

Praktikum: *Spektroskopische Methoden und Strukturaufklärung*

(Modul BA-SS)

Einführung

In der Fachausbildung in Physikalischer Chemie wie auch in anderen Teilfächern als Teil des Bachelorstudienganges besteht in verschiedenen Praktika die Gelegenheit, die in den vorangegangenen Semester erworbenen theoretischen Kenntnisse der Methoden der Spektroskopie und Strukturaufklärung in einer Reihe von Versuchen experimentell zu überprüfen.

Die Versuche sind so gestaltet, daß ihre Durchführung auf der Grundlage der folgenden Versuchsbeschreibungen und allgemeiner Literatur selbständig möglich ist. In der Regel werden die Grundlagen der Versuche, im Einzelfall sogar die Versuche selbst, in den Vorlesungen eingehend behandelt. Eine gründliche Bearbeitung dieser Unterlagen vor der Durchführung der Versuche ist jedoch unerlässlich.

Zum ausreichenden Verständnis der Versuche werden in einigen Fällen allgemeine Lehrbücher nicht ausreichen. Für die Beantwortung von Fragen, die über diesen Rahmen hinausgehen, gibt es eine Vielzahl von Büchern, die auf alle nur denkbaren Aspekte der bearbeiteten Themen eingehen. Ein Blick in den Katalog der Universitätsbibliothek vermittelt dazu einen raschen Überblick. Natürlich stehen auch die Betreuer des Praktikums bei Fragen zur Verfügung.

Um einen gleichen, für die erfolgreiche Durchführung der Versuche nötigen Kenntnisstand sicherzustellen finden vor den Versuchen kurze Gespräche mit der/m Betreuerin/Betreuer statt. Dabei werden Vorkenntnisse erwartet, die auf ein ausreichendes Verständnis der zu untersuchenden Phänomene schließen lassen. Für die Vorbereitung mag es dazu hilfreich sein, die im Text und am Ende einiger Versuchsbeschreibungen gestellten Kontrollfragen als zusätzlichen Maßstab zu benutzen. Falls der Stand der Vorkenntnisse eine erfolgreiche Versuchsdurchführung nicht erwarten läßt, wird eine Wiederholung nötig sein.

Versuchstermine vereinbaren sie individuell mit den unten genannten Betreuern. Auch wenn das Vorlesungsverzeichnis für dieses Praktikum keine feste Uhrzeit vorsieht werden Wünsche der Betreuer mit Öffnungszeiten von anderen Praktika kollidieren, dies stellt keinen Beschwerdegrund dar.

Hinweise zum Arbeiten im Labor und zur Arbeitssicherheit

Die Versuche werden in Gruppen von je zwei Teilnehmern/Teilnehmerinnen durchgeführt (außer SS6), die auch das Vorgespräch zusammen absolvieren und gemeinsame Meß- und Versuchsprotokolle abgeben.

Die geltende Gefahrstoffverordnung und die technischen Richtlinien für die Arbeit in Hochschullaboratorien machen die Teilnahme an einer Sicherheitsbelehrung vor Arbeitsaufnahme zwingend erforderlich. Diese Belehrung findet als Veranstaltung des Institutes für Chemie nach Vorankündigung statt. Eine Bescheinigung dient zum Nachweis Ihrer Teilnahme, sie sollte mindestens bis zum Ende des Praktikums sorgfältig aufbewahrt werden. Bitte legen sie diese Bescheinigung bei ihrem ersten Versuch vor, die Vorlage wird auf dem Laufzettel bestätigt. Weitere Hinweise zur sicheren Arbeit und zum Verhalten bei Unfällen und in Gefah-

rensituationen sind den im Praktikum aushängenden Arbeitsanweisungen und Laborordnungen zu entnehmen. Bitte machen Sie sich rechtzeitig damit vertraut, im Notfall ist es dazu zu spät. Informieren Sie sich ebenfalls über die gekennzeichneten Fluchtwege und den Standort von Notduschen, Feuerlöschern, Telefonen und Verbandkästen. Das Tragen einer ausreichenden Schutzbrille ist Pflicht, das Tragen eines Kittels ist in Ihrem eigenen Interesse. Im Praktikum darf nicht geraucht, gegessen oder getrunken werden.

Abfälle sind sachgerecht zu entsorgen. Schwermetallhaltige Lösungen dürfen nicht in das allgemeine Abwasser gelangen, sie sind in die bereitgestellten Sammelgefäße zu geben. Zum Spülen wird nur hochreines Wasser verwendet, auf keinen Fall darf Leitungswasser zum Ansetzen von Meßlösungen verwendet werden. Falls ein Versuch in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht abgeschlossen werden kann, vereinbaren Sie bitte mit den Betreuern einen Termin zur Fortsetzung. Bitte berücksichtigen Sie dabei, daß u.U. am folgenden Versuchstag der Versuch von einer anderen Gruppe durchgeführt werden wird. Kennzeichnen Sie von Ihnen angesetzte Lösungen etc ausreichend.

Protokolle

Im gemeinsam erstellten und in nur einem Exemplar abgegebenen Versuchsprotokoll ist neben einer kurzen Darstellung der durchzuführenden Messung (bitte nicht Skript oder Lehrbücher paraphrasieren) eine vollständige Auswertung mit einer Wiedergabe der erzielten Ergebnisse enthalten. Zum Vergleich sind Literaturwerte (mit bibliographisch korrekter Literaturangabe) anzugeben. Abweichungen sollten diskutiert werden. Stichwortartige Protokolle, unvollständige Sätze oder dürre Hinweise auf benutzte Literatur sind kein zulässiger Ersatz für ein angemessenes Protokoll. Das Abfassen von Protokollen sollte auch als Übung für die Bachelorarbeit gesehen werden. Protokolle müssen innerhalb von zwei Wochen nach Versuchsdurchführung abgegeben werden. Korrekturen, Ergänzungen etc. müssen innerhalb von zwei Wochen nach Abholung des durchgesehenen Protokolls erledigt sein. Andernfalls muß der Versuch wiederholt werden. Bei Protokollabgabe ist der Laufzettel zum Praktikum vorzulegen. Nicht abgeholte Protokolle werden am Semesterende entsorgt. Bitte treffen sie geeignete Vorkehrungen gegen die Folgen von Datenverlusten oder Verlust des Praktikumpartners/der Praktikumpartnerin. Nach komplettem Abschluß eines Versuches – einschließlich eines als korrekt vom Betreuer akzeptierten Protokolls – wird dies in der dafür vorgesehenen Spalte des Laufzettels zum Praktikum bestätigt. Nach Abschluß aller Versuche lassen sie sich den Nachweis der so erbrachten Prüfungsvorleistung vom Organisator des Praktikums (R. Holze) auf dem Laufzettel bestätigen. Bitte legen sie diesen Laufzettel bei der Anmeldung zu mündlicher Prüfung und Klausur vor.

Versuchsübersicht

		BetreuerIn	Telefon	Raum	Seite
SS1	UV-Vis-Spektroskopie	A. Schade	39193	1/313	4
SS2	Magnetische Messungen	E. Klinge	986575	1/331a	10
SS3	Infrarotspektroskopie	R. Holze	31509	1/150	15
SS4	Raman-Spektroskopie: Einfache Messungen an Flüssigkeiten	R. Holze	31509	1/150	18
SS5	Molpolarisation und –refraktion	S. Amann	32088	1/211	23

Die genannten Räume benennen die Arbeitsräume der VersuchsbetreuerInnen, die Laborräume für die experimentellen Untersuchungen können anderenorts sein. Im Zweifelsfall sehen sie auch dort bei der Suche nach.

Versuch SS1: UV-Vis-Spektroskopie: Solvatochromie

Aufgabenstellung

Ermitteln Sie den molaren Extinktionskoeffizienten von 4-Nitroanilin (**1**) in Ethanol und bestimmen Sie anhand dieser Daten die Konzentration einer unbekannt Probe.

Weiterhin ist das solvatochrome Verhalten zweier Farbstoffe (**2,3**) in fünf ausgewählten Lösungsmitteln zu untersuchen und zu charakterisieren. Mittels Farbstoff **3** ist der $E_T(30)$ -Wert eines unbekannt Lösungsmittels zu bestimmen! Entscheiden Sie, um welches Lösungsmittel es sich dabei handelt.

Grundlagen

Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine Elektronenspektroskopie, d.h. es werden Elektronen (Valenzelektronen) angeregt. Trifft Strahlung im UV- oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf ein organisches Molekül, kann bei erfüllter Resonanzbedingung ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angeregt werden. Die mit dieser Anregung verbundene Schwächung der Intensität der Strahlung wird wellenlängenabhängig in der UV-Vis-Spektroskopie detektiert. Der Frequenzbereich eines UV-Vis-Spektrums liegt normalerweise in einem Bereich von 180–800 nm. Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge kann mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale getroffen werden. Gemäß dem MO-Schema spalten Orbitale bei Überlappung in bindende (σ , π), nicht bindende (n) und antibindende Orbitale (π^* , σ^*) auf (siehe Abb. 1, A). Dementsprechend werden die Elektronenübergänge kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ usw. bezeichnet. Da die Energie zwischen den bindenden und dem antibindenden Orbital mit dem Ausmaß der Überlappung der Atomorbitale zunimmt, liefern σ -Orbitale eine erheblich größere Aufspaltung als π -Orbitale (Abb. 1, B).^[1,2]

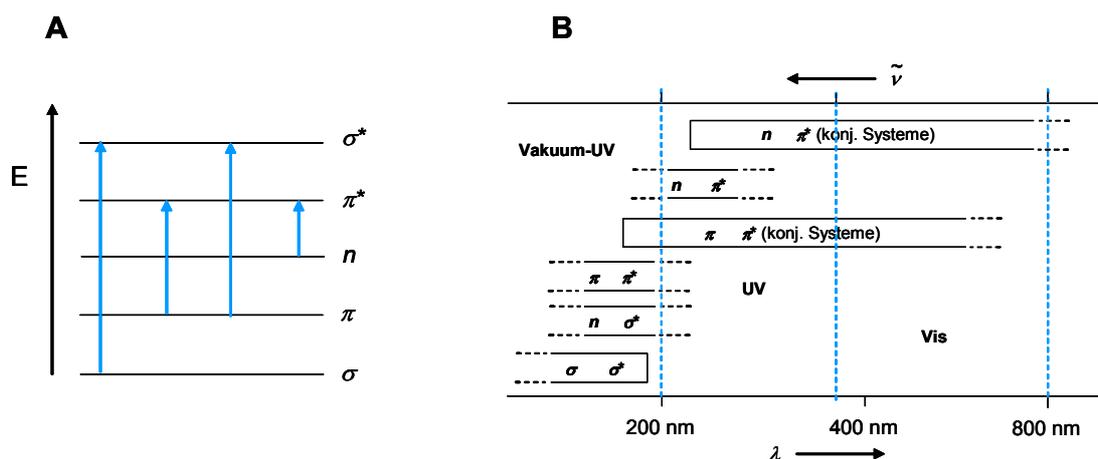


Abb. 1: schematische Darstellung von A) Molekülorbitale und Elektronenübergänge und B) typische Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge.^[1]

Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip ist die Absorptionswahrscheinlichkeit am größten für einen vertikalen Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand, d.h. alle Molekülparameter (Bindungslängen, -winkel, Konformation, Solvationskäfig, usw.) bleiben während des Übergangs erhalten.^[1,2]

UV-Vis Banden sind keine scharfen Linien, sondern werden stets als breite Banden erhalten. Dies hat mehrere Gründe:

- die Elektronenanregung ist mit einer ganzen Kaskade möglicher Schwingungs- und Rotationsanregungen gekoppelt
- Stöße der Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen führen zu der sog. Stoßverbreiterung
- in polaren Lösungsmitteln erfolgt eine Wechselwirkung mit den permanenten und induzierten Dipolen der Lösungsmittelmoleküle
- Wasserstoffbrückenbindungen

Das UV-Vis-Spektrum wird jedoch nicht nur von der Lage, Gestalt und Feinstruktur der Banden bestimmt, sondern auch durch deren Intensität. Gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz ist die Absorption der Anzahl absorbierender Moleküle proportional, so dass sich folgender mathematischer Zusammenhang ergibt. ^[1]

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl.1})$$

E = Extinktion (Absorption)

I_0 = Intensität des eintretenden Lichtstrahls

I = Intensität des austretenden Lichtstrahls

ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c = Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d = Schichtdicke der Küvette [cm]

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen ($c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Mit Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ist es möglich, bei einer bestimmten Wellenlänge die Konzentration einer Farbstoff-Lösung zu bestimmen. Der Betrag des Extinktionskoeffizienten ist von der Wahrscheinlichkeit der Elektronenanregung sowie dem Absorptionsquerschnitt des Chromophors abhängig. Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die dimensionlose Oszillatorstärke. Beträgt diese Null, so ist der Übergang trotz erfüllter Resonanzbedingung verboten. Verbotene Übergänge sind durch kleine Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon = 1-100$) charakterisiert. Es gelten folgende Auswahlregeln: ^[1,2]

- *Spin-Verbot*: Während eines Übergangs darf sich der Gesamtspin des Systems nicht ändern.
- *Symmetrie-Verbot*: Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten (Regel von LAPORTE)
- *Überlappungs-Verbot*: Elektronenübergänge zwischen Orbitalen, die sich nicht oder nur wenig überlappen, sind verboten. (z.B. Charge Transfer-Übergänge)

Die UV-Vis-Spektrometrie ist jedoch nicht nur für Konzentrationsbestimmungen geeignet. Mit Hilfe der UV-Vis-Spektrometrie können ebenso Gleichgewichte untersucht und die Kinetik chemischer Reaktionen verfolgt werden. Die einzige Voraussetzung dafür ist, dass mindestens eine beteiligte Komponente im ultravio-

letten oder sichtbaren Bereich absorbiert.

Unter Solvatochromie wird im Allgemeinen die Änderung der Wellenlänge der UV-Vis Absorption eines Chromophoren beim Übergang von wenig polaren zu polaren Lösungsmitteln verstanden.^[3-6] Dabei kann zwischen positiver und negativer Solvatochromie unterschieden werden. Verschiebt sich das UV-Vis-Absorptionsmaximum mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels zu größeren Wellenlängen („Rotverschiebung“, bathochromer Shift), wird dies als positive Solvatochromie bezeichnet.

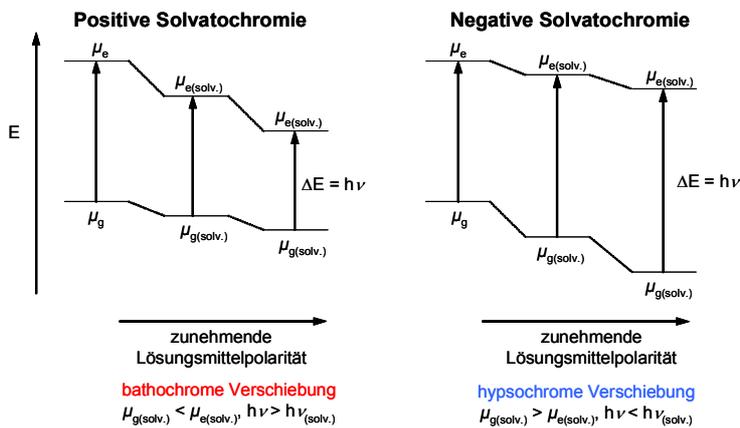


Abb. 2: Schematische Darstellung des Einflusses von polaren Lösungsmitteln auf die Übergangsenergien ΔE zwischen elektronischen Grundzustand μ_g und erstem angeregten Zustand μ_e eines dipolaren Chromophors.^[4]

Dementsprechend ist eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen („Blauverschiebung“, hypsochromer Shift) mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels charakteristisch für eine negative Solvatochromie.^[3,4] Grundlage der Solvatochromie ist die differenzierende Solvation des elektronischen Grundzustandes und des ersten Anregungszustandes eines Chromophors unter Wirkung des FRANCK-CONDON-Prinzips (Abb. 2). Wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels der erste angeregte Zustand aufgrund eines höheren Dipolmomentes stärker als der Grundzustand solvatisiert und somit stabilisiert, resultiert daraus ein bathochromer Shift. Wird hingegen mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität der Grundzustand infolge Solvation besser stabilisiert, liegt eine negative Solvatochromie vor, resultierend in einem hypsochromen Shift (Abb. 2).^[3] Das Solvationsvermögen eines Lösungsmittels ist dabei abhängig von der Gesamtheit der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels. Diese schließen sowohl nichtspezifische Wechselwirkungen wie beispielsweise Coulomb-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen als auch spezifische Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -akzeptor-, Elektronenpaar-donor- und -akzeptor-Wechselwirkungen sowie Charge-Transfer-Wechselwirkungen ein.^[3-5] Dieser komplexe Sachverhalt wird in Abb. 3 verdeutlicht.

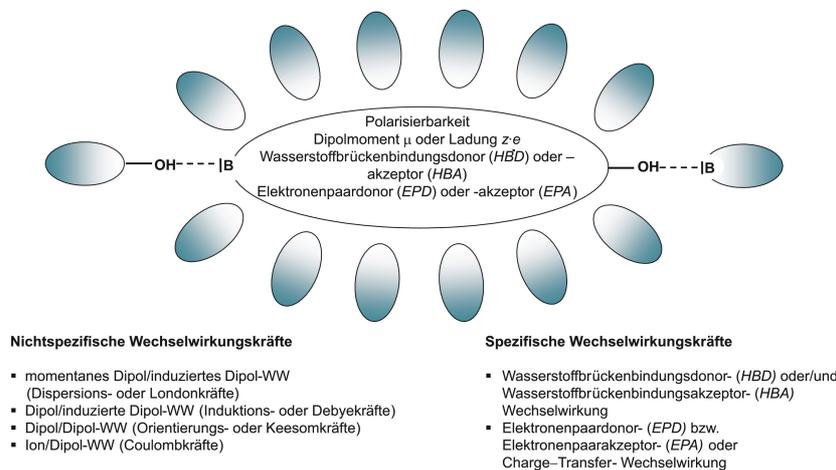


Abb. 3: Schematische 2D-Darstellung der nichtspezifischen und spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einer gelösten Spezies (neutrales Molekül oder Ion) und 14 Lösungsmittelmolekülen aus der ersten Solvationshülle (entnommen aus^[6]).

Nitroanilinderivate stellen eine etablierte Gruppe von solvatochromen Farbstoffe dar und finden vielfältige Anwendung als Indikatoren für die Ermittlung von Lösungsmittelpolaritäten.^[3,5] Das solvatochrome Verhalten dieser Substanzklasse beruht auf dem starken *push-pull* Charakter des aromatischen π -Systems (NO_2 : $-M$ -Effekt; NH_2 , NHR , NR_2 : $+M$ -Effekt). Die NO_2 -Gruppe und NHR - bzw. NH_2 -Funktion bietet zudem Funktionalitäten, welche sich als Wasserstoffbrückendonator bzw. -akzeptor eignen. Lösungsmittel, welche als Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren (*hydrogen bond donating*, HBD) bzw. als-akzeptoren (*hydrogen bond accepting*, HBA) können mit diesen beiden Funktionalitäten in Wechselwirkung treten, wodurch die Stärke des jeweiligen M -Effektes beeinflusst wird, resultierend in einer Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums (Abb.4).

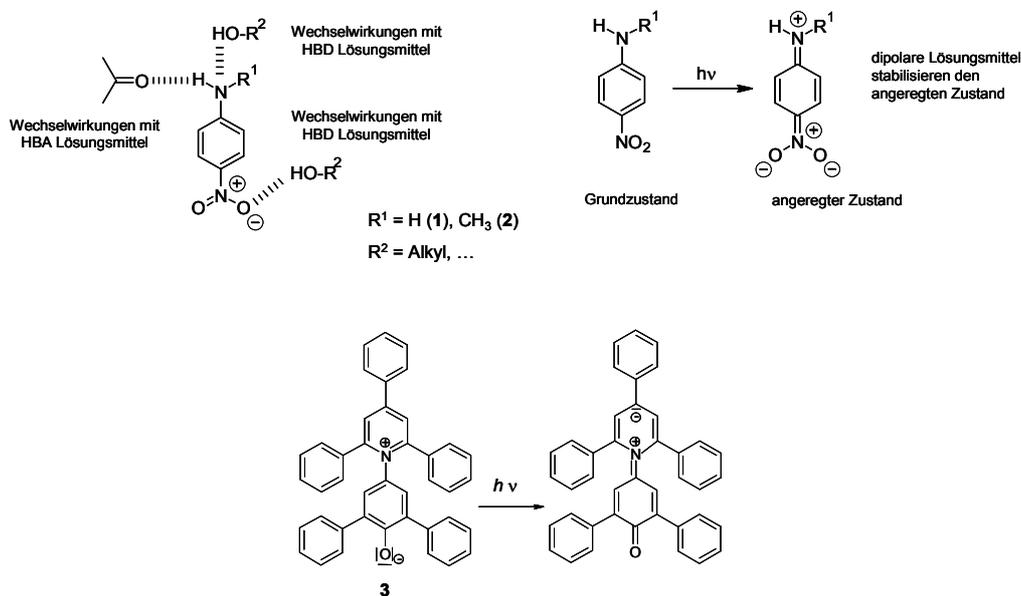


Abb. 4: Ausgewählte Vertreter der Nitroanilinfarbstoffe (**1,2**) sowie der REICHARDT'sche Betainfarbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat (**3**) zur Ermittlung der $E_T(30)$ -Skala.

Eine weitere wichtige Klasse der solvatochromen Farbstoffe stellen die intramolekularioniden Farbstoffe, wie beispielsweise Pyridinium- N -phenolbetaine dar, bei welchen eine Elektronenakzeptordonor- mit einer Elektronenakzeptor-Gruppe über ein konjugiertes System verbunden ist. Mit Anregung erzeugt die La-

dungsüberführung zwischen den beiden Gruppen eine wesentliche Änderung des Dipolmomentes in Größe und Richtung, resultierend in einer deutlichen Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums (siehe Abb. 2). Wie aus Abb. 3 hervorgeht, kann aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungen der komplexe Prozess der Solvation nicht allein durch eine einzige physikalische Größe wie z. B. die Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) oder das Dipolmoment (μ) des Lösungsmittels beschrieben werden. Ausgehend von kinetischen, thermodynamischen oder spektroskopischen Daten geeigneter Referenzprozesse wurden verschiedene empirische Lösungsmittelpolaritätsskalen aufgestellt. REICHARDT *et al.* nutzten die außergewöhnlich große Solvatochromie des 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat-Farbstoffes (Abb.4, **3**) zur Charakterisierung von Lösungsmittelpolaritäten und stellten auf dieser Grundlage eine umfassende Lösungsmittelskala auf.^[3] Die $E_T(30)$ -Werte sind aus der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums berechnete molare Übergangsenergien.

$$E_T(30) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \cdot N_A = \frac{28590 \text{ [kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}]}{\lambda_{\max}} \quad (\text{Gl. 2})$$

In Tab. 1 ist eine Auswahl an Lösungsmitteln mit den dazugehörigen $E_T(30)$ -Werten gezeigt.^[3]

Tab 1.: ausgewählte Lösungsmittel mit den dazugehörigen $E_T(30)$ -Werten.^[3]

Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert	Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert	Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert
Cyclohexan	30.9	Chloroform	39.1	Acetonitril	45.6
Toluol	33.9	Dichlormethan	40.7	2-Propanol	49,2
Diethylether	34.5	1,2-Dichlorethan	41.3	MeOH	51.9
Dioxan	36.0	Aceton	42.2	EtOH	55.4
THF	37.4	DMF	43.2	Formamid	56.6
Ethylacetat	38.1	DMSO	45.1	Wasser	63.1

Ausführung

Chemikalien und Geräte

- UV-Vis Spektrometer MCS 400 (Carl Zeiss Jena GmbH)
- 2 Küvetten mit Deckel (Quarz, Dicke 1 cm)
- EtOH, Cyclohexan, getrocknet über Na; Dichlormethan, getrocknet über CaH₂; DMSO, Acetonitril, spezialrein für Spektroskopie
- 4-Nitroanilin (**1**), *N*-Methyl-4-nitroanilin (**2**)
- 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat (**3**)
- Mikropatel
- 25 ml - Maßkolben, 1 mL, 5 mL, 10 mL Vollpipetten

Versuchsablauf

Vor der Messung erfolgt die Einstellung der Parameter (Auswahl Wellenlängenbereich, Integrationszeit,..) sowie eine Dunkelstrommessung. Als Referenz für die Messungen erfolgt eine Aufnahme des UV-Vis Absorptionsspektrums des reinen Lösungsmittels, dies erfolgt vor der Messung.

1. (a) Stellen Sie aus der bereitgestellten Stammlösung von **1** in EtOH ($c_1 = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) durch Verdünnen mit EtOH mittels Vollpipetten und 25 mL Maßkolben eine Verdünnungsreihe der folgenden Konzentrationen her. $c_2 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_4 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_5 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L und vermessen diese. (b) Zusätzlich nehmen Sie das UV-Vis-Absorptionsspektrum einer Ihnen unbekanntem Konzentration c_6 von **1** in EtOH auf.
2. Die Farbstoffe **2** und **3** werden in Cyclohexan, Acetonitril, Ethanol, Dichlormethan und DMSO gelöst und anschließend ebenfalls UV-vis spektroskopisch vermessen.
3. Aufnahme des UV-Vis Absorptionsspektrums von **3** in einem Ihnen unbekanntem Lösungsmittel

Auswertung

1. (a) Bestimmen Sie mit Hilfe des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes den Extinktionskoeffizienten ϵ von **1** in EtOH (graphische Abbildung). (b) Ermitteln Sie ausgehend von der Verdünnungsreihe die Konzentration c_6 der Lösung.
2. Ermitteln Sie die λ_{\max} -Werte der Farbstoffe **2** und **3**. Charakterisieren Sie die Beobachtungen bezüglich der Lage und Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels (bathochromer oder hypsochromer Shift). Geben Sie eine Erklärung für die beobachteten Verschiebungen an.
3. Berechnen Sie ausgehend von λ_{\max} den $E_T(30)$ -Wert der Lösung und entscheiden Sie, um welches Lösungsmittel es sich dabei handelt.

Literatur:

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**
- [2] Atkins oder andere einschlägige Bücher der Physikalischen Chemie
- [3] C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, 7, 339–351.
- [5] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.
- [6] C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 11, 105–113.

Versuch SS2: Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Metallsalzen

Aufgabenstellung

- Bestimmung der magnetische Flussdichte (Induktion) B eines Elektromagneten in Abhängigkeit von der elektrischen Stromstärke I (0...10 Ampere) mit der Hall-Sonde und einem Teslameter
- Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Feststoffen nach der Methode von Faraday-Curie
- Berechnung der permanenten magnetischen Momente μ_m der betreffenden Metallsalze in Bohr'schen Magnetonen und der Zahl der ungepaarten Elektronen

Versuchsvorbereitung

Vorlesung: Spektroskopie und Struktur

Lehrbücher: RIEDEL, Erwin: *Anorganische Chemie*. 2., verbesserte Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 1990
(Kapitel 5.1: Magnetochemie, Kap. 5.4.6 Ligandenfeldtheorie und Kap. 5.4.7 Molekülorbitaltheorie von Komplexen)

HUHEEY, James E.: *Anorganische Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 1988

LUEKEN, Heiko: *Magnetochemie*. 1. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1999

Klärung der Begriffe:

- Diamagnetika
- Paramagnetika
- Ferromagnetika
- Curiekonstante / Curietemperatur
- magnetische Feldstärke, magnetische Flussdichte

Grundlagen

Bringt man Materie in ein starkes Magnetfeld, werden die magnetischen Dipolmomente (sowohl permanente als auch induzierte) im Inneren des Materials ausgerichtet. Diese Magnetisierung M wird durch das resultierende magnetische Moment μ_m pro Volumeneinheit V definiert. Bei para- und diamagnetischen Substanzen verhält sich die Magnetisierung proportional zur Magnetfeldstärke H .

$$M = d\mu_m/dV = \chi_m H \quad (1)$$

Der in der Gleichung auftretende Proportionalitätsfaktor χ_m ist eine dimensionslose stoffspezifische Größe und wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet.

Neben der volumenbezogenen magnetischen Suszeptibilität existiert noch die stoffmengenbezogene oder molare magnetische Suszeptibilität χ_n sowie die druckunabhängige spezifische oder Massensuszeptibilität χ_g .

$$\chi_n = \chi_m \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{in m}^3/\text{mol} \quad \chi_g = \frac{\chi_m}{\rho} \quad \text{in m}^3/\text{g}$$

In Bezug auf ihr magnetisches Verhalten unterscheidet man drei Stoffgruppen - die Diamagnetika, die Paramagnetika und die Ferromagnetika, die sich unterschiedlichen Suszeptibilitätswerten zuordnen lassen.

	$\chi_n < 0$	$\chi_n > 0$
$\chi_n = \text{const}; \chi_n \ll 1$	Diamagnetika ($-10^{-10} \dots -10^{-4}$) temperaturunabhängig	Paramagnetika ($10^{-7} \dots 10^{-2}$) temperaturabhängig
$\chi_n = f(H); \chi_n \gg 1$		Ferromagnetika (bis ca. 10^6) temperaturabhängig

Mischungen oder Lösungen besitzen eine magnetische Suszeptibilität, die sich additiv aus denen der Partner zusammensetzt, falls nicht einer der Bestandteile beim Lösungsvorgang sehr starke Veränderungen erfährt.

$$\chi_{nAB} = x_A \cdot \chi_{nA} + x_B \cdot \chi_{nB} \quad (2)$$

$$\chi_{gAB} = \frac{1}{100} (w_A \cdot \chi_{gA} + (100 - w_A) \cdot \chi_{gB}) \quad (3)$$

Hier bezeichnen $\chi_g = \chi_n / M$ die spezifische magnetische Suszeptibilität pro Gramm Substanz, x den Stoffmengenanteil und w die Massenprozent.

Ein inhomogenes Magnetfeld übt auf einen diamagnetischen Körper eine Kraft in Richtung abfallender und auf einen paramagnetischen Körper eine solche in Richtung ansteigender Feldstärke - entsprechend dem Vorzeichen von χ_m - aus. Die Kraft wird bei konstanter Feldstärke zur Messung der Suszeptibilität benutzt.

In diamagnetischen Stoffen wird das magnetische Moment erst vom äußeren Feld durch Beeinflussung der Elektronenbewegung erzeugt. In paramagnetischen Stoffen besitzen Atome, Ionen oder Molekülgruppen bereits von vornherein permanente magnetische Dipolmomente. Es tritt eine Überlagerung von Para- und Diamagnetismus auf. Die Suszeptibilität eines paramagnetischen Stoffes setzt sich aus dem paramagnetischen und diamagnetischen Anteil, der stets vorhanden ist, zusammen.

$$\chi_m = \chi_{para} + \chi_{dia} \quad (4)$$

Da die paramagnetische Suszeptibilität sehr viel größer als die diamagnetische ist (Faktor $10 \dots 10^3$), wird der diamagnetische Anteil häufig vernachlässigt.

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilitäten sind abhängig vom Aggregatzustand der zu untersuchenden Substanz unterschiedliche Verfahren gebräuchlich.

1. Die Zylindermethode nach Gouy, bei welcher feste Substanzen in einem Zylinder so zwischen die Pole

eines Magneten gebracht werden, wobei sich ein Teil des Zylinders im homogenen Magnetfeld und der andere sich außerhalb des Magnetfeldes befindet. Die dabei auftretende Kraft wird mit einer empfindlichen Waage bestimmt.

2. Die Methode nach Faraday-Curie, bei der sich die Probe in einem inhomogenen Magnetfeld befindet und die Kraftwirkung im Vergleich zu einer Referenzsubstanz ausgewertet wird.

$$\Delta F = (\chi_{m1} - \chi_{m0}) \cdot \Delta V \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \quad (5)$$

χ_{m1} magnetische Suszeptibilität der Probe

χ_{m0} magnetische Suszeptibilität des anderen Mediums (Referenzsubstanz oder Luft)

ΔV verdrängtes Volumen

H magnetische Feldstärke

z Richtung, in der das Magnetfeld wirkt

Durch Integration erhält man

$$F_z = m \cdot g = \frac{1}{2} (\chi_{m1} - \chi_{m0}) A \mu_0 (H^2 - H_0^2) \quad (6)$$

mit A = Querschnitt

Aus $(\chi_{m1} - \chi_{m0}) \propto m$ folgt, daß $\left(\frac{\chi_{m1}}{m} - \frac{\chi_{m0}}{m} \right) = const$. Somit gilt:

$$\frac{\chi_{m1}}{m_1} - \frac{\chi_{m0}}{m} = \frac{\chi_{m2}}{m_2} - \frac{\chi_{m0}}{m} \quad (\text{Massensuszeptibilität}) \quad (7)$$

$$\frac{\chi_{n1}}{M_1} = \frac{\chi_{n2}}{M_2} \quad \text{mit} \quad M = \frac{\Delta m}{n} \quad (8)$$

$$\chi_{n2} = \frac{\chi_{n1} \cdot n_1 \cdot \Delta m_2}{n_2 \cdot \Delta m_1} \quad (9)$$

Nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz gilt für den temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (10)$$

mit $C = \frac{\mu_0 \cdot N_A}{3k \cdot 4\pi} \cdot \mu_m^2 \quad (11)$

und $\mu_m = \sqrt{\frac{3kT \chi_n 4\pi}{\mu_0 N_A}} \quad (12)$

C Curie-Konstante	N_A Avogadro-Zahl ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
T Temperatur	k Boltzmann-Konstante ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
θ Curie-Temperatur	μ_m magnetisches Moment der Probe
μ_0 Permeabilität im Vakuum ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$)	

Zur theoretischen Abschätzung der Anzahl der ungepaarten Elektronen in paramagnetischen Stoffen kann das magnetische Moment μ_m in Bohr'schen Magnetonen berechnet werden.

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B \quad (13)$$

μ_B ...Bohr'sches Magneton ($9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$)

Hierdurch lassen sich Aussagen über die Struktur des Komplexes und über die Besetzung der d-Orbitale im Zentralion treffen, und man kann die Ligandenfeldstabilisierungsenergie berechnen.

$$LFSE = (0,4 \cdot x - 0,6 \cdot y) \Delta_o \text{ im Oktaederfeld} \quad (14)$$

x Besetzung im t_{2g} -Orbital

y Besetzung im e_g -Orbital

2. Die Steighöhenmethode nach Quinke ist eine auf Flüssigkeiten und Gase anwendbare Variante der Zylindermethode. Es wird der dünne Schenkel eines U-Rohres zwischen die Polschuhe des Magneten gebracht und im Bereich maximaler Feldstärke eines radialsymmetrischen inhomogenen Feldes der Höhenunterschied der Flüssigkeitssäule gemessen, wobei der im allgemeinen größere Querschnitt des Gefäßes außerhalb des Feldes verbleibt. Es gilt die vereinfachte Beziehung:

$$\chi = \frac{2\rho g}{\mu_0 H^2} \Delta h. \quad (15)$$

Δh Höhenunterschied

ρ Dichte

g Erdbeschleunigung

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Geräte: Elektromagnet, der zwischen seinen Polschuhen ein etwa 1 cm langes inhomogenes magnetisches Feld mit einer maximalen Feldstärke von 1 Tesla erzeugen kann, Amperemeter, Stelltrafo, Teslameter, Hall-Sonde, Laufgewichtswaage, Wägesatz, Mörser

Chemikalien: verschiedene Metallsalze: $[\text{Co}(\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_2$; $\text{K}_3\text{Fe}[(\text{CN})_6]$; $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$

Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuches wird mit der Hallsonde und dem Teslameter eine Funktion des Elektromagneten ermittelt; $B = f(I)$ im Bereich 0...10 A, bei einem Abstand der Polschuhe von 1 cm.

Die magnetischen Suszeptibilitäten fester Stoffe werden nach der Methode von Faraday in der Weise bestimmt, dass der Festkörper an der Aufhängevorrichtung einer Laufgewichtswaage so befestigt wird, dass sich der untere Rand deutlich im inhomogenen Bereich des Magnetfeldes befindet.

Zunächst wird eine Messreihe mit leerem Probenglas durchgeführt, um dessen Beitrag zum Meßergebnis zu bestimmen. Durch Regelung des Stromes am Stelltrafo werden unterschiedlich starke Magnetfelder erzeugt. Man liest die jeweilige Masse der Probe bei 0, 2, 4, 6 und 8 A ab. Aus jeweils drei Messungen wird der Mittelwert gebildet.

Anschließend misst man in analoger Weise eine Probe von Manganchlorid-Tetrahydrat, die bei den Berechnungen als Referenzsubstanz dient ($\chi_{m(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})} = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$), rotes Blutlaugensalz sowie ein weiteres vom Betreuer vorgegebenes Metallsalz. Vor dem Befüllen des Probengefäßes können die zu untersuchenden Übergangsmetallsalze zu einem feinen Pulver zermahlen werden.

Auswertung

Erstellung der entsprechenden Funktion $H = f(I)$.

Bestimmung der spezifischen und molaren Suszeptibilitäten der Salze.

Berechnung der permanenten magnetischen Momente in Bohrschen Magnetonen und der ungepaarten Elektronenzahl sowie Berechnung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie für die zuvor gemessenen Substanzen (außerdem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (gelbes Blutlaugensalz)) mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie.

Versuch SS3: Infrarotspektroskopie: Strukturaufklärung organischer Verbindungen und Rotationsschwingungsspektren

Aufgabenstellung

1. Die Struktur von drei ausgewählten organischen Verbindungen ist IR-spektroskopisch zu ermitteln.
2. Von HCl soll ein Rotationsschwingungsspektrum aufgezeichnet werden mit dessen Hilfe das Trägheitsmoment, der Kernabstand und die Kraftkonstante berechnet werden

Vorbereitung

Informieren Sie sich über die IR-Spektroskopie in der Literatur oder anhand der Vorlesungsaufzeichnungen. Verschaffen Sie sich Klarheit über folgende Begriffe:

- elektromagnetische Strahlung
- Wechselwirkung Strahlung - Materie
- Oszillatormodelle
- Auswahlregeln
- Normalschwingungen
- Charakteristische Schwingungen
- Rotationsschwingungsübergang
- Lambert-Beersches Gesetz
- Aufbau und Funktionsweise von Infrarotspektrometern
- Probenpräparation/Küvetten (allgemein für feste, flüssige, gasförmige Proben)
- Welche Aussagen lassen sich IR-spektroskopisch über eine Untersuchungssubstanz treffen?
- Wie lassen sich aus spektroskopischen Daten das Trägheitsmoment, der Kernabstand und die Kraftkonstante einer gasförmigen 2-atomigen Verbindung berechnen?

Ausführung

Teil 1: Identifizierung organischer Substanzen

Aus drei weißen organischen Substanzen wird nach Anleitung ein KBr-Pressling angefertigt. Die IR-Spektren der Presslinge werden mit einem FT-IR-Spektrometer Digilab BioRad FTS 40 aufgenommen und auf 3.5"-Diskette gespeichert im ASCII-Format zur Auswertung mitgenommen. Von den Substanzen ist die Elementaranalyse bekannt, mit deren Hilfe mögliche Summenformeln errechnet werden können. Mit dieser Information und der Zuordnung charakteristischer Schwingungsfrequenzen lassen sich einige der Substanzen bereits identifizieren. Die endgültige Zuordnung kann z. B. mit dem Merck FT-IR Atlas oder anderen unten benannten Literaturquellen erfolgen. Die Eingabe der Summenformel in eine Datenbank wird nicht

ausreichen, da keine frei verfügbare Datenbank alle zu einer Summenformel bekannten Verbindungen mit ihren Schwingungsspektren auflistet. Unzweckmäßiger Gebrauch wird vielmehr zu unsinnigen Zuordnungen führen. Der Gebrauch von Korrelationsgraphen (z.B. in Socrates, s.u.) wird dringend angeraten. Im Protokoll sollten neben der Identifizierung die Berechnungen der Summenformeln, sowie die Zuordnung wenigstens 3 charakteristischer Schwingungen pro Verbindung enthalten sein.

Ergebnisse der Elementaranalysen:

Probe	Masseprozent				
	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%
A	37,510392	4,1971914	58,292417		0
B	74,94315	12,578544	12,478306		0
C	15,778975	5,2967225		0	36,801494
D	85,688477	5,5315585	8,7799642		0
E	75,99683	12,755395	11,247775		0
F	78,896969	10,593726	10,509305		0
G	44,446583	6,2166378	49,33678		0
H	66,668591	3,7299109	29,601498		0
I	32,011019	4,0295745	63,959407		0
J	68,846265	4,952244	26,201491		0
K	19,999907	6,7136145	26,640455	46,646023	0
L	57,838408	3,6403743	38,521218		0
M	40,002078	6,7139946	53,283927		0
N	58,537631	4,0937596	25,991274	11,377335	0
O	57,838408	3,6403743	38,521218		0
P	71,950419	12,076241	15,97334		0
Q	57,838408	3,6403743	38,521218		0

Teil 2: Aufnahme des Rotationsschwingungsspektrums von HCl

Das Rotationsschwingungsspektrum von HCl wird mit dem FT-IR-Spektrometer Digilab BioRad FTS 40 aufgenommen.

Grundsätzlicher Ablauf der Messung:

- Evakuieren der 10 cm Gasküvette mit einer Membranpumpe
- Einstecken der Gasküvette in die Halterung im Probenraum
- Messung des Referenzspektrums der leeren Küvette, dann Küvette herausnehmen
- Einsaugen* des HCl in die Küvette, Küvette wieder einsetzen.
- Messung des Spektrums von HCl

* Woher bekommt man im Labor kleine Mengen gasförmiges HCl? Die einfachste Lösung ist hier die beste!

Im Protokoll müssen enthalten sein:

- Zuordnung aller im Spektrum auftretender Rotationsschwingungsübergänge
- Bestimmung der Rotationskonstante und der Wellenzahl des „reinen“ Schwingungsüberganges von H^{35}Cl

- Berechnung des Trägheitsmomentes, des Kernabstandes und der Kraftkonstante von H^{35}Cl
- Berechnung der Lage des „reinen“ Schwingungsüberganges von D^{35}Cl unter der Annahme, daß diese Verbindung die gleiche Kraftkonstante hat.

Literatur

J.M. Hollas: Modern Spectroscopy. WILEY, Chichester 1987

P.R. Griffiths, J.A. De Haseth: Fourier transform infrared spectrometry. Wiley-Interscience 2007

G. Socrates: Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley&Sons, Chichester 2001

N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Boston ³1990

H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1963

Vom Gebrauch des folgenden Buches wird abgeraten: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8., überarb. und erw. Aufl., Verlag Thieme, Stuttgart 2012. Das Buch enthält zahlreiche teilweise schwerwiegende Fehler.

Die folgenden Bücher sind nur von sehr begrenztem Nutzen, die bibliographischen Angaben hat der Versuchsbetreuer nicht selbst erstellt:

Merck-FT-IR-Atlas (VG 9206 pac, Lesesaal)

H. Günzler, H.M. Heise: IR-Spektroskopie, eine Einführung (VG 9200 gue, Lesesaal/Freihand)

(Günzler, H., Böck, H., IR-Spektroskopie, eine Einführung (VG 9200 gue, Freihand)

P. W. Atkins: Physikalische Chemie (VE 5000 atk, Lesesaal/Freihand, Auflage beliebig)

Praktische Hinweise zur Durchführung:

Pro Arbeitsgruppe ist mindestens ein paar Baumwollhandschuhe (z.B. aus dem Chemikalienlager) zum Umgang mit den benutzten Geräten mitzubringen. Nach ca. sechs Stunden Betrieb muß u.U. der Flüssigstickstoffdewar im Spektrometer nachgefüllt werden.

Wenn die Preßform schwergängig wird sollte des Formoberteil mit reichlich Wasser gereinigt und sorgfältig getrocknet werden.

Das Spektrometer speichert jedes gemessene Spektrum automatisch.

Dateinamen sind kurz und in Großbuchstaben ohne Sonderzeichen einzugeben, alle Makros in Kleinbuchstaben.

Zum Datentransfer vom Spektrometerrechner ist zwingend eine 3,5“-Zoll-Diskette erforderlich.

Aufgabenstellung

1. Das Raman-Spektrum von Tetrachlorkohlenstoff ist bei verschiedenen Auflösungen aufzunehmen. Die beobachteten Banden sind zuzuordnen, dabei ist die Chlorisotopenverteilung zu berücksichtigen.
2. Das Raman-Spektrum einer unbekanntes Flüssigkeit ist aufzuzeichnen, gefundenen Banden sind zuzuordnen, mit ihnen ist die Substanz zu identifizieren.
3. Das Raman-Spektrum einer mitgebrachten Flüssigkeit (farblos, geringer Wassergehalt) ist aufzuzeichnen, die gefundenen Banden sind zuzuordnen.

Grundlagen

Die Raman-Spektroskopie ist keine Absorptionsspektroskopie. Ihre besondere Bedeutung ist u.a. darin begründet, daß sie die IR-Spektroskopie ergänzt. IR-inaktive Verbindungen bzw. Teile von Verbindungen sind meistens Raman-aktiv. Die Probe wird mit UV- bis VIS-Licht hoher Intensität bestrahlt (Erregungsstrahlung, Primärstrahlung). Eine Absorption findet nicht statt, es erfolgt aber eine Streuung (Streustrahlung, Sekundärstrahlung). Die Elektronen schwingen dabei in einer Frequenz mit, die der Primärstrahlung entspricht, ohne das es zu Quanten-Sprüngen kommt. Die Anregungsbedingung der Änderung eines vorhandenen Dipolmomentes ist nicht erfüllt. Bei diesen Mitschwingungen wird aber das Teilchen zum Dipol, da sich bei der Schwingung die Polarisierbarkeit α ändert. Ein Dipolmoment wird induziert, dadurch ist Strahlungsabgabe möglich. Bei der spektroskopischen Untersuchung dieser Streustrahlung findet man im Spektrum Linien bzw. Banden geringer Intensität bei größeren und kleineren Wellenlängen als der Anregungswellenlänge. Die Differenz zwischen der Wellenzahl der Primärstrahlung und den um bestimmte Beträge »verschobenen« Linien nennt man Raman-Verschiebung. Die Werte der Verschiebung liegen nicht in der Größenordnung der kurzwelligen Erregerstrahlung, sondern entsprechen IR-Quanten.

Ein Raman-Spektrometer besitzt folgenden prinzipiellen Aufbau (Bild 5.1). Als Primärstrahlungsquelle werden vorwiegend Laser verwendet. Der Spiegel Sp bewirkt eine Erhöhung der Streulichtausbeute. Da die Meßstrahlung im Vis- bis UV-Bereich liegt, sind an das Monochromatormaterial usw. keine speziellen Ansprüche zu stellen. Als Empfänger werden Photomultiplier oder lichtempfindliche Halbleitersysteme (CCD) verwendet.

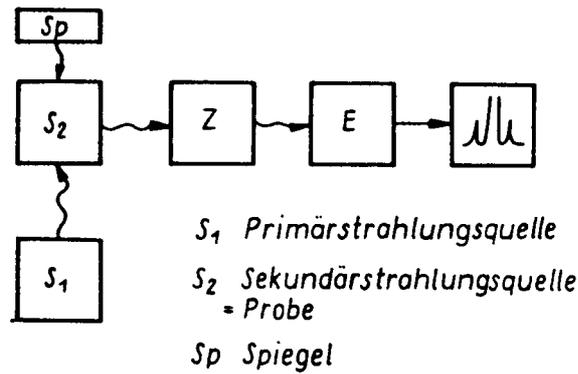


Bild 5.1: Blockschema eines Raman-Spektrometers, Z = Monochromator, E = Detektor.

Ein solches Streuspektrum besitzt prinzipiell folgendes Aussehen (Bild 5.2, links).

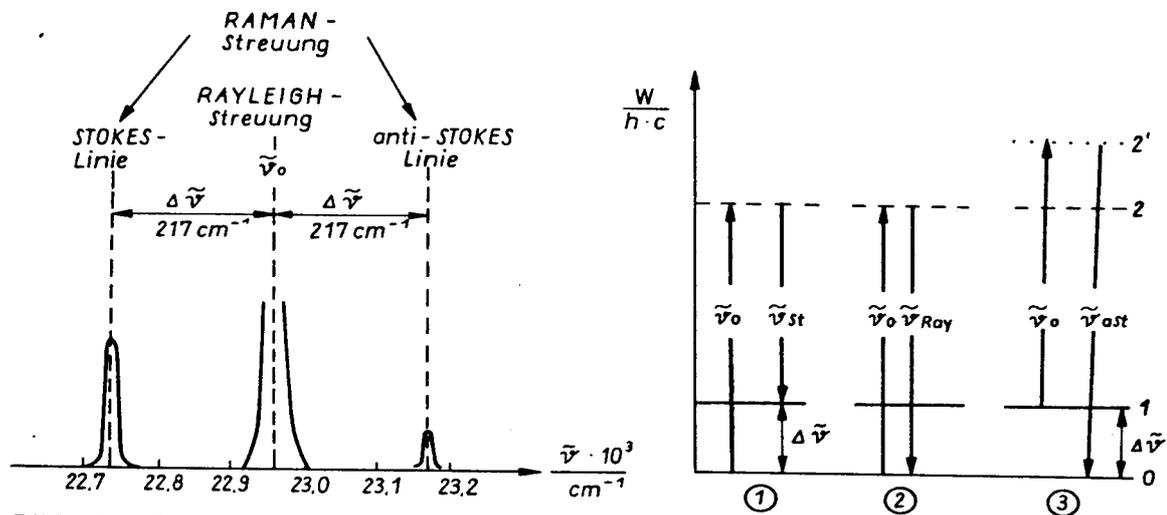


Bild 5.2: Raman-Spektrum (links), Termschema dazu (rechts).

Neben der Streuung des Primärlichtes (Rayleigh-Streuung) tritt energieärmere Raman-Strahlung (Stokes-Linien, da das Stokes-Gesetz Gültigkeit besitzt) und energiereichere Raman-Strahlung sehr geringer Intensität (anti-Stokes-Linien) auf. Die Differenzen der Wellenzahlen liegen im langwelligen IR-Bereich (Schwingungsbereich). Die Strahlung muß also durch Schwingungen der Atome einer Molekel zustandekommen, die durch die Primärstrahlung angeregt wird. Im vereinfachten Termschema lassen sich die beschriebenen Vorgänge etwa folgendermaßen darstellen (Bild 5.2, rechts). Term 0 stellt den Grundzustand dar, Term 1 einen angeregten Schwingungszustand, Term 2 bzw. 2' sind nicht erlaubte Elektronenanregungszustände (virtuelle Zustände, keine Quantenabsorption möglich, aber Streuung in alle Raumrichtungen). $\bar{\nu}_{st}$ bzw. $\bar{\nu}_{ast}$ sind die Wellenzahlen der Raman-Streuung. $\Delta\bar{\nu}$ ist die Verschiebung. Beim Übergang 3 stammt die Mehrenergie der Strahlung aus der Energie des angeregten Schwingungszustandes (Term 1 des Bildes 5.2, rechts). Die Verschiebungswerte lassen sich ähnlich auswerten wie die Absorptionsbanden der IR-Spektroskopie. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden.

Bei welchen Teilchen treten diese Effekte auf? Der Raman-Spektroskopie sind Teilchen zugänglich, die zumindest in einer Achse polarisierbar sind, ein Dipolmoment also induziert werden kann, wenn durch elektromagnetische Felder die Elektronenhülle in ihrer Geometrie verändert wird. Die Polarisierbarkeit α steht mit der Dielektrizitätskonstante ε in folgender Beziehung:

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_r - 1)M\varepsilon_0}{N_L\rho}$$

(M : Molmasse, ρ : Dichte)

α besitzt die Größenordnung von ca. 10^{-24} ml (etwa Molekülvolumen). Ändert sich bei den beschriebenen Vorgängen dieser Wert, so ist die Verbindung Raman-aktiv. Die Anregungsbedingung lautet also

$$\frac{d\alpha}{ds} \neq 0$$

mit s = Normalschwingung

An Hand des Beispiels CO_2 soll dies abschließend erläutert werden (Bild 5.3).

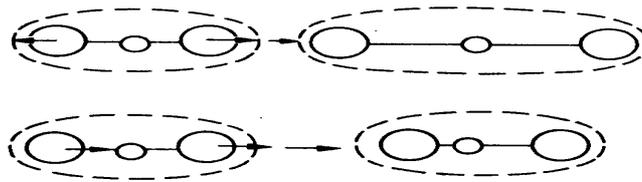


Bild 5.3: Valenzschwingungen einer CO_2 -Molekel, oben: symmetrische Streckschwingung, unten: asymmetrische Streckschwingung.

Es wurde bereits festgestellt, daß die symmetrische Valenzschwingung IR-inaktiv ist, das Dipolmoment ändert sich nicht (Bild 5.3, oben). Wir erkennen aber, daß sich die volumenproportionale Polarisierbarkeit α sehr wohl verändert, diese Schwingung also Raman-aktiv ist. Bei der asymmetrischen Schwingung dagegen ändert sich nur das Dipolmoment, die Polarisierbarkeit nicht. Diese Schwingung ist IR-aktiv, aber Raman-inaktiv (Bild 5.3, unten). Im allgemeinen sind bei hochsymmetrischen Molekeln IR-aktive Schwingungen Raman-inaktiv und umgekehrt. Es gibt allerdings auch solche, die weder IR- noch Raman-aktiv sind, und auch solche, die sowohl IR-Banden als auch Raman-Verschiebungen zeigen. Lediglich für Moleküle mit einem Symmetriezentrum gilt ein »Alternativerbot«, ein konsequentes »entweder - oder«. Damit ist z. B. eine Anwendungsmöglichkeit für die Strukturforschung angedeutet. Über weitere Einzelheiten der Auswahlregeln in der Schwingungsspektroskopie geben Lehrbücher Auskunft.

Als Anregungsquelle finden praktisch stets Gasionen- oder Festkörperlaser Verwendung. Ihre Funktionsweise und ihr Aufbau sind in Lehrbüchern der Physik beschrieben.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Laser-Ramanspektrometer mit zwei Gasionenlasern

Meßküvetten

diverse Flüssigkeiten wie angegeben, die mitgebrachte Flüssigkeit sollte farblos und partikelfrei sein

Ausführung

Bei diesem Versuch arbeiten Sie mit energiereicher Laser-Strahlung. Die verwendeten Systeme sind für eine Lichtleistung von bis zu fünf Watt bei ausgewählten Lichtwellenlängen ausgelegt. Bereits wenige Mikrowatt genügen dagegen, die Netzhaut des Auges unwiderruflich zu schädigen. Äußerste Umsicht und Vorsicht sind oberstes Gebot. Um unbeabsichtigte Reflektionen des Lichtstrahls zu vermeiden sollten keine reflektierenden Teile (Schmuck, Bekleidung) in der Nähe des Gerätes getragen werden. Die Bestimmungen der Laser-Schutzverordnung sind einzuhalten.

Zur Erzeugung des Lichtes sind große elektrische Ströme aus dem Drehstromnetz erforderlich, die erzeugte Abwärme (ca. 15 - 20 kW) wird über eine Wasserkühlung abtransportiert. Berühren elektrischer Leitungen nach Manipulationen an den elektrischen Versorgungsleitungen kann tödlich sein. Ein Versagen der Wasserkühlung nach z.B. unbeabsichtigtem Ausschalten der Umwälzpumpe oder Auslösen der Temperaturüberwachung hat katastrophale Folgen für das Lasersystem, ein Ersatzplasmrohr kostet ca. 30000 EURO.

Die Küvette wird im Strahlengang befestigt und justiert, das Raman-Spektrum auf dem Schreiber aufgezeichnet.

Auswertung

Als Hilfestellung sollten Sie sich Infrarot- und Ramanspektren aus der Bibliothek beschaffen. Versuchen Sie möglichst alle gefundenen Banden den Molekülschwingungen zuzuordnen.

Literatur

F.-M. Schnepel, Chemie in unserer Zeit **14**(5) (1980) 158;

Autorenkollektiv: Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin¹⁴ 1975, S. 103;

G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim 1986;

D.H. Williams und I. Fleming: Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991;

Untersuchungsmethoden in der Chemie (H. Naumer, W. Heller (Hrsg.)), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990;

F.R. Dollish, W.G. Fateley und F.F. Bentley: Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds, Wiley-Interscience, New York 1974;

J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie, Thieme-Verlag Stuttgart 1982;

Handbook of Raman Spectroscopy (I.R. Lewis, H.G.M. Edwards, Hrsg.) Marcel Dekker Inc., New York 2001;

E. Smith and G. Dent: Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, Wiley, Chichester, United Kingdom, 2005;

R.L. McCreery: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, John Wiley and Sons, New York 2000.

Vom Gebrauch des folgenden Buches wird abgeraten: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8., überarb. und erw. Aufl., Verlag Thieme, Stuttgart 2012. Das Buch enthält zahlreiche teilweise schwerwiegende Fehler.

Versuch SS5: Molpolarisation und Molrefraktion

Aufgabenstellung

Messung der relativen Dielektrizitätskonstanten (Dielektrizitätszahl) und des Brechungsindex

- 1.1 Kalibrierung des DK-Meters mit Luft, Isoamylalkohol, und Aceton.
- 1.2 Bestimmung der relativen Dielektrizitätszahl (DK) ϵ_r verschiedener Substanzen bei **20 °C**.
- 1.3 Bestimmung der Brechzahl n der unter 1.1 und 1.2 gegebenen Substanzen bei **20 °C**.
- 1.4 Bestimmung der ϵ_r **einer** der Substanzen bei verschiedenen Temperaturen.

Grundlagen

Bekanntermaßen lässt sich die Kapazität eines Kondensators durch das Einbringen eines Dielektrikums (nicht leitender Stoff) vergrößern. Diese Erscheinung ist nur durch eine Ladungstrennung im Dielektrikum auf molekularer Ebene zu erklären.

Die Ladungstrennung kann im elektrischen Feld durch eine Verschiebung der Elektronenhülle gegen die Kerne erreicht werden, somit wird ein Dipolmoment induziert. Die Proportionalitätskonstante zwischen induziertem Dipolmoment und el. Feldstärke ist die Polarisierbarkeit α .

Clausius und Mosotti formulierten folgenden Zusammenhang und führten damit die molare Polarisation P_{mol} ein:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \equiv P_{mol} \quad (1)$$

Besteht das Dielektrikum aus polaren Molekülen, so geht in die Polarisation zusätzlich der Orientierungsanteil der Dipole ein. Debye leitete 1912 Gleichung (2) unter Berücksichtigung des Dipolmomentes μ ab:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \equiv P_{mol} \quad (2)$$

Diese Gleichung ermöglicht es uns, die Polarisierbarkeit und das permanente Dipolmoment von Molekülen aus Messungen von ϵ_r bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Hierzu berechnen wir aus Gleichung (2) P_{mol} und tragen die berechneten Werte gegen $1/T$ auf. Die Steigung der Geraden ergibt sich zu $N_A \mu^2 / 9 \epsilon_0 k$, und ihr Achsenabschnitt bei $1/T = 0$ ist $N_A \alpha / 3 \epsilon_0$. Bei hohen Temperaturen überwiegt die Verschiebungspolarisation, der Anteil der Orientierungspolarisation wird verschwindend klein.

Aus den Maxwell'schen Gleichungen, die die Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung beschreiben, folgt eine Beziehung zwischen der Brechzahl einer Substanz bei einer bestimmten Frequenz und ihrer relativen Dielektrizitätskonstante bei dieser Frequenz:

$$n^2 = \epsilon_r \quad (3)$$

Diese Beziehung ist eine Grenzbeziehung, die nur genau gilt, wenn die Frequenz der Strahlung gleich Null ist. In diesem Fall sind die molare Polarisation (P_{mol}) und die molare Refraktion (R_{mol}) identisch. Bei hohen Frequenzen ist die molare Refraktion von der Frequenz abhängig.

Mit Hilfe der Beziehung (3) und der Clausius – Mosotti - Gleichung (1) kann die Verschiebungspolarisation und damit die Polarisierbarkeit der Moleküle bei der Frequenz des sichtbaren Lichtes (etwa 10^{15} Hz) durch Messung der Brechzahl der Probe bestimmt werden.

Es gilt die Lorentz-Lorenz-Gleichung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \equiv R_{mol} \quad (4)$$

Die Orientierungspolarisation kommt bei hohen Frequenzen (sichtbares Licht) nicht zur Geltung, da die permanenten Dipole dieser Frequenz nicht schnell genug folgen können. Deswegen fehlt in Gleichung (4) der 2. Term. Die Orientierungspolarisation macht sich nur in statischen Feldern oder bei Frequenzen bemerkbar, die niedriger als 30 Mhz sind (Wellenlängen oberhalb 10 m). Die Dipolmomente können deshalb aus den bei ein und derselben Temperatur gewonnenen Werten von P_{mol} und R_{mol} anhand der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$P_{mol} = R_{mol} + \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k T} \quad (5)$$

Versuchsvorbereitung

Vor Beginn der experimentellen Arbeiten verschaffen Sie sich Klarheit über die Begriffe:

- Verschiebungspolarisation, Orientierungspolarisation,
- molare Polarisation und Refraktion,
- Messung von Brechzahlen mit dem Abbe-Refraktometer,
- Kapazität eines Kondensators, Schwingkreis.

Stellen Sie vor Versuchsbeginn die Gefahrstoffeigenschaften der verwendeten Substanzen zusammen!

(Die unbekannte Substanz ist den anderen ähnlich)

Beantworten Sie vor Versuchsbeginn folgende Fragen schriftlich:

1. Was versteht man unter Dispersion des Lichtes?
2. Bei der Messung des Brechungsindex mit dem Abbe-Refraktometer ändert man solange den Blickwinkel bis eine Hell-Dunkel-Grenze genau im Fadenkreuz zu beobachten ist. Wie kommt diese Hell-Dunkel-Grenze zu Stande? Machen Sie sich mit der Funktionsweise eines Abbe-Refraktometers vertraut!
3. Wieso ist die Orientierungspolarisation temperaturabhängig und die Verschiebungspolarisation nicht?

Versuchsdurchführung

Die Messung der DK wird nach der Kapazitätsmethode durchgeführt, d.h. man bestimmt die Kapazität eines Zylinderkondensators mit dem DK-Meter.

Dessen Messprinzip beruht auf der Einstellung einer Resonanz zwischen der internen Quarzfrequenz und der eines Schwingkreises, der die Messzelle einschließt. Die Abstimmung erfolgt durch Veränderung der Kapazität eines Drehkondensators im Schwingkreis. Die Resonanz wird am Abstimmrad eingestellt, indem man von hohen Anzeigewerten zu niedrigen dreht und dabei das „magische Auge“ beobachtet.

Achtung !

Während der Messungen keine Metallgegenstände in die Nähe der Messzelle bringen und sie nicht mit den Händen anfassen - es führt zur Verfälschung der Messergebnisse.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den angezeigten Werten (dimensionslose Skalenteile, Skt.) und der Kapazität des Kondensators (Messzelle).

Zuerst erfolgen die Messungen der Verbindungen mit bekannter DK zur Erstellung der Kalibriergeraden $Skt.=f(\epsilon_r)$ (**Luft, Isoamylalkohol und Aceton**) bei 20 °C.

Die Messzelle wird dazu mit der Substanz vollständig gefüllt und nach einer Temperierzeit von wenigstens 7 min gemessen. Jede Messung ist 10-mal durchzuführen. Durch ein Verdrehen der Messzelle am Gerät kann die Substanz zurück in die Flasche gegeben werden (auf Sauberkeit achten). Der Rest der Flüssigkeit wird aus der Messzelle nach Abschrauben des Deckels ausgegossen und in den Rückstandsbehälter gegeben.

Nun wird mit den Untersuchungssubstanzen (**n-Hexan, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, unbekannte Substanz**) in gleicher Weise verfahren.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Polarisierung wird von **i-Propanol** bestimmt. Es bietet sich deshalb an, i-Propanol als letzte Substanz einzufüllen. Parallel zur DK ist die Dichtebestimmung von i-Propanol bei den verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Die Dichten der anderen Verbindungen entnehmen Sie bitte den entsprechenden Tabellenwerken.

Die Brechzahlen werden mit einem Abbe-Refraktometer, ebenfalls bei 20 °C gemessen.

(5 Messungen)

Auswertung

1. Grafische Darstellung Eichkurve: $Skt.=f(\epsilon_r)$
2. Tabellarische Zusammenstellung aller Messwerte
3. Berechnung der molaren Polarisierungen und Refraktionen aller Substanzen
4. Grafische Darstellung $P_{mol}=f(1/T)$
5. Berechnung des Dipolmomentes und der Polarisierbarkeit
 - a) der gegebenen Substanzen aus den Werten der P_{mol} und R_{mol}
 - b) aus der Temperaturabhängigkeit der P_{mol}
6. Bestimmung der Molmasse der unbekanntes Substanz.

Eichflüssigkeiten für DK-Messungen:

Substanz $\epsilon_{r(20)}$

Dioxan	2,235
Benzen	2,283
Trichlorethylen	3,43
Chloroform	4,81
Monochlorbenzen	5,54
Acetylentetrachlorid	8,10
Ethylenchlorid	10,5
Pyridin	12,4
Isoamylalkohol	14,7
Benzaldehyd	18,3
Aceton	21,4
o-Nitrotoluol	27,1
Methanol	33,8
Nitrobenzen	35,8
Wasser	80,38

- Literatur:**
- Vorlesung Spektroskopie und Struktur
 - R. Brdicka; Grundlagen der Physikalischen Chemie
 - P.W. Atkins, Physikalische Chemie
 - G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie
 - Organikum
 - Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 0, Einführung in die Laboratoriumspraxis