

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

## Protokoll

### Versuch 14: Solvolyse von $\alpha$ -Pyron

Betreuer: Dr. Klaus-Dieter Schulze  
Alexandra Giermann

Praktikanten: Sebastian Blanke  
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 05.11.2013  
1. Protokollabgabe: 18.11.2013  
Rückgabe mit Korrekturwünschen: 28.11.2013  
2. Protokollabgabe: 29.11.2013

# 1 Einleitung

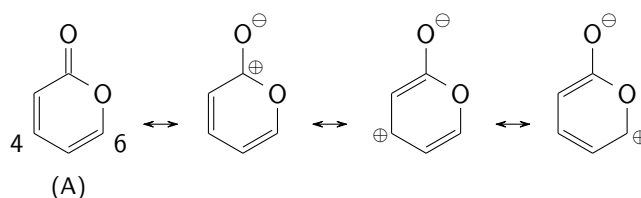
Die Untersuchung der Solvolyse (Methanolyse) von  $\alpha$ -Pyrone ermöglicht eine Einführung in die UV-Spektroskopie als Online-Analysemethode zur Verfolgung von Reaktionskinetiken.

Die Abhängigkeit zwischen der Zeit  $t$  und der spektroskopischen Messgröße  $E_\lambda(t)$  ist im vorliegenden Fall nicht linearisierbar, sodass eine grafisch-mathematische Bestimmung der Parameter sehr aufwendig wäre und ein Programm zur nichtlinearen Kurvenanpassung zum Einsatz kommt.

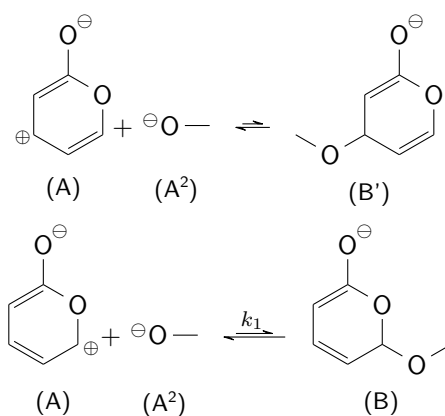
## 2 Theorie

### 2.1 Reaktionsmechanismus

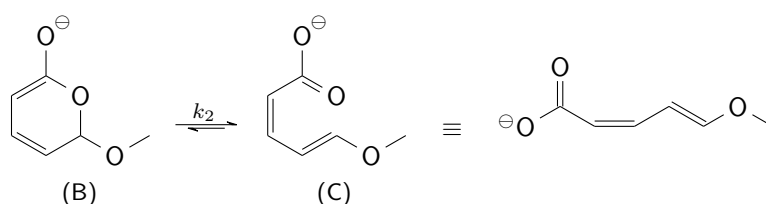
$\alpha$ -Pyrone (auch 2H-Pyran-2-on oder 1-Oxacyclohexadien-2-on) lässt sich durch mesomere Grenzformeln beschreiben:



Der nukleophile Angriff in der Position 2 ist sterisch ungünstig und auch das entstehende Produkt ist aufgrund der drei O-Atome, die an ein C gebunden sind, thermodynamisch ungünstig. Es sind also hauptsächlich die Positionen 4 und 6 für den Angriff denkbar:



Während B' nur in Umkehrung seiner Bildung wieder zerfallen kann, kommt für (B) auch folgende Reaktion in Betracht:



Dabei ist das Carboxylat ( $pK_a = 4,26$  für die chemisch ähnliche Acrylsäure[1]) die bessere Abgangsgruppe als Methanolat ( $pK_a = 15,54$  für Methanol[2]), sodass die Bildung von (C) gegenüber dem Zerfall zu (A) und (A<sup>2</sup>) bevorzugt ist.

## 2.2 Geschwindigkeitsgesetz

Die differentielle Form des Geschwindigkeitsgesetzes lautet

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A \cdot c_{\text{MeO}^-} \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = +k_1 \cdot c_A \cdot c_{\text{MeO}^-} - k_2 \cdot c_B \quad (2)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = +k_2 \cdot c_B \quad (3)$$

Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für  $c_A$  lässt sich leicht durch Trennung der Variablen und Einsetzen sinnvoller Grenzen berechnen. Dabei wird als Randbedingung angenommen, dass die  $\text{MeO}^-$ -Konzentration so hoch ist, dass ihre Veränderung während der Reaktion vernachlässigt werden kann. Dann kann die Konstante

$$k'_1 = k_1 \cdot c_{\text{MeO}^-} \quad (4)$$

eingeführt werden:

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A(t)} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t -k'_1 \cdot dt \quad (5)$$

$$\ln c_A(t) - \ln c_{A,0} = -k'_1 \cdot t \quad (6)$$

$$c_A(t) = c_{A,0} \cdot e^{-k'_1 \cdot t} \quad (7)$$

Gleichung 2 ist eine inhomogene Differentialgleichung. Die homogene Lösung ist analog zu Gleichung 6 und wird durch Addition einer Funktion  $\ln \gamma(t)$  zum Lösungsansatz für die inhomogene Gleichung<sup>1</sup>:

$$\ln c_B(t) = -k_2 \cdot t + \ln \gamma(t) \quad (8)$$

$$c_B(t) = \gamma(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \quad (9)$$

Die Funktion  $\gamma(t)$  lässt sich durch Differentiation von Gleichung 9

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot \gamma(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}, \quad (10)$$

Vergleich mit Gleichung 9

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot c_B, \quad (11)$$

anschließenden Vergleich mit Gleichung 2, Einsetzen von Gleichung 4

$$\frac{d\gamma}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} = k'_1 \cdot c_A \quad (12)$$

<sup>1</sup>Alternativ zur Lösung der inhomogenen Differentialgleichung kann auch  $c_A$  in Gleichung 2 mithilfe der Stöchiometriegleichung  $c_{A,0} = c_A + c_B + c_C$  ersetzt werden. Nach nochmaliger Differentiation nach der Zeit kann dann  $\frac{dc_C}{dt}$  nach Gleichung 3 durch  $k_2 \cdot c_B$  ersetzt werden. Die so erhaltene lineare Differentialgleichung 2. Ordnung ist homogen.

und Einsetzen von Gleichung 7 bestimmen:

$$\frac{d\gamma}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} = k'_1 \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k'_1 \cdot t} \quad (13)$$

$$\gamma(t) = \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot e^{(k_2 - k'_1) \cdot t} + \gamma_0 \quad (14)$$

Nun muss noch  $\gamma_0$  so gewählt werden, dass Gleichung 9 die Anfangsbedingung  $c_{B,0} = 0$  erfüllt:

$$\begin{aligned} c_B(t) &= \left( \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot e^{(k_2 - k'_1) \cdot t} + \gamma_0 \right) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \\ &= \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot \left( e^{-k'_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Die Integration von Gleichung 3 ist nun unter Verwendung von Gleichung 15 möglich und liefert mit der Anfangsbedingung  $c_{C,0} = 0$

$$\begin{aligned} \int_{c_{C,0}}^{c_C(t)} dc_C(t) &= \int_0^t k_2 \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot \left( e^{-k'_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right) dt \\ c_C(t) &= c_{A,0} \cdot \left( 1 + \frac{k'_1 \cdot k_2}{k'_1 - k_2} \cdot \left( \frac{e^{-k'_1 \cdot t}}{k'_1} - \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_2} \right) \right) \\ &= c_{A,0} \cdot \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k'_1} \cdot e^{-k'_1 \cdot t} - \frac{k'_1}{k'_1 - k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

### 2.3 Berechnung von $k_1$ aus $k'_1$

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die erste Reaktion ergibt sich nach Gleichung 4

$$k_1 = \frac{k'_1}{c_{\text{MeO}^-}} \quad (17)$$

Die Methanolat-Konzentration ist dabei aus dem Massenwirkungsgesetz nach

$$K_a = \frac{a_{\text{MeO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{MeOH}}} \quad (18)$$

zugänglich. Dabei ist die Näherung möglich, dass die gebildete Menge an  $\text{MeO}^-$  so gering ist, dass im Gleichgewicht die Konzentrationen von  $\text{MeOH}$  und  $\text{H}^+$  nahezu gleich den Ausgangskonzentrationen sind. Außerdem wird die Näherung gemacht, dass die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Spezies vernachlässigbar sind. Damit folgt:

$$K_a = \frac{c_{\text{MeO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{MeOH}} \cdot c^\ominus} \quad (19)$$

mit der Standardkonzentration  $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , die eingesetzt wird, damit die Säurekonstante einheitenlos bleibt. Es gilt

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{k'_1}{K_a \cdot c^\ominus} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{MeOH}}} \\ &= \frac{k'_1}{c_{\text{MeOH}}} \cdot 10^{pK_a - \text{pH}} \end{aligned} \quad (20)$$

Ist die Geschwindigkeit der Reaktion von MeOH mit  $\alpha$ -Pyron nicht vernachlässigbar, so kann  $k_1$  aus den experimentellen Daten nicht direkt berechnet werden und nur eine auf die Gesamtkonzentration an MeOH-Spezies bezogene Geschwindigkeitskonstante  $k_1^*$  angegeben werden:

$$k_1^* = \frac{k_1'}{c_{\text{MeOH}}} \quad (21)$$

$k_1$  lässt sich dann aus einer pH-Reihe mit verschiedenen experimentellen  $k_1^*$  berechnen.

## 2.4 Maximale Intermediatkonzentration

Die maximale Konzentration  $c_B$  des Zwischenprodukts B ist zu der Zeit erreicht, zu der die Gleichungen

$$\frac{dc_B}{dt}(t_{max}) = 0 \quad (22)$$

$$\frac{d^2c_B}{dt^2}(t_{max}) < 0 \quad (23)$$

erfüllt sind. Einsetzen von 15 in 22 und Ausführen der Differentiation ergibt

$$\frac{k_1'}{k_2 - k_1'} \cdot c_{A,0} \cdot (k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t_{max}} - k_1' \cdot e^{-k_1' \cdot t_{max}}) = 0 \quad (24)$$

Nur der rechte Faktor kann null werden. Daraus folgt, dass

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t_{max}} = k_1' \cdot e^{-k_1' \cdot t_{max}}$$

und damit

$$t_{max} = \frac{1}{k_1' - k_2} \cdot \ln \frac{k_1'}{k_2} \quad (25)$$

gilt.

## 2.5 UV/vis-Spektroskopie

UV/vis-Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung von Materie mit ultravioletter Strahlung und sichtbarem Licht. Sie beruht auf der Anregung der Valenzelektronen eines Atoms oder Moleküls durch Absorption von Photonen. Damit ein solcher elektronischer Übergang möglich ist, muss die Energie des eingestrahnten Photons der Energiedifferenz zwischen einem besetzten Orbital und einem unbesetzten (beziehungsweise nicht voll besetzten) Orbital entsprechen. Dann kann das Elektron in das höhere Orbital angehoben werden, wobei das Photon absorbiert wird.

Der angeregte Zustand der Elektronen ist instabil und geht nach kurzer Zeit (üblicherweise im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden, bei metastabilen Zuständen bis zu einigen Millisekunden) unter Abgabe von Photonen oder durch strahlungsfreie thermische Abregung (Stöße) so lange in einen energetisch niedrigeren Zustand über, bis der Grundzustand erreicht ist. Geht der metastabile Zustand direkt unter Emission eines Photons wieder in den Grundzustand über, so wird das absorbierte Photon wieder ausgestrahlt. Die Strahlungsrichtung ist nun aber nicht mehr dieselbe wie beim eingestrahnten Licht, sondern statistisch in alle Raumrichtungen

verteilt, wodurch im makroskopischen Mittel die Intensität des Lichts geschwächt wird. Geht der metastabile Zustand über einen anderen Zustand in den Grundzustand über, so werden mehrere Photonen unterschiedlicher Frequenz ausgestrahlt, jedoch keines mit der gleichen Frequenz wie das eingestrahlte. Mit einem Monochromator könnten diese Photonen abgefangen werden, bevor sie auf den Detektor treffen. Dies wird jedoch in der Regel nicht praktiziert, denn auch hier kommt es durch Streuung zur Abschwächung der Intensität.

Üblicherweise wird ein UV/vis-Spektrum im Bereich von 1100 nm...200 nm aufgenommen. Aus der Lage der Maxima sowie Höhe und Form der Absorptionsbanden sind qualitative und quantitative Aussagen über die untersuchte Substanz möglich. So ist eine relativ sichere Zuordnung eines Stoffes zu einem Spektrum meist möglich, wenn dieser ausreichend rein ist. Ebenso lässt sich bei Untersuchung von Gemischen aus wenigen bekannten Bestandteilen anhand von Vergleichsmessungen die Zusammensetzung bestimmen. Zur Untersuchung gänzlich unbekannter Proben ist die Methode jedoch nicht geeignet.

Um Aussagen zur Kinetik einer Reaktion machen zu können, wird der Reaktionsfortschritt über die zeitliche Veränderung der Absorbanz verfolgt (*time drive*-Modus). Aus der Änderung der Absorptionseigenschaften im Verlauf der Reaktion können so Rückschlüsse auf die Konzentration der UV/vis-aktiven gelösten Spezies gemacht werden. Hierzu muss eine Wellenlänge gewählt werden, bei der sich die Extinktionskoeffizienten hinreichend unterscheiden. Umgebungen um isosbestische Punkte, die manchmal für quantitative Analysen herangezogen werden, sind vorher zu bestimmen und zu vermeiden.

## 2.6 Lambert-Beer-Gesetz – Herleitung

Bei gegebener Frequenz (Wellenlänge) ist die Abschwächung der Lichtintensität proportional zur Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen zwischen Photonen des eingestrahnten Lichts mit den sie absorbierenden Teilchen. Diese Häufigkeit ist proportional zur Anzahl an Photonen und damit der Intensität  $I$  des Lichts einerseits und der Anzahl an Teilchen an dieser Stelle andererseits. Da die Teilchenanzahl proportional zur Konzentration  $c$  und der Dicke des Wegelements  $dd$  ist, ergibt sich

$$dI = -\varepsilon_e \cdot I \cdot c \cdot dd \quad (26)$$

mit der Proportionalitätskonstante  $\varepsilon_e$ , die als Extinktionskoeffizient bezeichnet wird. Das negative Vorzeichen ergibt sich daraus, dass alle Größen auf der rechten Seite positiv sind, die Intensität jedoch abnimmt. Trennung der Variablen und beidseitige Integration liefert

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^d -\varepsilon_e \cdot c \cdot dd \quad (27)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon_e \cdot c \cdot d \quad (28)$$

Der Extinktionskoeffizient ist abhängig von der Frequenz. Der genaue Zusammenhang ist abhängig vom Bewegungszustand der Teilchen und Wechselwirkungen mit anderen Teilchen, die sowohl die genaue energetische Lage der Orbitale als auch den Grad der Erlaubtheit eines Übergangs beeinflussen. Da der Extinktionskoeffizient unter gleichen Bedingungen (insbesondere Temperatur und Lösungsmittel) konstant ist, wird er in der Regel nicht berechnet, sondern gemessen.

## 2.7 Alternative Formulierungen des Lambert-Beer-Gesetzes

Der in Gleichung 28 beschriebene Zusammenhang kann mit den Größen der Transmission  $T$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (29)$$

sowie der Absorbanz  $A$  (auch: Extinktion  $E$ )

$$E = A = -\lg T \quad (30)$$

umformuliert werden. Es ergeben sich

$$T = e^{-\varepsilon_e \cdot c \cdot d} \quad (31)$$

$$A = \varepsilon_{10} \cdot c \cdot d \quad (32)$$

Dabei gilt das Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_{10}} = \ln 10 \approx 2,3026 \quad (33)$$

für den Basiswechsel der Extinktionskoeffizienten. Der Index 10 wurde hier nur zur Verdeutlichung gesetzt. In der Regel wird mit der Absorbanz und dem dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{10}$  gerechnet, sodass im folgenden  $\varepsilon$  in diesem Sinne gebraucht wird.

## 2.8 Lambert-Beer-Gesetz bei mehreren Spezies

Absorbieren mehrere Spezies bei derselben Frequenz, gilt Gleichung 26 entsprechend:

$$dI = - \sum_i \varepsilon_{e,i} \cdot c_i \cdot I \cdot dd \quad (34)$$

Daraus ergibt sich analog

$$A = \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \cdot d \quad (35)$$

## 2.9 Extinktionsverlauf im Experiment

Anwendung von Gleichung 35 auf die Extinktionskurve der Methanolyse von  $\alpha$ -Pyron unter der Annahme, dass das Endprodukt bei der gemessenen Wellenlänge nicht absorbiert, ergibt

$$A_\lambda(t) = \left( \varepsilon_{A,\lambda} \cdot c_A(t) + \varepsilon_{B,\lambda} \cdot c_B(t) \right) \cdot d \quad (36)$$

Einsetzen der Gleichungen 7 und 15 in Gleichung 36 liefert

$$A_\lambda(t) = \left( \varepsilon_{A,\lambda} \cdot c_{A,0} \cdot e^{-k'_1 \cdot t} + \varepsilon_{B,\lambda} \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot \left( e^{-k'_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right) \right) \cdot d \quad (37)$$

Aus dieser Gleichung können nun  $c_{A,0}$  ausgeklammert und die Terme mit  $e^{-k'_1 \cdot t}$  zusammengefasst werden:

$$A_\lambda(t) = \left( \left( \varepsilon_{A,\lambda} + \varepsilon_{B,\lambda} \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \right) \cdot e^{-k'_1 \cdot t} - \varepsilon_{B,\lambda} \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right) \cdot c_{A,0} \cdot d \quad (38)$$

Soll diese Kurve mithilfe entsprechender Software angepasst werden, so bietet sich als anzupassende Gleichung die vereinfachte Form

$$A_{\lambda}(t) = C_1 \cdot e^{-k'_1 \cdot t} + C_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t} \quad (39)$$

mit

$$C_1 = \varepsilon_{A,\lambda} + \varepsilon_{B,\lambda} \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot d$$

$$C_2 = -\varepsilon_{B,\lambda} \cdot \frac{k'_1}{k_2 - k'_1} \cdot c_{A,0} \cdot d$$

an. Beim rechten Term von Gleichung 39 handelt es sich um eine Linearkombination zweier Exponentialfunktionen. Da diese Funktion physikalisch nur dann sinnvoll ist, wenn  $k'_1$  und  $k_2$  beide positiv sind, jedoch nicht klar ist, ob  $k'_1$  oder  $k_2$  größer ist, können  $k'_1$  und  $k_2$  nicht voneinander unterschieden werden.  $C_1$  und  $C_2$  können physikalisch gesehen jeden endlichen reellen Wert annehmen, solange ihre Summe positiv ist, sodass auch sie nicht unterschieden werden können. Neben einer gegebenen Kombination von  $k'_1$ ,  $k_2$ ,  $C_1$  und  $C_2$  ist deshalb auch eine zweite denkbar, in der  $k'_1$  und  $k_2$  sowie  $C_1$  und  $C_2$  paarweise vertauscht sind.

Sind  $c_{A,0}$  und  $d$  bekannt, so berechnen sich die Parameter von Gleichung 38 aus denen von Gleichung 39 wie folgt:

$$\varepsilon_{A,\lambda} = \frac{C_1 + C_2}{c_{A,0} \cdot d} \quad (40)$$

$$\varepsilon_{B,\lambda} = \frac{C_2}{c_{A,0} \cdot d} \cdot \frac{k'_1 - k_2}{k'_1} \quad (41)$$

### 3 Durchführung

Zwei Küvetten wurden mit Methanol als Referenzlösung gefüllt, in den Strahlengang des Spektrometers gestellt und zum Nulllinienabgleich vermessen. Die Messküvette wurde entfernt, entleert und getrocknet.

(1,00 ± 0,01) mL einer 1,04 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> konzentrierten α-Pyron-Lösung wurden mit (5,00 ± 0,05) mL einer 2 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Natronlauge versetzt und durchmischt. Die Zeit ab Beginn der Reaktion wurde gestoppt, die Messküvette wurde mit der Lösung befüllt und in das Spektrometer eingesetzt. Im Abstand von je drei Minuten wurden Spektren im Bereich 420 nm...220 nm aufgenommen und in ein Diagramm gelegt.

Aus dem Diagramm wurde das Absorptionsmaximum des Intermediats mit 346 nm bestimmt. Da das Carboxylat nur bis etwa 325 nm absorbiert (siehe Abbildung in der Versuchsbeschreibung), entspricht dies der Forderung, dass das Produkt in diesem Bereich nicht absorbiert. Für die folgende zeitabhängige Aufzeichnung wurde deshalb am Absorptionsmaximum des Intermediats gemessen.

Dazu wurde das Spektrometer auf zeitliche Extinktionsaufzeichnung (*time drive*-Modus) bei 346 nm gestellt, die Messküvette gereinigt, mit einem neuen Reaktionsgemisch befüllt und für eine Dauer von 300 min in Abständen von 1,5 min ab Reaktionsbeginn gemessen.

Aus Zeitgründen konnte das Experiment nicht in voller Dauer von den Praktikanten durchgeführt werden. Von den Versuchsbetreuern wurden deshalb Daten eines auf gleiche Weise durchgeführten Versuchs bereitgestellt.



## 4 Messwerte

### 4.1 Reaktionsbedingungen

Am Versuchstag betrug die Raumtemperatur 17,9 °C, zwischen Reaktionsbeginn und erster Messung vergingen 170 s.

Die Bedingungen für die gegebenen Messwerte sind nicht genau bekannt. Bekannt ist jedoch, dass die Raumtemperatur ähnlich war und dass die gegebenen Zeiten ab Reaktionsbeginn angegeben sind.

### 4.2 Gegebene Messpunkte

Folgende Messwerte (Datensatz 11) wurden gegeben:

$t$ min	$A$ l	$t$ min	$A$ l	$t$ min	$A$ l	$t$ min	$A$ l	$t$ min	$A$ l
0,00	0,204	37,50	2,030	75,00	2,522	112,50	2,504	150,00	2,321
1,50	0,348	39,00	1,893	76,50	2,601	114,00	2,741	151,50	2,579
3,00	0,557	40,50	2,133	78,00	2,724	115,50	2,436	153,00	2,577
4,50	0,656	42,00	1,969	79,50	2,622	117,00	2,470	154,50	2,592
6,00	0,719	43,50	2,219	81,00	2,356	118,50	2,517	156,00	2,424
7,50	0,911	45,00	2,238	82,50	2,526	120,00	2,569	157,50	2,403
9,00	1,069	46,50	2,239	84,00	2,350	121,50	2,532	159,00	2,500
10,50	0,811	48,00	2,392	85,50	2,573	123,00	2,762	160,50	2,543
12,00	1,143	49,50	2,324	87,00	2,748	124,50	2,776	162,00	2,292
13,50	1,400	51,00	2,258	88,50	2,632	126,00	2,415	163,50	2,366
15,00	1,393	52,50	2,432	90,00	2,913	127,50	2,466	165,00	2,557
16,50	1,417	54,00	2,342	91,50	2,550	129,00	2,590	166,50	2,605
18,00	1,245	55,50	2,369	93,00	2,686	130,50	2,779	168,00	2,500
19,50	1,594	57,00	2,399	94,50	2,740	132,00	2,641	169,50	2,463
21,00	1,680	58,50	2,628	96,00	2,647	133,50	2,369	171,00	2,393
22,50	1,433	60,00	2,436	97,50	2,403	135,00	2,585	172,50	2,702
24,00	1,846	61,50	2,527	99,00	2,519	136,50	2,567	174,00	2,463
25,50	1,794	63,00	2,425	100,50	2,549	138,00	2,515	175,50	2,622
27,00	1,574	64,50	2,316	102,00	2,617	139,50	2,504	177,00	2,779
28,50	1,877	66,00	2,435	103,50	2,566	141,00	2,460	178,50	2,525
30,00	1,612	67,50	2,350	105,00	2,531	142,50	2,764	180,00	2,699
31,50	1,809	69,00	2,390	106,50	2,791	144,00	2,669	181,50	2,505
33,00	2,030	70,50	2,514	108,00	2,654	145,50	2,554	183,00	2,390
34,50	2,018	72,00	2,414	109,50	2,600	147,00	2,318	184,50	2,291
36,00	1,967	73,50	2,619	111,00	2,502	148,50	2,402	186,00	2,354

$t$	$A$	$t$	$A$	$t$	$A$	$t$	$A$
min	1	min	1	min	1	min	1
187,50	2,376	216,00	2,200	244,50	2,082	273,00	2,389
189,00	2,463	217,50	2,101	246,00	2,193	274,50	2,260
190,50	2,410	219,00	2,314	247,50	2,014	276,00	2,176
192,00	2,409	220,50	2,336	249,00	2,197	277,50	1,890
193,50	2,558	222,00	2,504	250,50	2,010	279,00	2,085
195,00	2,465	223,50	2,323	252,00	1,965	280,50	1,735
196,50	2,313	225,00	2,204	253,50	2,303	282,00	1,888
198,00	2,333	226,50	2,323	255,00	2,010	283,50	2,162
199,50	2,366	228,00	2,130	256,50	2,068	285,00	2,130
201,00	2,225	229,50	2,227	258,00	2,128	286,50	2,140
202,50	2,110	231,00	2,263	259,50	2,211	288,00	2,073
204,00	2,229	232,50	2,150	261,00	2,192	289,50	2,172
205,50	2,690	234,00	2,193	262,50	1,901	291,00	2,070
207,00	2,115	235,50	2,269	264,00	2,144	292,50	1,808
208,50	1,941	237,00	2,089	265,50	2,070	294,00	2,051
210,00	2,263	238,50	2,176	267,00	2,349	295,50	2,145
211,50	2,382	240,00	2,059	268,50	2,186	297,00	1,938
213,00	2,358	241,50	2,236	270,00	2,113	298,50	1,974
214,50	2,180	243,00	2,194	271,50	1,950	300,00	1,824

## 5 Auswertung

### 5.1 Kurvenanpassung

Zur Auswertung wurden die gegebenen Werte in *qtplot 0.9.8.9* übernommen und eine Kurve nach Gleichung 39

$$A(t) = C_1 \cdot e^{-k_1' \cdot t} + C_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

angepasst. Zunächst wurde der Anstieg der Absorbanz für kleine  $t$  modelliert:

- $k_1' = 0$  wurde gesetzt, sodass der erste Term zur Konstante  $C_1$  degenerierte.
- $C_1 = -C_2 = 3,5$  wurde abgeschätzt, indem der Kurvenverlauf für große  $t$  linear nach  $t = 0$  extrapoliert wurde.
- $k_2 = 10^{-2}$  wurde angesetzt. Der Wert wurde abgeschätzt als Reziprok der Zeit, die bis zum Erreichen der halben Maximalabsorbanz vergangen war.
- 0 min . . . 50 min wurde als Fitbereich angegeben.
- $C_2$  und  $k_2$  wurden angepasst.

Ausgehend von diesem Modell wurde der gesamte Kurvenverlauf angepasst:

- $k_2 = 10^{-3}$  wurde als Reziprok der geschätzten Halbwertszeit für große  $t$  angesetzt.
- Der Fitbereich wurde auf den gesamten Messbereich (0 min . . . 300 min) erweitert.
- Alle Parameter wurden angepasst.

Die erhaltene Kurve wurde visuell als gutes Modell akzeptiert. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 1 angegeben. Mathematisch gleichwertig sind die Parameter in Tabelle 2, die auch dieselbe Kurve ergeben.

Tabelle 1: Werte der Kurvenanpassung nach Gleichung 39

$C_1$	$3,32 \pm 0,09$
$C_2$	$-2,99 \pm 0,09$
$k'_1$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Tabelle 2: Alternative Werte der Kurvenanpassung nach Gleichung 39

$C_1$	$-2,99 \pm 0,09$
$C_2$	$3,32 \pm 0,09$
$k'_1$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

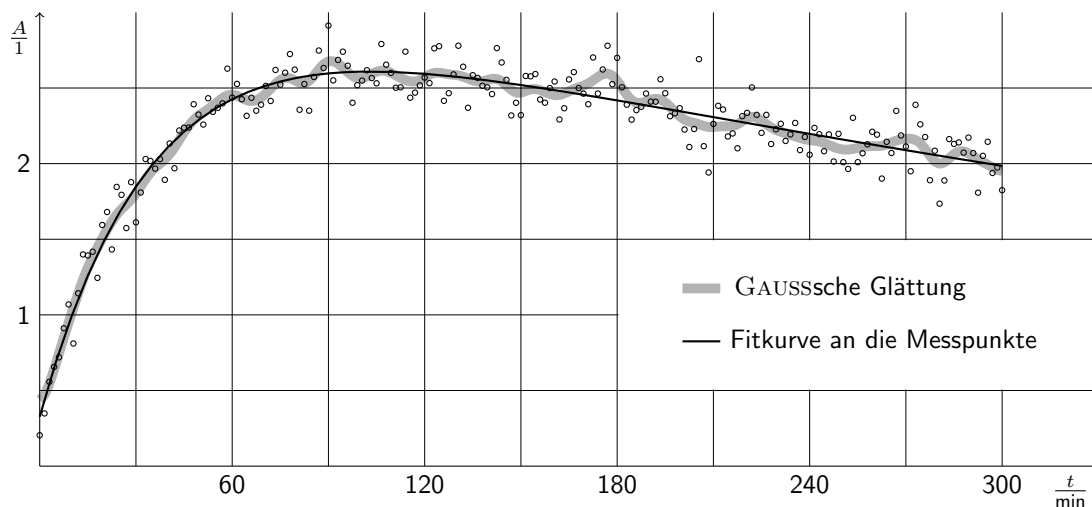


Abbildung 1: Darstellung der Messdaten mit GAUSSScher Glättung und Fitkurve nach Gleichung 39

Bei der ebenfalls dargestellten GAUSSSchen Glättung handelt es sich genau genommen um eine Glättung nach der Binomialverteilung mit einem Radius von  $\pm 9$  Messwerten. Die geglätteten Randwerte sind insofern mit Vorsicht zu betrachten. Auffällig an der geglätteten Kurve sind die starken Schwankungen ab etwa 60 min. Der Grund hierfür liegt darin, dass es sich bei der GAUSSSchen Glättung um eine relativ milde Glättung handelt. Dies ist bei schwach streuenden Daten von Vorteil, da bei der Glättung weniger Information verlorengeht als beispielsweise bei einem gleitenden arithmetischen Mittel, hat aber bei Daten, die (wie die vorliegenden) stärker streuen, den Nachteil, dass die geglättete Kurve lokale Fluktuationen stärker mitverfolgt.

## 5.2 Berechnung der Extinktionskoeffizienten

Die Anfangskonzentration  $c_0$  an  $\alpha$ -Pyron in der gemessenen Lösung berechnet sich aus der eingesetzten Stoffmenge  $n_0$  und dem Gesamtvolumen der Lösung  $V$ :

$$c_0 = \frac{n_0}{V} \quad (42)$$

Die Stoffmenge  $n_0$  berechnet sich aus der Konzentration der  $\alpha$ -Pyron-Stammlösung  $c_\alpha$  und dem eingesetzten Volumen  $V_\alpha$ . Das Gesamtvolumen setzt sich näherungsweise aus  $V_\alpha$  und dem Volumen an NaOH-Lösung zusammen. Damit ist

$$\begin{aligned} c_0 &= c_\alpha \cdot \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_{\text{NaOH}}} \\ &= 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL} + 1,00 \text{ mL}} \\ &= 1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned} \quad (43)$$

Entsprechend den Gleichungen 40 und 41 ergeben sich die Extinktionskoeffizienten nach Tabelle 1 zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{A,\lambda} &= \frac{3,32 - 2,99}{1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ cm}} \\ &= 3,8 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon_{B,\lambda} &= \frac{-2,99}{1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ cm}} \cdot \frac{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} - 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \\ &= 5,2 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

und nach Tabelle 2 zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{A,\lambda} &= \frac{-2,99 + 3,32}{1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ cm}} \\ &= 3,8 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon_{B,\lambda} &= \frac{3,32}{1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ cm}} \cdot \frac{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} - 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} \\ &= 3,6 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

## 5.3 Kurvenanpassung nach Gleichung 38

Mit den berechneten Extinktionskoeffizienten ist eine direkte Kurvenanpassung nach Gleichung 38

$$A(t) = \left( \left( \varepsilon_A + \varepsilon_B \cdot \frac{k'_1}{k'_2 - k'_1} \right) \cdot e^{-k'_1 \cdot t} - \varepsilon_B \cdot \frac{k'_1}{k'_2 - k'_1} \cdot e^{-k'_2 \cdot t} \right) \cdot c_{A,0} \cdot d$$

möglich. Die Verwendung dieser Gleichung hat gegenüber der Berechnung der gesuchten Größen aus den Parametern von Gleichung 39 den Vorteil, dass die von der Software ausgegebenen Fehler nicht mehr umgerechnet werden müssen. Die Anpassung mit  $c_0 = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL} + 1,00 \text{ mL}}$  und  $d = 0,500 \text{ cm}$  liefert die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3: Werte der Kurvenanpassung nach Gleichung 38

nach Tabelle 1		nach Tabelle 2	
$k'_1$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_1$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$k_2$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$\varepsilon_A$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_A$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_B$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_B$	$(3,59 \pm 0,07) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

## 5.4 Geschwindigkeitskonstante $k_1$

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die erste Reaktion, die die Summe der Reaktivitäten von MeOH und MeO<sup>-</sup> beschreibt, ergibt sich nach Gleichung 21

$$k_1^* = \frac{k'_1}{c_{\text{MeOH}}}$$

Dabei gilt für die MeOH-Konzentration analog zu Gleichung 43

$$c_{\text{MeOH}} = c_{\text{MeOH},0} \cdot \frac{V_{\text{MeOH}}}{V_{\text{MeOH}} + V_{\text{NaOH}}}$$

Die  $\alpha$ -Pyron-Lösung kann aufgrund ihrer geringen  $\alpha$ -Pyron-Konzentration als reiner Methanol betrachtet werden. Dann gilt folgende Beziehung für die Konzentration reiner Flüssigkeiten:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{\rho}{M} \quad (44)$$

[3] nennt für die Dichte von Methanol einen Wert von  $790 \text{ g L}^{-1}$ . Damit ist die Konzentration in der  $\alpha$ -Pyron-Lösung

$$\begin{aligned} c_{\text{MeOH}} &= \frac{790 \text{ g L}^{-1}}{32,04 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 24,7 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Eingesetzt in die Gleichung für die Konzentration in der gemessenen Lösung ergibt sich

$$\begin{aligned} c_{\text{MeOH}} &= 24,7 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL} + 1,00 \text{ mL}} \\ &= 4,11 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Damit gilt für  $k_1^*$  (nach Tabelle 1):

$$\begin{aligned} k_1^* &= \frac{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{4,11 \text{ mol L}^{-1}} \\ &= 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

und nach Tabelle 2:

$$\begin{aligned} k_1^* &= \frac{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{4,11 \text{ mol L}^{-1}} \\ &= 6,74 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , die nur auf die  $\text{MeO}^-$ -Konzentration bezogen ist, ergibt sich nach den Gleichungen 20 und 21 zu

$$k_1 = k_1^* \cdot 10^{pK_a - \text{pH}}$$

Dabei berechnet sich der  $\text{pH}$ -Wert aus der  $\text{NaOH}$ -Konzentration. Diese ist analog zu Gleichung 43

$$\begin{aligned} c_{\text{NaOH}} &= c_{\text{NaOH},0} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\alpha} + V_{\text{NaOH}}} \\ &= 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{5,00 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}} \\ &= 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \end{aligned}$$

woraus sich ein  $\text{pH}$ -Wert von 11,22 ergibt.  $pK_a$  ist nach [2] 15,54, sodass sich für Tabelle 1 ein Wert von

$$\begin{aligned} k_1 &= 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot 10^{15,54 - 11,22} \\ &= 8,69 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

und für Tabelle 2 ein Wert von

$$\begin{aligned} k_1 &= 6,74 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot 10^{15,54 - 11,22} \\ &= 141 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

ergibt.

## 5.5 Maximale Intermediatkonzentration

Nach Gleichung 25 gilt für den Zeitpunkt der maximalen Zwischenproduktkonzentration nach Tabelle 1:

$$\begin{aligned} t_{max} &= \frac{1}{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} - 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} \cdot \ln \frac{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} \\ &= 107 \text{ min} \end{aligned}$$

Einsetzen aller Werte in Gleichung 23 ergibt eine wahre Aussage, sodass tatsächlich ein Maximum vorliegt.

Bei Einsetzen der Werte aus Tabelle 2 ergibt sich der gleiche Wert, da sich der Vorzeichenwechsel im linken Faktor und der Wechsel des Vorzeichens des Logarithmus gegeneinander aufheben.

Nach Gleichung 15 ergibt sich die maximale Intermediatkonzentration nach Tabelle 1 zu

$$\begin{aligned} c_B(t) &= \frac{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} - 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \cdot \left( 1,04 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL} + 1,00 \text{ mL}} \right) \\ &\quad \cdot \left( e^{-1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot 107 \text{ min}} - e^{-2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot 107 \text{ min}} \right) \\ &= 8,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

und nach Tabelle 2 zu

$$\begin{aligned} c_B(t) &= \frac{2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} - 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} \cdot \left( 1,04 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL} + 1,00 \text{ mL}} \right) \\ &\quad \cdot \left( e^{-2,77 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot 107 \text{ min}} - e^{-1,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot 107 \text{ min}} \right) \\ &= 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

## 6 Fehler

### 6.1 Fehlerbetrachtung

Folgende Einflüsse führten zu Fehlern in den Messergebnissen:

- Die  $\alpha$ -Pyron-Stammlösung enthielt Methanol, welches das  $\alpha$ -Pyron bereits vor Beginn der Messung teilweise zersetzen konnte.
- Die gemessenen Absorbanzen erreichten in der Spitze 2,8. Die Lichtintensität fiel damit auf unter 0,2% ab, was die Präzision beeinträchtigte.
- Die Messlösung wurde mithilfe von Pipetten hergestellt. Dabei sind die 5,00 mL der NaOH-Lösung mit einem Fehler von  $\pm 0,05$  mL und die 1,00 mL  $\alpha$ -Pyron-Lösung mit einem Fehler von  $\pm 0,01$  mL behaftet.
- Als Referenzlösung bei beiden Messungen wurde reiner Methanol verwendet. Die untersuchte Lösung enthielt jedoch als Hauptbestandteil wässrige NaOH.
- Die Temperatur wurde in einem anderen Teil des Raumes und nicht direkt beim Spektrometer gemessen.
- Die Extinktionsmessung führte zu Strahlungsabsorption der Lösung und damit zu Temperaturerhöhung.

### 6.2 Fehlerrechnung

Die statistischen Fehler sind bereits als Unsicherheiten der Fit-Parameter berücksichtigt. Systematische Fehler sind für die Geschwindigkeitskonstanten unerheblich, für die Extinktionskoeffizienten sind sie gegenüber dem statistischen Fehler vernachlässigbar. Die Fehlerrechnung kann deshalb in Absprache mit dem Praktikumsbetreuer entfallen.

## 7 Zusammenfassung

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Methanolyse von  $\alpha$ -Pyron in wässriger Natronlauge ( $pH = 11,22$ ) sind aus den experimentellen Daten nicht eindeutig zu bestimmen. Zwei Alternativen sind denkbar:

Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten

nach Tabelle 1		nach Tabelle 2	
$k'_1$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_1$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
$k_1^*$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_1^*$	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_1$	$(8,7 \pm 0,6) \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_1$	$(141 \pm 8) \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$(2,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$k_2$	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Der Extinktionskoeffizient von  $\alpha$ -Pyron ( $\varepsilon_A$ ) ist in beiden Modellen gleich, der des Methanolyse-Intermediats ( $\varepsilon_B$ ) jedoch nicht eindeutig bestimmbar:

Tabelle 5: Extinktionskoeffizienten

nach Tabelle 1		nach Tabelle 2	
$\varepsilon_A$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_A$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_B$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_B$	$(3,59 \pm 0,07) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Die maximale Intermediatkonzentration ( $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  nach Tabelle 1 beziehungsweise  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nach Tabelle 2) lag 107 min nach Reaktionsbeginn vor.

## 8 Diskussion

### 8.1 Vergleich der Alternativen

Interessant ist der Vergleich der beiden Alternativen, die sich darin unterscheiden, dass  $k'_1$  und  $k_2$  (sowie  $C_1$  und  $C_2$ ) vertauscht sind. Wenngleich die Parameter physikalisch unterschiedliche Bedeutung haben, lassen sie sich mathematisch nicht unterscheiden, sodass eine Entscheidung zwischen beiden Alternativen nicht einfach ist.

Im Falle der Alternative, die auf den Werten in Tabelle 1 aufbaut, ist  $k'_1 < k_2$ . Der erste Teilschritt verlief also langsamer als der zweite und wäre somit geschwindigkeitsbestimmend. Die maximale Intermediatkonzentration läge mit  $8,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  bei nur 5,1 % der Ausgangskonzentration des  $\alpha$ -Pyrons (beziehungsweise 6,2 % der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden  $\alpha$ -Pyron-Konzentration). Insofern wäre die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion nur dadurch möglich, dass das Intermediat einen um zwei Größenordnungen höheren molaren Extinktionskoeffizienten aufweist.

In der auf Tabelle 2 basierenden Alternative ist  $k'_1 > k_2$ . Damit verlief der erste Teilschritt sehr schnell und der zweite wäre geschwindigkeitsbestimmend. Die maximale Intermediatkonzentration läge mit  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  bei 83 % der  $\alpha$ -Pyron-Ausgangskonzentration (beziehungsweise beim 16-fachen der dann vorliegenden  $\alpha$ -Pyron-Konzentration). Die hohe maximale Absorbanz wäre dann hauptsächlich dadurch begründet, dass das Intermediat an dieser Stelle eine so hohe Konzentration aufweist.

Vom theoretischen Standpunkt lässt sich keine sichere Entscheidung treffen, da die sehr hohe maximale Absorbanz während der Messung einerseits durch einen sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten bei niedriger Konzentration (Modell nach Tabelle 1) und andererseits durch einen mäßig hohen molaren Extinktionskoeffizienten bei höherer Konzentration (Modell nach Tabelle 2) erklärt werden kann. Allerdings sind Extinktionskoeffizienten über  $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sehr selten. Da das Intermediat B im Vergleich zum Edukt  $\alpha$ -Pyron keine besonderen Strukturmerkmale aufweist, die einen so stark erhöhten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_B$  rechtfertigen würden, ist das Modell nach Tabelle 2 zu bevorzugen.



Eine sichere Unterscheidung zwischen den beiden Alternativen müsste experimentell erfolgen. Eine einfache Möglichkeit dazu wäre, die Anfangskonzentration an Methanol zu variieren. Entsprechend Gleichung 4 müsste sich  $k'_1$  proportional verändern, während  $k_2$  annähernd gleich bleiben müsste. Diejenige Geschwindigkeitskonstante, die von der Methanol-Konzentration abhängig ist, könnte damit als  $k'_1$ , die andere als  $k_2$  identifiziert werden. Damit wären  $C_1$  und  $C_2$  sowie alle daraus berechneten Größen eindeutig festgelegt.

## 8.2 Vergleich mit gegebenen Werten

In der Versuchsvorschrift sind die Spektren des Edukts, des Intermediats und des Produkts gegeben. Aus den Spektren lässt sich für das Intermediat ein Extinktionskoeffizient von  $(3,52 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ablesen. Dieser Wert stimmt sehr gut dem aus Tabelle 2 folgenden überein, jedoch nicht mit dem aus Tabelle 1 folgenden. Die Alternative nach Tabelle 1 lässt sich somit verwerfen.

Außerdem fällt beim Vergleich mit dem Spektrum in der Versuchsvorschrift auf, dass der angepasste  $\alpha$ -Pyron-Extinktionskoeffizient mit einem Wert von  $(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  doppelt so groß ist wie der aus dem Spektrum abgelesene Wert von  $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Auch der erste Messpunkt würde eher den Wert in der Versuchsvorschrift unterstützen als den aus der Anpassung stammenden.

Bei der Kurvenanpassung erweist es sich insofern als problematisch, dass die Information über den Extinktionskoeffizienten von  $\alpha$ -Pyron allein im ersten Messpunkt steckt, dieser jedoch genauso stark gewichtet wird wie alle anderen Messpunkte. Es wäre insofern sinnvoller,  $\varepsilon_A$  nicht als Freiheitsgrad zu verwenden, sondern den tatsächlichen Wert vorzugeben. Bei Vorgabe der Extinktionskoeffizienten ergeben sich die in Tabelle 6 gegebenen Werte (grafische Darstellung in Abbildung 2).

Tabelle 6: Werte der Kurvenanpassung nach Gleichung 38 mit vorgegebenen Extinktionskoeffizienten

$k'_1$	$(3,13 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$(1,58 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
( $\varepsilon_A$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
( $\varepsilon_B$	$(3,52 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

In Tabelle 7 und Abbildung 2 sind die Kurven der freien Anpassung und der Anpassung mit den Extinktionskoeffizienten aus den gegebenen Spektren gegenübergestellt. Sowohl optisch als auch anhand der angepassten Regressionskoeffizienten  $\bar{R}^2$  lässt sich feststellen, dass beide die Messwerte gut beschreiben, jedoch insbesondere beim Wert von  $\varepsilon_A$  stark differieren.

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Fit-Parameter empfiehlt sich deshalb, bei der Anpassung Parameter, die aus wenigen Datenpunkten rekonstruiert werden müssten (wie hier  $\varepsilon_A$  aus dem ersten Messwert), anderweitig genau zu bestimmen und bei der Anpassung als konstant vorzugeben. Im gegebenen Fall sind allerdings die Auswirkungen der hohen Unbestimmtheit von  $\varepsilon_A$  auf die Genauigkeit der anderen Parameter eher gering.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der freien Anpassung und der Anpassung mit vorgegebenen Extinktionskoeffizienten

Parameter	freier Fit	$\varepsilon_A$ und $\varepsilon_B$ vorgegeben	Einheit
$k'_1$	$2,77 \pm 0,16$	$3,13 \pm 0,07$	$10^{-2} \text{ min}^{-1}$
$k_1^*$	$6,7 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,2$	$10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_1$	$141 \pm 8$	$159 \pm 4$	$\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_2$	$1,71 \pm 0,12$	$1,58 \pm 0,03$	$10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$\varepsilon_A$	$3,8 \pm 0,7$	$(1,5 \pm 0,2)$	$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_B$	$35,9 \pm 0,7$	$(35,2 \pm 0,2)$	$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{R}^2$	0,915	0,911	1

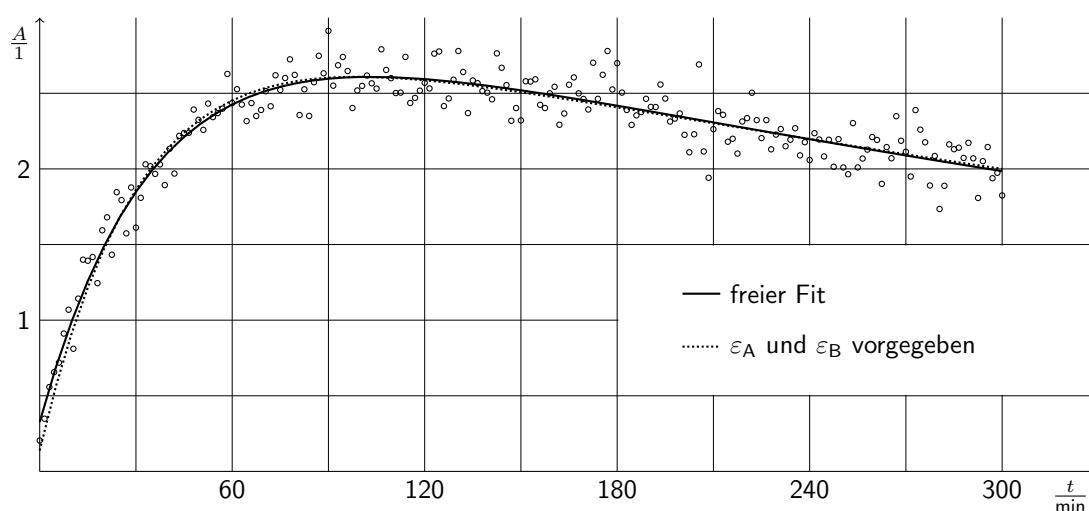


Abbildung 2: Vergleich der freien Anpassung und der Anpassung mit vorgegebenen Extinktionskoeffizienten vor dem Hintergrund der Messwerte

## 9 Literatur

- [1] FIESER und FIESER: Organische Chemie. 2. Auflage. Verlag Chemie, 1982. ISBN: 3-527-25075-1. Zitiert nach <http://de.wikipedia.org/wiki/Acrylsäure> (abgerufen am 11.10.2013, 14:06).
- [2] P. BALLINGER, F. A. LONG: „Acid Ionization Constants of Alcohols. II. Acidities of Some Substituted Methanols and Related Compounds.“ 1960 in J. Am. Chem. Soc. 82 (4): 795?798.
- [3] [gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id\\$t=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$id=011240](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=011240) (abgerufen am 08.11.2013, 22:04)