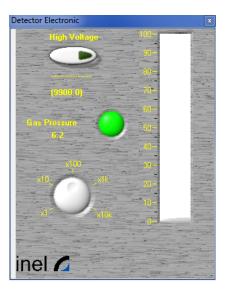
6. Starten Sie das Generatorprogramm durch Doppelklich auf das Icon. Drücken Sie einmal ok, dann sehen Sie folgendes Fenster:



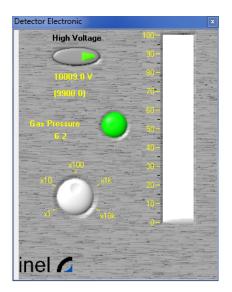
Drücken Sie den X-Ray Button (daraufhin leuchtet am Diffraktometer X-Ray auf. Klicken Sie im Generatorfenster auf die kV-Anzeige und stellen Sie im sich öffnenden Fenster 30 kV und 0.5 mA ein. Warten Sie ab, bis das Fenster nicht mehr blinkt.



7. Starten Sie CPS (Detektor-Elektronik) durch Doppelklich auf das Icon.

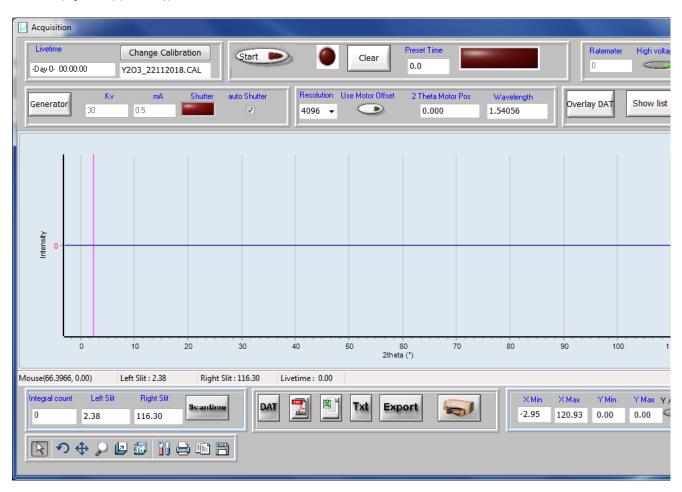


Drücken Sie den high-Voltage Button und warten Sie ab, bis die Detektorspannung 10000 V beträgt. Der Gasdruck muss auch ok sein (Button grün)

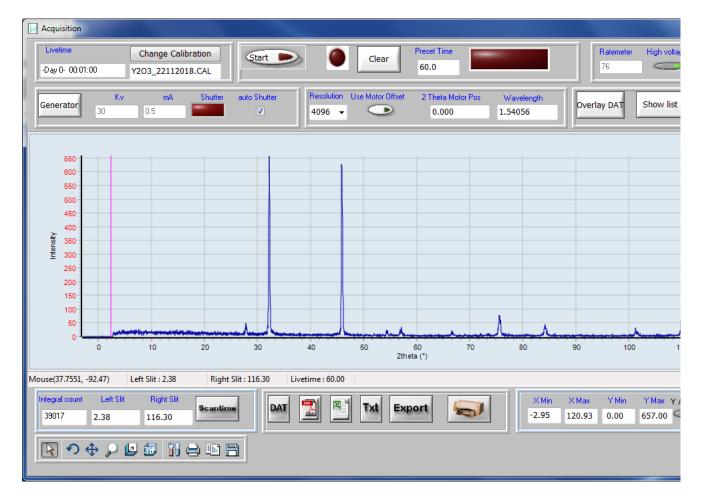


2 Messungen durchführen

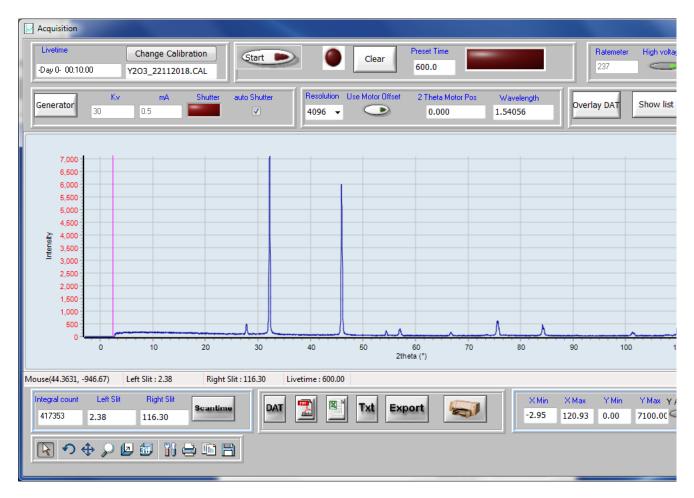
- 1. Probe einsetzen und arretieren, Tür schließen.
- 2. Das Messprogramm AcqCps durch Doppelklick auf das Icon starten.



Die Messdauer in Sekunden bei preset time eingeben und durch Return bestätigen (Zahl muss schwarz sein!) und dann START drücken. Empfehlung: um zu sehen, ob die Probe ein passables Diffraktogramm liefert, reichen erstmal 60 Sekunden Belichtungszeit. Für ein rauscharmes Diffraktogramm kann die Belichtungszeit zwischen 300 und 600 Sekunden eingestellt werden. Vor jeder neuen Messung CLEAR drücken!



Nach 600 Sekunden sieht das Diffraktogramm so aus:



- 3. Messung speichern mit DAT-Knopf unten in der Mitte des Messprogrammfensters. Abspeichern unter C\lnel\Data\LAF und als Dateiname wählen: Gruppennr-Versuchsnummer. Im ausliegenden Protokollbuch die Messung eintragen.
- 4. Daten auf einen USB-Stick kopieren und z.B. im Praktikumssaal auf dem Rechner bearbeiten. Anleitung dazu siehe weiter unten im Skript.

3 Ausschalten des Geräts

- 1. Messprogramm schließen.
- $2.\ Im\ Generator programm\ auf\ 1\ kV\ und\ 0.1\ mA\ fahren,\ X-ray-Button\ dr\"{u}cken,\ Programm\ schließen.$
- ${\it 3.\ Im\ CPS-Programm\ die\ High-Voltage\ ausschalten,\ Programm\ schließen.}$
- 4. Computer runterfahren.
- 5. Roter Leuchtknopf am Gerät drücken (der weiße geht dann an).
- 6. Blaues Gasventil an der rechten Rückseite des Diffraktometers waagerecht stellen (off).
- 7. Hauptventil der Gasflasche durch drehen im Uhrzeigersinn schließen.
- 8. Roten Hauptschalter auf der Geräterückseite ausschalten.
- 9. Probenraum leeren und säubern, insbesondere den Probenträger!



Präparation von Proben zur Messung am EQUINOX-Pulverdiffraktometer

Die Probe muss fein gemörsert sein, gegebenenfalls wird zu duktilen Substanzen noch eine harte, bekannte Substanz beigemengt (Korundpulver oder ähnliches), damit sich der Stoff besser mörsern läset

Die gesamte Fläche der runden Aussparung des Probenträgers muss komplett und dicht mit Probe gefüllt sein, sonst wird im Pulverdiffraktogramm die Trägersubstanz zu sehen sein (Al, Cu/Zn-Phasen, ...).

Die Probe muss z.B. mit einem Objektträger glattgestrichen sein. Häufchen ergeben keine oder fehlerhafte Diffraktogramme. Die Geometrie Primärstrahl - Probenoberfläche - Detektor ist sehr präzise. Abweichungen ergeben z.B. fehlerhafte Reflexpositionen.

Die Proben werden im Praktikumssaal präpariert, nicht am Messgerät. Nach der Messung werden die Probenträger aus dem Gerät entfernt und in die Säle zurückgebracht. Dort werden die Probenträger nur mit Wischtüchern gereinigt, nicht mit Chemikalien. Keine Kraft aufwenden, die Probenträger (insbesondere das empfindliche Teflon) nicht verbiegen oder verformen. Probenträger nicht in den Trockenschrank legen. Die gereinigten Probenträger werden (sofern sie nicht mehr gebraucht werden) auf das Gehäuse des EQUINOX-Pulverdiffraktometers gelegt.

Die Reaktivitätder Proben bei der Wahl des Probenträgers berücksichtigen:

Aluminium: Standard-Probenträger. Nicht geeignet für stark saure/basische Proben (z.B. KHSO4 oder NaOH, Stoffe, die an Luft HCl o. ä. entwickeln können).

Messing: geeignet für sehr harte Proben (die würden sich in Teflon oder Aluminium hineindrücken lassen, wenn sie grobkörnig sind) und für basische/leicht saure Proben.

Teflon: Achtung: ziemlich weiches Material! Geeignet für reaktive Proben und Stoffe, die zur Hydrolyse neigen. Ungeeignet für gefeilte Probenund Hartstoffe.

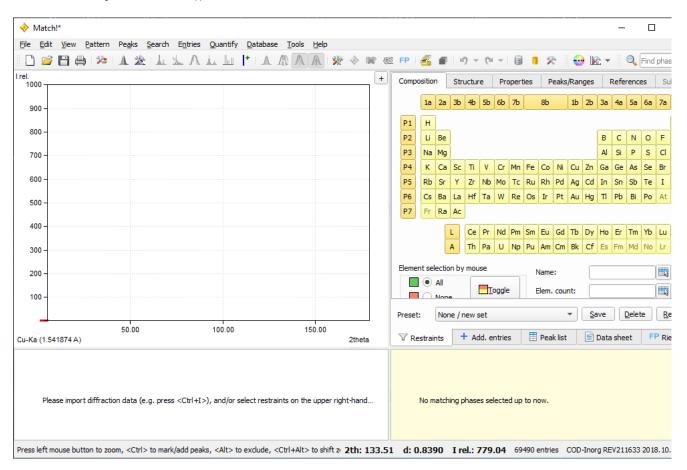
Man kann probieren, tendenziell luftempfindliche Stoffe zu messen, indem man die schnell und frisch präparierte Probe mit Tesafilm gegen Hydrolyse/Oxidation schützt. Sind die Stoffe zu reaktiv dafür, wird eine Pulverkapillare präpariert (Rücksprache mit den Assistenten).

Eisenhaltige Proben können zu Röntgenfluoreszenz führen und einen z. T. sehr hohen Untergrund erzeugen. Da hilft es dann nicht, länger zu messen, da dies nur den Untergrund erhöhen würde. Evtl. ausweichen auf Kapillarmessung in Mo-Strahlung (Rücksprache mit den Assistenten).

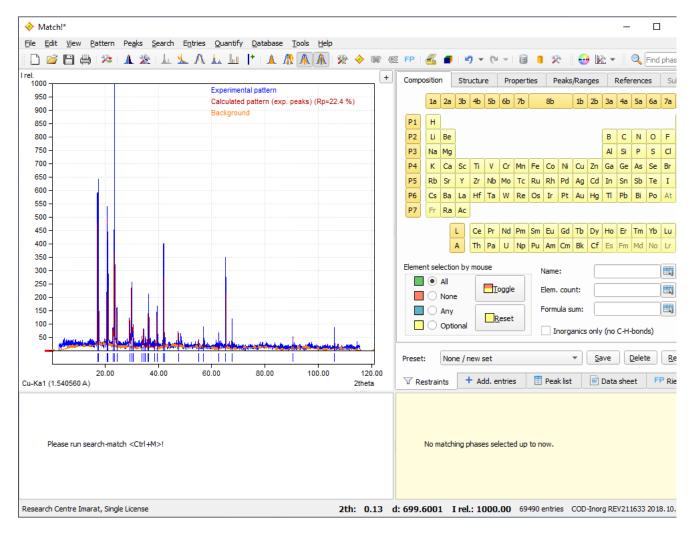
5 Auswerten von EQUINOX-Messungen mit Match!3

Dieses Kapitel muss noch genauer ausgearbeitet werden!

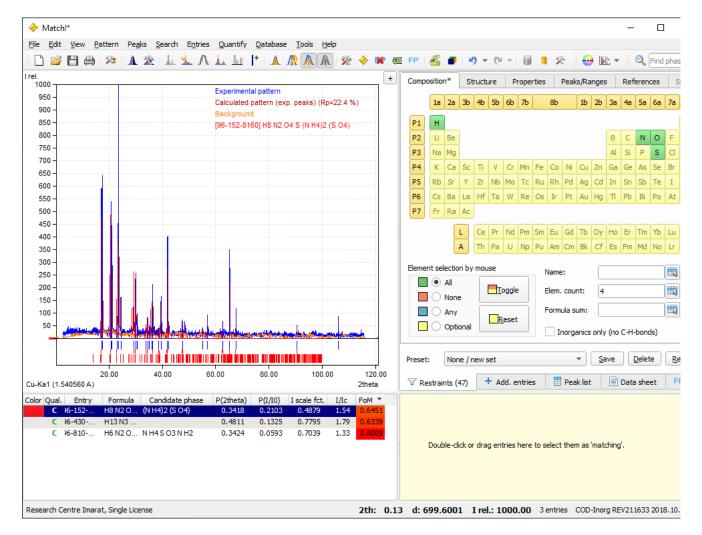
Zum Auswerten das Programm Match!3 durch Doppelklick auf das Icon starten.



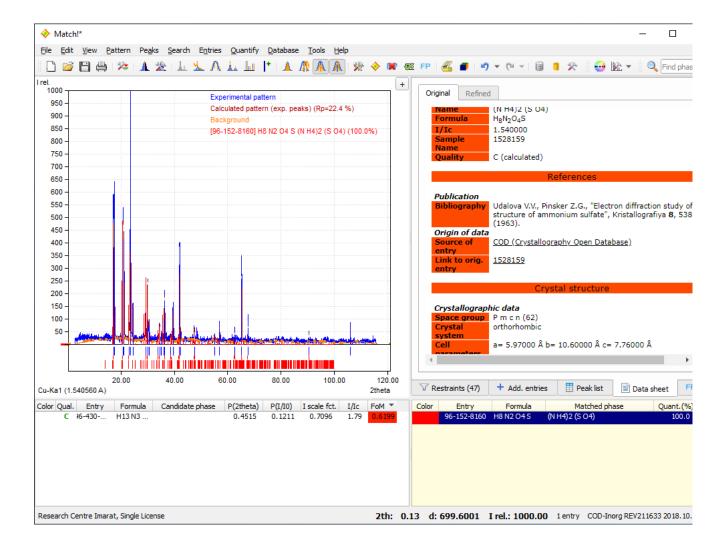
Die Messung öffnen, den sechsten Button von links (mouse over: automatic raw data processing) drücken, wodurch Untergrund angepasst wird und Reflexe eingesammelt werden. Durch drücken auf F2 kann die Zahl der Reflexe erhöht werden, durch F3 verringert.



Vor dem Abgleich mit der Datenbank sollte man die Suche etwas eingrenzen. Ggf. inorganics only rechts auswählen (wenn man sicher keine Verbindung mit C-H erwartet), mögliche Elemente auswählen, maximale Anzahl der Elemente angeben, ggf. andere Eingrenzungen vornehmen, dann CTRL M drücken, wodurch ein Datenbankabgleich des Diffraktogramms gestartet wird. Treffer, die passen (in der Regel hohe CFOM-Werte), können durch Doppelklick in das Fenster rechts unten geladen werden. Dort kann man die Datenfiles anzeigen lassen etc. Durch Rechtsklick auf das Diffraktogramm kann man es abspeichern bzw. exportieren.



In diesem Fall wurde Ammoniumsulfat gemessen. Man sieht an obigem Diffraktogramm, dass der Datenbankeintrag nicht sonderlich gut mit dem gemessenen Diffraktogramm übereinstimmt. Klickt man doppelt auf den obersten Eintrag (der mit dem höchsten FoM-Wert), dann wird dieser Eintrag als Treffer behandelt und unten rechts angezeigt. Dort kann man dann auf den Reiter Data sheet klicken und findet dann Literaturangaben (z.B. Substanz, Autoren, Kristallsystem, Zellparameter, etc. zum Datenbankeintrag.



Anleitung zur Bearbeitung und Auswertung analytischer Messungen

Bearbeitung der NMR-Rohdatenfiles

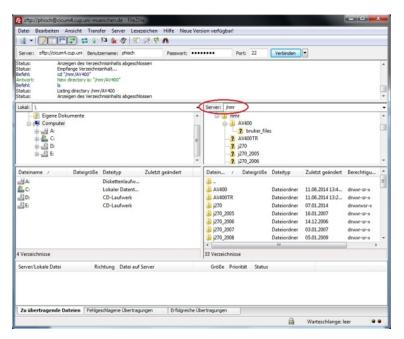
Für die Assistenten: FileZilla öffnen Server: cicum4.cup.uni-muenchen.de Benutzername: Kürzel des Assistenten Passwort: Passwort des Assistenten

Port: 22

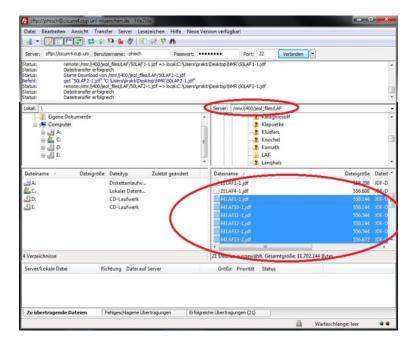
Verbinden drücken



Bei Server: /nmr eingeben und den Ordner des entsprechenden NMR Gerätes (z.B. AV400 AV400TR, etc.) öffnen.



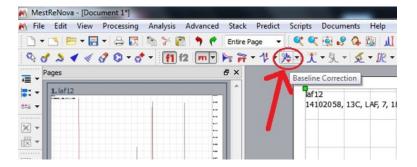
Die NMR Files markieren und in den entsprechenden Ordner auf den Desktop ziehen.



Die Datei (z.B. 44LAF1-1.jdf) in das Programm MestreNova ziehen, oder mit MestreNova öffnen.

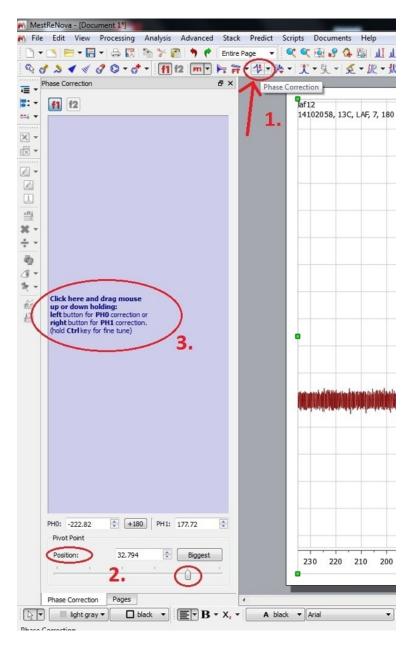
1. Baseline Correction

Nicht zwingend notwendig! Hierzu auf Baseline Correction klicken. Falls Spektrum "verschwindet", dann mit Strg + z den Befehl rückgängig machen.



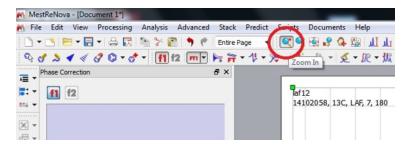
2. Phase Correction

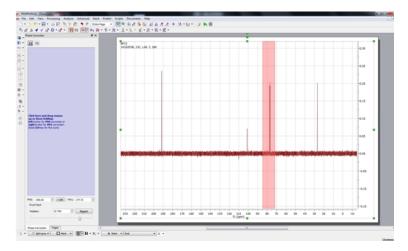
Nur nötig, falls peaks nach oben und unten zeigen! Hierzu zunächst auf Phase Correction klicken (1.), anschließend die Position (2.) auf den Lösemittelpeak ziehen. Danach den cursor in das Feld (3.) bewegen und mit linker/rechter Maustaste + Cursor nach oben/unten ziehen die Phasenkorrektur durchführen.



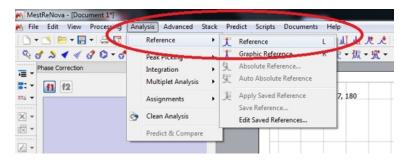
3. Lösemittelpeak (Standard) zuordnen

Auf zoom in drücken (s. Symbolleiste) oder z (shortcut für zoom) drücken und auf den Lösemittelpeak zoomen.



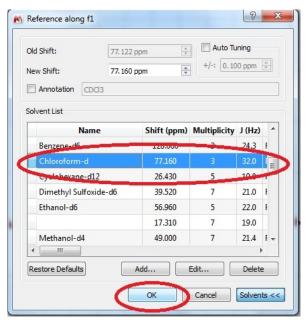


Anschließend auf Analysis => Reference => Reference (Shortcut: L) klicken und den Lösemittelpeak auswählen.

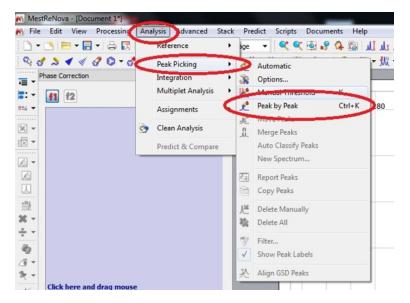


Es öffnet sich nun ein weiteres Fenster. Hier unter Solvents das entsprechende Lösemittel auswählen (z.B. CDCl₃) und mit okay bestätigen.

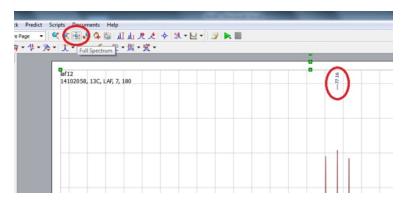




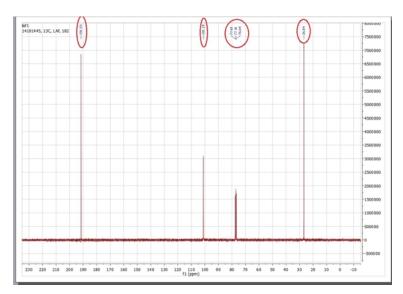
Nachdem die Lösemittelreferenz gewählt wurde geht man auf **Analysis => Peak Picking => Manual Peak by Peak** (shortcut: **Strg + K**) und wählt zunächst den Lösemittelpeak aus. Der Shift des Lösemittelpeaks sollte nun die korrekte chemische Verschiebung haben (z.B. im ¹³C NMR: 77.16 ppm für CDCl₃, 39.52 ppm für d6-DMSO).



Nachdem der Lösemittelpeak (z.B. CDCl₃ bei 77.16 ppm) gepickt wurde, geht man auf Full Spectrum um den Blick auf das gesamte Spektrum zu erhalten.



Jetzt kann man erneut mit zoom (shortcut z), peak picking (shortcut: Strg + K) und Full Spectrum zu den jeweiligen Peaks zoomen, sie auswählen und somit ihre chemische Verschiebung anzeigen lassen und anschließend wieder zur Gesamtübersicht zurück kehren.



2 Erzeugung von Pulverdiffraktogrammen aus den Rohdatenfiles

1) Convert

- a) Doppelklick auf Icon Convert, dann auf "open" drücken
- b) in den Ordner "D:/Daten/Kurs2" wechseln und gewünschtes nic-File öffnen
- c) "Save" drücken und als Dateiendung ".val" anhängen
- d) Programm schließen

2) Seifert_Convert

- a) Doppelklick auf Icon Seifert_Convert, dann auf "Öffnen" drücken
- b) ".val"-Datei auswählen, automatisch erscheint "Datei speichern unter", "speichern" drücken (speichert als .txt-Datei)
- c) Programm schließen

3) MainMenu-212

- a) Doppelklick auf MainMenu-212, dann im Untermenu "Raw Data" auf "raw Data Handling" drücken
- b) im Untermenu "File" auf "Import", Dateiendung "ASCII X/Y" auswählen und die erstellte ".txt"-Datei öffnen, automatisch erscheint "Save imported file as", dort "speichern" drücken
- c) falls größere Bereiche bei kleinen oder großen Beugungswinkeln keine Reflexe enthalten, können diese hier abgeschnitten werden: im RawDat-Fenster im Untermenu "Ranges" auf "Truncate Range" gehen, da den zu behaltenden Bereich auswählen und mit "File" → "save as" die ".raw"-Datei überschreiben
- d) Rawdat schließen, im Hauptprogramm "STOE WinXPOW" im Untermenu "Raw Data" → "Graphics" auswählen
- e) im "Graphics"-Fenster im Untermenu "File" auf "open..." klicken und dann die ".raw"-Datei auswählen
- f) im Untermenu "Options" den Menupunkt "Background" wählen, dann auf "Subtract BG", dann im erscheinenden "Datei speichern unter"-Fenster auf "speichern" und das Fenster über Exit schließen
- g) im "STOE WinXPOW"-Fenster im Untermenu "Phase Analysis" den Menupunkt "Search/Match" auswählen
- h) im "search"-Fenster über "File" und "open" die ".rmb"-Datei öffnen (dazu muss als Dateityp ".raw" ausgewählt sein)
- i) im "Search"-Fenster im "Select" Untermenu auf "Elements" gehen und über "Toggle" alle Elemente entfernen, dann über die gelbe Fläche alle Elemente markieren, die enthalten sein können, rot markierte Elemente müssen enthalten sein; in den erscheinenden Fenstern auf "Range" und dann "Replace" drücken
- j) im "Search"-Fenster kann nun über den "N"-Button die Liste aller möglichen Elemente angezeigt werden
- k) die Verbindungen können nun der Reihe nach durchgetestet werden, indem der ">"-Button im Diffraktogrammfenster gedrückt wird oder indem in der Liste drirekt ausgewählt wird
- I) passende Verbindungen können über den "Select"-Button in dem Fenster, in dem das Diffraktogramm angezeigt wird, ausgewählt werden, worauf diese Reflexlagen immer angezeigt werden, auch wenn nach anderen Elementen gesucht wird
- m) im STOE WinXPOW-Fenster im RawData Untermenu Graphics auswählen und dort unter File die gewünschte .rwa-Datei öffnen
- n) im sich öffnenden Graphic-Fenster den "R"-Button drücken, im view Untermenu auf Filenames
- o) dann im Window Untermenu "Add ICDD Data" wählen und die passenden PDF-Nummern eingeben, die aus dem Search-Fenster abgelesen werden können
- p) dann im Graphic-Fenster File → Export Graphic wählen, das Dateiformat auswählen, z.B. .TIFF oder .BMP und einen Namen eingeben (ohne Punkt und Endung), dann speichern
- q) die gespeicherte(n) Datei(en) kann/können nun auf einem USB-Stick gespeichert und in die Protokolle eingebunden werden.

3 Indizierung kubischer Pulverdiffraktogramme mit unbekannter Elementarzelle

Die Elementarzellen der im Praktikum synthetisierten Kristalle sind natürlich längst bekannt und in der Literatur beschrieben, jedoch gehen wir davon aus, dass sie unbekannt seien, und bestimmen die Elementarzellen durch die im folgenden beschriebene Vorgehensweise.

Ein Röntgendiffraktogramm ist dann erfolgreich indiziert, wenn für jeden Röntgenreflex mit dem zugehörigen Beugungswinkel 0 die Millerschen Indizes hkl bestimmt werden können, so dass konstante Werte für die Gitterkonstanten gefunden werden. Für kubische Systeme gestaltet sich das Indizieren insofern einfach, dass lediglich die Gitterkonstante a bestimmt werden muss.

Grundlage für die Indizierung kubischer Kristalle ist zum einen der Netzebenenabstand d_{hkl} zwischen gleichwertigen Ebenen hkl

$$d_{hkl} = a \times (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$$
 (1)

sowie die Braggsche Gleichung

$$d_{hkl} = \lambda \times (2 \sin \theta)^{-1} (2)$$

mit der Wellenlänge λ der bei der Messung verwendeten Röntgenstrahlung. Einsetzen von Gleichung (1) in Gleichung (2) gefolgt von Quadrieren ergibt

$$\sin^2\theta = \lambda^2 \times (4a)^{-2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$
 (3).

Gesucht ist die Gitterkonstante a mit dem zugehörigen Millerschen Indextripel hkl von 100. Da die Millerschen Indizes immer ganzzahlig sind, ist auch der Ausdruck $(h^2 + k^2 + l^2)$ in Gleichung (3) immer ganzzahlig. Daraus folgt, dass alle $\sin^2\theta$ ganzahlige Vielfache von $\lambda^2 \times (4a)^{-2}$ sind. Hierin liegt der Schlüssel zur Bestimmung des zum Reflex 100 gehörenden Beugungswinkels θ . Legen Sie eine Tabelle wie folgt an (starten Sie mit den kleinsten Beugungswinkeln) und berechnen Sie zu jedem θ den zugehörigen Wert für $\sin^2\theta$. Die beiden anderen Spalten werden erst später ausgefüllt.

θ	sin²θ	Σ	hkl

Nehmen Sie nun die drei sin²θ-Werte (a), (b) und (c), die zu den drei kleinsten Beugungswinkeln θ gehören, und tragen Sie sie in folgende Tabelle ein. Dividieren Sie dann die drei sin²θ-Werte in jeder Zeile durch die in der ersten Spalte stehende ganze Zahl.

Ganze	Zahl sin ² θ	(a) sin ² θ	(b) sin ² θ (c)
1			
2			
3			
4			
5			

Sobald Sie in allen drei Spalten eine übereinstimmende Größe gefunden haben (diese übereinstimmende Größe wird in den drei Spalten für unterschiedliche Ganze Zahlen auftreten!!), haben Sie einen möglichen Wert für $\sin^2\theta_{100}$ für den Reflex 100 gefunden. Wenn dies so ist, muss sich für alle Reflexe in der ersten Tabelle bei der Division von $\sin^2\theta$ durch $\sin^2\theta_{100}$ eine ganze Zahl Σ ergeben. Dann können Sie den ganzen Zahlen Reflexe hkl zuordnen (z.B. gehört zu Σ = 3 der Reflex 111, zu Σ = 9 gehören 221 oder 300), auch indizieren genannt.

Anleitung zum Umgang mit der ICSD-Software

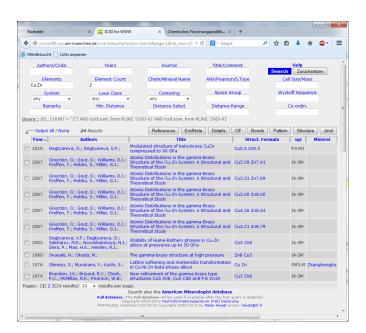
Die ICSD-Software erlaubt die Suche nach den Kristallstrkturen von anorganischen Verbindungen, die bei der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) hinterlegt wurden. Wenn Sie auf den Link oben klicken, gelangen Sie zur Startseite:



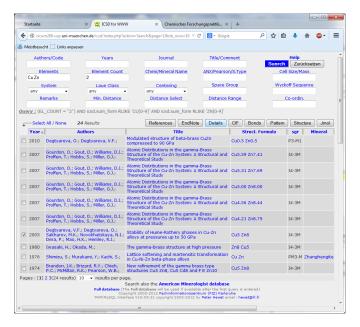
Sehr schnell zum gewünschten Ergebnis gelangen Sie über Einträge in den Feldern Elements und Element Count. Suchen Sie z.B. alle Strukturen, die nur Cu und Zn enthalten, dann geben Sie unter Elements Cu Zn und unter Element Count 2 ein, lassen alles anderen Felder unverändert und drücken Search:



Dann erhalten Sie als Suchergebnis:



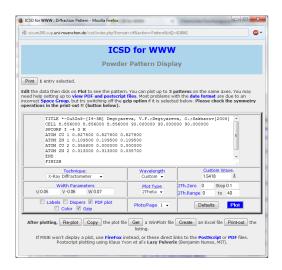
Wenn Sie sich zu einem oder mehreren Ergebnissen Details ansehen möchten, dann selektieren Sie die Strukturen, indem Sie ein Häkchen links setzen und dann den Button Details drücken:



Es öffnet sich dann ein Fenster mit weiteren Informationen zu ausgewählten Struktur, so z.B. Literatur- und Autorenhinweise, aber auch Informationen zur Elementarzelle und der Raumgruppe sowie zur Verbindung:

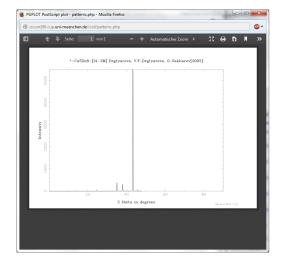


Wenn Sie auf den Button Pattern drücken, öffnet sich folgendes Fenster:



In diesem Fenster finden Sie Informationen zur verwendeten Strahlung und können die obere 2theta-Grenze ändern (z.B. von 40 auf 60) und dann auf Plot drücken. Es öffnet sich dann eine pdf-Datei mit dem aus der Struktur berechneten Pulverdiffraktogramm der Verbindung. Die Datei können Sie

dann abspeichern oder ausdrucken und mit Ihrem gemessenen Pulverdiffraktogramm vergleichen:



Hier hatte ich 2theta auf 90 gesetzt, wobei man aber sieht, dass nur bis etwas unter 50° Reflexe vorliegen.

Zusätzliche Literaturangaben zu der Vorprotokollen

Für die Vorprotokolle und die Kolloquien beachten Sie bitte die jeweils die Literaturstellen, die weiter unten bei den Versuchsbeschreibungen angegeben sind. In der Regel findet man bei den dortigen Literaturstellen zumeist Hinweise auf die Durchführung der Versuche. Zusätzlich beachten Sie bitte die nachfolgend aufgeführten Literaturstellen zu den einzelnen Versuchen. All diese Literaturstellen beziehen sich auf das Lehrbuch *Moderne anorganische Chemie*, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuchsnummer	Seiten im Riedel			
1	9-16			
3	709-714			
4.1, 4.2	400-414, 407-415, 475-478, 486-489			
5.1	179-184			
5.2	326-333			
5.3	256-261			
5.4	191-194			
5.5	312-319, Silikate aus Howi			
6.1 - 6.7	396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463			

Die Literaturangaben zu den komplexchemischen Versuchen sehen umfangreich aus, allerdings sollten die Studierenden davon schon eniges im Studium gehört haben.

Die Seiten 579-584 (Molekülsymmetrie und Gruppentheorie sowie 585-587 (Systematische Ermittlung von Russell-Saunders-Termen) eignen sich besonders um das im Seminar dazu gehörte nochmals in anderen Worten zu verarbeiten. Kennen sollten Sie auch allgemeine Strukturtypen, die auf den Seiten 194-199 besprochen werden.

Anleitung zur Durchführung von Rechnungen am CIP-Cluster

1 Allgemeine Hinweise

Die Rechnungen werden in jüngster Zeit online über **Gamess (online-Version)** durchgeführt.

Die Rechnungen mit Gaussian werden im CIP-Raum in Haus D durchgeführt. Damit Sie dort arbeiten können, benötigen Sie eine Studentenkennung cxxxx (xxxx = Nummer). Falls Sie keine haben, müssen Sie zu Beginn des Praktikums eine Einführungsveranstaltung von Herr Dr. Wagner besuchen. Ob solch eine Veranstaltung nötig ist oder nicht, wird noch vor Beginn des Praktikums geklärt werden.

Bei quantenmechanischen Rechnungen werden die Energie, die Masse und (Bindungs)Längen gerne in atomaren Einheiten angegeben. Die folgende Tabelle gibt die Umrechnungsfaktoren in gebräuchlichere Einheiten an. Auch <u>hier</u> können Sie Einheiten konvertieren.

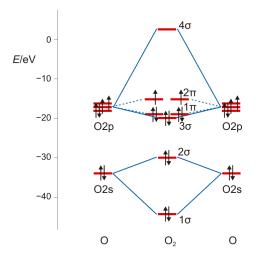
Eigenschaft	Atomare Einheit	Umrechnung		
Länge	Bohr	1 Bohr = 0,529177249 Å		
Masse	atomare Masseneinheit (amu)	1 amu = 1,6605402 × 10 ⁻²⁷ kg		
Energie	Hartree	1 Hartree = 27,2116 eV		

2 Informationen zum Versuch 1 - Quantenmechanische Rechnungen

2.1 Warum ein Versuch zum Quantenmechanischen Rechnen?

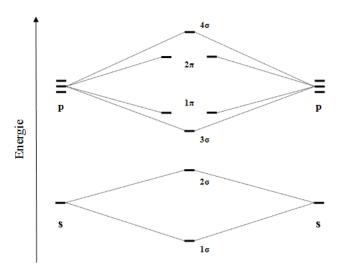
Seit ihren Anfängen hat sich die theoretische Chemie und die Modelle für den Aufbau von Atomen und Molekülen von Demokrit über Dalton, Thompson, Rutherford und Bohr hin zum Molekülorbitalmodell soweit entwickelt, dass auf deren Grundlage Voraussagen über physikalisch-chemische Eigenschaften und Strukturen möglich sind. Vor allem die MO-Theorie stellt einen bedeutenden Grundpfeiler der modernen Bindungsvorstellung in der Molekülchemie dar.

In der unteren Abbildung sehen Sie das aus der **Grundvorlesung** bekannte MO-Diagramm von O₂



 $Technische\ Anmerkung:\ O_2-Energien\ und\ Atomabstand\ mit\ ump2/aug-cc-pvqz,\ 121,9\ pm\ Atomabstand.$

Wie entsteht nun ein solches MO-Diagramm? Zunächst einmal kann die MO-Theorie schlicht qualitativ angewendet werden, um die prinzipielle Abfolge der Molekülorbitale darstellen zu können, wie das Beispiel eines qualitativen MO-Schemas für ein zweiatomiges Molekül aus dem p-Block der zweiten Periode in der folgenden Abbildung.



Solche qualitativen MO-Schemata sind jedoch schon für geringfügig komplexere Moleküle (unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner, unterschiedliche Valenzschalennummer, etc.) nicht mehr intuitiv ableitbar. Abhilfe schaffen hier computerchemische Rechenprogramme. Auch die Energien der Orbitale des obigen MO-Diagramms für das O₂-Molekül sind mit Hilfe eines solchen Rechenprogramms ermittelt worden.

Aber nicht nur die energetische Abfolge, einhergehend mit der Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität oder die Gestalt von Molekülorbitalen kann berechnet werden, sondern Parameter verschiedenster Art wie Bindungsabstände, Bindungswinkel, NMR-Signale, IR-/Raman- und UV-Vis-Spektren, deren Werte mit teilweise erstaunlicher Genauigkeit experimentellen Ergebnissen nahe kommen.

Die Computerchemie hat auch im Forschungsalltag ihren festen Platz als ubiquitär vorhandene Methode zur Vorhersage von Strukturen, Energien etc. gefunden und darf deshalb genauso wenig wie die Methoden von UV/VIS- /IR-, der NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung in der fachwissenschaftlichen Ausbildung der Lehrkräfte vermisst werden, zumal durch die technische Entwicklung seit den 50iger Jahren es heut zu Tage auch mit Heim- und Schulcomputern möglich geworden ist, quantenmechanische Berechnungen an kleinen für die Schulchemie relevanten Molekülen in geeignetem Zeitrahmen durchzuführen.

Dafür benötigt man zum einen ein Programm zum Erstellen des jeweiligen Moleküls und der Darstellung der Rechenergebnisse sowie ein Programm, welches die Rechenarbeit übernimmt. Im universiäteren Rahmen werden verschiedenste kostenpflichtige Softwareprodukte angeboten. Des Weiteren bieten sich für den privaten und schulischen Zweck auch kostenlose Programme an.

Im Folgenden sollen Sie die Grundlagen der quantenmechanischen Berechnung von Molekülparametern selbst erarbeiten. Zudem wird im Folgenden eine kostenlose Programmkombination zur Ausführung und Auswertung solcher Rechnungen vorgestellt, mit deren Hilfe Sie die Aufgaben von Versuch 1 bearbeiten sollen.

2.2 Grundbegriffe für quantenmechanische Rechnungen

Machen Sie sich die folgenden Grundbegriffe anhand von weiterführender Literatur klar.

Rechenmethode (HF, RHF, UHF, DFT,...), Korrelationsmethode (MP2...), Basissatz (6-331G-2dp,...)

Das Wissen um diese Begriffe und ihren Zusammenhang sollte Ihnen einen Eindruck vermitteln können, was Sie bei Versuch 1 überhaupt tun und als grundlegendes Wissen ausreichen. Sie müssen keine mathematischen Ableitungen oder dergleichen beherrschen, sollten aber prinzipiell verstanden haben, wie Moleküle berechnet werden.

Literatur

 Riggenmann, T., Einführung in die computerchemische Betrachtung basischemischer Sachverhalte mittels frei erhältlicher Software sowie Darstellung von {FeNO}^T_Komplexen mit Citrato- und Tartratoliganden, Zulassungsarbeit im Fachbereich Anorganische Chemie, 2011.

Einführung in die Grundbegriffe der Computerchemie, sowie beispielhafte Anwendung der Programmkombination Gabedit/Gamess.

• Cramer, C. J., Essentials of computational chemistry: theories and models. 2nd edition, 2004: Wiley: New York.

Leicht verständliches Standardwerk zur Computerchemie. Auch ohne tieferes mathematisches Verständnis können die Aussagen der Formeln aus dem erklärenden Begleittext zusammengefasst werden.

• Jensen, F., Introduction to computational chemistry. 2nd edition, 2007: John Wiley & Sons: New York.

Ebenfalls ein Standardwerk zur Computerchemie. Allerdings fehlt der zum Großteil der leich verständliche erklärende Charakter des obigen Werks.

INTERNETRECHERCHE

2.3 Kurze Einführung in die Gabedit/Gamess-Programmkombination

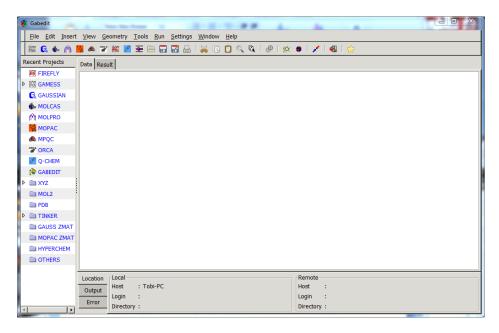
Im Folgenden wird nicht das gesamte Repertoire der Programmfunktionalitäten aufgezeigt werden, sondern lediglich die Anleitung vom Bauen eines Moleküls über die Rechnung hin zur Auswertung der an diesem Molekül berechneten Parameter. Scheuen Sie sich nicht, selbst mit dem Programm zu spielen und dessen Funktionsvielfalt zu entdecken, es kann einiges!!!

Zusammenbau von Molekülen mit Gabedit

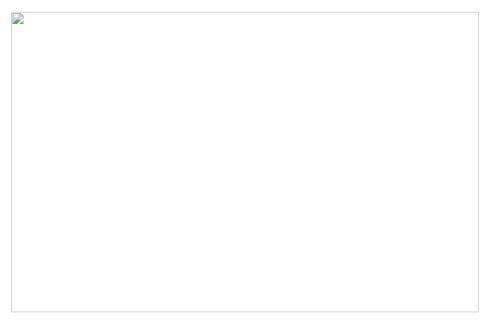
Zum kostenlosen Download der aktuellen Version von Gabedit gelangen Sie hier.

Mit Hilfe dieser Software können Sie Moleküle selbst zusammenbauen, sei es durch "aneinanderklicken" einzelner Atome oder bei größeren Molekülen über die Fragment-Funktion (Benzen!).

Unten sehen Sie das Startfenster in seinem Erscheinungsbild.

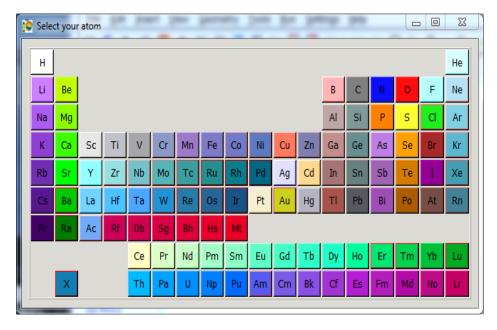


Durch Klicken des fünften Icons von rechts in der Navigatinsleiste *Draw geometry* öffnet sich ein neues Fenster, in dem das jeweilige Molekül zusammengebaut werden kann und wie folgt aussieht.

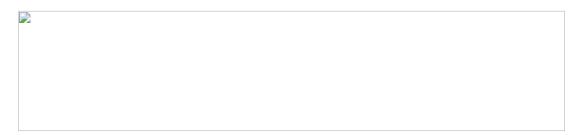


Die oberen fünf Werkzeuge in der links am Fenster befindlichen Werkzeugleiste dienen zur Veränderung des Blickwinkels auf das Molekül. Darunter sind Werkzeuge für die Veränderung und Transformation des Moleküls untergebracht, gefolgt von weiteren Möglichkeiten zur Veränderung der Darstellungsweise des Moleküls (z.B. Wechsel von Ball&Stick-Darstellung zum Drahtgittermodell). Ganz unten befindet sich die Messfunktion zur Ermittlung und Einstellung von Bindungsabständen und -winkeln.

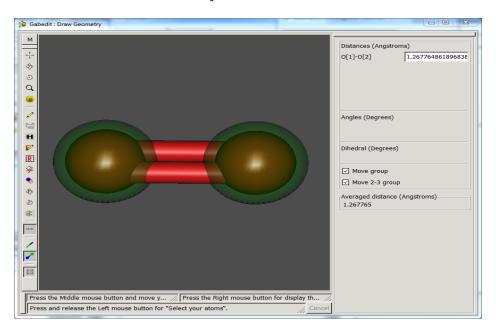
Durch Anwählen des Stiftsymbols und Klicken auf das darunter befindliche Periodensystemsymbol gelangt man zum Fenster für die Auswahl des gewünschten Atoms.



Platziert man ein Atom auf der *Draw geometry*-Ebene, klickt auf das nun vorhandene Atom, hält die Maustaste gedrückt und zieht den Mauszeiger ein wenig zur Seite, entsteht ein zweiatomiges Molekül, im Beispiel O₂. Denken sie an die Werkzeuge zur Änderung des Blickwinkels.



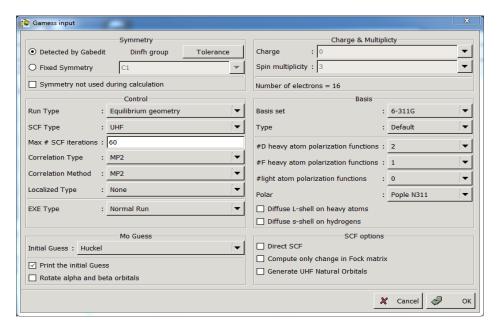
Durch Rechtsklick in der Zeichenebene gelangt man sowohl zu den aus der linken Werkzeugleiste bekannten, wie auch noch weiteren Funktionen. Beispielsweise lässt sich hier unter Operations->Insert/Change atoms or bond und anschließendem Klicken auf die Bindungsachse eine Doppelbindung erzeugen, die in der Ball&Stick-Darstellung deutlicher zu sehen ist. Des Weiteren lässt sich mit Hilfe der Messfunktion der Bindungsabstand (bei drei- oder mehratomigen Molekülen auch die Bindungswinkel) nach Wunsch einstellen. Dazu müssen die jeweiligen Atome nach Anwahl der Messfunktion der Reihe nach angeklickt werden.



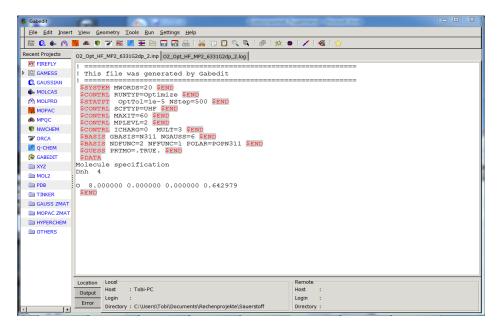
Erstellen einer Eingabedatei für Gamess mit Gabedit

Im Folgenden wird ausgehend vom gerade gebauten O₂-Molekül erläutert, wie mit Hilfe von Gabedit Eingabedateien für Rechenprogramme, hier im Speziellen für Gamess, erstellt werden können.

Zunächst wird im Startfenster von Gabedit über File->New->Gamess input das Fenster für die Einstellung der Rechenparameter geöffnet und diese definiert.



Nach Klicken auf den OK-Knopf erscheint die von Gabedit erstellte Eingabedatei im Startfenster.

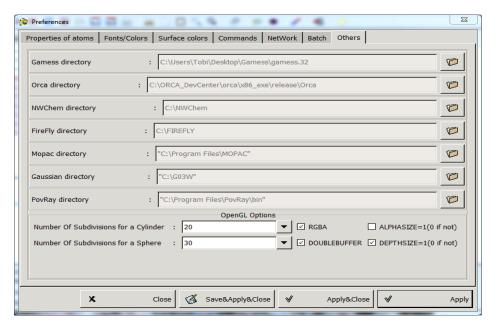


Unter dem Menüpunkt File kann die Eingabedatei gespeichert werden. Der Name erscheint dann auch im Startfenster.

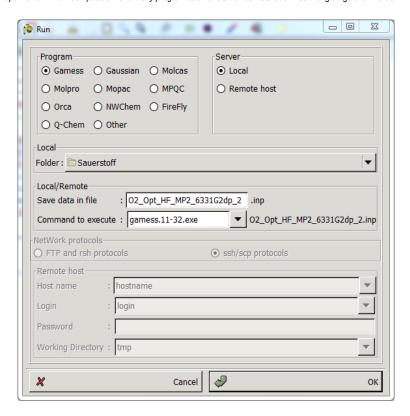
Ausführen einer Gamess-Rechnung über Gabedit

Die Installationsdatei für das Rechenprogramm Gamess erhalten Sie über <u>diese</u> Homepage. Hierfür bedarf es unter Punkt *GAMESS->Downloads->obtaining GAMESS* einer kostenlosen Registrierung. Der Link zur Exe-Datei wird Ihnen dann innerhalb der nächsten beiden Werktage zugeschickt. Lassen Sie bei Erhalt der E-Mail nicht zu viel Zeit verstreichen, denn der mitgeschickte Login-Code für die Datei ist jeweils nur eine Woche gültig.

Für die Benutzung von Gamess muss in Gabedit unter dem Menüpunkt Settings->Preferences im Bereich Commands folgendes bei der Gamess-Option angegeben werden: /usr/local/gamess64/rungms. Wichtig ist hierbei, dass Sie die Eingabe mit der Enter-Taste bestätigen. Ist dies nicht der Fall, findet Gabedit das Rechenprogramm nicht und die Rechnung kann nicht ausgeführt werden. Das Programm ist laut Rechnerbetriebsgruppe auf allen Rechnern in CIP-D D1.001 und CIP-F F2.067 installiert.

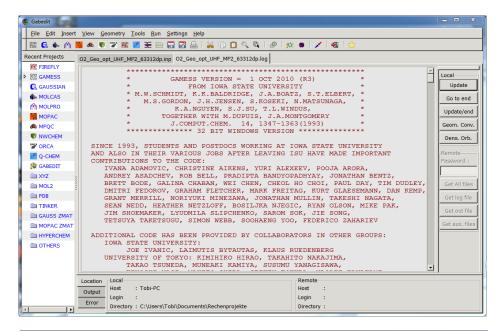


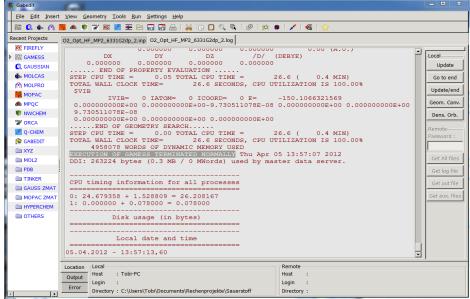
Anschließend kann über den Menüpunkt Run->Run Computation Chemistry program das Fenster für den Start der Rechnung aufgerufen werden.



Es ist darauf zu achten, dass als Programm Gamess und als Host Local angewählt ist. Der Speicherort sowie der Name der Datei kann hier festgelegt werden. In der Zeile Command to execute sollte der Name der Programmdatei von Gamess stehen (z.B. gamess.11-32.exe, nachzulesen im Installationspfad von Gamess). Mit Klicken auf den OK-Knopf wird die Rechnung gestartet.

Im Folgenden kann der Ablauf der Rechnung über das Startfenster von Gabedit verfolgt werden. Dazu ist der Reiter mit der Dateiendung .log anzuwählen. Nach dem Start der Rechnung kann es einen Moment dauern, bis etwas in der im Output-Fenster angezeigt wird.

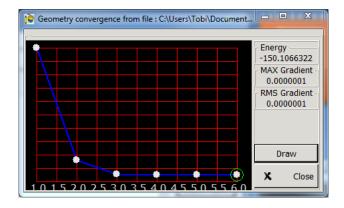


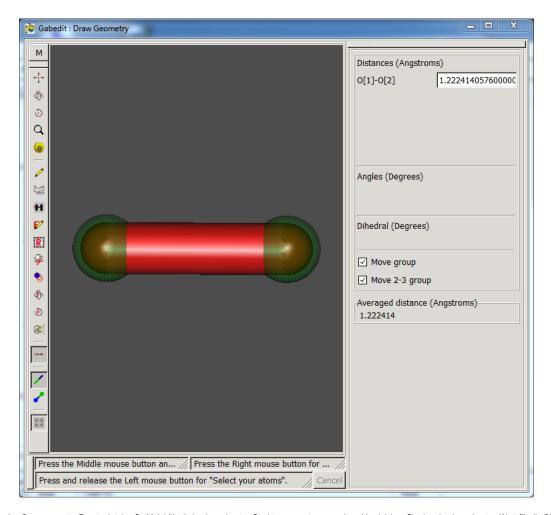


Der Verlauf der Rechnung kann über Klicken des Knopfes *Update/end* stückweise verfolgt werden. Eine erfolgreiche Rechnung wird mit dem Terminus *EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY* vermerkt. Sollten bei der Berechnung Probleme aufgetreten sein, sind an dieser Stelle mögliche Fehlerquellen vermerkt. Bei den Links befindet sich auch ein Beispieloutput mit dem groben Verlauf der generellen Informationen in einer Gamess *log-*File

Darstellung der Rechenergebnisse mit Gabedit

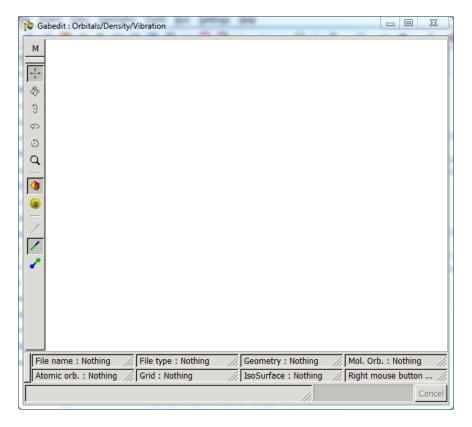
Über den Knopf Geom. Conv. lassen sich die Iterationsschritte der Strukturoptimierung auch graphisch verfolgen, indem man den jeweiligen Punkt auf der Kurve im sich neu öffnenden Fenster auswählt und mit Draw bestätigt.



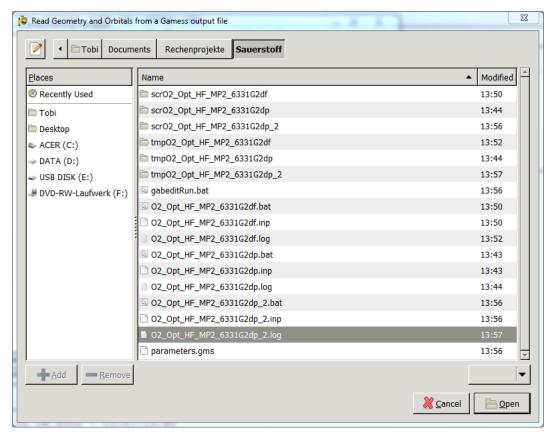


Im sich öffnenden *Draw geometry*-Fenster ist das O₂-Molekül mit den berechneten Strukturparametern zu sehen. Vergleichen Sie den den berechneten Wert für die Bindungslänge mit dem Literaturwert!

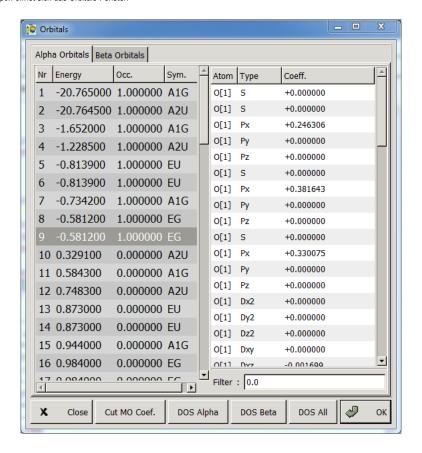
Beim Klicken auf Dens. Orb. öffnet sich ein weiteres Fenster, in dem nun auch die berechneten Orbitale des Moleküls dargestellt werden können.



Um sich die Orbitale des O₂-Moleküls anzeigen zu lassen, muss über einen Rechtsklick im Fenster unter der Rubrik *Orbitals* der Menüpunkt *Read geometry and orbitals from Gamess output file* angewählt werden. Im sich neu öffnenden Fenster ist die zuletzt erstellte Ausgabedatei bereits standardmäßig angewählt. Andernfalls wechseln Sie zum Verzeichnis, in dem sie die Eingabedatei gespeichert haben und wählen die zugehörige .log-File aus.

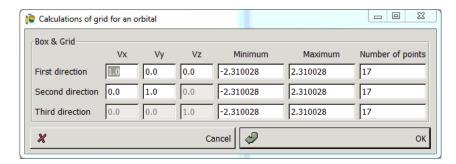


Nach Betätigen des Knopfes Open öffnet sich das Orbitals-Fenster.

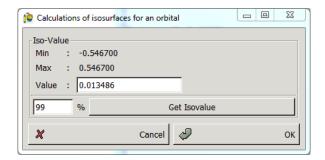


Hier sind in der linken Spalte die Energien der berechneten Orbitale, deren Besetzungsgrad und Symmetrie angegeben. In der rechten Spalte finden Sie den Beitrag der jeweiligen Atomorbitalwellenfunktionen zur Wellenfunktion des links angewählten Molekülorbitals.

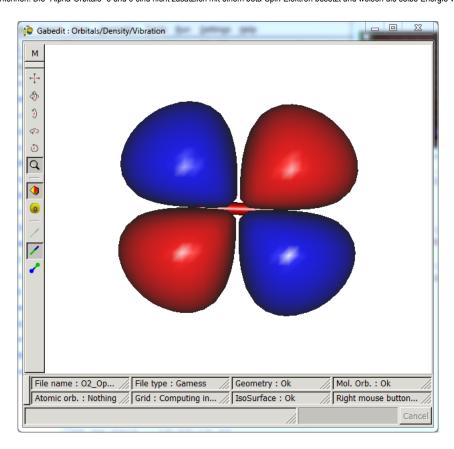
Um sich beispielsweise das berechnete HOMO anzeigen zu lassen, wählt man es in der linken Liste aus und klickt auf OK. Im sich neu öffneden Fenster Calculations of grid for an orbital wird festgelegt, in welchem Raumbereich und in welcher Pixeldichte die Orbitale gerendert werden sollen. Bei ungeeigneter Wahl des Minimum- und Maximumwerts kommt es zu "abgeschnittenen" Orbitalen. Sollte dies der Fall sein, verwenden Sie betragsmäßig größere Werte für das Minimum und Maximum.



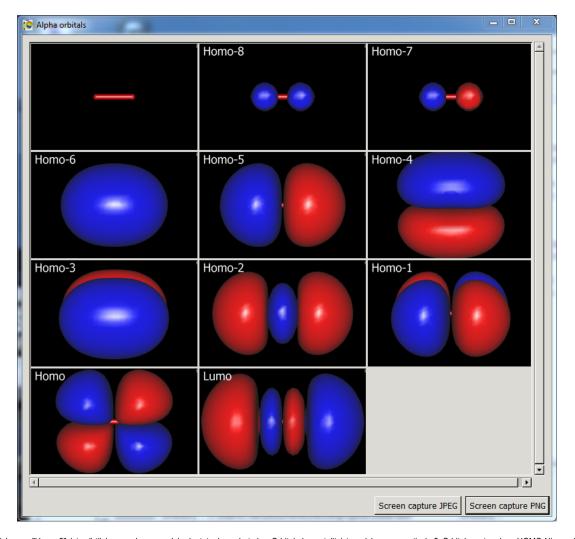
Bei nochmaligem Bestätigen mit OK gelangt man zum Fenster Calculations of isosurfaces for an orbital. Der Isovalue gibt an, wie weitreichend das dargestellte Orbitallappenvolumen sein soll. Da klassischerweise ein Orbital als Volumen definiert ist, in dem sich das Elektron zu 99 % Wahrscheinlichkeit befindet, ist hier eine Funktion integriert, mit der man per Knopfdruck genau diesen Isovalue berechnen und anwenden lassen kann ("99 % Get Isovalue").



Nach Bestätigen mit *OK* wird nach kurzer Berechnungszeit im Fenster *Orbitals/Density/Vibration* das HOMO angezeigt. Dieses kann mit den bekannten Werkzeugen von allen Seiten betrachtet werden. Aus dem qualitativen MO-Schema für O₂ erwartet man als HOMOs zwei einfach besetzte, energetisch entartete 2 π-Orbitale. Im *Orbitals*-Fenster ist dieser Umstand auch zu erkennen. Die "Alpha-Orbitale" 8 und 9 sind nicht zusätzlich mit einem beta-Spin-Elektron besetzt und weisen die selbe Energie von -0,581200 H auf.



Das Orbitals-Fenster lässt sich nun auch über Rechtsklick->Orbitals->Selection wieder aufrufen. Zudem kann eine Diaschau aller Orbitale über Rechtsklick->Orbitals->Sildeshowerstellt werden.



Die Bezeichnung "Homo-8" ist wörtlich zu nehmen und bedeutet, dass dort das Orbital dargestellt ist, welches energetisch 8 Orbitale unter dem HOMO-Niveau liegt. Die Orbitalenergien können mit dem in Gabedit implementierten Einheitenumrechner in gängige Einheiten wie eV oder kJ × mol⁻¹ umgerechnet werden.

2.4 Häufige Fehlerquellen

- Gamess hat oft Probleme, die Symmetrie von heteroatomaren Molekülen korrekt zu verarbeiten und zu erkennen. Sollten Rechnungen nicht durchlaufen, versuchen Sie beispielsweise die Rechnung mit der festgelegten Punktgruppe C₁ zu starten.
- Beim Bauen der Moleküle ist darauf zu achten, die Atomabstände nicht zu groß zu wählen, sondern in einem geeigneten Rahmen zu belassen. Sind die Atomabstände zu groß, werden lediglich die Atomorbitale der Einzelatome berechnet, liegen sie zu nahe beieinander wird die Rechnung abgebrochen.
- Soll beispielsweise die Punktgruppe von H₂O von Gabedit korrekt als C_{2v} erkannt werden, so müssen auch die Bindungslängen der H-O-Bindungen beim Erstellen
 des Moleküls auf dieselbe Länge gebracht werden. Dies kann entweder über die Messfunktion oder über die Rechtsklickfunktion Molecular mechanics->Optimization
 geschehen.
- Sollte eine Rechnung einfach kein Ende finden (Rechenzeit > 6 h), ist dies für die gegebenen Moleküle untypisch. Bis auf die Benzen-Aufgabe liegen die Rechenzeiten der anderen Moleküle im Minutenbereich. Starten Sie die Rechnung entweder mit denselben Parametern neu oder verändern sie manuell den Grenzwert wie bei Benzen gezeigt oder verwenden Sie einen anderen Basissatz.
- Wenn Sie manuelle Änderungen an der Eingabedatei vornehmen, speichern Sie diese zuerst ggf. unter einem neuen Dateinamen, bevor Sie die Rechnung starten.
- Bei manuellen Änderungen der Eingabedatei muss auf die korrekte Form geachtet werden. Auch Leerzeichen müssen richtig gesetzt sein, z.B. zwischen einem Parameter und SFN/D
- Die log-File wird in Windows als Textdatei deklariert, schauen Sie hier beim Suchen also nicht unbedingt auf die Dateiendung, sondern suchen Sie im jeweiligen Ordner nach einer Textdatei.

2.5 Links zu Tutorials, Beispielrechnungen und Handbüchern

 Riggenmann, T., Einführung in die computerchemische Betrachtung basischemischer Sachverhalte mittels frei erhältlicher Software sowie Darstellung von (FeNO)^T-Komplexen mit Citrato- und Tartratoliganden, Zulassungsarbeit im Fachbereich Anorganische Chemie, 2011 Einführung in die Grundbegriffe der Computerchemie, sowie beispielhafte Anwendung der Programmkombination Gabedit/Gamess.

• http://www.msg.ameslab.gov/tutorials/tutorials.html

Material der Gamess-Bezugsseite.

• http://sites.google.com/site/allouchear/Home/gabedit/gabedittutorialfiles/start

Beispiele für die Erstellung von Molekülen mit Gabedit und der Rechnung mit verschiedenen Programmen, darunter auch Gamess.

• http://sites.google.com/site/allouchear/Home/gabedit/manual

Das Handbuch für Gabedit.

• http://www.msg.ameslab.gov/gamess/documentation.html

Das Handbuch für Gamess

• http://muqchem.millersville.edu/raw%20output.pdf

Beschreibt grob den Inhalt einer Gamess log-File

2.6 Mögliche schulische Anwendungen

Auch im Rahmen des schulischen Chemieunterrichts lässt sich die Programmkombination Gabedit/Gamess gezielt einsetzen. Nicht nur in einem Semniarteil der gymnasialen Oberstufe ist der Gebrauch möglich, sondern auch schon in unteren Klassen, beispielsweise zur eigenständigen Berechnung von Tendenzen der Ionisierungsenergie, Bindungslänge und Elektronenaffinität und bietet neben dem praktisch-chemischen Arbeiten eine weitere Alternative, chemische Fachinhalte erfahrbar zu machen. Zudem können die Ergebnisse solcher Berechnungen von den Schülerinnen und Schülern auf unteschiedlichste Weise aufgearbeitet und dargestellt werden und damit die Medienkompetenz der Schülerinnen und Schüler auch im Fach Chemie zu fordern und zu fördern.

Sollten Sie sich weitergehend mit schulischen Anwendungsmöglichkeiten solcher Programme beschäftigen wollen, können Sie sich gerne am Aufbau einer Internetseite beteiligen. Ihr Ansprechpartner ist Tobias Riggenmann (Kontaktdaten über P. Mayer).

Versuchsanleitungen

1 Quantenmechanische Rechnungen

1.1 Allgemeine Hinweise zu den Protokollen

Die Rechnungen werden in jüngster Zeit online über Gamess (online-Version) durchgeführt.

Bitte informieren Sie sich vorab, indem Sie z.B. die oben erwähnte Zulassungsarbeit von Herrn Riggenmann oder das Buch von Cramer oder auch die Seiten 9 - 16 in *Moderne anorganische Chemie*, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, **2012**; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4) heranziehen.

Für jede Rechnung muss ein Protokoll erstellt werden, das grundsätzlich folgende Elemente enthält:

- Kopfzeile mit den üblichen Angaben (Name des Praktikanten, Einrichtung die das Praktikum ausrichtet, Bezeichnung des Praktikums, Versuchsnummer, Datum)
- Überschrift mit Versuchsbezeichnung
- Einleitung (Beschreibung des Versuchsgegenstandes und des Versuchsziels in ein bis zwei Sätzen)
- · Material und Methoden (Verwendete Programme mit Versionsnummer, Rechenparameter, Leistungsdaten des verwendeten Computers)
- Ergebnisse
- Diskussion
- · Literatur- und Quellenangaben
- · Anhang mit Daten der Eingabedatei (z.B. als Screenshot)

Solle es Probleme mit den Programmen oder bei der Berechnung geben, speichern Sie die .log-Datei sowie die .lnp-Datei und wenden Sie sich an Ihre Assistenten. Versuchen Sie auch mit den Rechenparametern zu spielen, sollte eine Rechnung nicht ordnungsgemäß durchlaufen (das können Sie übrigens nur mit Sinn und Verstand, wenn sie sich über die Grundbegriffe informiert haben!).

Die Rechenparameter für die Rechnungen sind in folgendem Format wiedergegben:

Symmetry; Run type; SCF type; Max # Iterations; Correlation type; Correlation method; (Localized type;) Basis set; #d heavy atom polarisation functions; #f heavy atom polarisation functions; #light atom polarisation functions; Polar;

1.2 Kohlenstoffmonoxid, CO

Als Ligand bindet CO in Übergangsmetallkomplexen stets mit seinem C-Atom an das Zentralmetall. Betrachten Sie die Form der MOs und deren Energie. Welches MO hat die geeignete Symmetrie für die σ-Donor-Bindung und von welchem Atom geht sie aus? Als Ligand stellt CO auch MOs bereit zur π-Rückbindung von Metall-d-Orbitalen zum Ligand. Welche CO-Orbitale haben die geeignete Symmetrie?

Schauen Sie sich die mesomeren Grenzstrukturen der Lewis-Formel von CO an. Welche Bindungsordnung erwarten Sie? In der Literatur wird für den Bindungsabstand ein Wert von 112,8 pm (oder 1,128 Angstrom) angegeben. Welchen Wert ergibt die Rechnung (*log-*File, oder Messfunktion). Welcher Bindungsordnung entspricht dieser Abstand? Zur Beantwortung dieser Frage können Sie in Lehrbüchern nach Bindungsabständen für C-O-Bindungen verschiedener Bindungsordnungen schauen.

Die Bindungsordnung hat auch entscheidenden Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der betreffenden Bindung. In der Literatur findet man für die Schwingungsfrequenz von freiem CO einen Wert von 2143 cm⁻¹. Welchen Wert erhalten Sie aus dieser Rechnung? Hierfür müssen Sie zuerst die Struktur optimieren und anschließend die berechneten Strukturparameter in einer neuen Rechnung für die Schwinungsfrequenzen benutzen. Verwenden Sie dazu die Rechtsklickfunktion Geometry->Read last geometry from Gamess output file. Anmerkung: Die berechneten Werte sind in aller Regel zu groß Sie dürfen die berechneten Werte ggf. mit 0,95 multiplizieren. Sie finden den Wert entweder im log-File, das Sie außer in Gabedit auch in einem ganz normalen Texteditor öffnen können oder im Orbitals/Density/Vibrations-Fenster, wenn Sie den entsprechenden log-File laden und anschließend per Rechtsklick unter Animation->Vibration->File->Read->Read a Gamess output file die einzelnen Schwingungen anzeigen lassen und unter Tools auch das zugehörige IR-Spektrum zeichnen lassen.

CO siedet bei -191,55 °C, Stickstoff bei -195,79 °C. Die Siedepunkte sind erstaunlich ähnlich, obwohl man für CO einen deutlich höheren Siedepunkt erwarten würde, oder? Warum sind die Siedepunkte so ähnlich? Für freies CO wird in der Literatur ein Dipolmoment von 0,11 Debye angegeben. Was ergibt die Rechnung (suchen Sie im *log-*File nach dem Dipolmoment)? Worauf beruht das kleine Dipolmoment von CO?

Rechenparameter

Für die Strukturoptimierung: fixed C1; Equilibrium geometry; RHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default

Für die Frequenzberechnung: fixed C1; Frequencies; RHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default

1.3 Kohlenstoffdioxid, CO₂

Sie müssen wieder zuerst die Struktur optimieren und anschließend die berechneten Strukturparameter in einer neuen Rechnung für die Schwinungsfrequenzen benutzen. Verwenden Sie dazu die Rechtsklickfunktion Geometry->Read last geometry from Gamess output file. Betrachten Sie die Schwingungen des berechneten Moleküls. Welche Schwingungen sind IR-aktiv und welche Frequenzen haben die Schwingungen? Nun betrachten Sie den Wert für die asymmetrische Valenzschwingung: weshalb ist dieser größer als die Schwingungsfrequenz in CO, die Sie im vorigen Beispiel berechnet haben? Bedenken Sie, dass in CO eine Dreifachbindung als wichtigste Grenzstruktur formulierbar ist! Vergleichen Sie auch mit dem Literaturwert der IR-Schwingungen von CO₂.

Rechenparameter

Für die Strukturoptimierung: fixed C1; Equilibrium geometry; RHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default

Für die Frequenzberechnung: fixed C1; Frequencies; RHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default

Messung des IR-Spektrums von CO2

Versuch 1.1

Nehmen Sie ausgehend von Trockeneis ein IR-Spektrum von CO₂ auf. Dazu messen Sie erst den Background der Gasküvette. Den Umgang mit der Gasküvette am IR-Spektrometer wird Ihnen ein Tutor oder Assistent zeigen. Die folgende Abbildung zeigt, wie das Spektrometer umgebaut werden muss.



Legen Sie dann die Küvette auf das Metallgestell und schließen Sie den Deckel des Spektrometers.



Messen Sie den Background. Anschließend messen Sie diese Probe (sample). Es sollte eine schöne Nulllinie zu sehen sein. Sie sehen jedoch, dass unterhalb von 1000 cm⁻¹ eine Messung keinen Sinn macht. Ändern Sie unter Measure - Parameter die untere Messgrenze von 650 auf 1000 cm⁻¹ und drücken Sie save. Dann bringen Sie mit Hilfe eines Löffelspatels ein Körnchen CO₂ mittlerer Größe in eine Hülse der Küvette und öffnen diesen Hahn. Der andere Hahn bleibt geschlossen. Achten Sie darauf, dass im Gegensatz zur obigen Abbildung die Hähne nach oben stehen während der Messung (damit das Korn nicht raus fällt bzw. das schwere CO₂ aus der Küvette ausströmt). Messen Sie jetzt diese Probe.

Entspricht das Spektrum Ihren Erwartungen? Können Sie die Banden zuordnen? Was ist neben CO₂ noch an IR-aktiven Verbindungen in der Gasküvette enthalten?

1.4 Stickstoffmonoxid, NO

Beachten Sie, dass NO ein Radikal ist und deshalb die Rechenmethode *unrestricted* sein muss. Welches Dipolmoment und welcher Bindungsabstand werden berechnet. Vergleichen Sie mit den Werten für CO. Entsprechen die Ergebnisse Ihren Erwartungen?

Um zu erfahren, wo das ungepaarte Elektron lokalisiert ist, können Sie eine NBO-Rechnung durchführen. Visualisieren Sie wieder die berechneten Orbitale. Sie stellen fest, dass sich die Form der Orbitale im Vergleich zur MP2-Rechnung geändert hat. An welchem Atom vermuten Sie das ungepaarte Elektron? Von welcher Art ist das Orbital, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet? Diese Frage können Sie auch beantworten, wenn Sie die normalen MOs betrachten.

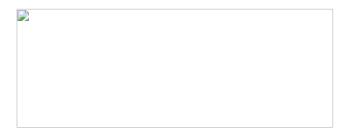
NO dimerisiert zu N_2O_2 . Wie wird die Lewis-Formel des Dimers aussehen? Wenn Sie mögen, können Sie die Rechnungen für das richtige Dimer und für ein falsches Dimer (z.B. ONON) durchführen und vergleichen.

NO (genauer NO⁺) agiert ähnlich wie CO als Ligand in Komplexverbindungen. Gute σ-Donorwirkung ist dann möglich, wenn die Orbitallappen möglichst ausladend sind und gut mit den Metallorbitalen überlappen können. Welches Atom in NO hat in dieser Hinsicht bessere Voraussetzungen? Wie sind die Unterschiede im Vergleich zu CO? Beachten Sie, dass Sie ein Elektronenpaar brauchen, d.h. sie benötigen zwei Elektronen, je eines mit alpha- und beta-Spin, die sich in Orbitalen ähnlichen Aussehens und ähnlicher Energie befinden.

Rechenparameter

Für die Strukturoptimierung mit normalen MOs: fixed C1; Equilibrium geometry; UHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default; Ergänzen von projct=.f. im \$STATPT-Block der Eingabedatei (Danach speichern und dann erst berechnen lassen!)

Für die Berechnung von NBOs: fixed C1; Equilibrium geometry; UHF; 90; Localized Type=Pipek-Mezey; 6-331G; 2; 0; 1; default; Ergänzen von projet=.f. im \$STATPT-Block der Eingabedatei (Danach speichern und dann erst berechnen lassen!)



Der zusätzlich eingefügte Befehl bedingt, dass die Rotationsfreiheitsgrade der Atome bei der Berechnung der Struktur außen vor gelassen werden.

1.5 Stickstoffdioxid, NO₂

Beachten Sie, dass auch NO₂ ein Radikal ist. Welchen Bindungswinkel erhalten Sie aus der Rechnung? Vergleichen Sie mit dem Literaturwert. Führen Sie dann eine NBO-Rechnung durch. An welchem Atom vermuten Sie das ungepaarte Elektron? Von welcher Art ist das Orbital, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet?

NO₂ dimerisiert zu N₂O₄. Wie wird die Lewis-Formel des Dimers aussehen? Welche Symmetrie (Punktgruppe) hat das Molekül? Freiwillig: Rechnen Sie N₂O₄. Entspricht die Symmetrie des Moleküls Ihren Erwartungen?

Rechenparameter

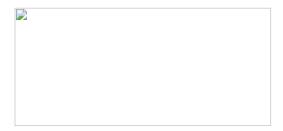
Für die Strukturoptimierung von NO₂mit normalen MOs: Detected as C₂v; Equilibrium geometry; UHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default;

Für die Berechnung der NBOs von NO2: Detected as C2v; Equilibrium geometry; UHF; 90; Localized Type=Pipek-Mezey; 6-331G; 2; 0; 1; default;

1.6 Benzen

Benzen wird auch in Schulbüchern MO-theoretisch besprochen. In welchen Orbitalen sind die sechs π-Elektronen untergebracht? Lassen Sie sich von den Energien der Orbitale nicht in die Irre führen, nach dieser Rechnung sind die π-Orbitale nicht die energetisch höchsten besetzten MOs. Die Symmetrie bzw. die Art der Orbitale ist entscheidend.

Sollten die gegebenen Parameter zu einer "unendlich langen Rechnung" (> 6 h Rechenzeit) ohne Erreichen des Grenzwertes ("OptTol") werden, verwenden Sie einen kleineren Basissatz oder setzen Sie den Grenzwert in der Eingabedatei manuell auf einen höheren Wert, beispielsweise 1 × 10⁻⁴. Vermerken Sie solche Änderungen im Protokoll!



Mit den nachfolgenden Paramtern dauerte die normale MO-Rechnung knapp viereinhalb Stunden, die NBO-Rechnung 70 Minuten (Acer Aspire 5920G, 2 GHz Intel Core 2 Duo Prozessor, 2 GB DDR-RAM, Windows 7 Professional 32-bit).

Rechenparameter

Für die Strukturoptimierung mit normalen MOs: fixed C1; Equilibrium geometry; UHF; 90; MP2; MP2; 6-331G; 2; 0; 1; default; Ergänzen von projct=.f. im \$STATPT-Block der Eingabedatei; Ändern der OptTol auf 1e-4 (Danach speichern und dann erst berechnen lassen!);

Für die Berechnung von NBOs: fixed C1; Equilibrium geometry; UHF; 90; Localized Type=Pipek-Mezey; 6-331G; 2; 0; 1; default; Ergänzen von projet=.f. im \$STATPT-Block der Eingabedatei; Ändern der OptTol auf 1e-4 (Danach speichern und dann erst berechnen lassen!)

1.7 Wenn Sie Gefallen gefunden haben...

...spielen Sie mit der Software! Sollten Sie Gefallen am Rechnen gefunden haben, versuchen Sie doch diese Rechnungen mit anderen Parametern, beispielsweise anderen Basissätzen oder mal per DFT und vergleichen Sie die Ergebnisse. Vielleicht reizt es Sie auch, die jeweiligen Parameter für die optimale Reproduktion der Literaturwerte von Bindungslängen und -winkeln zu finden!

Tobias Riggenmann

2 Organische Chemie

2.1 Asymmetrische Synthese mit Bäckerhefe

Literatur: D. R. Palleros, Experimental Organic Chemistry, Wiley, New York, 2000, Seite 645–652. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek: VK 5100 P166. Originalliteratur: P. Besse, J. Bolte, H. Veschambre, J. Chem. Ed. 1995, 72, 277–278; E. C. S. Brenelli, P. J. S. Moran, J. A. R. Rodrigues, Synth. Comm. 1990, 20, 261–266; R. Chenevert, S. Thiboutot, Chem. Lett. 1988, 1191–1192.

Bäckerhefe bitte selbst mitbringen! Tipp (nicht nur) zur Auswertung: Schauen Sie in das oben angegebene Buch Experimental Organic Chemistry!

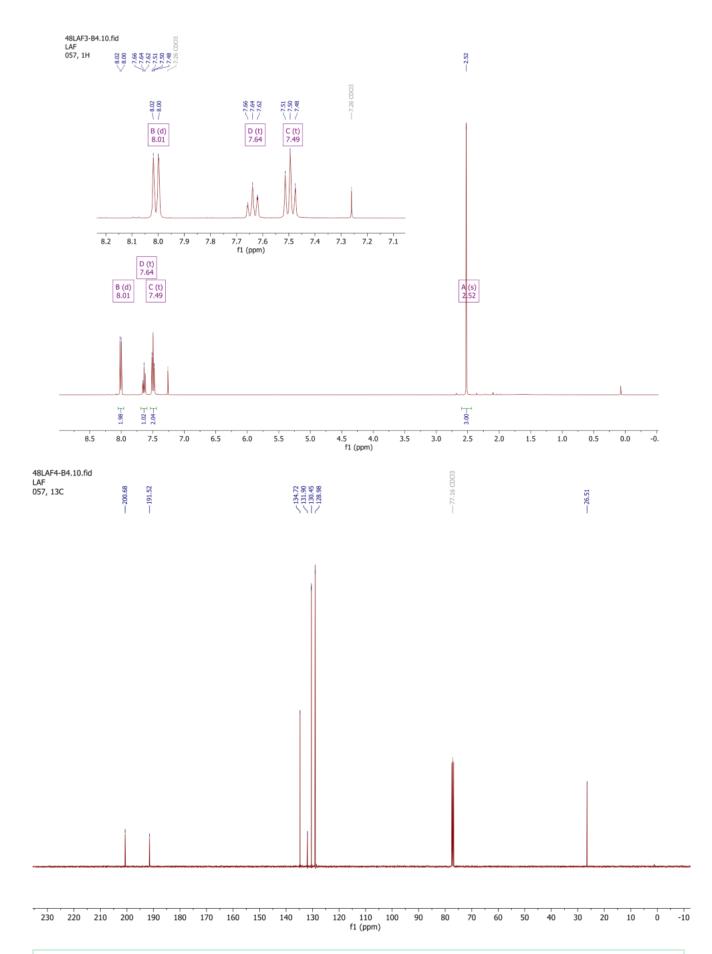
Benötigte Chemikalien: Bäckerhefe (Würfel), Wasser, 1-Phenyl-1,2-propandion, tert-Butylmethylether, wasserfreies Magnesiumsulfat, Cyclohexan, DC-Platten mit Silica-Gel, Deuterochloroform für NMR.

Vorprotokoll: D. R. Palleros, *Experimental Organic Chemistry*, Wiley, New York, 2000, Seite 645--652. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek: VK 5100 P166. Sie sollten zu Begriffen wie beispielsweise Katalyse, Aktivierungsenergie, Arrhenius-Gleichung etwas sagen können.

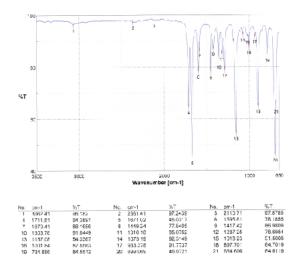
Versuch 2 1

Zunächst füttert man die Hefe etwa 5 bis 10 Minuten an: (Hefe + Wasser bei ca. 30 Grad C + 1 Stück = 3 g Zucker). Danach wie folgt fortfahren: 10 g trockene Bäckerhefe werden in einem 250-mL Erlenmeyerkolben in 35 mL Wasser gerührt bis eine gleichmäßige Mischung vorliegt. Dann fügt man 0,23 mL 1-Phenyl-1,2-propandion hinzu und rührt bei Raumtemperatur. Den Verlauf der Reaktion können Sie verfolgen, indem Sie zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns sowie darauf alle 15 Minuten mit einer Pipette ungefähr 0,2 mL der Reaktionsmischung entnehmen und mit 0,4 mL tert-Butylmethylether in einem kleinen Präparateglas ausschütteln, einen Tropfen auf einer Silica-Gel-Platte anbringen (Laufmittel Cyclohexan/tert-Butylmethylether im Verhältnis 6:4). Die Reaktionsdauer beträgt etwa 2 bis 3 Stunden. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn auf der Silica-Gel-Platte nur noch ein Spot erscheint. Am Ende der Umsetzung füllen Sie die Hefemischung in einen Scheidetrichter und geben 50 mL tert-Butylmethylether hinzu und schüttlen vorsichtig aus (nicht zu stark, da sonst keine saubere Phasengrenze erhalten wird; von Zeit zu Zeit belüften nicht vergessen!). Nach 5 Minuten lassen Sie die Phasen trennen, geben die untere wässrige Phase in den Erlenmeyerkolben der Umsetzung, die organische Phase in einen separaten Erlenmeyerkolben. Schütteln Sie die wässrige Phase nochmals mit 35 mL tert-Butylmethylether aus und fügen Sie die organische Phase der anderen zu. Die wässrige Phase schütteln Sie dann ein drittes Mal aus mit 35 mL tert-Butylmethylether und vereinigen die organischen Phasen wieder. Geben Sie etwa 4 g wasserfreies Magnesiumsulfat zur organischen Phase und lassen Sie sie wenigstens 10 Minuten stehen. Dann filtrieren Sie das Magnesiumsulfat ab und lassen den Ether langsam verdampfen (kann über Nacht in einer Abdampf- oder Kristallisierschale geschehen oder am Rotavapor). Dann lassen Sie noch eine Weile einen leichten Stickstoffstrom durch das erhaltene Öl blasen um letzte Lösungsmittelspuren zu beseitigen.

Nehmen Sie vom Reduktionsprodukt ein ¹H-NMR-Spektrum sowie ein ¹³C-NMR-Spektrum aus CDCl₃ auf und interpretieren Sie das Spektrum. Zum Vergleich sehen Sie das ¹H-NMR-Spektrum und das ¹³C-NMR-Spektrum jeweils aus CDCl₃ des Edukts unten abgebildet. Versuchen Sie die Auswertung der Spektren gemäß D. R. Palleros, *Experimental Organic Chemistry*, Wiley, New York, 2000, Seite 645–652 Schritt für Schritt nachzuvollziehen.



Nehmen Sie vom Reduktionsprodukt ein IR-Spektrum auf und interpretieren Sie das Spektrum. In welchem Bereich des Spektrums mit Ausnahme des Fingerprint-Bereiches erwarten Sie deutliche Veränderungen im Vergleich zum Edukt (Sie dürfen gerne selbst ein IR-Spektrum des Edukts aufnehmen)? Zum Vergleich sehen Sie das IR-Spektrum des Edukts unten abgebildet.



Welche Produkte sind bei der Reaktion theoretisch möglich? Erläutern Sie am Beispiel des bei der Reaktion wirklich entstehenden Stereoisomers, welche Konformere begünstigt sind und weshalb sie dies sind. Welchen Einfluss hat die unterschiedliche Stabilität der Konformere auf die Kopplungskonstante zwischen den beiden C-gebundenen H-Atomen an den Hydroxyl-C-Atomen? Versuchen Sie diese Kopplungskonstante aus dem NMR-Spektrum des Produkts abzuleiten.

3 Organometallchemie

3.1 Ferrocen, $(\eta^5-C_5H_5)_2$)Fe, und seine Derivate

Literatur: J. D. Woollins in Inorganic Experiments, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 85-87. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek: VH 5100 W913(2).

Benötigte Chemikalien: Dicyclopentadien, Eis, Diethylether, Kaliumhydroxid (Flocken), Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat, Dimethylsulfoxid, verdünnte Salzsäure, Wasser, Essigsäureanhydrid, Ortophosphorsäure, Calciumchlorid zum Trocknen, Natrium-tetrahydroborat, Diethylether, wasserfreies Magnesiumsulfat, 40/60 Petrolether.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 709 - 714 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Informieren Sie sich auch über den Mechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung.

Versuch 3.1

Darstellung von Cyclopentadien

Cyclopentadien dimerisiert bei Raumtemperatur sehr leicht und muss daher erst frisch destilliert werden. Setzen Sie wenigstens 50 mL Dicyclopentadien ein. Es werden jedoch nur etwa 4,3 mL Cyclopentadien benötigt. Cyclopentadien destilliert bei ca. 42-44 °C über. Damit die Retro-Diels-Alder-Reaktion überhaupt ablaufen kann, wird eine Ölbadtemperatur von 180 °C benötigt. Den Destillatkolben gut im Eisbad kühlen!

Darstellung von Ferrocen

Aufgrund der Luftempfindlichkeit von Eisen(II)-chlorid und Natriumtetrahydridoborat ist dieser Versuch unbedingt unter Schutzgas durchzuführen!

Während Cyclopentadien destilliert wird, bauen Sie einen 250-mL-Zweihalskolben versehen mit einem Rückflusskühler in der Mitte und einem 100-mL-Tropftrichter auf der Seite auf. Auf dem Rückflusskühler wird ein Blubberer mit einem zusätzlichen Hahn zum Anschluss von Stickstoff angebracht. 50 mL Diethylether und 20 g Kaliumhydroxid (in Schuppen) werden in der zuvor gründlich mit Stickstoff gespülten Apparatur gut gerührt. Während dessen löst man in einem mit einem Stopfen verschlossenen Rundkolben 5 g feingepulvertes Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat in 20 mL entgastem Dimethylsulfoxid. Hierzu muss man etwa 1 Stunde kräftig rühren. Dann gibt man unter kräftigem Rühren und einem langsamen Stickstoffstrom 4,3 mL frisch detilliertes Cyclopentadien zu der KOH/Ether-Mischung. Nach 15 Minuten Rühren gibt man über den Tropftrichter die Eisen(II)-Lösung tropfenweise zur cyclopentadienhaltigen Lösung. Diese Reaktion ist exotherm und die Lösung kann beginnen zu kochen. Nach Beendigung der Zugabe der Eisen(II)-Lösung rührt man noch eine Stunde. Dann dekantiert man die Etherschicht ab, wäscht den Kolben mit weiteren 25 mL Ether und vereinigt die Etherphasen. Dann werden die Etherphasen zweimal mit je 20 mL verdünnter Salzsäure gewaschen, dann zweimal mit je 20 mL Wasser. Danach wird die Etherphase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Darauf wird der Ether vorsichtig am Rotavapor abgezogen und man erhält einen orangefarbenen Niederschlag von Ferrocen.

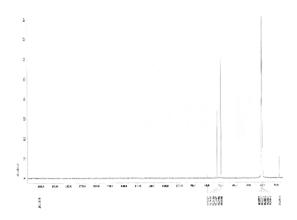
Darstellung von Acetylferrocen

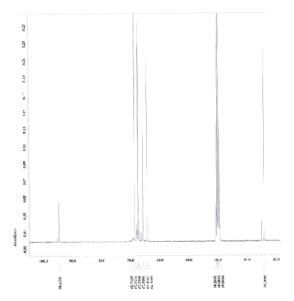
In einem 50-mL-Rundkolben werden 10 mL Essigsäureanhydrid vorgelegt, 3 g Ferrocen hinzugegeben und anschließend unter Rühren tropfenweise mit 2 mL Orthophosphorsäure versetzt. Dann wird ein mit CaCl₂ gefülltes Trockenrohr aufgesetzt. Man erhitzt dann die Mischung 20 Minuten lang auf einem Ölbad auf 110 °C und gießt dann die heiße Mischung auf 80 g gecrunchtes Eis. Man wäscht den Kolben mit etwas Eis aus und vereinigt die Eisphasen. Sobald das Eis geschmolzen ist, wird die Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Dann wird die Mischung 20 Minuten lang in Eis abgekühlt und dann der braune Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Reduktion von Acetylferrocen

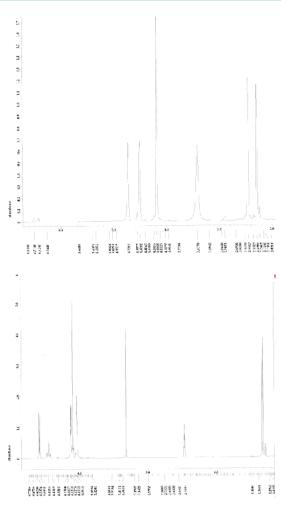
Man löst 1 g Acetylferrocen in 15 mL Ethanol und gibt dann 5 mL Wasser hinzu. 0,8 g Natrium-tetrahydroborat werden in 4 mL Wasser gelöst und dann langsam unter Rühren zur Acetylferrocenlösung getropft. Dann lässt man die 15 Minuten lang stehen, wobei sie inzwischen hellgelb geworden sein sollte. Oft bleibt die Lösung jedoch braun. Um die Reduktion zu vervollständigen, gibt man dann schrittweise Natrium-tetrahydroborat hinzu bis Gelbfärbung erreicht ist (wiegen Sie die zugefügte Menge an Natrium-tetrahydroborat jeweils ab und geben Sie die Gesamtmenge im Protokoll an). Dann fügt man 100 mL Wasser hinzu und extrahiert die wässrige Mischung zweimal mit je 20 mL Diethylether. Die Etherextrakte werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wird das Magnesiumsulfat abfiltriert und der Ether im Filtrat langsam am Rotavapor abgezogen. Das Produkt ist häufig ölig und kann aus 40/60 Petrolether umkristallisiert werden. Der Feststoff wird dann im Exsikator getrocknet.

Nehmen Sie von Ferrocen, Acetylferrocen und vom Reduktionsprodukt jeweils ein ¹³C-NMR-Spektrum sowie ein ¹H-NMR-Spektrum aus deuteriertem Dimethylsulfoxid auf und interpretieren Sie die Spektren, welche den folgenden beiden ähneln sollten (Acetylferrocen oben, Reduktionsprodukt unten). Zur Interpretation ist es sehr hilfreich, wenn man sich vorab überlegt, wie viele verschiedene ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale Sie für die jeweiligen Produkte erwarten können. Auch über Kopplungen können Sie sich vorab Gedanken machen (zumindest bezüglich eines der Produkte).





Die ¹H-NMR-Spektren aus deuteriertem Dimethylsulfoxid sollten den folgenden ähneln (Acetylferrocen oben, Reduktionsprodukt unten).



Nehmen Sie von Ferrocen, Acetylferrocen und dem Reduktionsprodukt IR-Spektren auf. Welche Banden außerhalb des Fingerprint-Bereiches können Sie zuordnen?

Benennen Sie das Reduktionsprodukt!

Falls Sie Ferrocen und/oder Acetylferrocen in schön kristalliner Form erhalten haben, lassen Sie davon Pulverdiffraktogramme messen. Versuchen Sie jeweils den ersten starken Reflex zu indizieren. Anmerkung: Ferrocen, Acetylferrocen und Diacetylferrocen kristallisieren in monoklin primitiven Elementarzellen mit: a = 594 pm, b = 752 pm, c = 1049 pm, $\beta = 121^{\circ}$ (Ferrocen); a = 2045 pm, b = 570 pm, c = 1876 pm, $\beta = 117,0^{\circ}$ (Acetylferrocen); a = 590 pm, b = 1304 pm, c = 1496 pm, $b = 90,7^{\circ}$ (Diacetylferrocen). Tipp zum Indizieren: Für h0I muss I gerade sein, für 0k0 muss k gerade sein und für 00I muss I gerade sein.

4 Ligandensynthese

4.1 meso-Tetraphenylporphin

Literatur: A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Pinarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J. Org. Chem. 1967, 32, 476-476.

Vorsicht: Pyrrol ist giftig! Nur im Abzug arbeiten und Schutzhandschuhe tragen!

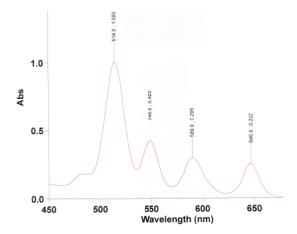
Benötigte Chemikalien: frisch destilliertes Pyrrol, Benzaldehyd, Propionsäure, Methanol (zum Waschen), Wasser.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 400-414, 407-415, 475-478, 486-489 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 4.1

Zunächst wird Pyrrol bei Normaldruck frisch destilliert. Pyrrol destilliert dabei farblos über. Die Temperatur des Ölbads kann auf 150 °C gesetzt werden. Etwas Vorlauf wird verworfen. Dann werden 300 mL Propionsäure in einem 500 mL Zwei- oder Dreihalskolben unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Temperatur des Ölbads auf 165 °C setzen). Zu der siedenden Propionsäure werden dann 5,6 mL frisch destilliertes Pyrrol und 8,0 mL Benzaldehyd gegeben. Diese Mischung wird nach der Zugabe dann noch 30 Minuten (nicht länger, da sonst die Ausbeute sinkt!) unter Rückfluss weitergekocht. Danach entfernt man das Ölbad und lässt die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen. Dann wird abfiltriert und der Niederschlag erst gründlich mit Methanol gewaschen und danach mit heißem Wasser. Dann lässt man den Niederschlag erst an Luft etwas trocknen, ehe er dann im Vakuum getrocknet wird.

Überprüfen Sie dann die Reinheit des Produkts mittels eines UV-Spektrums. Lösen Sie dazu sehr wenig des Produkts in Dichlormethan (Glasküvette!! In D1.023 stehen Plastikküvetten aus. Diese dürfen mit Dichlormethan nicht verwendet werden!!), so dass eine schwach rotviolette Lösung entsteht. Füllen Sie diese in die Küvette, nachdem Sie zuvor die Baseline mit reinem Dichlormethan gemessen haben (natürlich auch in einer Glasküvette messen!!). Messen Sie den Bereich von 450--700 nm. Das Spektrum sollte dem folgenden ähneln.



Nur, wenn die Bande bei 650 nm stärker ist als die bei 590 nm und 550 nm, oder gar stärker als die bei 515 nm, enthält ihr Produkt viel Tetraphenylchlorin. Dieses muss dann gemäß den Angaben in K. Rousseau, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4251–4254 dehydriert werden. Wenn das UV-Spektrum jedoch so aussieht wie das obige, dann ist der folgende Schritt nicht nötig!

Dehydrierung von Tetraphenylchlorin

1,0 g des verunreinigten Tetraphenylporphins werden in 500 mL Toluol gelöst und unter Rückfluss gekocht. Dazu wird 0,25 g 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon gegeben und noch ein halbe Stunde weitergekocht. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 500 mL einer 1% igen Natriumhydroxidlösung, die 0,5 g Natriumdithionit enthält, ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wird das Toluol am Rotavapor abgezogen und der Niederschlag wird aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Anmerkung für die Assistenten: Die sich als rein erweisenden Fraktionen aller Versuchsgruppen werden in einem einzigen Präparateglas oder Kolben gesammelt. Die verunreinigten Fraktionen werden sachgerecht entsorgt.

$Synthese\ von\ [5,10,15,20-Tetraphenyl-21\textit{H},23\textit{H}-porphinato(2-)]-Nickel(II)$

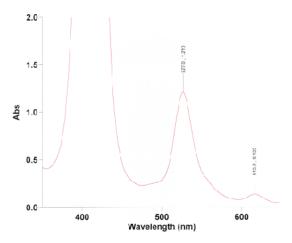
Literatur: E. C. Johnson, D. Dolphin, in Inorg. Synth. 20, 143--153. Standortsignatur der Fachbibliothek: VH 5500.

Benötigte Chemikalien: Tetraphenylporphin, Trifluoressigsäure, Eisessig, Nickel(II)-acetat Tetrahydrat, verdünnte Essigsäure, Methanol, Wasser.

0,5 g trockenes Tetraphenylporphin werden in möglichst wenig Trifluoressigsäure gelöst (etwa 7,5 mL). Diese Lösung wird zu 100 mL unter Rückfluss kochendem Eisessig gegeben. Dann löst man 1,0 g Nickel(II)-acetat Tetrahydrat in möglichst wenig heißer verdünnter Essigsäure (ca. 5 mL) und tropft diese Lösung langsam innerhalb von 5 Minuten zu der unter Rückfluss kochenden Eisessiglösung. Nach beendetem Zutropfen wird die Mischung dann noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Danach wird heiß abfiltriert und der Niederschlag so lange mit kochender Essigsäure gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Danach wird noch dreimal mit je etwa 12 mL Wasser gewaschen, dann dreimal mit je etwa 12 mL Methanol. Das rotviolette kristalline Produkt wird dann im Vakuum getrocknet.

Nehmen Sie vom Produkt ein Festkörper-UV/Vis-Spektrum auf und interpretieren Sie das Spektrum. Vergleichen Sie es mit dem Festkörper-UV/Vis-Spektrum des reinen Liganden. Welche Übergänge könnten die Banden im Spektrum des reinen Liganden verursachen? Um das Spektrum des Produkts zu interpretieren, überlegen Sie zunächst, welche dⁿ-

Konfiguration das Zentralion hat. Führen Sie dann Argumente auf, die für einen high-spin- bzw. einen low-spin-Komplex sprechen. Überlegen Sie dann, wie viele Banden Sie für die jeweiligen Komplexe erwarten würden. Wie viele sehen Sie im Spektrum des Komplexes? Beachten Sie, dass im Spektrum des Komplexes sich verschiedene Übergänge überlagern können.



4.2 Synthese eines Makrocyklus und dessen Komplexbildung mit Nickel(II)/Kupfer(II)

Literatur: M. Schröder in Inorg. Experiments, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 168-170. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek: VH 5100 W913(2).

Vorsicht: Nickelsalze sind potentiell krebserregend. Hautkontakt vermeiden!

Benötigte Chemikalien: 1,2-Diaminoethan, Methanol, konz. Bromwasserstoffsäure, Diethylether zum Waschen, Aceton, Wasser, Nickel(II)-carbonat basisch, Natriumperchlorat.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 400-414, 407-415, 475-478, 486-489 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 4.2

Darstellung von 1,2-Diaminoethan Dihydrobromid

4,0 g 1,2-Diaminoethan werden in 14 mL Methanol gelöst. Dann wird die Lösung in einem Eisbad gekühlt und vorsichtig 24 mL konz. HBr tropfenweise und unter Rühren zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet bis zur Gewichtskonstanz (immer wieder Gewicht von Kolben und Substanz messen). Durch Einengen des Filtrats oder durch Zugabe von Diethylether zum Filtrat kann die Ausbeute gesteigert werden.

Darstellung des Makrocyklus

Eine Mischung aus 11,1 g 1,2-Diaminoethan Dihydrobromid, 100 mL Aceton und 3,0 g 1,2-Diaminoethan wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dann lässt man abkühlen, filtriert den Niederschlag ab, und wäscht ihn zuerst mit eiskaltem Aceton, dann mit Diethylether und trocknet ihn daraufhin im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Darstellung des Nickel(II)-komplexes

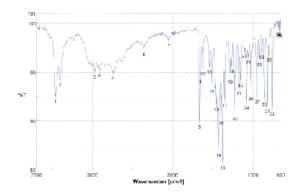
5,0 g des zuvor hergestellten Makrocyklus werden in möglichst wenig Wasser gelöst (etwa 25 mL) und mit einem leichten Überschuss an Nickel(II)-basisch-carbonat (1,5 g) versetzt (ca. 20% Überschuss an Nickel(II); bitte beachten, wenn technische Nickel(II)- carbonat eingesetzt wird!). Die Mischung wird ca. 30 Minuten auf etwa 70 °C erhitzt. Danach wird abfiltriert und das Filtrat mit 3 mL einer gesättigten wässrigen Natriumperchloratlösung versetzt. Die Lösung wird dann auf einem Eisbad abgekühlt, worauf sich ein gelber, kristalliner Niederschlag bildet.

Das Produkt ist ein Diastereoisomerengemisch. Das reine N-meso Diastereoisomer kann durch schnelle Umkristallisation aus heißem Methanol gewonnen werden.

Analog zur Synthese des Nickel(II)-komplexes kann ein Kupfer(II)-komplex dargestellt werden, wenn anstelle von Nickel(II)- carbonat Kupfer(II)-carbonat, basisch, eingesetzt wird. Das N-meso Diastereoisomer ist orange, das N-racemische Diastereoisomer ist rot. Das N-meso Diastereoisomer kann durch Umkristallisation aus Wasser/Ethanol gewonnen werden, das N-racemische Diastereoisomer durch Extraktion in kochendes Dioxan.

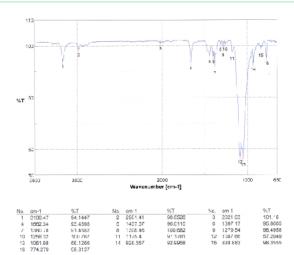
Benennen Sie den Makrocyklus!

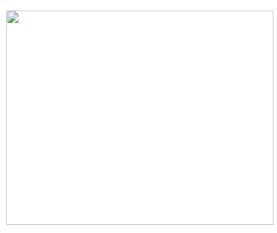
Nehmen Sie vom reinen Makrocyklus ein IR-Spektrum auf, das dem folgenden entsprechen sollte. Identifizieren Sie die charakteristische C=N Streckschwingung. Welche Banden können Sie noch außerhalb des Fingerprint-Bereiches erwarten?

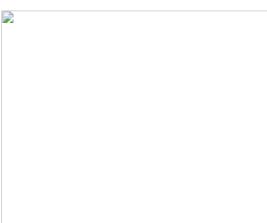


No.	om 1	36T	No.	arr 1	34T	No.	om 1	96T
1	3493.55	92.5441	2	3401.62	34.2888	3	2974.66	95.0709
4	2913.91	95 26 12	5	2745.17	94.9426	6	2359.48	97.3967
7	2049	98 2721	8	1665.23	59.9657	9	1651.73	94.6104
10	1623.77	95.4117	11	1542.77	95.5752	12	1513.95	93,5768
13	1458.96	91.766	14	1428.03	37.0721	15	1395.25	90.3334
15	1375.93	55.7789	17	1349.93	32,146	18	1232.43	94.5982
19	1266.04	95.6667	20	1227.47	90.7806	21	1172.51	93,4003
22	1153.22	94.2061	23	1101.16	97.2293	24	1078.01	61,9109
25	1058.8	06.5756	28	1024.98	32,6533	27	945,913	92,535
28	916 986	96 38 18	29	887.095	97.1149	30	555.239	92.27
31	316.706	81.569	.32	797 421	95 6536	.33	757.888	91 2923
24	204 606	00.4062	26	971 107	20.6296	20	201.407	00.2042

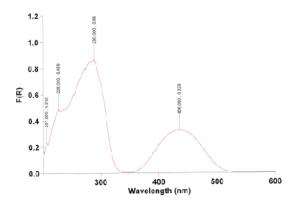
Nehmen Sie vom Nickel(II)/Kupfer(II)-Komplex ein IR-Spektrum auf, das dem folgenden entsprechen sollte. Vergleichen Sie es mit dem IR-Spektrum des N-meso-Diastereoisomer (unten).



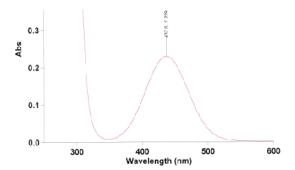




 $Nehmen\ Sie\ vom\ Nickel(II)/Kupfer(II)-Komplex\ ein\ Festk\"{o}rper-UV-Spektrum\ auf\ und\ interpretieren\ Sie\ es.$



Zum Vergleich: Das UV-Spektrum des gemischten Komplexes aus wässriger Lösung.



5 Festkörperchemische Reaktionen

5.1 Synthese von Antimon(III)-sulfid, Sb₂S₃, in einer Transportreaktion

Literatur: Synthese von Antimon(III)-iodid: Brauer, 3. Auflage, Band I, S. 591. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5501 B825; zum chemischen Transport von Sb₂S₃; H. Schäfer, H. Plautz, C. Balarew, J. Bazelkov, Z. Anorg. Allg. Chem. 1978, 440, 130–136; B. Vengatesan, N. Kanniah, P. Ramasamy, Mater. Chem. Phys. 1987, 17, 311–316; C. Balarew, M. Ivanova, Cryst. Res. Technol. 1986, 21, K171–K175; J. Yang, Y.-C. Liu, H.-M. Lin, C.-C. Chen, Adv. Mater. 2004, 16, 713–716.

Benötigte Chemikalien: lod, Toluol, CaCl2 als Trockenmittel, Antimon (Pulver), Schwefel.

Vorprotokoll: Neben den oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 179-184 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Mondverfahren.

Versuch 5.1

Darstellung von Antimon(III)-iodid, Sbl₃

3,5 g lod (14 mmol) werden in 75 mL Toluol (Kp 110 °C) gelöst (Toluol muss zuvor wenigstens 24 Stunden über CaCl₂ getrocknet werden) und mit 1,8 g feingepulvertem Antimon (15 mmol) unter Rückfluss bei ca. 120 °C erhitzt bis zum Verschwinden der lodfarbe im kondensierten Toluol. Die grünlichgelbe Lösung wird von nicht umgesetzten Antimon heiß in einer Schlenkfritte abgetrennt (unter N₂-Atmosphäre zu arbeiten ist nicht unbedingt nötig). Dabei muss die Schlenkfritte sehr gut vorgeheizt werden mit einer Heißluftpistole, da ansonsten viel Produkt in der Fritte hängen bleibt. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen sehr schnell im Filtratkolben aus. Zur Erhöhung der Ausbeute wird der abgekühlte Filtratkolben über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird unter N₂-Atmosphäre abgefrittet und das Produkt in einen kleinen Rundkolben überführt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet (kann bereits mit dem noch in der Fritte befindlichen Produkt geschehen, Kühlfalle!).

Anmerkung für die Assistenten: Die sich als rein erweisenden Sbl₃-Fraktionen aller Versuchsgruppen werden in einem einzigen Kolben gesammelt. Die verunreinigten Fraktionen werden sachgerecht entsorgt.

Darstellung von Antimon(III)-sulfid, Sb₂S₃

Wiegen Sie Antimon und Schwefel in stöchiometrischer Menge und einer Gesamtmasse von 0,20 g sowie 0,02 g Antimon(III)-iodid ab und zermörsern Sie alles zu einem sehr feinen, homogenen Gemisch. Dann bringen Sie das Gemisch mit Hilfe eines langen Trichters an das geschlossene Ende einer zuvor unter Vakuum ausgeheizten Duranglasampulle. Anschließend wird die Ampulle evakuiert und unter Anleitung eines Assistenten mit einem Gebläsebrenner abgeschmolzen. Achten Sie darauf, dass die Substanzmischung immer am gleichen Ende der Ampulle bleibt und es nicht zu Verunreinigungen im restlichen Teil der Ampulle kommt.

Bringen Sie die Ampulle geschützt durch ein Korundrohr in einen geeigneten Ofen, so dass sich das Substanzgemisch bei einer Temperatur von 490 °C befindet und das andere Ende der Ampulle bei etwa 410 °C (die Temperatur darf auch unter 410 °C). Hierzu muss das Temperaturprofil des Ofens bekannt sein. Beginnen Sie rechtzeitig mit dessen Bestimmung.

Lassen Sie die Ampulle wenigstens 24 Stunden im Ofen. In einem Testversuch wurden in einer etwa 16 cm langen Ampulle nach zwei Tagen sehr schöne Kristalle erhalten, wobei etwa die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Substanzmenge transportiert wurde.

Wenn Sie die Reaktion mit dem Carbolite 12/65/550 Rohrofen durchführen, beachten Sie bitte folgende Hinweise: Die Zieltemperatur sollte 505 °C sein. In der Regel wird der Ofen bereits in Betrieb sein und auf diese Temperatur eingestellt sein. Den betreitliegenden Temperaturfühler können Sie zur Temperaturmessung verwenden. Achten Sie darauf, dass Sie die Temperatur innerhalb des Schutzrohres messen. Während Sie das Ofenprofil aufnehmen, muss der Ofen mit Ofenwolle verschlossen sein! Schieben Sie die Glaswolle nicht zu weit in das Rohr hinein (maximal 1--2 cm). Wenn Sie das Temperaturprofil so gut kennen, dass Sie wissen, wie weit Sie die Ampulle in den Ofen schieben müssen, damit das Substanzgemisch bei etwa 490 °C liegt und ein anderer Bereich der Ampulle gleichzeitig bei etwa 410 °C, dann nehmen Sie den Temperaturfühler aus dem Ofen und schalten ihn aus und bringen dann die Ampulle in die richtige Position. Dazu gehen Sie am besten wie folgt vor: Messen Sie den Abstand vom Substanzgemisch zum späteren kalten Ende der Ampulle. Ziehen Sie dann das Korundrohr etwas aus dem Ofen raus, schieben Sie dae Ampulle so in das Korundrohr, dass das spätere kalte Ende bündig zum Korundrohrende liegt, und schieben Sie dann das Korundrohr so weit wie eben nötig in den Ofen hinein. Schließen Sie dann den Ofen mit Ofenwolle. Achten Sie dabei darauf, dass Sie das Korundrohr nicht verschieben. Die Ofenwolle muss nicht weit in das Rohr gesteckt werden, allerdings so weit, wie auch bei der Bestimmung des Ofenprofils.

Lassen Sie von Antimon(III)-iodid ein Massenspektrum aufnehmen und interpretieren Sie das Spektrum.

Das erhaltene Massenspektrum sollte dem folgenden entsprechen:



Das erhaltene Antimon(III)-sulfid könnte mit Einkristall- oder Pulverdiffraktometrie oder per ICP untersucht werden. Bitte mit Assistenten abklären. Versuchen Sie aus der Literatur Informationen über die Kristallstruktur zu erhalten und versuchen Sie die Kristallstruktur zu beschreiben (ICSD-Datenbank!). Wie ist die Metrik der Elementarzelle und zu welchem Kristallsvystem gehört sie?

Indizieren Sie die vier Reflexe mit den kleinsten Beugungswinkeln. Verwenden Sie dazu die richtige quadratische Form der Bragg'schen Gleichung! Hier noch eine Hilfestellung, damit Sie nicht versuchen Reflexe zu indizieren, die gar nicht auftreten können: Für Reflexe h00 muss h gerade sein, für 0k0 muss k gerade sein, für 00l muss I gerade sein, für hk0 muss h gerade sein und für 0kl muss k+I gerade sein.

Gehen Sie im Protokoll auf die Temperaturabhängigkeit der Transportrichtung ein (Vergleich Sb₂S₃ mit Mondreaktion Ni(Ni(CO)₄ oder mit einer Sublimation)

5.2 Synthese des Supraleiters YBa₂Cu₃O_{7-x}

Literatur: zur Synthese: Jander-Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 16. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, 2006, Seite 208-209. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 J33; allgemeine Übersicht in Chemie in unserer Zeit 2002, 36, 108-124.

Vorsicht: Das Zermörsern des Substanzgemischs unter dem Abzug durchführen!

Benötigte Chemikalien: Yttrium(III)-oxid, Bariumperoxid, Kupfer(II)-oxid

Vorprotokoll: Neben den oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 326-333 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Verwandtschaft mit Perowskitstruktur.

Versuch 5.2

In einem trockenen Achatmörser werden 0,2 g Yttrium(III)-oxid und die nötigen stöchiometrischen Mengen Bariumperoxid und Kupfer(II)-oxid gründlich gemörsert (10 Minuten!), so dass am Ende eine homogene Mischung vorliegt, in der keine sichtbaren Körnchen einer Einzelkomponente mehr zu erkennen sind.

Aus dem Gemisch wird eine Menge von 0,5 g Material bei einem Druck von 10 t in Tablettenform gepresst. Die Tabletten müssen vorsichtig gehandhabt werden, da sie leicht brechen. Wenn sie brechen, muss die Substanz erneut gemörsert werden.

Die Tabletten werden vorsichtig auf eine Korundplatte gelegt und im Ofen innerhalb von 16 Stunden auf 930 °C erhitzt. Danach wird die Probe weitere 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird innerhalb von 5 Stunden auf 450 °C abgekühlt und die Probe wiederum 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach sollten die Tabletten ein dunkelgrau-schwarzes Aussehen besitzen.

Nachweis des Meissner-Effekts

Die Tablette und eine Ringmagnet werden in flüssigem Stickstoff vorsichtig abgekühlt. Anschließend legt man den Ringmagnet mit einer Plastikpinzette auf eine Styroporunterlage und die Supraleitertablette vorsichtig darüber. Solange die Tablette und der Magnet ausreichend kalt sind (schnell arbeiten!), sollte die Tablette frei über dem Magneten schweben.

Erläutern Sie das Phänomen der Supraleitung und den hoffentlich beobachteten Meissner-Effekt. Beschreiben Sie auch die Struktur dieser Supraleiter.

5.3 Synthese diverser intermetallischer Verbindungen

Literatur: allgemein z.B.: M. Hansen, Constitution of binary alloys, McGraw Hill Co., New York, 1958; Phasendiagramme: W. O. Moffatt, Handbook of binary phase diagrams, General Electric Corp. 1981; Hanson, Binary phase diagrams.

Benötigte Chemikalien: Kupfer, Zink, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, wasserfreies Calciumchlorid, Cadmium.

Vorprotokoll: Neben den oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 256-261 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 5.3

Allgemeine Darstellungsvorschrift

Die Synthese intermetallischer lässt sich im Labor am einfachsten durch Zusammenschmelzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis erreichen. Die Substanzmengen werden so gewählt, dass die Ansatzgröße zwischen 10 g und 15 g liegt. Wird eine Schutzschmelze zur Vermeidung von Oxidation oder Verdampfung benötigt, so wird etwa 15 g bis 20 g Salzmischung hierfür verwendet. Nach dem Erkalten der Schmelze können die Salze der Schutzschmelze mit heißem Wasser gelöst werden. Verunreinigungen werden abgefeilt. Von der gewünschten Probe wird etwas Substanz abgefeilt für ein Pulverdiffraktogramm.

Cu_2Zn , α -Messing

Anmerkung für die Assistenten: Jede Gruppe sollte eine Phase mit anderer Zusammensetzung machen mit maximal 35% Zink.

Für die Schutzschmelze werden 20 g Kaliumchlorid verwendet. Das Gemisch wird bei 1000 °C 2 Stunden geschmolzen, dann bei 850 °C 2 Tage lang getempert. Danach wird schnell abgekühlt.

Cu_5Zn_8 , γ -Messing

Für die Schutzschmelze wird eine 1:2-Mischung aus NaCl und CaCl₂ verwendet. Das Gemisch wird bei 950 °C 2 Stunden geschmolzen, dann nach Abschrecken auf Raumtemperatur bei 750 °C 12 Stunden getempert.

Cu_3Sn , ϵ -Bronze

Für die Schutzschmelze wird eine 1:2-Mischung aus NaCl und CaCl₂ verwendet. Das Gemisch wird bei 850 °C 2 Stunden geschmolzen, dann nach Abschrecken auf Raumtemperatur bei 640 °C 12 Stunden getempert.

Cu₄Cd₃

Für die Schutzschmelze wird eine 3:1-Mischung aus KCI und CaCl₂ verwendet. Das Gemisch wird bei 700 °C 1 Stunden geschmolzen, dann bei 450--500 °C 3 Stunden gefernnert

Charakterisieren Sie die Verbindungen mit einem Pulverdiffraktogramm. Versuchen Sie die Reflexe zu indizieren und bestimmen Sie die Metrik. Falls das nicht geht, recherchieren Sie die Gitterparameter der von Ihnen hergestellten Verbindungen und versuchen mit Kenntnis der Metrik zu indizieren. Beschreiben Sie die Strukturen. Sind Ihre Synthesen gelungen?

Recherchieren Sie Gitterkonstanten und Zusammensetzungen von CuZn-α-Phasen in der ICSD-Datenbank und tragen Sie auf Millimeterpapier die Gitterkonstante als Funktion des Cu-Anteils ein. Diskutieren Sie den Kurvenverlauf. Entspricht er Ihren Erwartungen? Welche Fehlerquellen sind möglich?

5.4 Elementdarstellungen

Literatur: allgemein: Gmelin, Jander-Blasius, Brauer.

Benötigte Chemikalien: Zinn(IV)-oxid, Bismut(III)-oxid, Blei(II)-oxid, Blei(II)-o

Vorsicht: Kaliumcvanid darf nicht im Saal gelagert werden. Erforderliche Substanzmenge bei Frau Peter holen. Entsorgung cvanidhaltiger Abfälle in gesondertem Behälter!

Vorprotokoll: Neben den oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 191-194 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Röstreduktionsarbeit, Röstreaktionsarbeit.

Versuch 5.4

Reduktion von Metalloxiden mit Kaliumcyanid

Das Metalloxid wird in einem unglasierten Porzellantiegel mit einem Überschuss Kaliumcyanid (3,5 g Zinn(IV)-oxid/2,5 g Kaliumcyanid, 3 g Blei(II)-oxid/3 g Kaliumcyanid, 5 g Bismut(III)-oxid/2,5 g Kaliumcyanid) 5 Minuten mit einem Gebläsebrenner erhitzt (30 Minuten mit dem Bunsenbrenner). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen mit Wasser ausgelaugt.

Röstreaktionsarbeit zur Darstellung von Blei

3 g Blei(II)-sulfid und 5,5 g Blei(II)-oxid werden gut vermischt in einem unglasierten Porzellantiegel unter einer Schutzschicht aus Natriumcarbonat/Kaliumcarbonat mit einem Gebläsebrenner ca. 30 Minuten lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Anschließend wird noch 10 Minuten lang auf helle Rotglut erhitzt. Dabei sollte öfters mit einem Magnesiastäbchen umgerührt werden. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen mit Wasser ausgelaugt.

Charakterisieren Sie die Elemente mit einem Pulverdiffraktogramm. Versuchen Sie die Reflexe zu indizieren und bestimmen Sie die Metrik. Falls das nicht geht, recherchieren Sie die Gitterparameter der von Ihnen hergestellten Elemente (ICSD-Datenbank!).

Beschreiben Sie die Kristallstruktur der Elemente bei Normaldruck.

Sn kristallisiert in verschiedenen Modifikationen. Welche haben Sie erzeugt?

Pb kristallisiert in verschiedenen Hochdruckmodifikationen. Geben Sie die Braivaistypen an und den jeweiligen Strukturtyp (ICSD-Datenbank!).

Was ist der Unterschied zwischen Röstreaktionsarbeit und Röstreduktionsarbeit? Wann wird welche Methode zur Elementdarstellung verwendet? Geben Sie zu den Gleichungen auch die Reaktionsenthalpien an.

5.5 Silikate, Perowskite, Spinelle

Literatur: SrTiO₃: Z. Phys. Chem. 1935, B28, 65; Gmelin, Standardlehrbücher, Sol-Gel-Verfahren: M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, Journal of Sol-Gel Science and Technology 1998, 12 95.

Benötigte Chemikalien: Strontiumcarbonat, Titandioxid, Cobalt(II)-carbonat, Aluminium(III)-oxid, Kaliumchlorid, Silbernitratlösung, Aerosil (Siliziumdioxid), Bismut(III)-oxid, Strontiumnitrat, Methanol, Tetraethoxysilan, .

Vorprotokoll: Neben den oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 312-319 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Silikate aus Standardlehrbuch, z.B. HoWi.

Versuch 5.5 Darstellung des Perowskits SrTiO₂

4,02 g Strontiumcarbonat und 2,18 g Titandioxid werden innig miteinander verrieben und in einem Porzellantiegel zunächst 24 Stunden bei 650 °C geglüht, dann 24 Stunden bei 800 °C und schließlich drei Tage bei 1000 °C. Zwischen den einzelnen Schritten wird das Gemenge immer wieder ordentlich gemörsert.

Darstellung des Spinells CoAl₂O₄

3,4 g Cobalt(II)-carbonat und 2,9 g Aluminium(III)-oxid werden mit 9,4 g Kaliumchlorid vermischt und in einem Porzellantiegel im Ofen zunächst zwei Stunden auf 500 °C erhitzt (Deckel mit Loch verwenden!). Anschließend wird etwa 15 Stunden auf 1100 °C erhitzt. Danach wird durch mehrfaches Auslaugen mit kochendem Wasser das Kaliumchlorid entfernt. Das Filtrat wird mit Silbernitratlösung auf Vohandensein von Chlorid geprüft.

Darstellung der Silikate $\mathrm{Bi_4(SiO_4)_3}$ und $\mathrm{SrSiO_3}$

a) Bi₄(SiO₄)₃: Zunächst werden einige Gramm Aerosil in einen unglasierten Porzellantiegel gegeben und bis zur Gewichtskonstanz bei 450 °C im Ofen entwässert. Einige Gramm Bismut(III)-oxid werden über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Dann werden stöchiometrische Mengen an Aerosil und Bismut(III)-oxid (Gesamtmenge etwa 3 g) in einer Reibschale verrieben und im Tiegel eine Stunde auf 800 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen, zermörsert gründlich und stellt den Tiegel zwei Stunden bei 800 °C in den Ofen. Danach lässt man die Probe wieder abkühlen, zermörsert gründlich und erhitzt nochmals 3 Stunden auf 800 °C.

b) SrSiO₃ nach dem Sol-Gel-Verfahren: Es werden 6,47 g Strontiumnitrat in soviel Wasser gelöst, dass alles gut gelöst ist, aber keine gesättigte Lösung vorliegt. Anschließend wird soviel Methanol zugegeben, dass eine Mischung mit einem Wasser/Methanol-Verhältnis von ca. 1:2 entsteht. Dabei darf das Salz nicht ausfallen (notfalls etwas Wasser zugeben) und die Lösungsmittelmenge sollte nicht zu groß sein, da das Lösungsmittel restlos eingedampft werden muss. Zu dieser Lösung werden 6,84 mL Tetraethoxysilan gegeben, wobei sich keine Öltröpfchen auf der Oberfläche bilden dürfen (notfalls Methanol zusetzen). Zur vollständigen Hydrolyse wird das Gefäß mit einem Uhrglas und Parafilm verschlossen mindestens 24 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen gelassen (darf auch länger sein). Danach wird die Mischung auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Rühren bis zur Trockne eingedampft. Wichtig: das Tetraethoxysilan muss vor dem Eindampfen vollständig hydrolysiert sein, da es ansonsten abdampft! Das entstandene Pulver wird im Trockenschrank über Nacht bei 110–130 °C getrocknet und anschließend zuerst eine Stunde lang bei 300–400 °C geglüht, dann nochmals vier Stunden lang bei 1000 °C. Man erhält ein weißes Pulver.

Charakterisieren Sie die Verbindungen mit einem Pulverdiffraktogramm. Versuchen Sie ein paar der Reflexe zu indizieren. Recherchieren Sie dazu die Gitterkonstanten der Verbindungen. Versuchen Sie die Strukturen zu beschreiben.

6 Koordinationsverbindungen

6.1 Tris(glycinato)cobalt(III), Co(NH₂CH₂COO)₃: fac- und mer-Isomerie

Literatur: Inorganic Synthesis 25, 135--139. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5500.

Benötigte Chemikalien: Kaliumhydrogencarbonat, Wasser, Cobalt(II)-chlorid, Wasserstoffperoxid (30%ig), Glycin, Eisessig, Ethanol (zum Waschen), Diethylether (zum Waschen).

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Insbesondere Isomerie!

Versuch 6.1

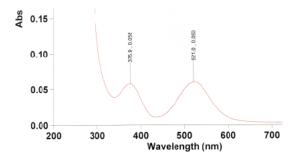
9,00 g Kaliumhydrogencarbonat (90 mmol) werden in einem 50 mL Erlenmeyerkolben zu 9 mL Wasser gegeben und in einem Eisbad 15 Minuten lang gerührt (Mischung A, man erhält keine Lösung!). In einem 50 mL Rundkolben werden 3,06 g Cobalt(II)-chlorid (12,6 mmol) in 3 mL Wasser gelöst bei maximal 30 °C. Diese Mischung wird dann 15 Minuten lang in ein Eisbad gestellt, worauf dann 4,5 mL 30%iges Wasserstoffperoxid langsam tropfenweise zugegeben wird (Lösung B). Dann wird Lösung B tropfenweise (alle 5 sec ein Tropfen) unter Eiskühlung und rühren zur Mischung A gegeben. Danach wird die Mischung filtriert und gibt zum Filtrat in einem 100 mL Erlenmeyerkolben 2,70 g Glycin (36 mmol), erhitzt die resultierende Lösung unter Rühren etwa 30 Minuten lang im Ölbad auf 60--70 °C, bis die Lösung eine dunkelblaue bis violette Farbe angenommen hat. Daraufhin gibt man bei 60--70 °C unter heftigem Rühren tropfenweise (alle 5 sec ein Tropfen) 6,3 mL 6 molare Essigsäure hinzu. Zur Vervollständigung der Reaktion können noch 0,15 mL 6 molare Essigsäure zugefügt werden, ehe man heftig rührt bis die Kohlendioxidbildung aufhört und die Lösung eine rötlich violette Farbe angenommen hat. Diese Lösung wird am Rotavapor so lange eingeengt bis der erste Niederschlag auftritt. Dieser wird durch Zugabe von Wasser gerade wieder aufgelöst und die gesamte Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der dann ausgefallene pink-rot-farbene Niederschlag (fac-Isomer) wird in einer Glasfritte (Porengröße 3) abfiltriert und nacheinander mit je 3 mL Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend 2 Stunden bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird am Rotavapor eingeengt bis die ersten violetten Kristalle vom besser löslichen *mer*-Isomer ausfallen. Dann lässt man den Kolben über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tag in einer Glasfritte (Porengröße 3) ab und wäscht den Niederschlag nacheinander mit je 3 mL Wasser, Ethanol und Diethylether, ehe er 2 Stunden bei 100 °C im Vakuum getrocknet wird.

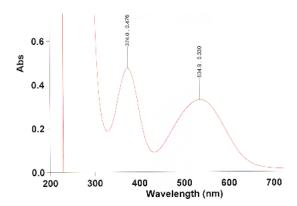
Im Laufe der Synthese treten zahlreiche Farbänderungen auf. Ordnen Sie im Protokoll den verschiedenen (Zwischen)-Produkten die richtige Farbe zu und begründen Sie die Farben und Farbänderungen.

Versuchen Sie auf Papier und mit Hilfe des bereit gestellten Molekülbaukastens abzuleiten, wie viele verschiedene Isomere es von Tris(glycinato)cobalt(III) geben kann. Beachten Sie dabei, dass ein Glycin-Molekül niemals zwei *trans*-ständige Koordinationsstellen am Cobalt(III)-Zentrum besetzen kann.

Nehmen Sie von den beiden Produkten UV/Vis-Spektren auf und interpretieren Sie diese (10 mL einer 0,5 mM Lösung des *fac*-Isomers und 10 mL einer 5 mM Lösung des *mer*-Isomers herstellen und messen). Vergleichen Sie auch die experimentell bestimmten Maxima mit den in der Literatur angegebenen. Zur Interpretation der UV/Vis-Spektren gehen Sie folgendermaßen vor: Überlegen Sie zunächst, ob ein high- oder low-spin-Komplex vorliegt (Co3+!). Bestimmen Sie den Term des freien lons. Dann Überlegen Sie, wie der Spaltterm im Oktaederfeld lauten müsste. Formulieren Sie die Mikrozustände für Einelektronenübergänge. Welche Bezeichnungen müssten die Spaltterme im Oktaederfeld haben? Verwenden Sie wie im Seminarskript geschildert auch hier das <u>Tanabe-Sugano-Diagramm</u>, um den Racah-Parameter B sowie 10 Dq zu bestimmen (das Diagramm wurde entnommen aus: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, S. 745, VCH, Weinheim, 1992). Liegen die berechneten Werte in den erwarteten Größenordnungen? Berechnen Sie zum Vergleich einfach mal 10 Dq, indem Sie die Wellenlänge beim Intensitätsmaximum einer der beiden Banden (welche?) direkt in eine passende Energiegröße umrechnen. Wie stark weicht dieser Wert von dem Wert ab, den Sie über das Tanabe-Sugano-Diagramm bestimmt haben?

Die erhaltenen UV/Vis-Spektren sollten demn folgenden entsprechen (oben fac-Isomer, unten mer-Isomer):





6.2 Aluminium- und Chromalaun, $KAI(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ und $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$: lückenlose Mischkristallbildung

Literatur: Jander-Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 16. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, 2006, Seite 201–202. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 J33

Vorsicht: Kaliumdichromat ist giftig! Schutzhandschuhe tragen!

Benötigte Chemikalien: Aluminiumsulfat 18-Hydrat, Kaliumsulfat, Kaliumdichromat, konz. Schwefelsäure, Ethanol.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 6.2

Synthese von Aluminiumalaun

9,9 g Aluminiumsulfat 18-Hydrat werden in 7,5 mL heißem Wasser gelöst und eine warme Lösung von 2,55 g Kaliumsulfat in 15 mL Wasser zugefügt. Die Lösung lässt man möglichst langsam und erschütterungsfrei abkühlen, wobei sich der Alaun in farblosen Kristallen abscheidet. Nach zwei, drei Tagen filtriert man die Kristalle ab und lässt sie trocknen.

Synthese von Chromalaun

Eine Lösung von 5,0 g Kaliumdichromat in 50 mL Wasser und 5,5 mL konz. Schwefelsäure wird tropfenweise mit 3,5 mL Ethanol versetzt (eventuell kühlen mit Eisbad, Thermometer, Temperatur sollte um die 30 °C liegen und darf nicht über 40 °C steigen). Beim erschütterungsfreien offenen Stehenlassen kristallisiert der Chromalaun. Nach zwei, drei Tagen filtriert man die Kristalle ab und trocknet sie auf Wischpapier durch gründliches Abtupfen. Dann löst man die Kristalle unter leichtem Erwärmen (max. 40 °C) in wenig Wasser (für 3 g Substanz etwa 12 mL Wasser) und lässt langsam abkühlen. Tags darauf solllten sich Kristalle mit gut ausgebildeten Kristallflächen gebildet haben. Diese lässt man auf Wischpapier gut trocknen.

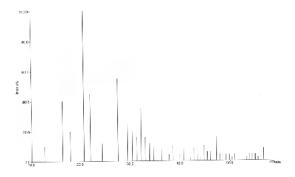
Geben Sie Ihre Kristalle von Aluminiumalaun und Chromalaun dem/der zuständigen Praktikumsassistenten/in. Diese(r) wird Ihnen dann eine Mischung der beiden Alaune aushändigen, deren Zusammensetzung Sie per UV-Spektroskopie und per Pulverdiffraktometrie bestimmen sollen.

Mischkristalle

2,00 g der Mischung mit unbekannter Zusammensetzung werden unter Erwärmen in einem kleinen Becherglas in 9 mL Wasser gelöst und dann langsam abgekühlt auf Raumtemperatur. Zur Beschleunigung der Kristallisation kann man den Boden des Becherglases mit einem Glasstab ankratzen. Die Kristalle werden abfiltriert und dann nochmals aus Wasser umkristallisiert. Danach werden die Kristalle an Luft getrocknet. Dann wird zermörsert und ein Pulverdiffraktogramm in Auftrag gegeben.

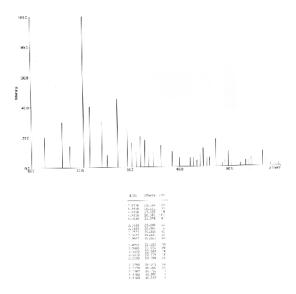
Nachfolgend sehen Sie die Pulverdiffraktogramme und die zugehörige Liste mit d-Werten von Aluminiumalaun (oben) und Chromalaun (unten). Indizieren Sie die Diffraktogramme und berechnen Sie die Gitterkonstanten der beiden kubisch kristallisierenden Alaune. Das Diffraktogramm wurde mit Cu-K α_1 -Strahlung gemessen (Wellenlänge λ = 1,5405 Angstrom). In Wintersemestern ist die Probenzahl zur Pulverdiffraktometrie eher gering, d.h. Sie können auch von den reinen Alaunen eigene Pulverdiffraktogramme anfertigen lassen.

Aluminiumalaun:



016. [1998] 10.004 11. [1998] 10.

Chromalaun:



Lassen Sie von der Ihnen ausgehändigten Mischung aus Aluminium- und Chromalaun ein Pulverdiffraktogramm aufnehmen und indizieren Sie das Diagramm. Berechnen Sie die Gitterkonstante und geben Sie den Gehalt an Chromalaun in der Mischung an. Gehen Sie dabei davon aus, dass die Vegard'sche Regel gilt. Das Auswerten des Pulverdiffraktogramms gelingt nur, wenn das Diffraktogramm sauber aussieht, d.h. wenig aufgespaltene Reflexe zeigt. Hierzu kann es nützlich sein, das Pulver bei der Messung etwas anzufeuchten.

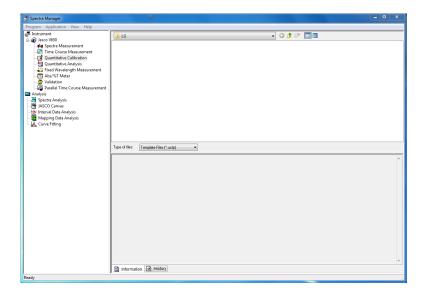
Den oben röntgenographisch bestimmten Gehalt an Chromalaun in der Ihnen ausgehändigten Mischung versuchen Sie jetzt UV-spektroskopisch zu bestätigen. Die Messung sollte in D1.056 durchgeführt werden. Dazu gehen Sie wie folgt vor:

Zunächst stellen Sie drei wässrige Lösungen von je 10 mL her, die jeweils eine Einwaage von 0,200 g enthalten, und zwar a) 0,200 g Chromalaun, 0 g Aluminiumalaun, b) 0,140 g Chromalaun, 0,060 g Aluminiumalaun und c) 0,060 g Chromalaun, 0,140 g Aluminiumalaun. Die drei Mischungen werden jeweils in 10 mL Messkolben auf 10 mL aufgefüllt. Diese drei Lösungen dienen zur Erstellung einer Eichgeraden. Mit Hilfe der Eichgeraden bestimmen Sie den Gehalt an Chromalaun in der Ihnen ausgehändigten Mischung. Wiegen Sie von dieser Mischung 0,200 g in einen 10 mL Messkolben und füllen Sie auf 10 mL mit Wasser auf.

Dann werden die TutorInnen gebeten, den Festkörper-Probenträger am Spektrometer auszubauen (einfach den Probenträger links neben das Spektrometer legen, die Kabelverbindung darf eingesteckt bleiben) und den Standard-Probenträger einzubauen (bitte daraf achten, dass der Boden des Probenträgers am vorderen Ende unter der Schraube im Gehäuse liegt). Beim Ein- und Ausbau muss das Spektrometer ausgeschaltet und die Software am Computer geschlossen sein. Nach erfolgtem Aus- und Einbau wird erst das Spektrometer eingeschaltet. Wenn die grüne Leuchte konstant leuchtet, kann der spectramanager gestartet werden. Wichtig ist, dass der Probenträger richtig erkannt wird (siehe unten links im Fenster: 60 mm Integ. Sphere für den Festkörperprobenträger, Standard 10 mm cell holder für den Standardprobenträger). Die Küvetten werden beim Standardprobenträger nur in die näher am Nutzer befindliche Halterung eingebaut. Dabei bitte darauf achten, dass die klaren Seiten der Küvette links und rechts sind.

Zunächst stellen Sie einfach eine sehr verdünnte Lösung von Chromalaun in Wasser her und nehmen ein UV/Spektrum auf (vorher Baseline von Wasser aufnehmen). Dieses Spektrum dient zur Bestimmung einer geeigneten Wellenlänge zur nachfolgenden konzentrationsabhängigen Messung. Es gibt im Spektrum (siehe unten) zwei peaks, die sich dazu eignen (etwa 410 nm und 575 nm). Sie entscheiden sich für 410 nm. Warum?

Dann starten Sie im Spectra Manager nicht wie üblich spectra measurement, sondern quantitative calibration (siehe nachfolgende Abbildung).



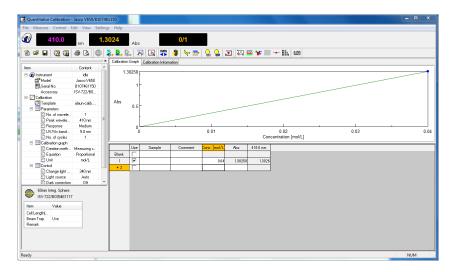
Im sich öffnenden Fenster wählen Sie im Menu File den Unterpunkt New. Im sich öffnenden Fenster tragen Sie im Reiter Parameters bei Peak die gwünschte Wellenlänge ein, bei der gemessen werden soll (etwa um 410 nm), siehe folgende Abbildung.



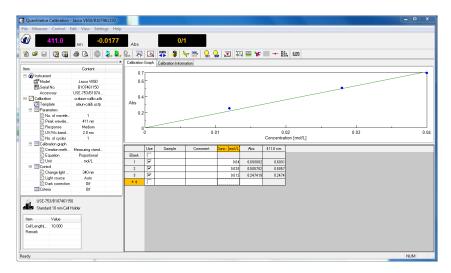
Im Reiter calibration graph wählen Sie unter consentration unit die Einheit mol/L, siehe folgende Abbildung:



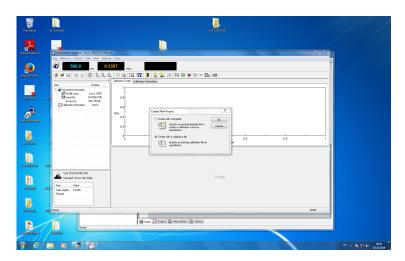
Alles andere können Sie unverändert lassen. Wählen Sie Save und speichern Sie Ihre Einstellungen ab. Setzen Sie dann Lösung a) in einer Küvette in das Spektrometer ein. Wählen Sie im Menu Measure den Unterpunkt sample und messen die Probe. Sie erhalten einen Eintrag in den letzten beiden Spalten der folgenden Tabelle. Sie müssen von Hand dann in der gleichen Zeile in der Spalte conc. die Konzentration der gemessenen Probe eintragen (Dezimalpunkt!). Siehe folgende Abbildung:



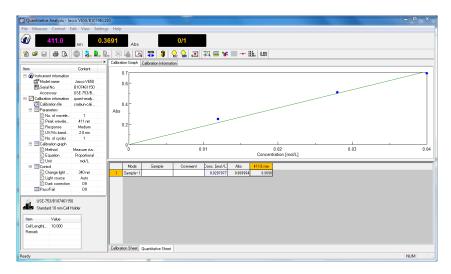
Die gleichen Messungen und Einträge füren Sie für die Lösungen b) und c) durch. Sie erhalten eine Eichgerade:



Dann speichern Sie die Eichgerade unter File, save as unter einem geeigneten Namen ab und verlassen das Programm quantitative calibration. Öffnen Sie dann quantitative analysis. Wählen Sie im sich öffnenden Fenster unter File den Unterpunkt New und wählen Sie dann create with a calibration file, siehe Abbildung:



Laden Sie dann das zuvor von Ihnen abgespeicherte Calibration file ein. Setzen Sie die zu messende Lösung unbekannten Gehaltes in einer Küvette ins Gerät ein und messen Sie die Absorption. Wichtig ist, dass oben links auch die richtige, von Ihnen eingetragene Wellenlänge steht. Sie erhalten als Ergebnis der Messung die Konzentration der Lösung in einer Tabelle, siehe folgende Abbildung:



Die angegebene Konzentration an Chromalaun sollte der tatsächlichen entsprechen

Falls das Praktikumsgerät in D1.056 nicht funktionieren sollte, messen Sie in D2.062 oder D2.004. Fragen Sie aber bitte erst die Mitarbeiter dort, ob das Gerät auch frei ist. Dazu gehen Sie wie folgt vor:

Zunächst stellen Sie drei wässrige Lösungen von je 10 mL her, die jeweils eine Einwaage von 0,200 g enthalten, und zwar a) 0,200 g Chromalaun, 0 g Aluminiumalaun, b) 0,140 g Chromalaun, 0,060 g Aluminiumalaun und c) 0,060 g Chromalaun, 0,140 g Aluminiumalaun. Die drei Mischungen werden jeweils in 10 mL Messkolben auf 10 mL aufgefüllt. Diese drei Lösungen dienen zur Erstellung einer Eichgeraden. Mit Hilfe der Eichgeraden bestimmen Sie den Gehalt an Chromalaun in der Ihnen ausgehändigten Mischung. Wiegen Sie von dieser Mischung 0,200 g in einen 10 mL Messkolben und füllen Sie auf 10 mL mt Wasser auf.

Zuerst messen Sie die Baseline von reinem Wasser. Dann nehmen Sie das UV-Spektrum von reinem Chromalaun auf. Verwenden Sie dazu nicht Lösung a) (die brauchen Sie später noch), sondern lösen Sie einfach etwas Chromalaun in Wasser, so dass eine nicht allzu stark gefärbte Lösung entsteht. Drucken Sie das erhaltene Spektrum in eine pdf-Datei und fügen Sie es dem Protokoll bei. Diese Messung dient der Bestimmung von Absorptionsmaxima zur Konzentrationsmessung. Es gibt im Spektrum (siehe unten) zwei peaks, die sich dazu eignen (408 nm und 575 nm). Sie entscheiden sich für 408 nm. Warum?

Schließen Sie das Programm, starten Sie es neu, laden Sie die zuvor gemessene Baseline und messen Sie das Spektrum von Aluminumalaun, indem Sie einfach etwas Aluminiumalaun in Wasser lösen und in die Küvette bringen. Sie sollten ein Spektrum erhalten, das dem unten abgebildeten ähnelt. Drucken Sie ihr Spektrum in eine pdf-Datei und fügen Sie es dem Protokoll bei. Schließen Sie das Programm. Beurteilen Sie, in welchem Ausmaß Aluminiumalaun das Spektrum von Chromalaun verfälscht?

Starten Sie das Programm CaryWinUV durch Doppelklick auf das entsprechende Icon. Dann Doppelklick auf das Icon Concentration. Im sich öffnenden Programmfenster drücken Sie Setup und tragen dann unter Cary die Wellenlänge 408 nm ein (oder den unter Umständen leicht davon abweichenden Wert, den Sie zuvor bestimmt haben). Unter Standards setzen Sie Unit auf mg/mL und setzen die Zahl der Standards auf 3. Dann editieren Sie für Standard 1 Concentration 6, für Standard 2 Concentration 14 und für Standard 3 Concentration 20. Sie messen also nachher von der verdünnten zur konzentrierteren Chromalaunlösung. Den Fit type belassen Sie auf linear. Dann setzen Sie die Zahl der Samples auf 1 (das wird ihre Probe mit unbekannter Zusammensetzung sein). Unter Report tragen Sie unter Name ihre Namen ein und unter Comment halten Sie nochmals die Zusammensetzung der Standards fest. Dann gehen Sie mit ok raus.

Dann wird zunächst die Absorption des reinen Lösungsmittel Wasser gemessen. Füllen Sie die Küvette mit Wasser und setzen Sie sie ein. Drücken Sie den Zero Button, dann ok. Wenn die Messung abgeschlossen ist, steht oben links unter Abs 0.001 und oben rechts unter Nm 408 (oder der Wert, den Sie eingegeben haben).

Nehmen Sie die Küvette raus und spülen Sie sie mit etwas Lösung von Standard 1. Dann füllen Sie die Küvette mit der Lösung von Standard 1 und setzen Sie ein. Drücken Sie Start, klicken Sie Standard 1 an und drücken ok. Speichern Sie die Daten unter Austausch\LAF_UV\Cary50 unter dem Namen chromalaun_standard1_gn.bcn (gn steht für ihre Gruppennummer). Drücken Sie save, dann ok, worauf Standard 1 gemessen wird. Beachten Sie die Angaben zur Messung im Reportfenster.

Nehmen Sie die Küvette raus und spülen Sie sie mit etwas Lösung von Standard 2. Dann füllen Sie die Küvette mit der Lösung von Standard 2 und setzen Sie ein. Drücken Sie ok. Standard 2 wird gemessen. Beachten Sie die Angaben zur Messung im Reportfenster.

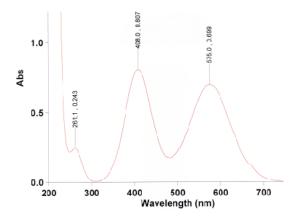
Nehmen Sie die Küvette raus und spülen Sie sie mit etwas Lösung von Standard 3. Dann füllen Sie die Küvette mit der Lösung von Standard 3 und setzen Sie ein. Drücken Sie ok. Standard 3 wird gemessen. Beachten Sie die Angaben zur Messung im Reportfenster.

Dann kommt die Aufforderung zur Messung von Sample 1. Nehmen Sie die Küvette raus und spülen Sie sie mit etwas Lösung von ihrer zu untersuchenden Substanz. Dann füllen Sie die Küvette mit der Lösung von ihrer zu untersuchenden Substanz und setzen Sie ein. Drücken Sie ok. Sample 1 wird gemessen. Drucken Sie das Ergebnis dann in die Datei chromalaun_uv_conc_gn.pdf unter Austausch\LAF_UV\Cary50. Im Reportfenster wird die Konzentration an Chromalaun in ihrer zu untersuchenden Mischung angegeben. Sie sollte mit der röntgenographisch ermittelten übereinstimmen. In einem Testversuch haben wir 110 mg Chromalaun und 90 mg Aluminiumalaun eingewogen. Das Ergebnis (Eichgerade und Gehalt der Mischung sehen Sie unten abgebildet.

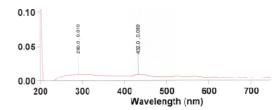
Warum geht die Eichgerade nicht durch den Ursprung?

Berechnen Sie 10 Dq und den Racah-Parameter B des Chromalauns. Verwenden Sie hierzu das passende <u>Tanabe-Sugano-Diagramm</u> (das Diagramm wurde entnommen aus: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, S. 744, VCH, Weinheim, **1992**). Gehen Sie vor wie unter Versuch 6.1 sowie im Seminarskript beschrieben.

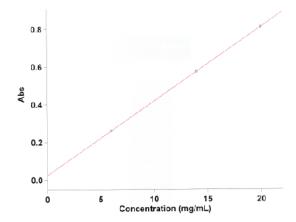
Das UV-Spektrum von Chromalaun in wässriger Lösung



Das UV-Spektrum von Aluminiumalaun in wässriger Lösung:



Die Eichgerade im Testversuch:



Die Angaben zur Messung der Standards und der zu untersuchenden Mischung im Testversuch:

Std :	6.3	0.2805
0td 2 Std 3	14.0 20.0	0.5102 U.3105
calibration agn Correlation Coefficient Calibration time	0.99997	3927°Cusu +0.0242 10:54:30 AM
Analysis Collection time	3/13/2010	10:64:00 AM
	estration F R	eadings
Semple 1	11.0	0.4509

$6.3 \ Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) chrom(III), \ Cr(C_{11}H_{19}O_2)$

Literatur: Inorganic Synthesis, 24, 183--184. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5500.

Vorsicht: Im Nachtlabor aufbauen!

Benötigte Chemikalien: Chrom(III)-chlorid Hexahydrat, Wasser, Ethanol, Harnstoff, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedion

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 6.3

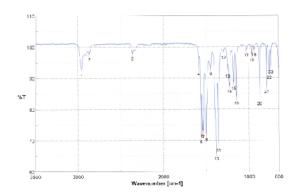
0,75 g Chrom(III)-chlorid Hexahydrat werden in einer Mischung aus 6,3 mL Wasser und 16,3 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 5,0 g Harnstoff und 1,25 g 2,2,6,6-

Tetramethyl-3,5-heptanedion gegeben. Diese Mischung wird unter Rühren 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung sollte sich in dieser Zeit von tiefgrün zu purpur ändern und ein dunkler Niederschlag sollte ausfallen. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und verdünnt dann durch Zugabe von 25 mL Wasser. Das feste Produkt wird abfiltriert und dreimal mit je 12,5 mL Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird an Luft bei Raumtemperatur getrocknet und dann zur Reinigung bei 180 °C und 0,1 mbar Druck sublimiert. Dabei wird eine spezielle Sublimationsapparatur verwendet, die zunächst zusammen mit dem Rohprodukt evakuiert wird auf einen Druck von etwas unter 0,1 mbar. Dann schließt man den Hahn zur HV und taucht den Kolben in ein auf 180 °C vorgeheiztes Ölbad. Hin und wieder wird durch öffnen des Hahns zur HV der Druck überprüft. Das gewünschte Produkt ist braunviolett. Wenn die Reaktionsbedingungen eingehalten werden, sublimiert kein hellgrünes Produkt über. Das Produkt ist nicht luftempfindlich.

Anmerkung für die Assistenten: Die sich als rein erweisenden Fraktionen aller Versuchsgruppen werden in einem einzigen Kolben gesammelt. Die verunreinigten Fraktionen werden sachgerecht entsorgt.

Lassen Sie ein IR-Spektrum der Verbindung aufnehmen und interpretieren Sie dieses (es sollte dem nachfolgend abgebildeten ähneln). Vergleichen Sie es mit dem des Tris(acetylacetonato)chrom(III)-Komplexes.

Das IR-Spektrum von Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)chrom(III):



Peakangaben zum IR-Spektrum von Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)chrom(III):

No	cm-1	36T	No.	cm-1	95T	No.	cm-1	96T
1	2955.38	92.539	2	2866.57	97.7609	3	2359:48	97.9507
4	1686.16	92,9279	5	1560.13	71.314	6	1544.7	73,2191
7	1532.17	72.8595	D	1499.38	72.0245	0	1446.36	93.3963
10	1381.75	55,8865	11	1355.71	68.5328	12	1294.57	98.2818
13	1247.72	92.2729	14	1227.47	87.4707	15	1175.29	88.4846
16	1146.47	93.7368	17	1025.94	99.0019	18	964.233	97.4919
19	936.271	99.1718	20	873.590	82.4395	21	790.671	87,3000
1919	769.969	Del ROOT	2.2	741 406	63 6003			

Lassen Sie ein Festkörper-UV/Vis-Spektrum des Produkts aufnehmen. Versuchen Sie es zu interpretieren, indem Sie 10 Dq und B berechnen, wie es in Versuch 6.1, 6.2 (dort finden Sie das passende Tanabe-Sugano-Diagramm) und im Seminarskript beschrieben wurde.

6.4 Tris(acetylacetonato)aluminium(III), Al(C₅H₇O₂)

Literatur: C. Glidewell in *Inorganic Experiments*, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 149–159. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 W913(2).

Benötigte Chemikalien: Acetylaceton, Ammoniumhydroxid, Aluminiumsulfat 18-Hydrat, Wasser.

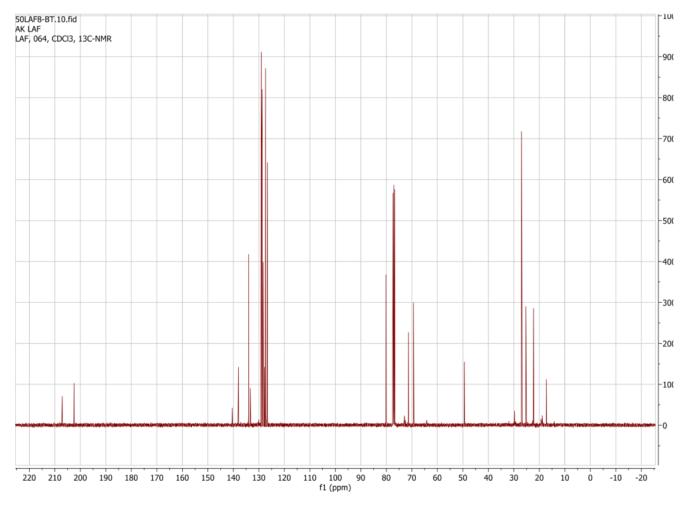
Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 6.4

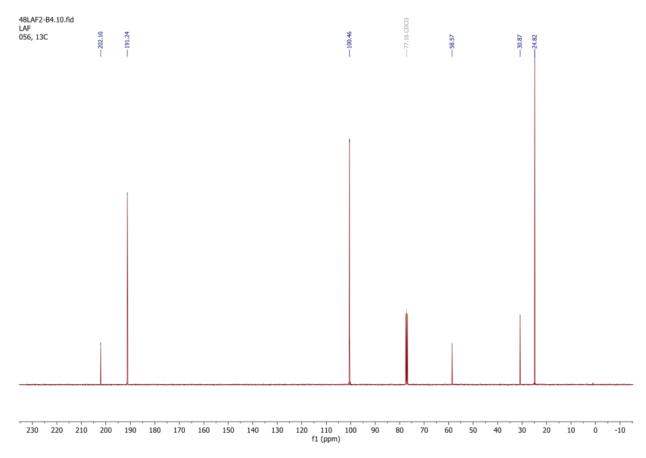
In einem 100 mL Erlenmeyerkolben werden 3,1 mL Acetylaceton versetzt mit 40 mL Wasser und 8 mL 5 molare Ammoniumhydroxidlösung. 3,33 g Aluminiumsulfat 18-Hydrat werden in 30 mL kaltem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird die ammoniakalische Acetylacetonlösung portionsweise und unter Schütteln gegeben. Danach prüft man den pH-Wert und gibt, falls die Lösung noch sauer ist, kleine Portionen von 5 molarer Ammoniumhydroxidlösung hinzu, bis die Lösung pH-neutral ist. Dann lässt man noch 15 Minuten stehen und filtriert dann den cremefarbenen Niederschlag ab und wäscht diesen mit 100 mL kaltem Wasser und saugt den Niederschlag 10 Minuten lang trocken an der Wasserstrahlpumpe. Danach wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Lassen Sie ein ¹H- und ein ¹³C-NMR-Spektrum aufnehmen von dem Aluminiumkomplex (Lösungsmittel CDCl₃). Interpretieren Sie die Spektren und vergleichen Sie sie mit den entsprechenden Spektren von reinem Acetylaceton in CDCl₃.

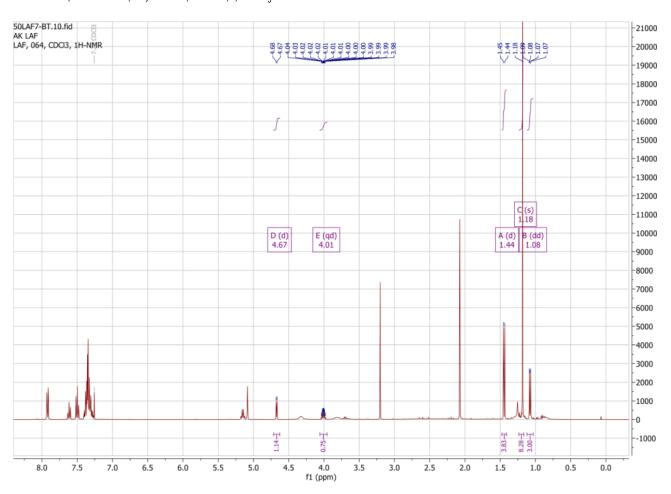
Das ¹³C-NMR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)aluminium(III) in CDCl₃:



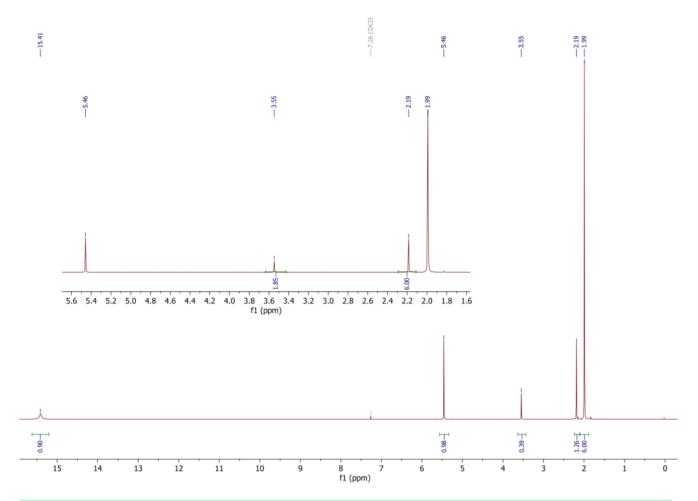
 ${\sf Das~^{13}C\text{-}NMR\text{-}Spektrum~von~Acetylaceton~in~CDCl}_3\text{:}$



Das ¹H-NMR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)aluminium(III) in CDCl₃:

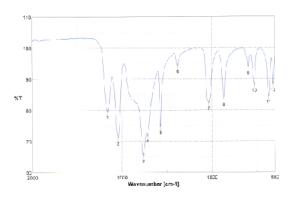


Das ¹H-NMR-Spektrum von Acetylaceton in CDCl₃:



Nehmen Sie ein IR-Spektrum des Komplexes auf und interpretieren Sie es. Vergleichen Sie es mit dem IR-Spektrum von reinem Acetylaceton (unten).

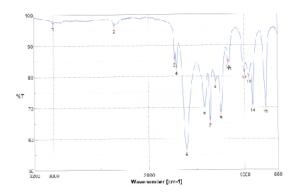
Das IR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)aluminium(III):



Peakangaben zum IR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)aluminium(III):

No.	ar-1	%T	No	cni-1	%T	No.	om-1	94-
1	1580.38	79.5194	2	1522.52	70.9973	3	1381.75	85.4175
4	1357.64	71,7766	.5	1286.29	74.5237	6	1188.9	94.1416
Ť	1015.3	82.244	В	933.378	83.4884	9	707.421	93.6671
10	783.673	88.0234	11	683.642	84.332	12	658.571	83.1388

Das IR-Spektrum von Acetylaceton:



Peakangaben zum IR-Spektrum von Acetylaceton:

No.	am-1	36T	Nc.	cm-1	24	No.	cm-1	95-
4	3004.55	97 3066	2	2358.52	98.3663	3	1727.91	85.4546
- 1	1703.C2	32 7270	6	1606.41	55.7536	6	1415.46	69.9413
	1359.57	38 0 1 16	8	1301.72	73.4771	9	1215.79	68.5536
	1170.58	84 6909	11	1156.12	34.1422	12	303.646	81.4184
	363 637	70 9005		913.129	70.8579	15	777.172	70.4393

6.5 Tris(acetylacetonato)chrom(III), Cr(C₅H₇O₂)

Literatur: C. Glidewell in *Inorganic Experiments*, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 149--159. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 W913(2)

Benötigte Chemikalien: Chrom(III)-chlorid Hexahydrat, Acetylaceton, Harnstoff, Wasser.

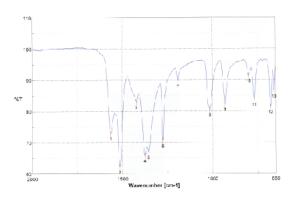
Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4).

Versuch 6.5

In einem 100 mL Erlenmeyerkolben werden 1,4 g Chrom(III)-chlorid Hexahydrat in 50 mL Wasser gelöst. Dazu gibt man 10 g Harnstoff in drei oder vier Portionen, wobei man nach jeder Zugabe gut schüttelt. Dann gibt man zu dieser Mischung 3,1 mL Acetylaceton mit einer Pipette tropfenweise zu. Die Mischung wird gut geschüttelt, mit einem Uhrglas bedeckt und in einem auf 90 °C vorgeheizten (!!) Ölbad schnell auf 80–90 °C aufgeheizt. Kontrollieren Sie die Temperatur in der Lösung immer wieder mit einem Thermometer. Nach 90 Minuten bei 80–90 °C entfernt man das Ölbad und lässt die Mischung, in der sich jetzt dunkelbraunviolette Kristalle befinden, auf Raumtemperatur abkühlen. Es wird abfiltriert und die Kristalle ungewaschen an Luft getrocknet.

Nehmen Sie ein IR-Spektrum des Komplexes auf und interpretieren Sie es. Vergleichen Sie es mit dem von Tris(acetylacetonato)aluminium(III).

Das IR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)chrom(III):

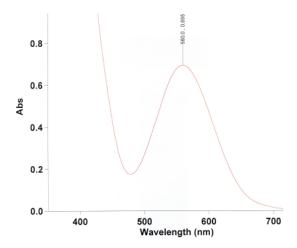


Peakangaben zum IR-Spektrum von Tris(acetylacetonato)chrom(III):

No	om-1	%T	No.	cm-1	94T	No.	om-1	9;-
- 1	1563.99	72.9527	2	1514.81	62 2093	3	1421.28	83.0481
4	1375	35 7783	6	1356.71	68.6063	6	1275.68	/0.5468
	1193.65	39 6702	8	1015.34	30.6314	9	930.486	82,3616
10	800.314	81.3401	11	T65.494	33.7275	12	377.656	81.3118
	252.574	00 0000						

Warum können Sie von Tris(acetylacetonato)chrom(III) keine NMR-Spektren aufnehmen (sie könnten schon, aber warum macht es keinen Sinn?), wohl aber von Tris(acetylacetonato)aluminium(III)?

Das UV-Spektrum von Tris(acetylacetonato)chrom(III) gelöst in Ethanol (die Substanz ist in Wasser kaum löslich):



Lassen Sie vom Produkt ein Festkörper-UV/Vis-Spektrum aufnehmen. Versuchen Sie es zu interpretieren, indem Sie so vorgehen, wie unter 6.3 beschrieben. Vergleichen Sie die von Ihnen bestimmten 10 Dq- und B-Werte der Cr-Komplexe in den Versuchen 6.2, 6.3 und 6.5.

6.6 Nitrosylbis(diethyldithiocarbamato)eisen, Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂

Literatur: A. W. G. Platt, J. F. Gibson in *Inorganic Experiments*, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 127--129. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 W913(2).

Vorsicht: Versuch unbedingt im Abzug durchführen!

Benötigte Chemikalien: Eisen(II)-sulfat Heptahydrat, Natriumnitrit, Natriumdiethyldithiocarbamat, verdünnte Schwefelsäure, Chloroform, wasserfreies Magnesiumsulfat, Petrolether.

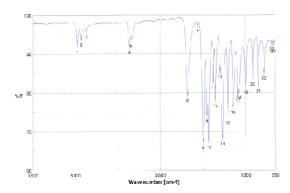
Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). MO-Schema von NO, Problem der Bestimmung von Oxidationsstufen bei non-innocent Liganden wie NO, Enemark-Feltham-Notation.

Versuch 6.6

2,22 g Eisen(II)-sulfat Heptahydrat und 0,38 g Natriumnitrit werden in 7,5 mL verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann 2,50 g Natriumdiethyldithiocarbamat unverzüglich hinzugefügt. Dann wird 5 Minuten lang energisch gerührt. Das schwarze Gemisch wird in einem Scheidetrichter solange mit kleinen Portionen von Chloroform extrahiert, bis die Chloroformextrakte nur noch schwach gefärbt sind. Nach jedem Ausschütteln wird die schwerere Chloroformphase in einen Erlenmeyerkolben abgelassen. Anfangs muss Geduld aufgebracht werden, da die Grenzfläche zwischen den Phasen nicht gut zu erkennen ist. Die gesammelten Chloroformextrakte werden im Erlenmeyerkolben mit wasserfreiem Magnesiumsulfat versetzt (ein paar Spatelspitzen) und zur Trocknung über Nacht mit einem Stopfen verschlossen stehen gelassen. Dann wird abfiltriert und am Rotavapor auf ein Volumen von etwa 5 mL eingeengt. Dann fügt man langsam 25 mL Petrolether zu, worauf langsam schwarze Kristalle wachsen (besser über Nacht gut verschlossen stehen lassen). Die Kristalle werden abfiltriert und an der HV getrocknet.

Nehmen Sie ein IR-Spektrum des Komplexes auf und ordnen Sie die Banden zu, die durch die NO-Gruppe verursacht werden. Freies NO absorbiert bei 1878 cm⁻¹.

Das IR-Spektrum von Nitrosylbis(diethyldithiocarbamato)eisen



Peakangaben zum IR-Spektrum von Nitrosylbis(diethyldithiocarbamato)eisen:

No.	un-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	95T
1	2974.66	91,7598	2	2931.27	93 7537	3	2569.55	95.8411
4	2350.48	£1,7689	- 6	2342.12	93,4507	6	1680 66	79.3361
7	1558.2	97.1185	8	1490.49	67.1958	9	1455 03	74.1315
10	1431.89	67.2591	11	1376.93	82,6295	12	1353 78	78.0878
13	1297.86	85,4897	14	1270.88	68.2331	15	1206.26	73 5905
16	1148.47	76.3372	17	1067.36	79.4896	18	1077 CE	80.2506
19	994.125	81.5349	20	911.201	83.0210	21	346.567	81.782
22	778 136	Ph 1446	23	667.493	92.5642	24	558 214	92.0428

Diskutieren Sie die möglichen Oxidationszustände von Eisen im Komplex. Stichwort: Enemark-Feldham-Notation.

6.7 [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ und [Co(NH₃)₅ONO]Cl₂: zwei Bindungsisomere

Literatur: Synthese von [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂: G. G. Schlesinger, Inorg. Synth. **1967**, 9, 160--163. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5500; Synthese der Bindungsisomere: D. T. Richens, C. Glidewell in *Inorganic Experiments*, Wiley VCH, Weinheim, 2003, Seite 31--32. Nicht elektronisch verfügbar. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5100 W913/2).

Benötigte Chemikalien: Ammoniumchlorid, 25%ige Ammoniaklösung, Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat, 30% Wasserstoffperoxidlösung, konzentrierte Salzsäure, Wasser, Ethanol zum Waschen, Aceton zum Waschen, verdünnte Salzsäure, Natriumnitrit, Diethylether zum Waschen, Phosphorpentaoxid.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch die Seiten 396-399, 404-406, 415-422, 422-452, 457-463 in Moderne anorganische Chemie, Riedel, 4. Aufl., De Gruyter, 2012; Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VH 5010 R551 M6(4). Isomeriearten, kappa-Nomenklatur.

Versuch 6.7

Darstellung von [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂

2,5 g Ammoniumchlorid werden in einem großen Erlenmeyerkolben in 16,3 mL 25%iger wässriger Ammoniaklösung gelöst. Unter ständigem Rühren werden 5,0 g feingepulvertes Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat in kleinen Portionen zugegeben. Die nächste Portion immer erst zugeben, wenn sich die vorige aufgelöst hat. Unter Hitzeentwicklung bildet sich Hexammincobalt(II)-chlorid. Zur warmen Mischung gibt man unter beständigem Rühren aus einer Bürette langsam, in einem dünnen Strahl 4,0 mL 30% Wasserstoftperoxidlösung. Die Reaktion verläuft stark exotherm unter Sprudeln. Sobald das Sprudeln aufgehört hat, gibt man zur tiefroten Lösung langsam 15 mL konzentrierte Salzsäure. Die Lösung wird auf dem Ölbad 15 Minuten lang auf 60 °C erhitzt (Gummistopfen auf Erlenmeyerkolben legen), anschließend abgekühlt auf Raumtemperatur und abgenutscht. Der Niederschlag wird zuerst mit kleinen Portionen von eiskaltem Wasser gewaschen (insgesamt 10 mL), dann mit 10 mL halbkonzentrierter Salzsäure. Darauf wird zuerst mit Ethanol gewaschen, dann mit Aceton, und anschließend wird der Niederschlag auf der Nutsche gründlich trocken gesaugt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist in der Regel rein genug, um damit weiterzuarbeiten.

Nur falls das UV-Spektrum dieses Produkts nicht dem unten abgebildeten entspricht, nehmen Sie folgenden Reinigungsschritt vor: Das Produkt wird unter leichtem Erwärmen in etwa 45 mL 1 mol/l wässriger Ammoniaklösung gelöst und dann (unbedint im Abzug!) in 45 mL konzentrierte Salzsäure gegossen. Es wird 45 Minuten auf dem Ölbad erhitzt. Dann wird das Komplexsalz wie oben beschrieben isoliert, gewaschen und getrocknet.

Wiegen Sie die erhaltene Menge an Produkt und verteilen Sie sie 1:1 auf die beiden Synthesen der Bindungsisomere. Nachfolgend werden die Synthesen basierend auf 1,5 g [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ beschrieben. Passen Sie entsprechend Ihrer Ausbeute an!

Darstellung von Bindungsisomer 1

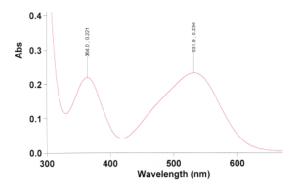
1,5 g [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ werden in einer Lösung aus 15 mL Wasser und 5 mL von 6 mol/L Ammoniak gelöst. Dazu wird unter Rühren erwärmt (auch kurzes Aufkochen kann nötig sein). Dann filtriert man, lässt abkühlen und säuert mit verdünnter Salzsäure an (etwa 5–10 mL). Dann werden 2,0 g Natriumnitrit zugegeben und vorsichtig erwärmt, bis sich der anfangs gebildete rote Niederschlag wieder aufgelöst hat. Man lässt abkühlen und fügt dann vorsichtig 20 mL konzentrierte Salzsäure zu. Kommt es zu merklichem Sprudeln, wird die Lösung in Eis gekühlt, worauf dann die braun-gelben Kristalle abfiltriert werden. Man wäscht zuerst mit Ethanol, dann mit Diethylether und trocknet dann die Kristalle im Exsikator über Phosphorpentaoxid.

Darstellung von Bindungsisomer 2

1,5 g [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ werden in einer Lösung aus 25 mL Wasser und 5 mL konzentriertem Ammoniak gelöst. Dazu wird unter Rühren erwärmt (auch kurzes Aufkochen kann nötig sein). Es wird abfiltriert und dann dem Filtrat tropfenweise halbkonzentrierte Salzsäure zugefügt (etwa 15 mL) bis die Lösung gegenüber Universalindikatorpapier gerade neutral ist. Achtung: Die Lösung darf nicht alkalisch sein! Zur kalten Lösung werden dann 1,5 g Natriumnitrit und 1,5 mL halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und lässt 1--2 Stunden in Eis stehen. Dann nutscht man den lachsfarbenen Niederschlag aus der eiskalten Lösung so schnell wie möglich ab, wäscht mit Eiswasser gefolgt von Ethanol gefolgt von Diethylether und trocknet ihn dann im Exsikator über Phosphorpentaoxid.

Nehmen Sie ein UV-Spektrum von einer verdünnten wässrigen Lösung von [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ auf und vergleichen Sie es mit dem unten abgebildeten. Entspricht es diesem, fahren Sie fort mit der Synthese der beiden Bindungsisomere, ansonsten nehmen Sie den oben beschriebenen Reinigungsschritt vor.

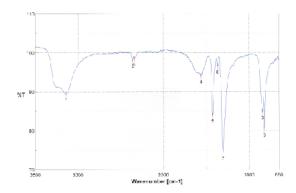
Das UV-Spektrum einer wässrigen Lösung von [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂:



Das UV-Spektrum zeigt bei der langwelligen Bande eine deutliche Schulter. Versuchen Sie sie zu erklären.

Nehmen Sie von beiden Isomeren ein IR-Spektrum auf und ordnen Sie die Banden zu, die durch die NO₂-Gruppe bzw. die ONO-Gruppe verursacht werden. Die Spektren sollten den beiden nachfolgend abgebildeten entsprechen.

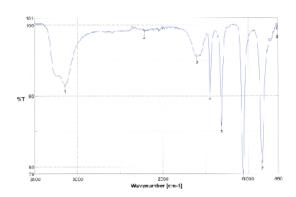
Das IR-Spektrum von Isomer 1:



Peakangaben zum IR-Spektrum von Isomer 1:

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	om-1	%T
- 1	3138.55	89.4256	2	2357.55	88.0376	3	2341.18	98.3303
4	1558.2	93 9536	5	1424.17	83.8992	6	1365.35	96.4205
7	1305.57	74.3039	8	845.533	84.727	9	822.491	80.1942

Das IR-Spektrum von Isomer 2:



Peakangaben zum IR-Spektrum von Isomer 2:

No.	am-1	%T	No.	cm-1	56T	No	cm-1	%T
1	3145.23	91.3926	2	22:6.77	99.3311	3	1099.66	95.5351
4	1448.28	90137		1315.21	85.7503	5	1063.55	78.0376
7	820 847	80.4051	5	658 571	99 1054			

Setzen Sie kleine Mengen ihrer beiden Isomere a) im Ofen der Hitze aus und b) mehrere Tage dem Sonnenlicht. Was passiert? Welches Isomer ist thermodynamisch stabiler?

7 Elektrochemie

7.1 Bestimmung des Standardredoxpotentials des Redoxpaares [Fe(CN)₆]⁴⁻ und [Fe(CN)₆]³⁻

Literatur: Journal of Chemical Education 2007, 84, 1461-1463. Standortsignatur der Fachbibliothek Chemie: VA 5020.

Benötigte Chemikalien und Geräte: Kaliumhexacyanidoferrat(III), Ascorbinsäure, Kaliumdihydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Wasser (dest.), Natronlauge (verdünnt), MP 220 Volt- und pH-Meter (Mettler-Toledo), InLab Redoxelektrode (Mettler-Toledo), Mikropipette (2–20 µL), UV/VIS-Spektrometer.

Vorprotokoll: Neben der oben erwähnten Literaturstelle auch ... (Lambert-Beer-Gesetz, Fe-Komplexe, Standardpotentiale, Redoxtitration, Ascorbinsäure / Dehydroascorbinsäure)

Versuch 7.1

Vorbereitende Aufgaben

Erstellen Sie aus KH_2PO_4 (0,1 mol L^{-1}) und K_2HPO_4 200 mL eines Puffers mit pH 7. Messen Sie zunächst den pH-Wert der Pufferlösung mit einem pH-Meter oder am Titrando unter Verwendung der pH-Glaselektrode. Sollte er unter pH 7 liegen, geben Sie solange verdünnte Natronlauge zu, bis er ca. 7 erreicht. Dann entnehmen Sie 100 mL des Puffers um daraus eine 5 mM Lösung an $K_3[Fe(CN)_{\hat{n}}]$ zu erstellen. Verdünnen Sie diese Lösung mit Puffer auf 0,5 mM

Erstellen Sie 10 mL einer 0,06 M Ascorbinsäure-Lösung.

Finden Sie eine geeignete Wellenlänge für die photometrische Messung, indem Sie von der 0,5 mM Hexacyanidoferrat-Lösung ein Absorptionsspektrum aufnehmen. Nachdem Sie eine geeignete Wellenlänge für die Absorptionsmessungen gefunden haben (Rücksprache mit dem Assitenten / der Assistentin), können Sie mit dem Versuch loslegen.

Redoxtitration

In einem hohen 150-mL-Becherglas werden die Pt-Arbeitselektrode und die Ag/AgCl-Bezugselektrode in 100 mL einer 0,5 mM Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung getaucht. Die Lösung wird konstant gerührt, wobei darauf zu achten ist, dass der Rührfisch die Elektroden nicht berührt. Außerdem sollten Sie einen kleinen Rührfisch verwenden damit Gasblasen und Verwirbelungen an den Elektroden vermieden werden. Sobald die abgelesene Potentialschwankung konstant bleibt, wird ein kleiner Teil der Lösung entnommen, in eine Küvette überführt und die Absorption der FeIII-Verbindung gemessen. Nach der Messung wird der Küvetteninhalt wieder in das Becherglas zurückgegeben. Nun wird mit einem Aliquot von 15 µL einer 0,06 M Ascorbinsäure-Lösung titriert. Hierfür werden Mikropipetten verwendet. (So werden Sie 15–20 Werte für das Potential und die Absorption im Laufe der Titration erhalten). Danach können weitere 15 µL Ascorbinsäure zugeben werden. Der Prozess wird so lange wiederholt, bis die Absorption auf ca. 0,1200 gesunken ist.

Zur Durchführung der photometrischen Messungen stehen im Prinzip drei Geräte zur Verfügung. Die Vorgehensweisen unterscheiden sich nur in der Bedienung der Spektrometer und werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Zur photometrischen Messung am Cary 50 in D2.062

Starten Sie den PC, und schalten Sie das UV/VIS-Spektrometer ein. Klicken Sie auf den Ordner CaryWin UV (Icon auf Desktop). Klicken Sie dann im Programmfenster auf simple reads. Es öffnet sich ein neues Fesnter. Klicken Sie auf den setup-Button links oben. Wählen Sie dort read at wavelength aus und tragen Sie die entsprechende Wellenlänge ein. Wählen Sie unter Y mode als Ordinatenwert die Absorption (sollte bereits so eingestellt sein). Befüllen Sie nun die Glasküvette mit dem Phosphat-Puffer, drücken Sie anschließend den Button Zero. Dann entnehmen Sie die Küvette und befüllen diese mit der 0,5 mM Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung um die Absorption und Konzentration der reinen Fe³⁺-Lösung zu bestimmen. Geben Sie den Küvetteninhalt in das Becherglas zurück. Für eine erneute Messung nach Ascorbinsäure-Zugabe, ist die Zero-Messung nicht mehr nötig, sofern das Programm zwischenzeitlich nicht geschlossen wurde.

Zur photometrischen Messung am UV/Vis-Spektrometer in D1.058

Zur photometrischen Messung am mobilen Spektrometer im D-Saal (Leihgabe Liebig-Lab)

Zur potentiometrischen Messung

Messen Sie nach jeder Ascorbinsäure-Zugabe das Potential. Hierzu verwenden Sie das Gerät MP 220 von Mettler Toledo und eine Einstabmesskette bestehend aus einer Pt-Indikatorelektrode und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode. Entfernen Sie die Wässerungskappe (3 M KCl) von der Elektrode, spülen Sie diese mit destilliertem Wasser ab und tupfen Sie vorsichtig trocken (nicht wischen). Tauchen Sie die Elektrode anschließend in die Messlösung und warten Sie ca. 10 Minuten auf die Potentialeinstellung. Wählen Sie am Messgerät mittels Drücken der *Mode*-Taste mV aus. Gleich nach Zugabe des Aliquot an Ascorbinsäure drücken Sie die Taste *Read*. Sie werden vermutlich beobachten, dass die Potentialanzeige relativ stark, aber konstant schwankt (konstante Schwankung um ca. 35 mV). Beobachten Sie diese Schwankung 2–3 mal und notieren Sie den Maximalwert und den Minimalwert. Die Minimal- und Maximalwerte aus den 2–3 Beobachtungen sollten sich dabei um höchsten 1–2 mV unterscheiden. (Falls in der Zwischenszeit ein stabiler Messwert angezeigt wird, erkennbar durch ein akustisches Signal, drücken Sie erneut auf Read und lesen Sie wieder Maximal- und Minimalwert ab). Nach Entnahme von etwas Lösung für die photometrische Konzentrationsbestimmung und Rückführung der Lösung in das Becherglas werden erneut 15 μL Ascorbinsäure zugegeben und gemessen. Nach jeder Ascorbinsäure-Zugabe sollten Sie eine Abnhame des Potentials und der Absorption beobachten.

Machen Sie sich klar, weshalb Sie im Laufe der Ascorbinsäure-Zugabe eine Abnahme sowohl des Potentials als auch der Absorption beobachten sollten.

Berechnen Sie aus den Absorptionswerten über das Lambert-Beersche-Gesetz die Konzentration an Fe^{III}. Die Konzentration an Fe^{III} können Sie durch Differenzbildung mit der Anfangskonzentration an Fe^{III} erhalten.

Legen Sie ein Excel-Arbeitsblatt mit den folgenden Größen an: A, $c(Fe^{3+})$, $c(Fe^{2+}/Fe^{3+})$, $ln[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$, E(min), E(max), deltaE, E(Mittelwert). Tragen Sie die entsprechenden Daten für jedes Aliquot an Ascorbinsäure-Zugabe ein. Um Probleme durch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis und geringe Konzentrationen zu umgehen, werden Datenpunkte für $ln[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ außerhalb eines Bereichs von -1 bis +1 aus der weiteren Analyse ausgeschlossen.

Erstellen Sie ein Diagramm, in welchem Sie die Größe E(Mittelwert) gegen die Größe In[Fe²⁺/Fe³⁺] auftragen. Ermitteln Sie die Geradengleichung und das Bestimmtheitsmaß (Korrelationskoeffizient).

Ermitteln Sie aus der Geradengleichung n und $E^0([Fe(CN)_6]^4-[Fe(CN)_6]^3-])$ bezüglich der Ag/AgCI-Elektrode.

Ermitteln Sie das Standardpotential für das $[Fe(CN)_6]^4$ -/ $[Fe(CN)_6]^3$ -/System bezüglich der Standard-Wasserstoffelektrode (SWE) indem Sie 0,207 V bzw. 0,2105 V (Wert für die Ag/AgCl-Elektrode mit 3 M KCl als Elektrolyt bezüglich SWE bei 25 °C bzw. 20 °C; vergleiche Produktnummer 81098050 bei Metrohm: *Merkblatt Referenzelektrode*) zu dem Potential addieren, dass sie unter Verwendung der Ag/AgCl-Bezugselektrode gefunden haben. Vergleichen Sie anschließend mit den Literaturwerten (430 mV; siehe P.L. Dutton, *Methods in Enzymology* 1978, 7, 411–435; 436 mV; siehe M. Pandurangachar, B. E. Kumara Swamy, B. N.Chandrashekar, O. Gilbert, S. Reddy, B. S.Sherigara, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010, 5, 1187–1202)

Weshalb entspricht das Standardpotential für das Redoxpaar [Fe(CN)₆]³-] (0,360 V bei pH 0) nicht dem des Redoxpaares Fe²⁺/Fe³⁺ (0,770 V bei pH 0) da ja in beiden Fällen das redoxaktive Paar aus Fe²⁺/Fe³⁺ besteht? Warum fällt das der Cyanidoverbindungen geringer aus?