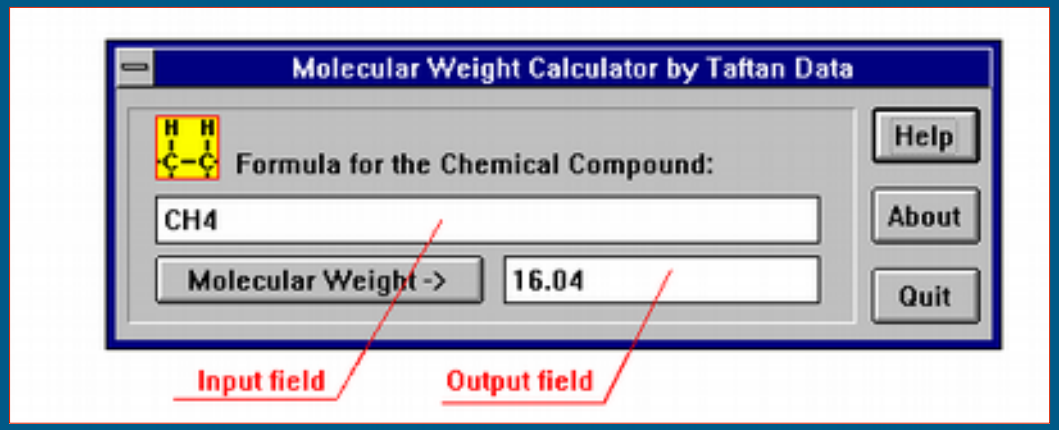
Chemische Berechnungstools aus dem Internet - wie gut sind ihre Ergebnisse?

Inhalt

- Tools, die nicht betrachtet werden sollen
- Typische Eigenschaftenrechner
- Einige Kontrollversuche
- Fazit

Narrensichere, oder „Dumme Tools“

- Molekulargewicht, Summenformel
- Zustandsgleichung idealer Gase
- SMILES, InChI
- Einheitenkonverter



Datensammlungen und Aggregatoren

- NIST Chemistry Webbook
- Wolfram Alpha

(based on 1976 US Standard Atmosphere)

Thermodynamic properties:

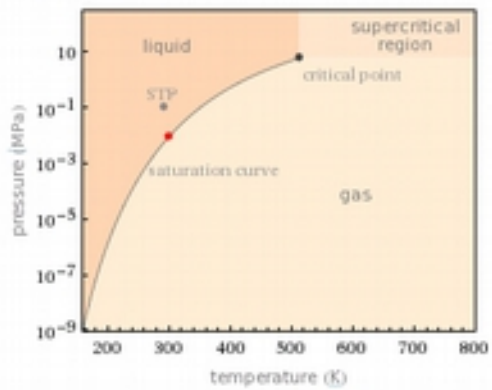
Show non-metric | More

phase	saturated fluid	
temperature	300 K 26.85 °C	
pressure	8841 Pa 0.08725 atm	
density	liquid	783.8 kg/m^3
	vapor	0.1641 kg/m^3
speed of sound	liquid	4075 km/h

Units »

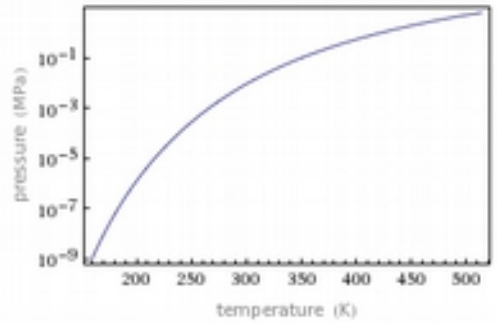
Phase diagram:

Use Celsius | Use atmospheres | Hide labels



Variation along saturation curve:

Show pressure dependence

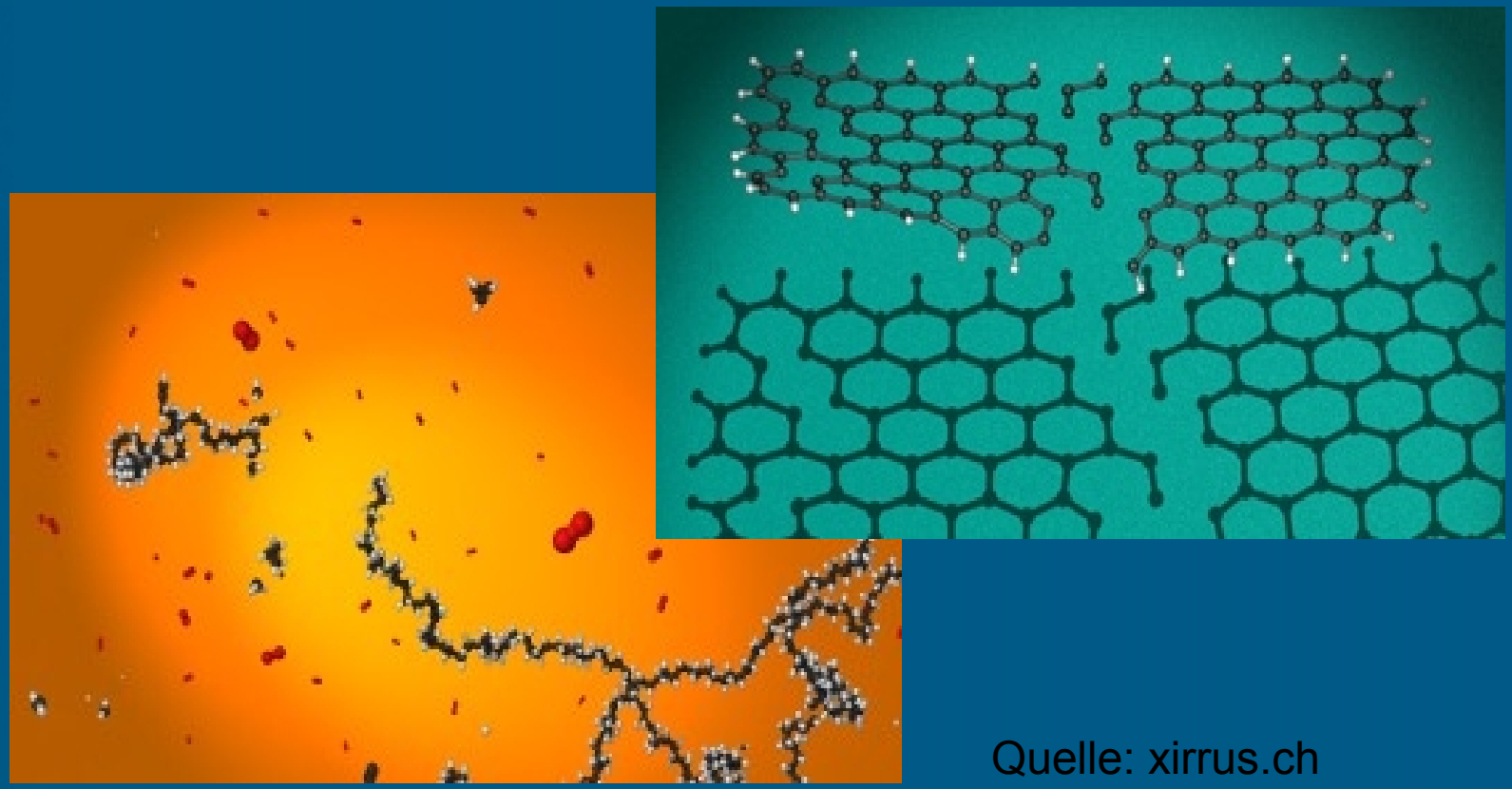


Computed by Wolfram Mathematica

Sources | Download page

WolframAlpha

Molecular Modeling



Quelle: xirrus.ch

Ehrgeizigere Rechner

- pH-Rechner, Titrationskurven
- Löslichkeit, K_{OW}
- Biologische Abbaubarkeit
- Kanzerogenität
- Dampfdruck
- Kinetischer Durchmesser

EPI Suite

File | Edit | Functions | Batch Mode | Show Structure | Output | Fugacity | STP | Help

EPI Suite - Welcome Screen

PhysProp | Previous | Get User | Save User | Search CAS | Calculate | Clear Input Fields

Draw

Output: Full / Summary

AOPWIN
KOWWIN
BIOWIN
MPBPVP
WSKOW
WATERNT
HENRYWIN
KOAWIN
KOCWIN
BCFBAF
HYDROWIN
BioHCwin
DERMWIN
ECOSAR
EPA Links

Input CAS #:

Input Smiles:

Input Chem Name:

Name Lookup

Henry LC:		atm-m^3/mole	Water Solubility:		mg/L
Melting Point:		Celsius	Vapor Pressure:		mm Hg
Boiling Point:		Celsius	Log Kow:		

	River	Lake	
Water Depth:	1	1	meters
Wind Velocity:	5	0.5	meters/sec
Current Velocity:	1	0.05	meters/sec

The Estimation Programs Interface (EPI) SuiteTM was developed by the US Environmental Protection Agency's Office of Pollution Prevention and Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC). It is a screening-level tool, intended for use in applications such as to quickly screen chemicals for release potential and "bin" chemicals by priority for future work. Estimated values should not be used when experimental (measured) values are available.

EPI SuiteTM cannot be used for all chemical substances. The intended application domain is organic chemicals. Inorganic and organometallic chemicals generally are outside the domain.

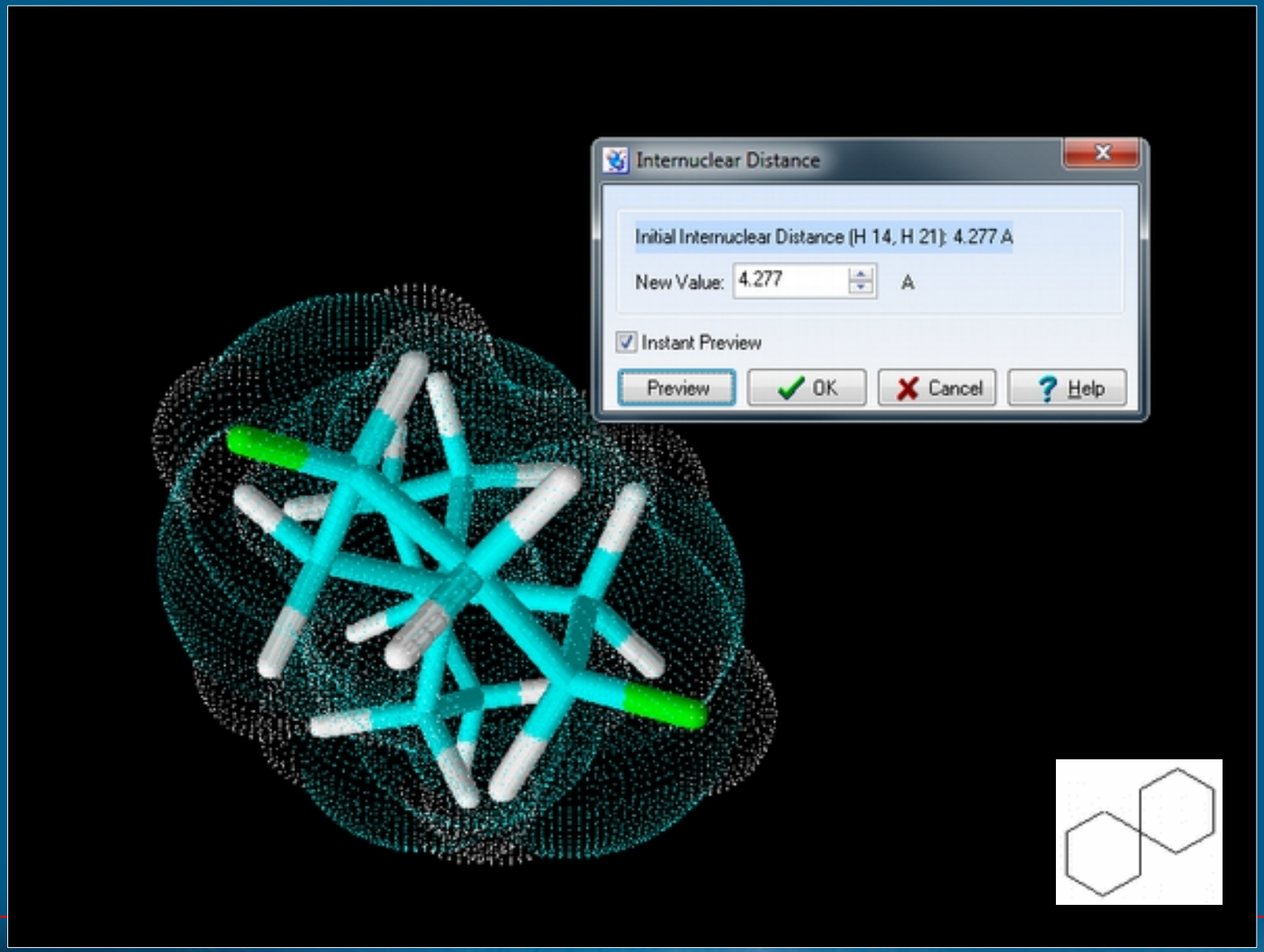
Important information on the performance, development and application of EPI SuiteTM and the individual programs within it can be found under the Help tab. Copyright 2000-2011 United States Environmental Protection Agency for EPI SuiteTM and all component programs except BioHCWIN and KOAWIN.

Dampfdruckkurven-Generator

Temperatur T	Dampfdruck p		
5,000	8,716	1. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnommen)	K1
15,000	17,036	2. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnommen)	K2
-5,00		Anfangs-Temperatur (erster berechneter Wert)	
25,00		End-Temperatur (letzter berechneter Wert)	
0,50		Temp.-Schrittweite (Differenz zwischen T-Werten)	

Temperatur	Dampfdruck	Methode	Anz. relevante Dezimalstellen
°C	mbar		4
-5,00	4,242	extrapoliert	1 Dez.stelle mehr bis Anf.ziffer:
-4,50	4,403	extrapoliert	1
-4,00	4,570	extrapoliert	
-3,50	4,742	extrapoliert	
-3,00	4,920	extrapoliert	
-2,50	5,104	extrapoliert	
-2,00	5,294	extrapoliert	
-1,50	5,491	extrapoliert	
-1,00	5,694	extrapoliert	
-0,50	5,904	extrapoliert	
0,00	6,121	extrapoliert	
0,50	6,345	extrapoliert	
1,00	6,576	extrapoliert	
1,50	6,815	extrapoliert	
2,00	7,061	extrapoliert	
2,50	7,316	extrapoliert	
3,00	7,578	extrapoliert	
3,50	7,850	extrapoliert	
4,00	8,129	extrapoliert	
4,50	8,418	extrapoliert	
5,00	8,716	Basiswert	
5,50	9,023	interpoliert	
6,00	9,340	interpoliert	
6,50	9,667	interpoliert	

Kinetischer Durchmesser



Prüfungsversuche

- Wie: Blick in den Quellcode eines pH-Rechners
- Wie genau? Ergebnis bei der Berechnung kinetischer Durchmesser
- Wie genau ist genau genug? ± 30% beim K_{OW}
- Wie vergleichbar: Dampfdruckkurven aus verschiedenen Quellen

In die Applikation hineinsehen?

- pH-Rechner für Salzlösungen und Lösungen ungeladener Verbindungen
- http://www.periodensystem-online.de/

Das Periodensystem der Elemente online

Startseite | Nuklidkarte | Rechenhilfen | Listen | Forum

pH-Wert-Berechnung

Eingabe:

Mit diesem Formular ist es möglich, pH-Werte abzuschätzen, welche Lösungen von Säuren, Laugen aber auch Salzen haben werden.

Es ist möglich, entweder ein Salz in Form von An- und Kation einzugeben (Radio-Button "Eingabe zweier Ionen" aktivieren, und dann die entsprechenden Ionen in den Optionsfeldern auswählen), oder eine Säure/Base als Substanz (Radio-Button "Ungeladene Form" aktivieren, und aus dem Optionsfeld die entsprechende Substanz auswählen).

In der Datenbank werden Löslichkeiten abgeglichen und eventuell korrigiert, wenn ein Wert vorhanden ist. So wird z.B. eine Calciumcarbonat-Lösung korrekt berechnet, ebenso eine Aluminiumhydroxid-Lsg. usw. Nicht berücksichtigt werden jedoch evtl. Ausfällungen schwerlöslicher Niederschläge, z.B. infolge Hydroxid-Bildung eines Amids o.ä.

Eingabe zweier Ionen:

Kation der Substanz: Acetat-Acidium-Ion (CH3C(OH)2+)

Anion der Substanz: Önanthat-Ion (C6H13COO-)

Ungeladene Form:

Name der Substanz: Äpfelsäure (CH2CHOH(COOH)2)

Konzentration der Lösung: 1 mol/L oder 0 g/L

berechnen

Impressum | Kontakt | Gästebuch

Copyright © 2010-2013 by René Rausch

AJAX

Prüfung durch Induktion

- Kinetischer Durchmesser: Vergleich von berechneten und Literaturwerten

Foto: Phoenics Delvin, auf ihrem Privatblog, aufgenommen im Tierpark Eilenburg

Messung des kinetischen Durchmessers in der Gasphase

- Reale Gasgleichung
- Transportphänomene (Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität)
- Wirkungsquerschnitt (mittlere freie Weglänge)

Gas	Moleküldurchmesser in cm * 10^{-8}		
	Viskosität	van der Waals	Wärme-leitfähigkeit
NH_3	2,97	3,08	
CO_2	3,34	3,23	3,40
N_2	3,15	3,15	3,53

Molekülдurchmesser - Vergleich

Molekül	d in Å, Literatur	d in Å, Baukasten	Abweichung
Benzol	5,3	6,1	16%
Neopentan	6,2	5,4	- 13%
Schwefelhexafluorid	4,6	4,7	3%

Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

- Planung einer Flüssig-Flüssig-Extraktions-anlage: Methanol aus Wasser in Octanol überführen

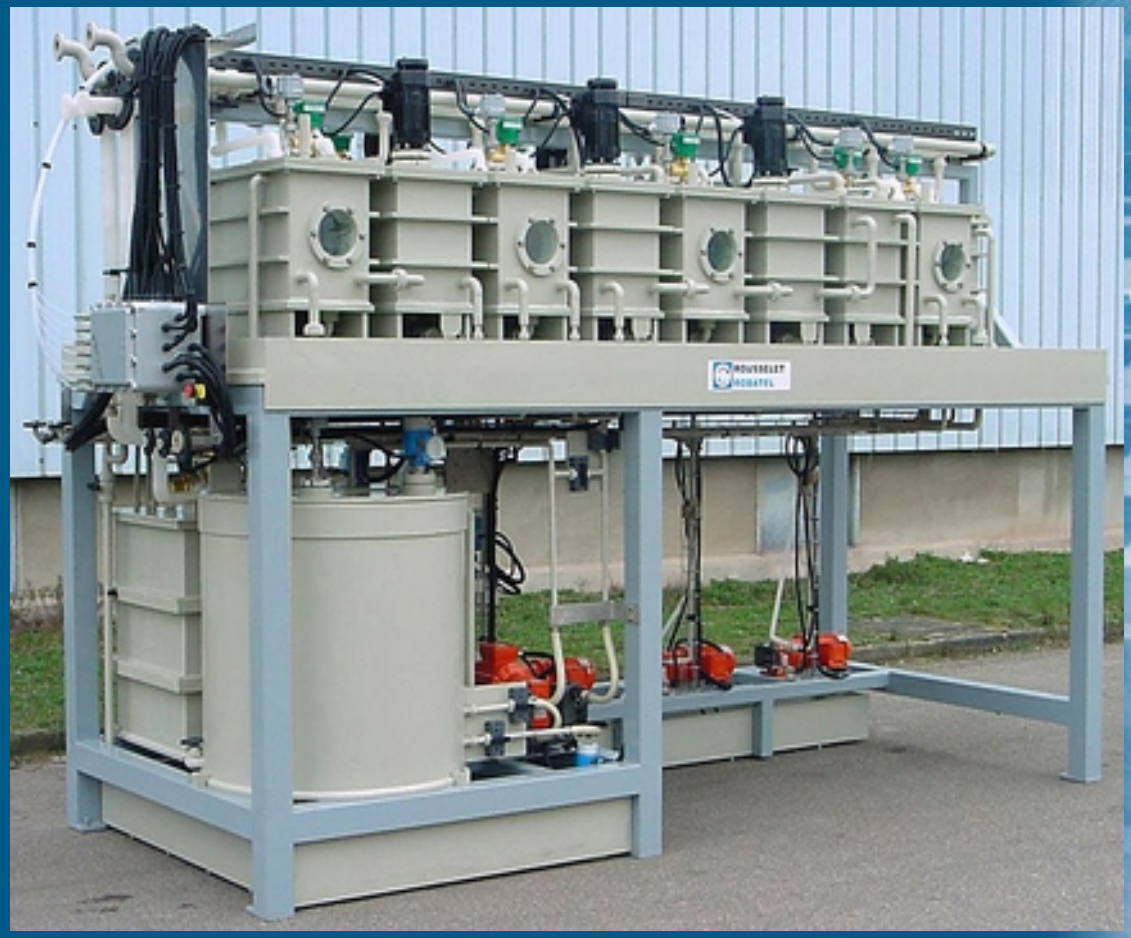
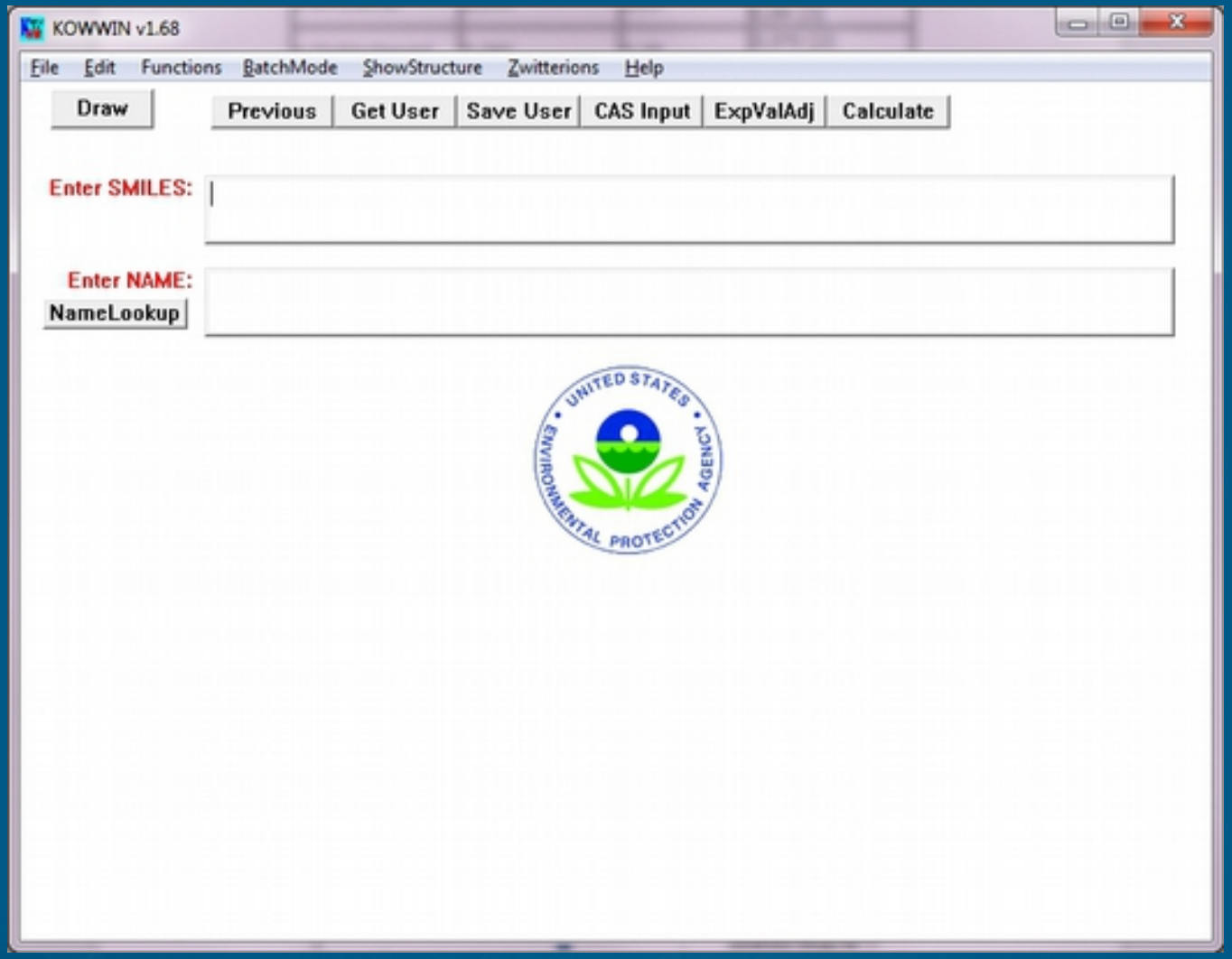


Bild: robatel.com

KOWWIN - Eingabemaske



KOWWIN - Resultat

Kowwin Results

Print Save Results Copy Remove Window Help

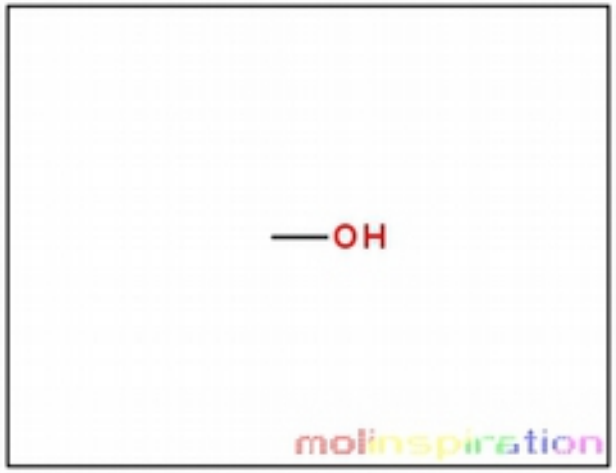
```
Log Kow(version 1.68 estimate): -0.63

Experimental Database Structure Match:
  Name     :  METHANOL
  CAS Num  :  000067-56-1
  Exp Log P:  -0.77
  Exp Ref  :  HANSCH,C ET AL. (1995)

SMILES : CO
CHEM   : Methanol
MOL FOR: C1 H4 O1
MOL WT : 32.04
-------+-----+-------------------------------------------+---------+--------
 TYPE  | NUM |        LOGKOW FRAGMENT DESCRIPTION        |  COEFF  |  VALUE
-------+-----+-------------------------------------------+---------+--------
 Frag  |  1  |  -CH3    [aliphatic carbon]               | 0.5473  |  0.5473
 Frag  |  1  |  -OH     [hydroxy, aliphatic attach]      |-1.4086  | -1.4086
 Const |     |  Equation Constant                        |         |  0.2290
-------+-----+-------------------------------------------+---------+--------
                                                      Log Kow   =  -0.6323
```

molinspiration - Eingabe

molinspiration

Cal

originalSMILES CO
miSMILES CO



Molinspiration property engine v2013.09

miLogP	-0.32
TPSA	20.228
natoms	2.0
MW	32.042
nON	1
nOHNH	1
nviolations	0
nrotb	0
volume	37.214

Get data as text (for copy / paste).

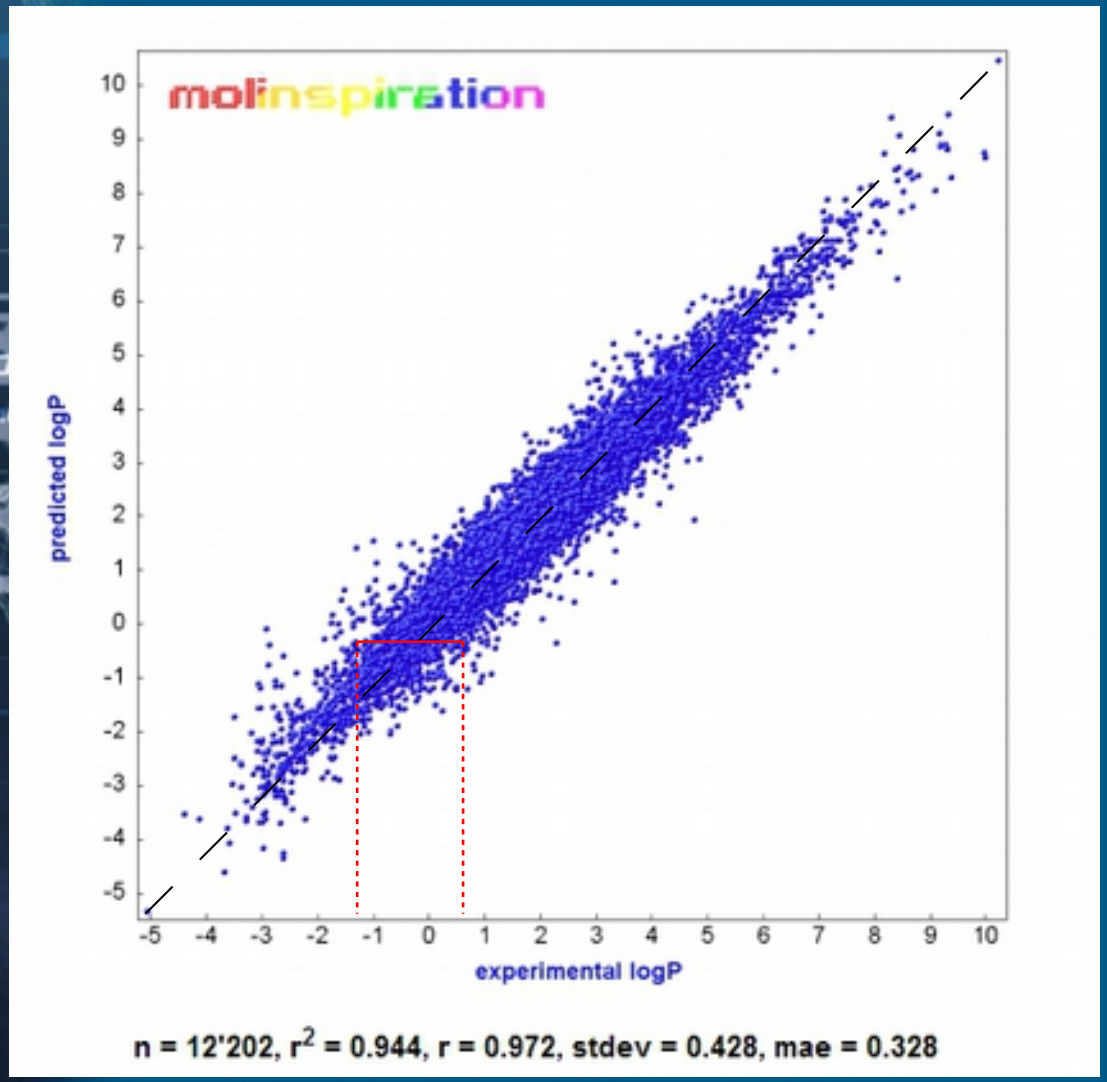
Get 3D geometry BETA

This was request 1 out of 1000 available this month for your site 84.157.158.108
With technology from Molinspiration you can easily setup similar service also directly on your intranet.
Comments or questions ? See our FAQ and do not hesitate to provide feedback or contact us by email !

New molecule Predict bioactivity About properties Molinspiration RESTful services Molinspiration home

©2013 Molinspiration Cheminformatics Terms of service

„molinspiration“ - über die Methode

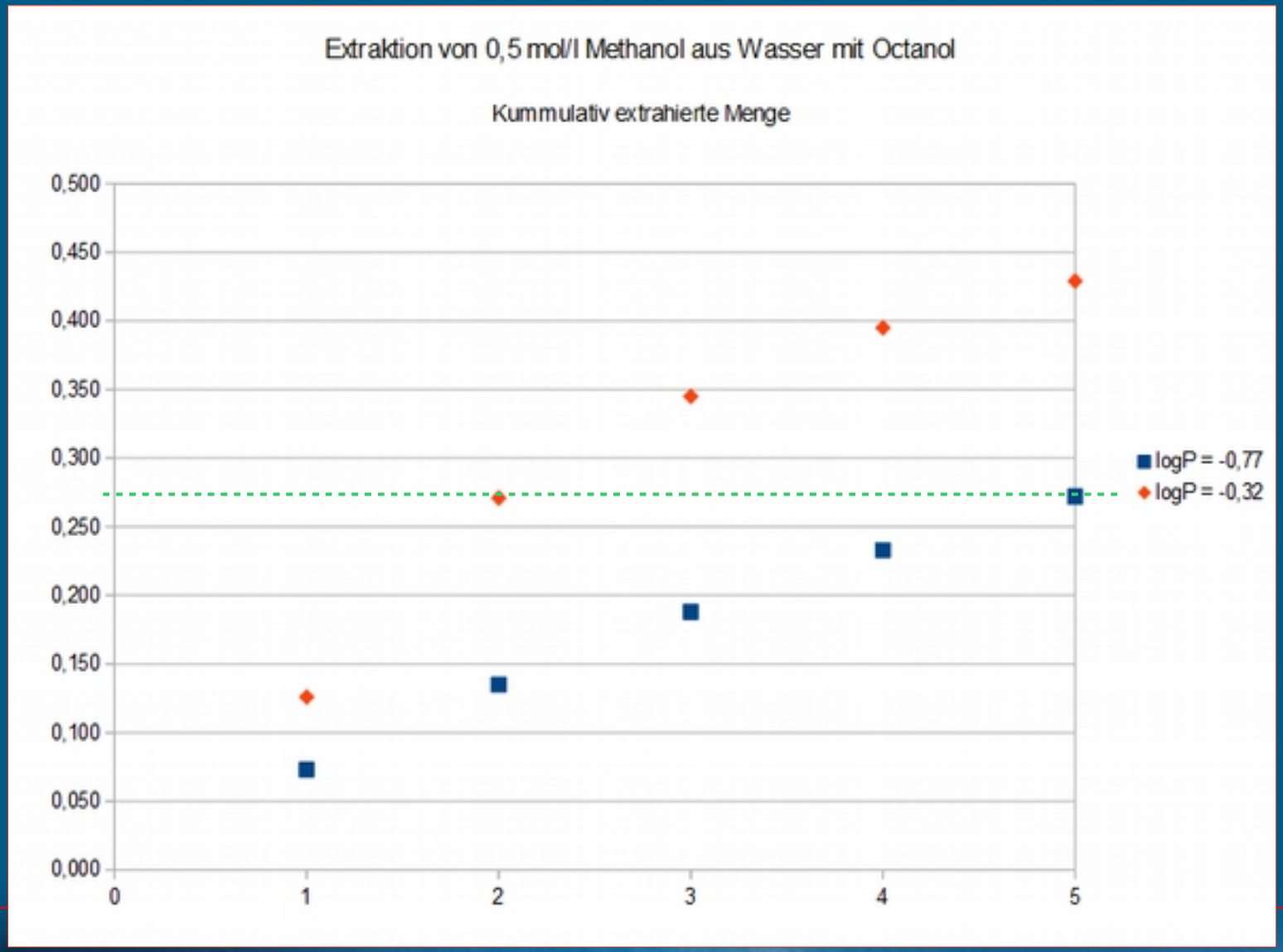


- For 50.5% of molecules logP is predicted with error < 0.25,
- for 80.2% with error < 0.5 and
- for 96.5% with error < 1.0.
- Only for 3.5% of structures logP is predicted with error > 1.0

logP aus verschiedenen Quellen

Quelle	**logP**
Literatur (nach KOWWIN)	- 0,77
KOWWIN	- 0,632
molinspiration	- 0,32
molinspiration (Spanne)	*ca. - 1,1 bis + 0,5*
Mittelwert	**- 0,574**

Aufeinanderfolgende Extraktionsvorgänge



extrahierte Menge aus 1 l in mol

Extraktionsvorgang Nr.

Dampfdruckkurven

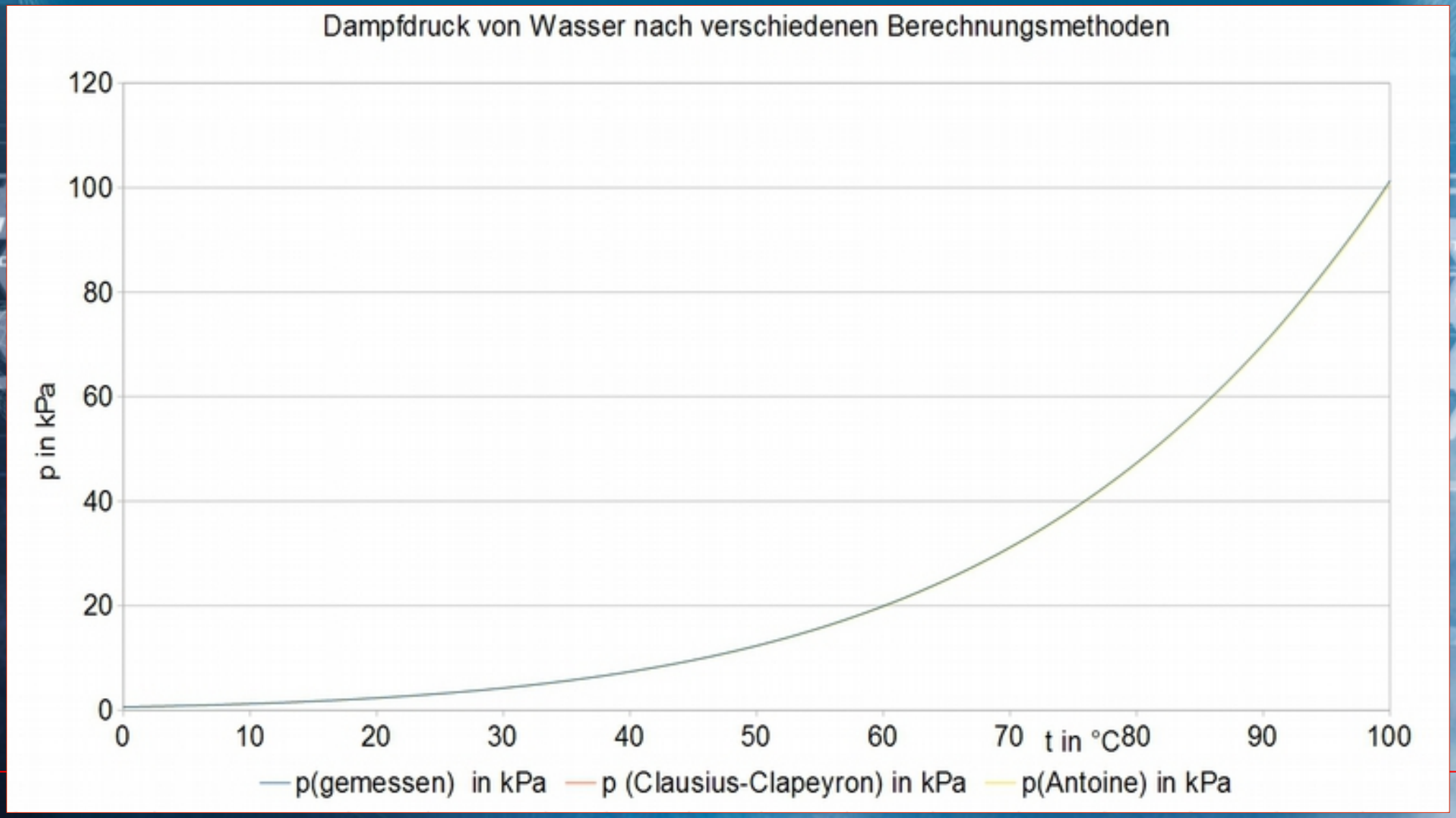
- Gleichung von Clausius-Clapeyron
  $dp/dT = \Delta H_{m,v}/(\Delta V_{m,v} * T)$

- $\ln p \sim 1/T$
- *„dampfdruck-interpolation_v2.xls“*
- Antoine-Gleichung:
  $\log_{10} p = A - B/(C + t)$

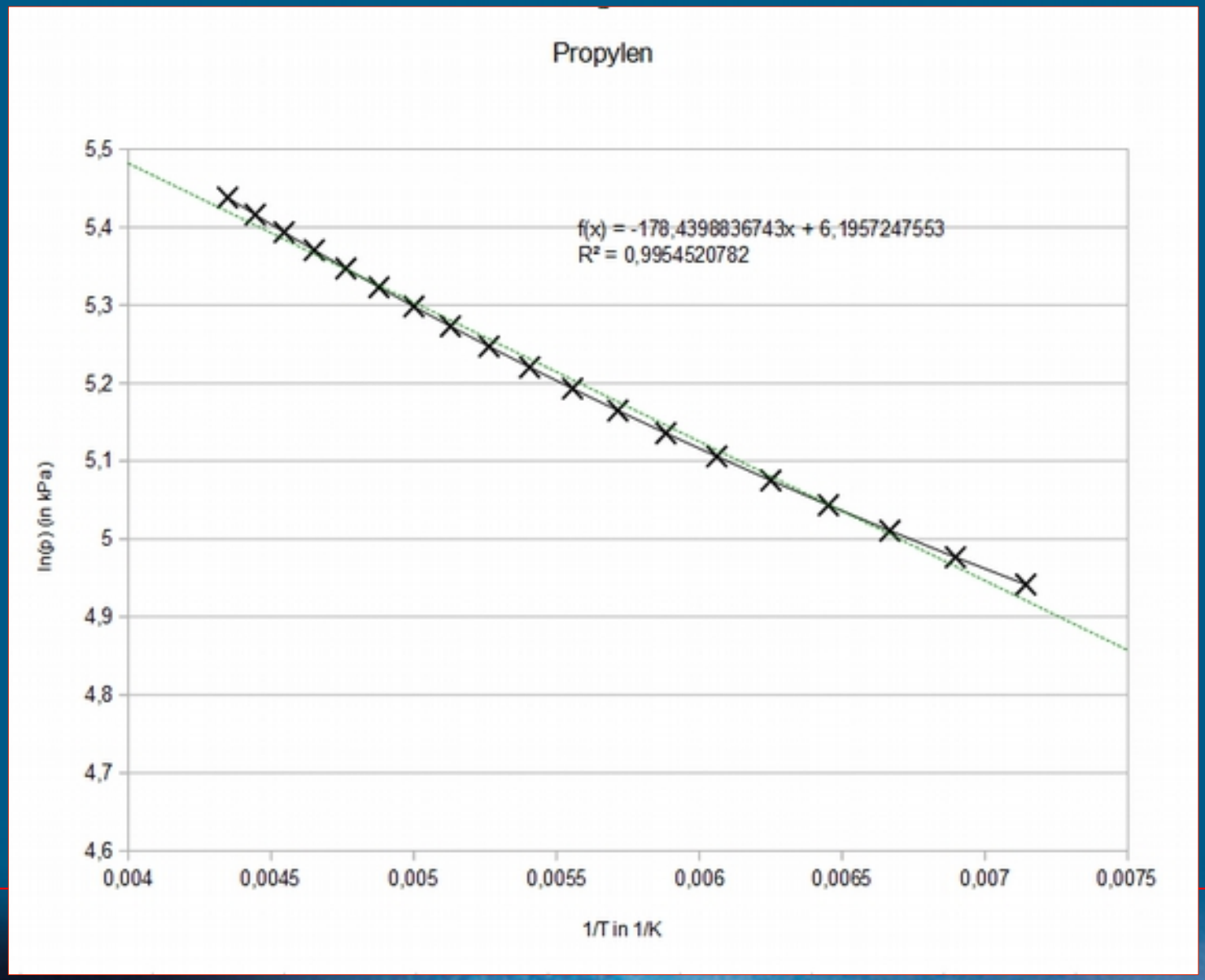
Temperatur T	Dampfdruck p	
5,000	8,716	1. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnomm
15,000	17,036	2. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnomm
-5,00		Anfangs-Temperatur (erster berechneter Wert)
25,00		End-Temperatur (letzter berechneter Wert)
0,50		Temp.-Schrittweite (Differenz zwischen T-Werte

Temperatur	Dampfdruck	Methode	Anz. relevante Dezimalstel
°C	mbar		4
-5,00	4,242	extrapoliert	1 Dez.stelle mehr bis Anf.zi
-4,50	4,403	extrapoliert	1
-4,00	4,570	extrapoliert	
-3,50	4,742	extrapoliert	
-3,00	4,920	extrapoliert	
-2,50	5,104	extrapoliert	
-2,00	5,294	extrapoliert	
-1,50	5,491	extrapoliert	
-1,00	5,694	extrapoliert	
-0,50	5,904	extrapoliert	
0,00	6,121	extrapoliert	
0,50	6,345	extrapoliert	
1,00	6,576	extrapoliert	
1,50	6,815	extrapoliert	
2,00	7,061	extrapoliert	
2,50	7,316	extrapoliert	
3,00	7,578	extrapoliert	
3,50	7,850	extrapoliert	
4,00	8,129	extrapoliert	
4,50	8,418	extrapoliert	
5,00	8,716	Basiswert	
5,50	9,023	interpoliert	
6,00	9,340	interpoliert	
6,50	9,667	interpoliert	

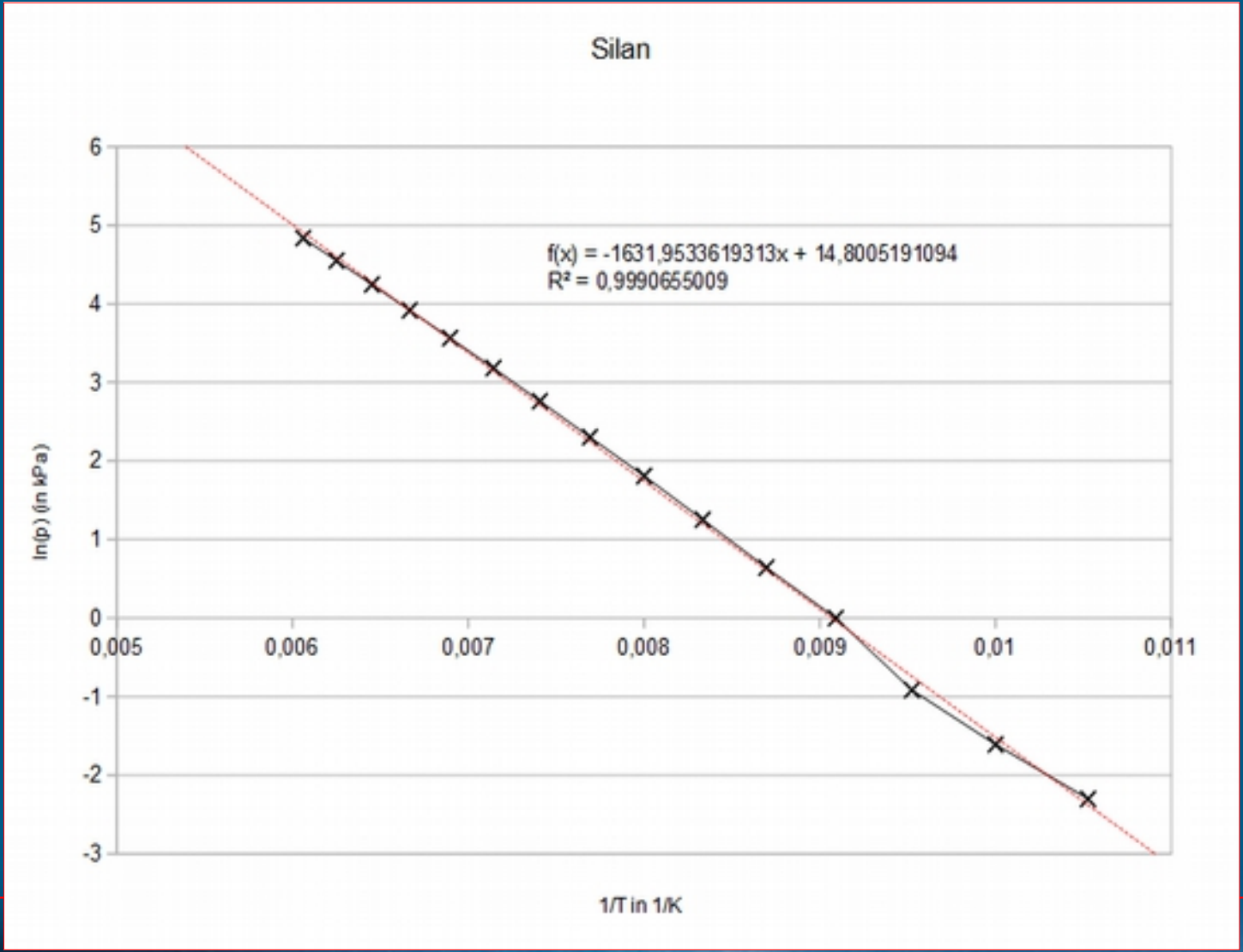
Vergleich von Dampfdruckkurven



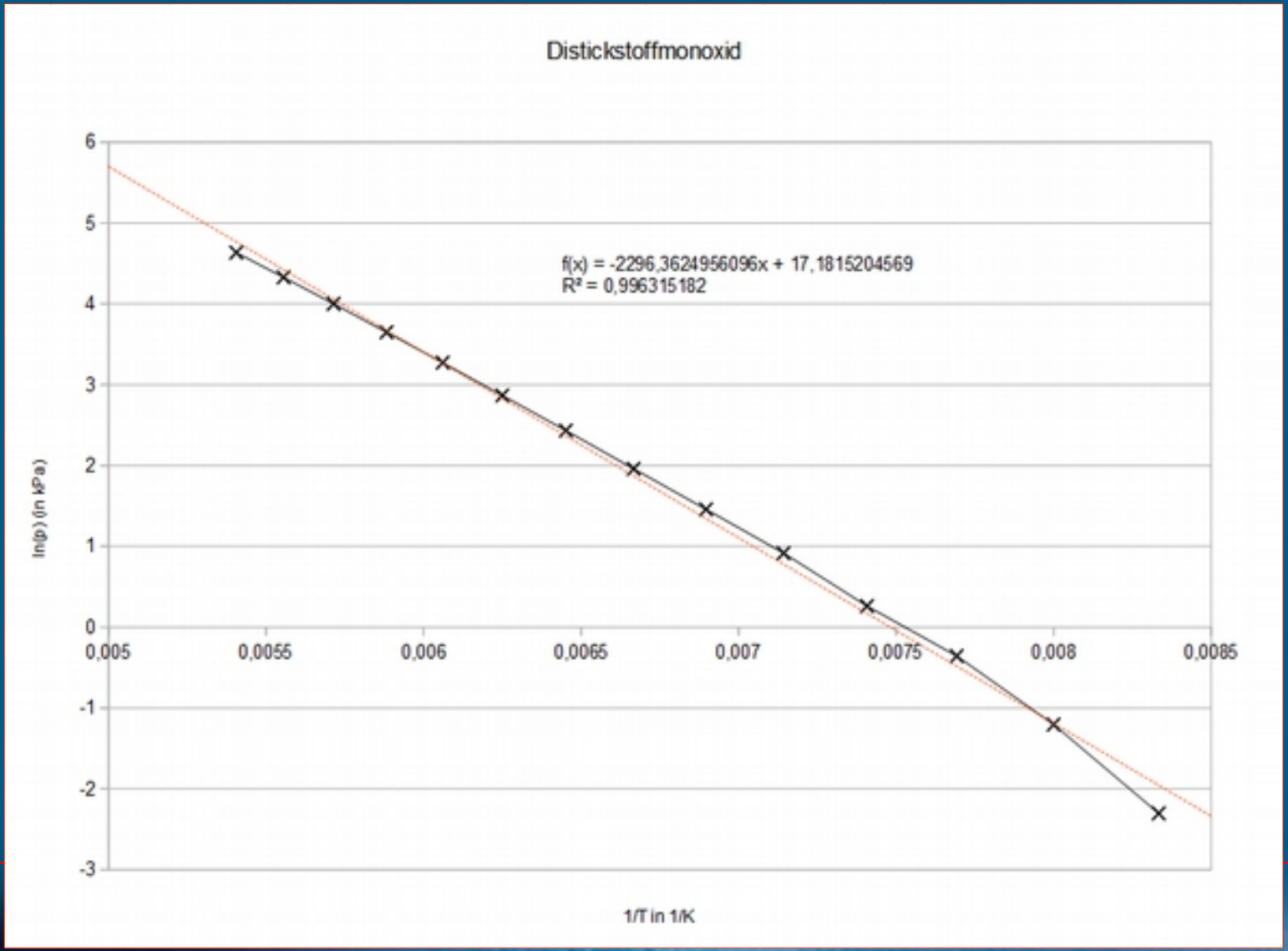
Auftragung ln*p* ~ 1/*T*
Propylen



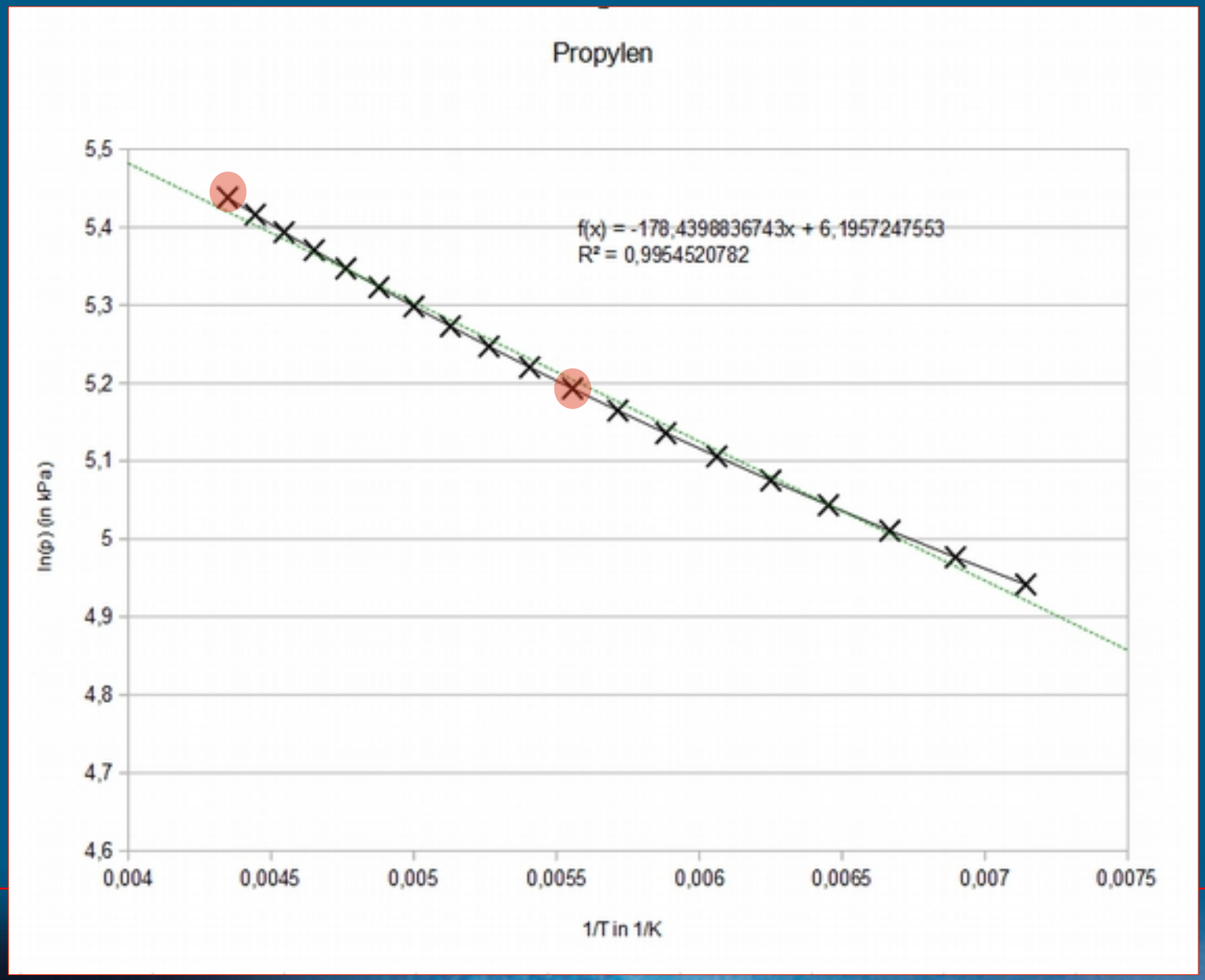
Auftragung ln*p* ~ 1/*T*
Silan



Auftragung ln*p* ~ 1/*T* Distickstoffmonoxid



Propylen - Dampfdruckkurve aus zwei Punkten

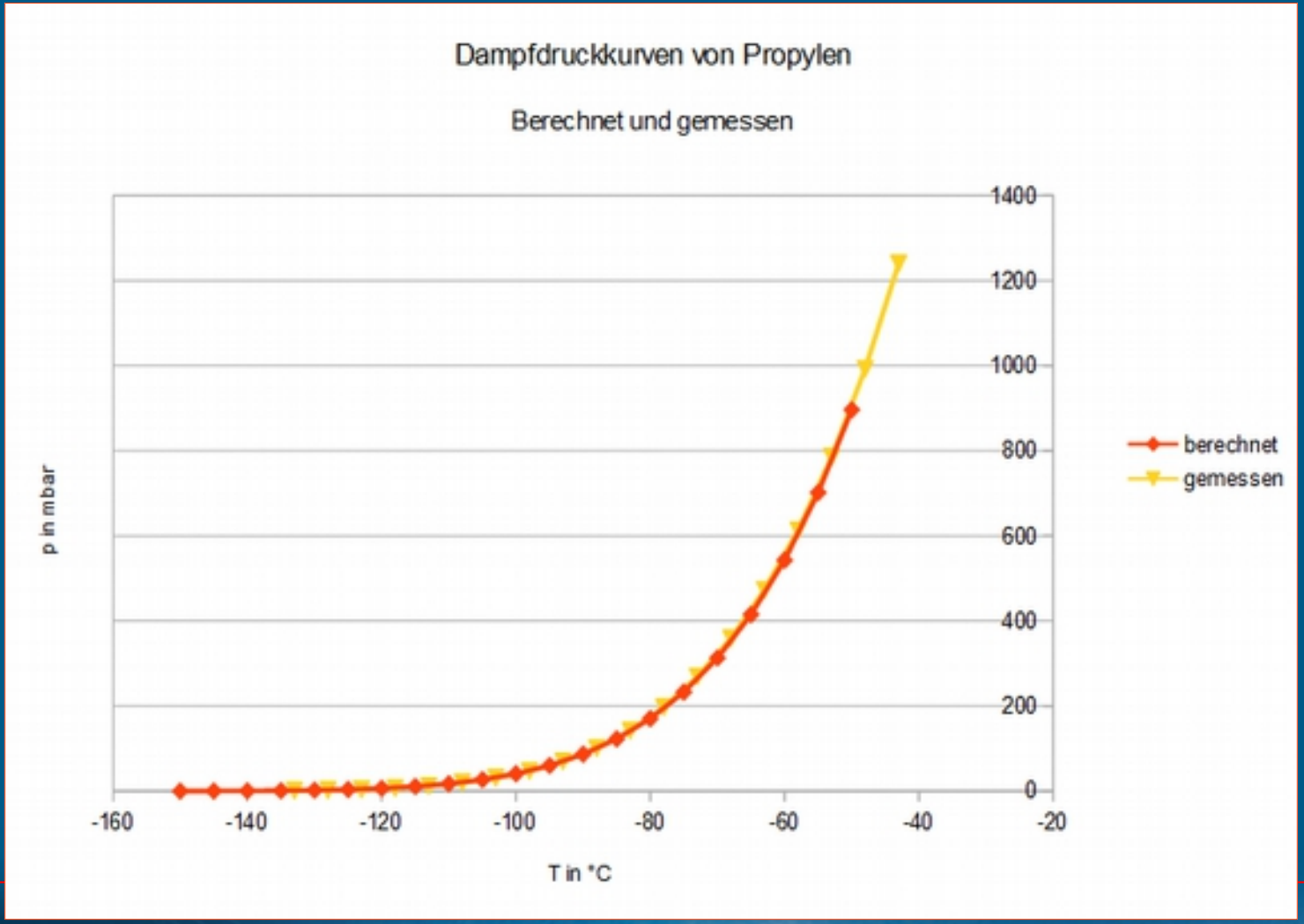


Werte eintragen, und ENTER...

Temperatur T	Dampfdruck p		
-43,000	1240,000	1. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnommen)	K1
-93,000	70,000	2. bekanntes Wertepaar (aus Daten-Tabelle entnommen)	K2
-150,00		Anfangs-Temperatur (erster berechneter Wert)	
-40,00		End-Temperatur (letzter berechneter Wert)	
5,00		Temp.-Schrittweite (Differenz zwischen T-Werten)	

Temperatur	Dampfdruck	Methode	Anz. relevante Dezimalstellen
°C	mbar		4
-150,00	0,1533	extrapoliert	1 Dez.stelle mehr bis Anf.ziffer:
-145,00	0,3262	extrapoliert	1
-140,00	0,6559	extrapoliert	
-135,00	1,254	extrapoliert	
-130,00	2,290	extrapoliert	
-125,00	4,018	extrapoliert	
-120,00	6,793	extrapoliert	
-115,00	11,11	extrapoliert	
-110,00	17,63	extrapoliert	
-105,00	27,23	extrapoliert	
-100,00	41,00	extrapoliert	
-95,00	60,34	extrapoliert	
-90,00	86,94	extrapoliert	
-85,00	122,9	extrapoliert	
-80,00	170,5	extrapoliert	
-75,00	232,8	extrapoliert	
-70,00	313,1	extrapoliert	
-65,00	415,0	extrapoliert	
-60,00	542,9	extrapoliert	
-55,00	701,5	extrapoliert	
-50,00	896,1	extrapoliert	
-45,00	1.132	extrapoliert	
-40,00	1.417	extrapoliert	

Grafischer Vergleich



DDBST GmbH

Online Services

Saturated Vapor Pressure

Calculation by Antoine Equation

Component	Benzene
Temperature Unit	K
Property Unit	kPa
Temperatures	(optional)

Calculate

Search Dortmund Data Bank for Benzene: Create Overview or Search for Pure Component Properties
Need parameters for other components? Contact DDBST

Antoine Equation Parameters (P in mmHg, T in °C)

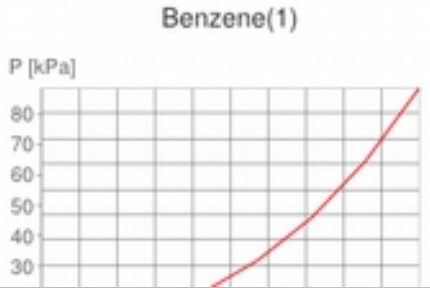
No.	A	B	C	Tmin [°C]	Tmax [°C]
1	6.87987	1196.76	219.161	8	80
2	7.2009	1415.8	248.028	80	250

$$P = 10^{A - \frac{B}{C+T}}$$

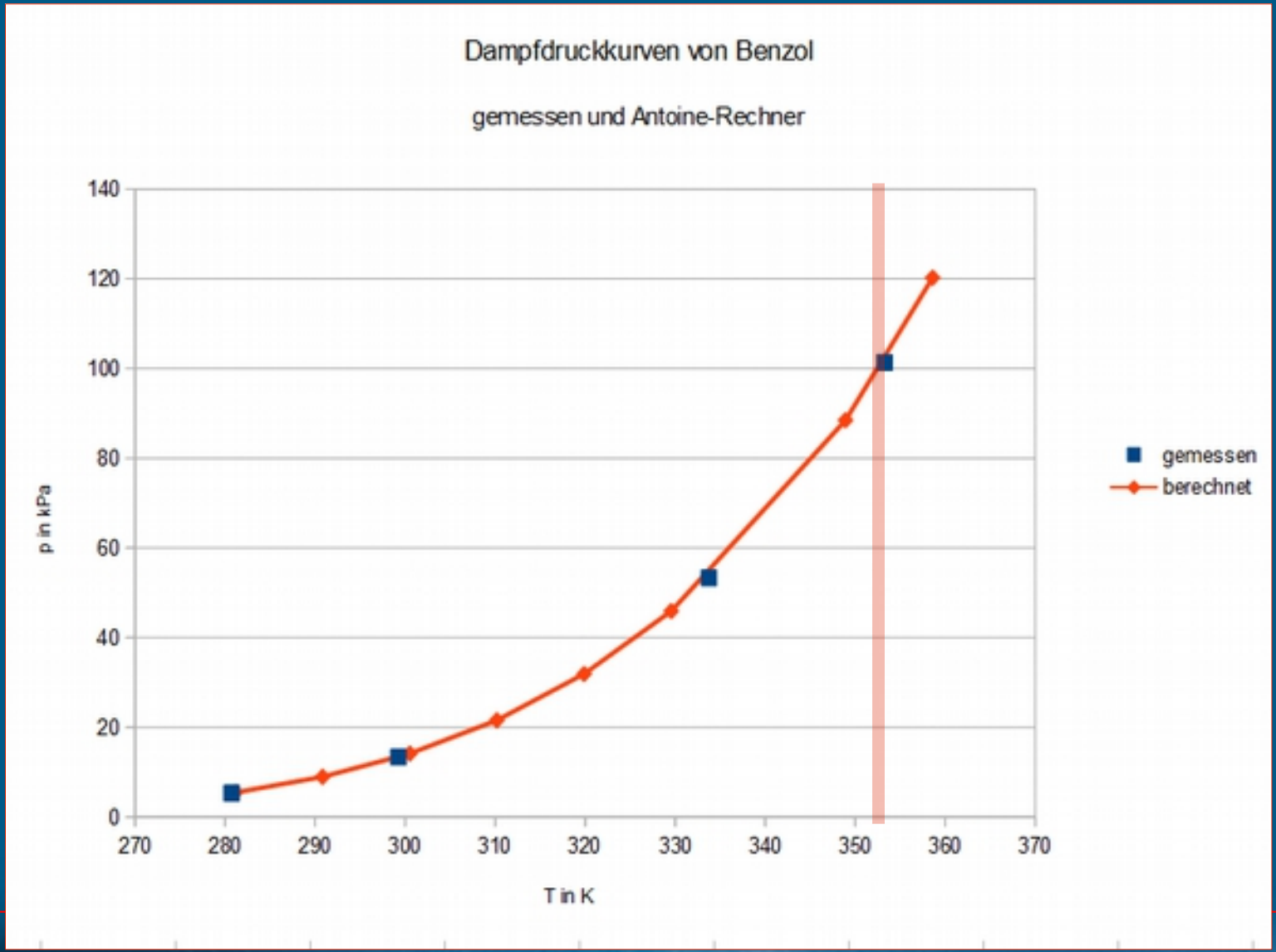
Note: mmHg are used here with constant conversion factor 760 mmHg=101.325 kPa=14.696 psi, conversion exactly valid only for 273.15 K

Calculation Over Validity Range

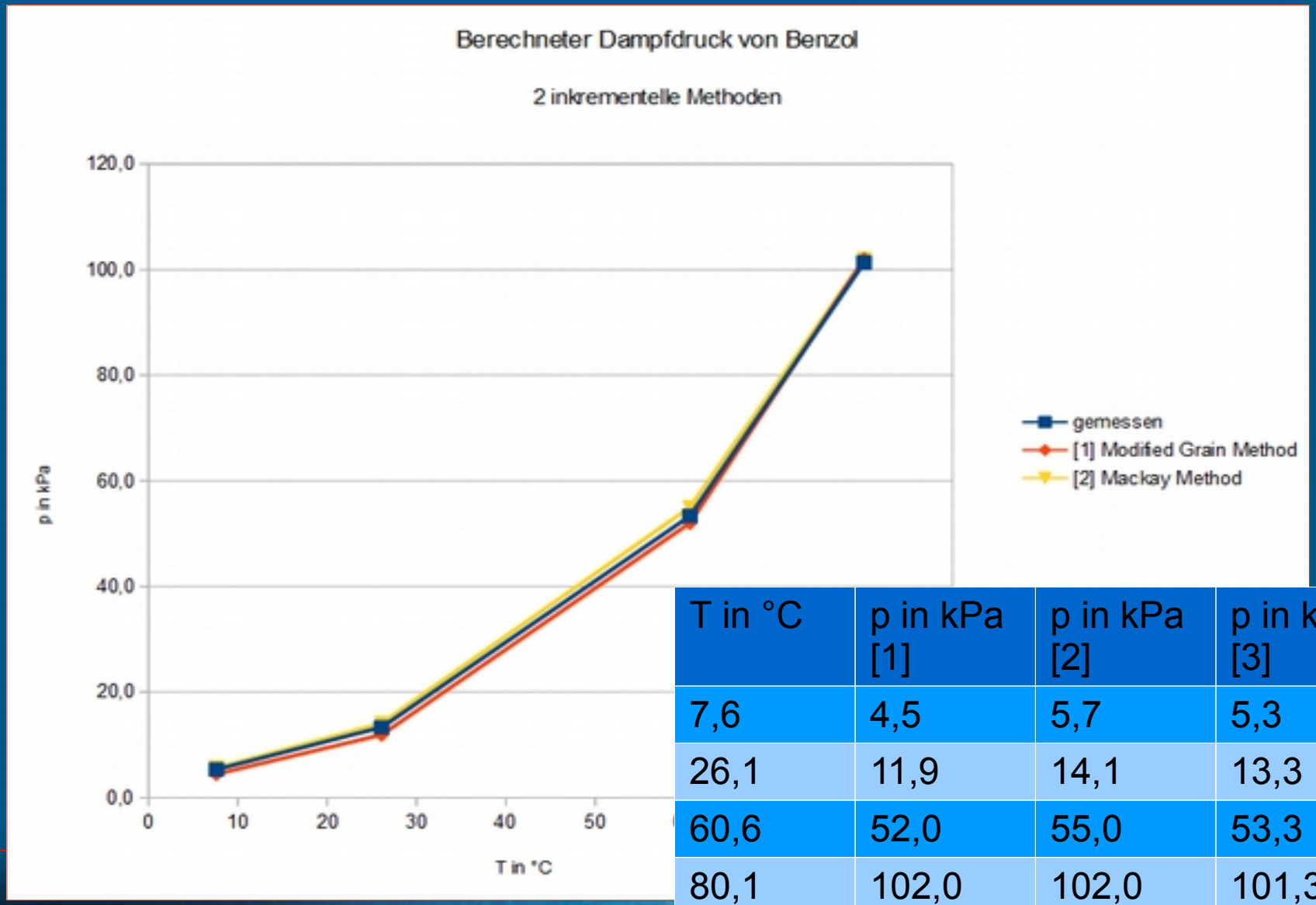
Temperature [K]	Pressure(1) [kPa]	Pressure(2) [kPa]
281.15	5.45053	T < Tmin
290.83	8.94876	T < Tmin
300.51	14.1311	T < Tmin
310.19	21.5574	T < Tmin
319.87	31.8905	T < Tmin



Dampfdruckkurven von Benzol



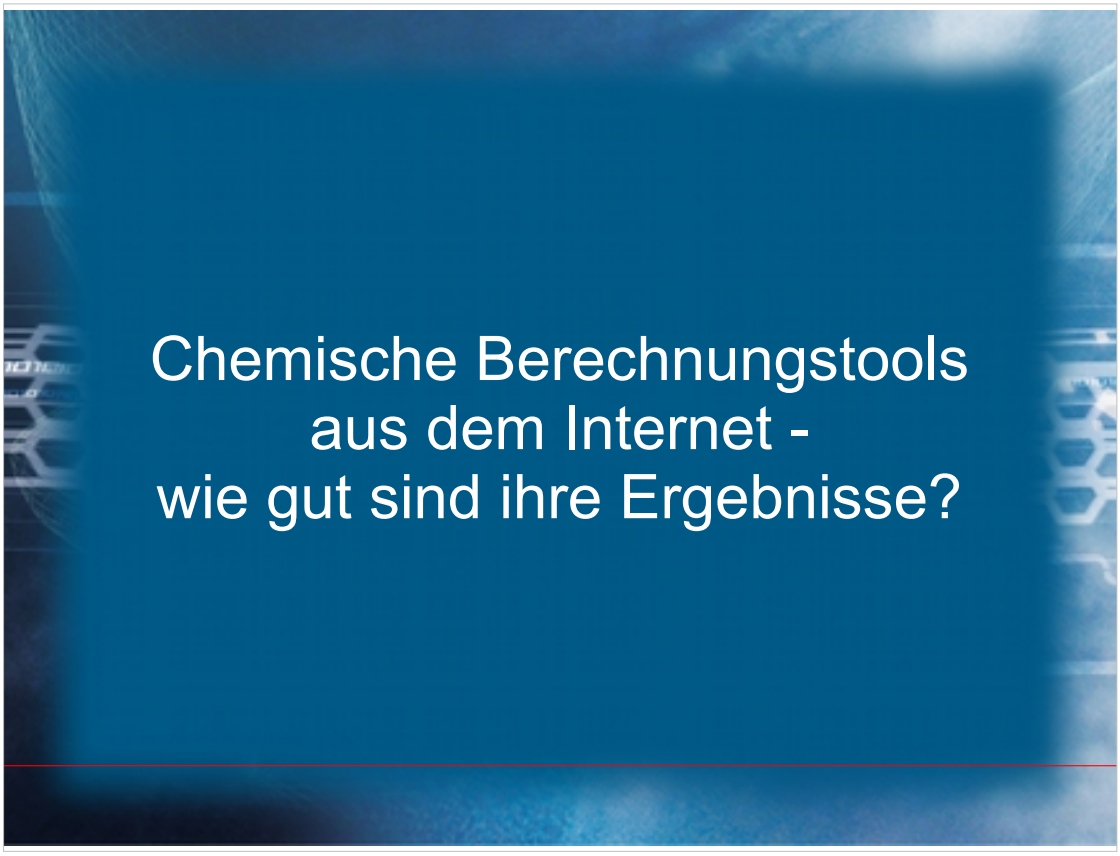
Dampfdruck von Benzol - Berechnung nach inkrementellen Methoden



T in °C	p in kPa [1]	p in kPa [2]	p in kPa [3]
7,6	4,5	5,7	5,3
26,1	11,9	14,1	13,3
60,6	52,0	55,0	53,3
80,1	102,0	102,0	101,3

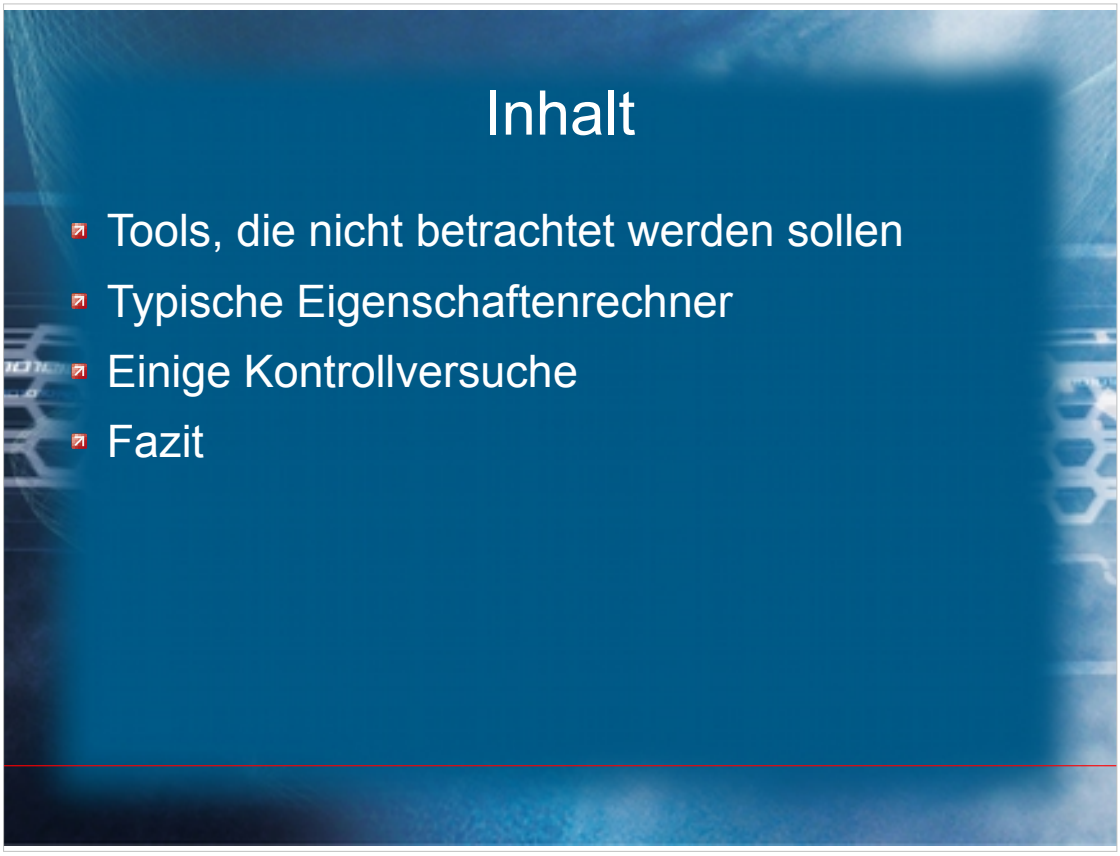
Fazit

- „Struktur-zu-Eigenschaft“-Tools können gefährlich falsche Resultate liefern
- Qualität der Ergebnisse lässt sich nicht vorhersagen
- Brauchbare Tools erweisen sich als „dumme“ Tools.



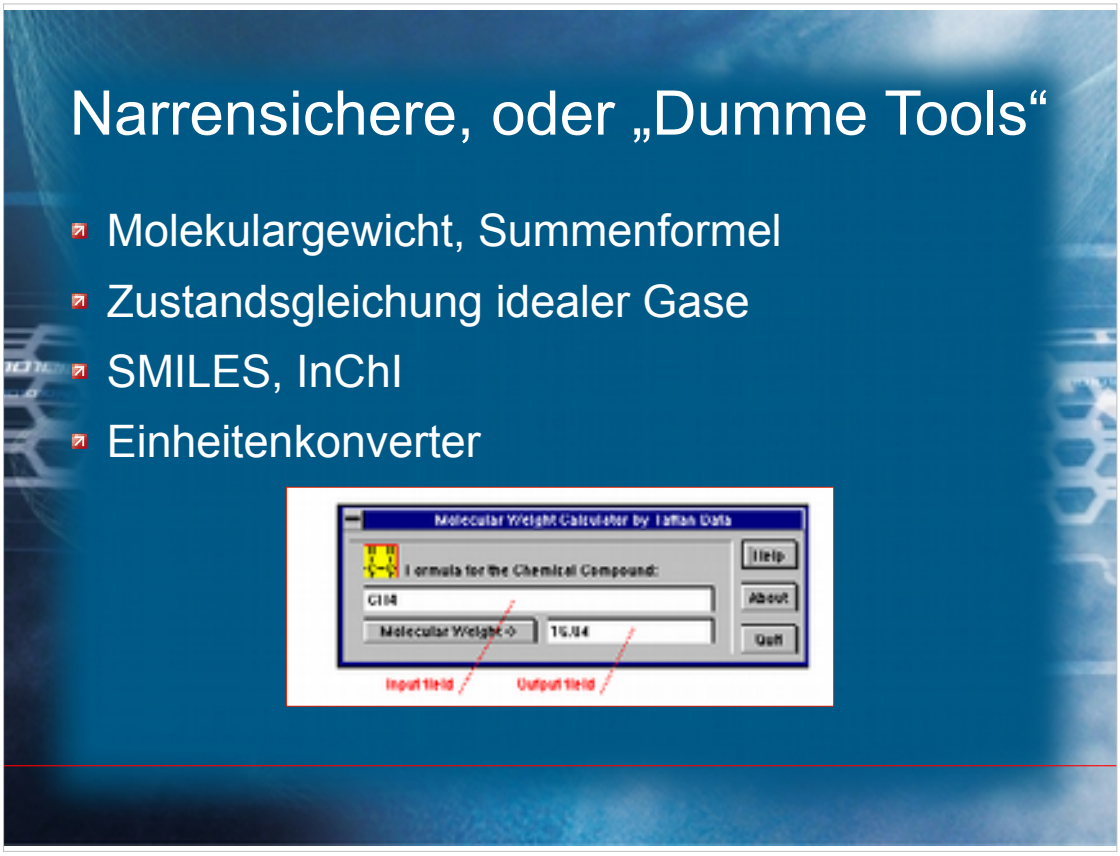
„Zum Thema“

- Für zahlreiche physikalische und chemische Stoffdaten gibt es Berechnungstools, die kostenlos zugänglich sind
- Wird gerne benutzt von Leuten, die kein Budget für Literatur haben
- Generell beliebt für erste Abschätzungen der Machbarkeit verfahrentechnischer Prozesse, etwa Abluftwäschen, Chemikalienbedarf einer Neutralisationsanlage, der Abschätzung, ob eine Abluftnachbehandlung erforderlich sein wird oder nicht.
- Weiß man, was man tut, wenn man diese Tools benutzt?
- Kann man es überhaupt wissen?



„Worum geht es hier?“

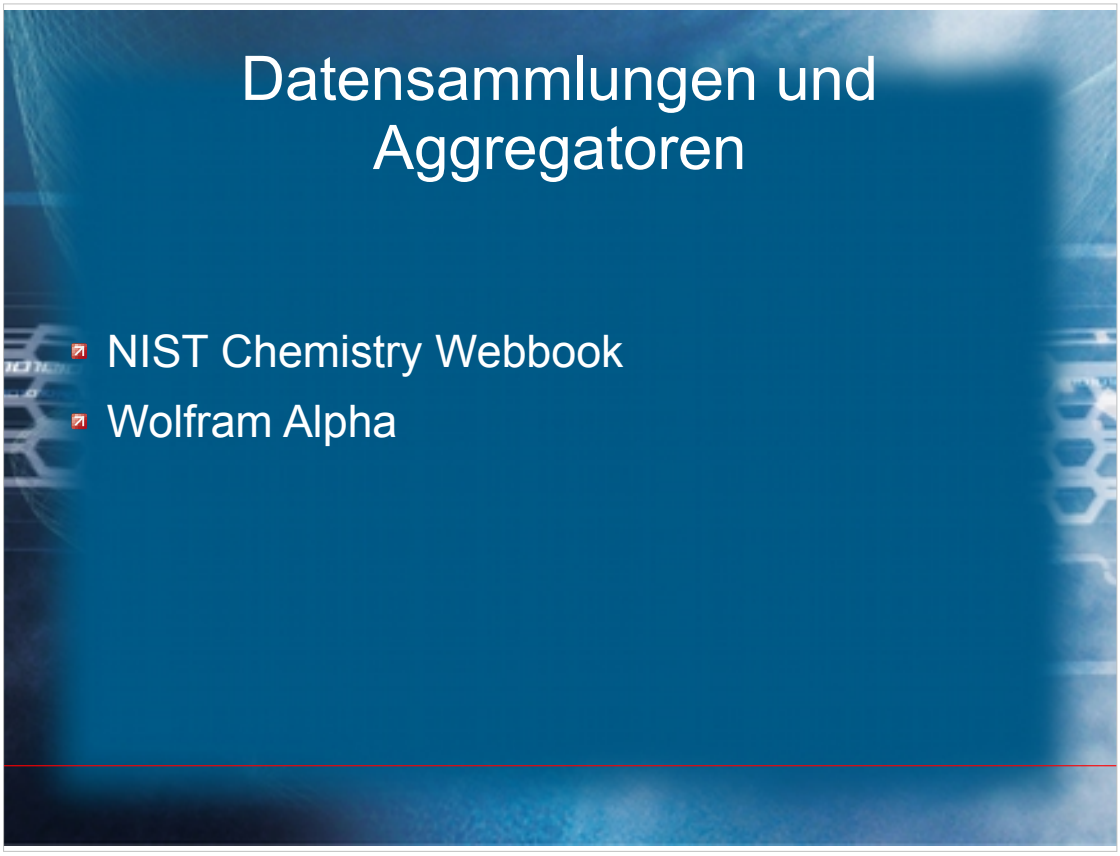
- Vielfalt von Tools verfügbar, nur eine bestimmte Sorte soll betrachtet werden.
- Einige typische Tools zur Vorhersage physikalisch-chemischer Eigenschaften, was sie sind und wo sie herkommen
- Anwendungsszenarien annehmen, Tools benutzen, Ergebnisse beurteilen



„Tools, die nicht betrachtet werden sollen“

Von diesen No-Brainern soll hier nicht die Rede sein.
Warum nenne ich diese Tools „Dumm“?

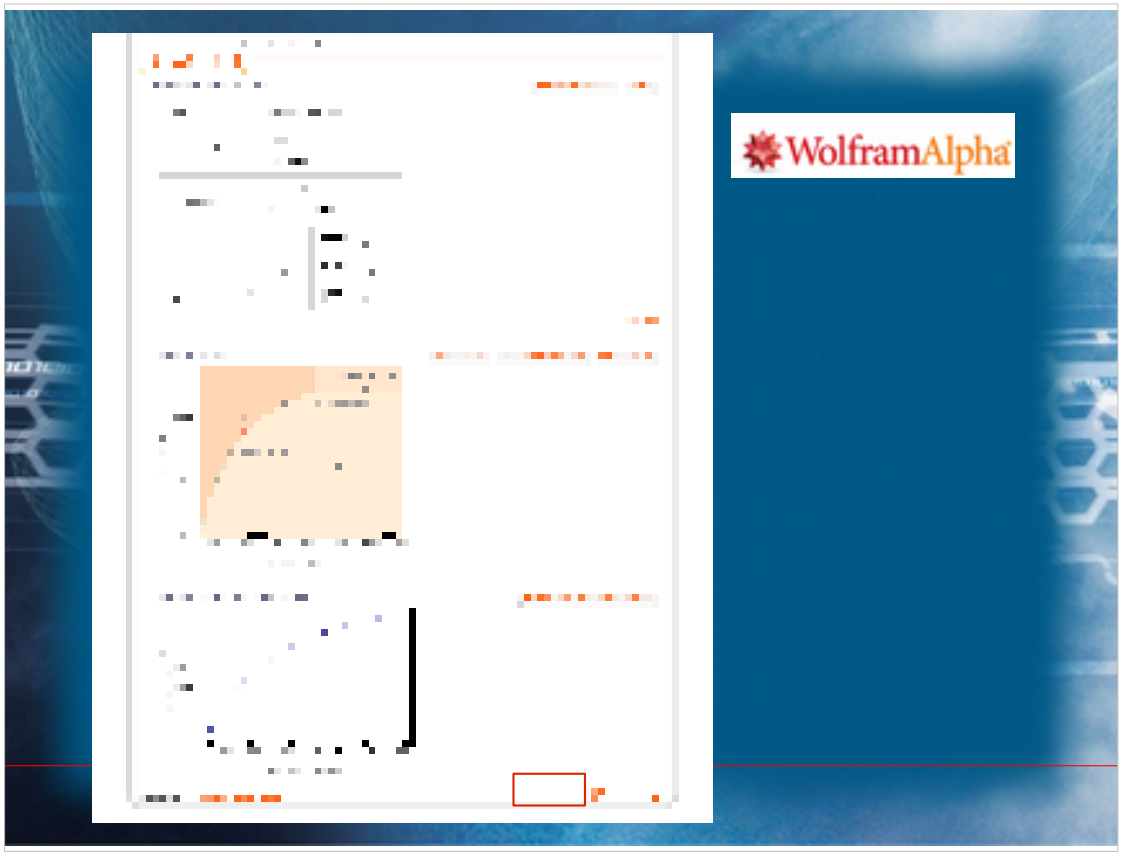
- Die Berechnung ist direkt
- Alle benötigten Daten sind bekannt, sobald die Frage gestellt wird
- Wenn ein Ergebnis stimmt, stimmen alle Ergebnisse (Tippfehler ausgenommen)



„Tools, die nicht betrachtet werden sollen“

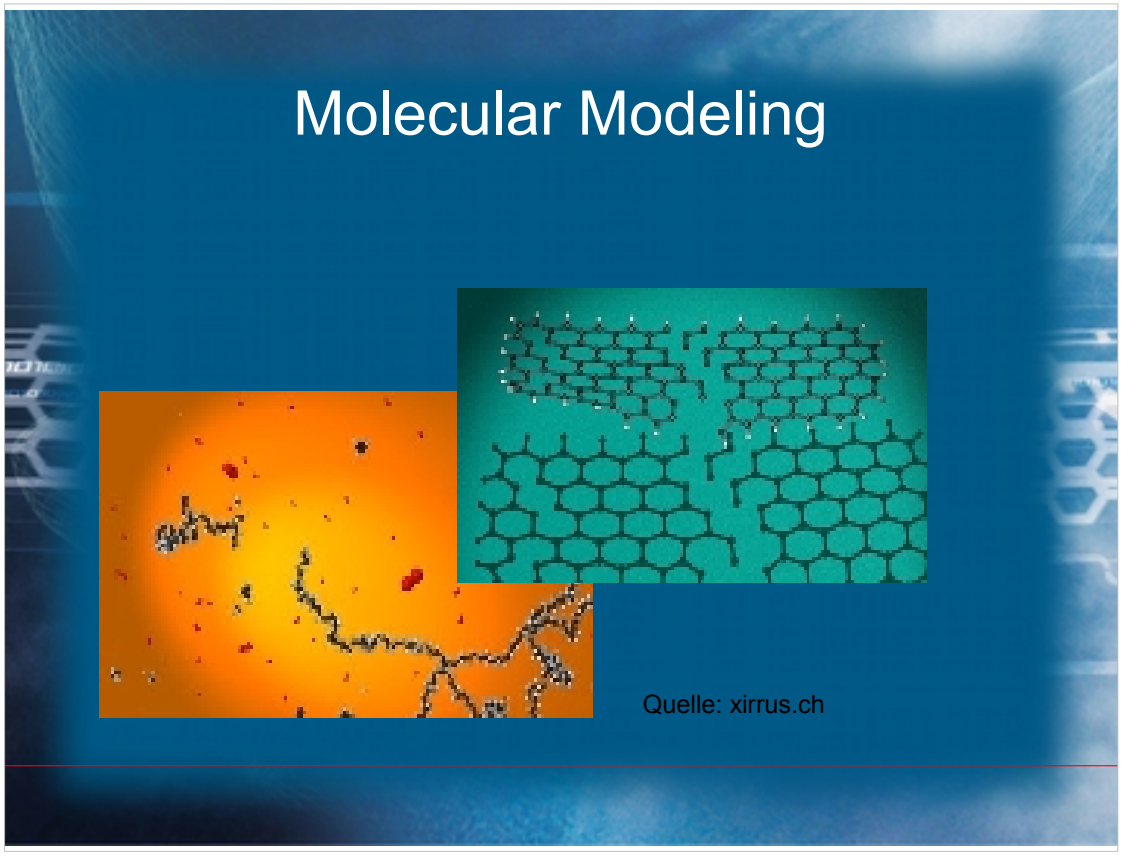
Folgende Art von Quellen soll *nicht* betrachtet werden, weil sie nicht rechnen.
Auch bei solchen Quellen ist eine Qualitätskontrolle vor der Anwendung nötig.

- NIST Chemistry Webbook ist eine Datensammlung
- Wolfram Alpha ist ein Aggregator



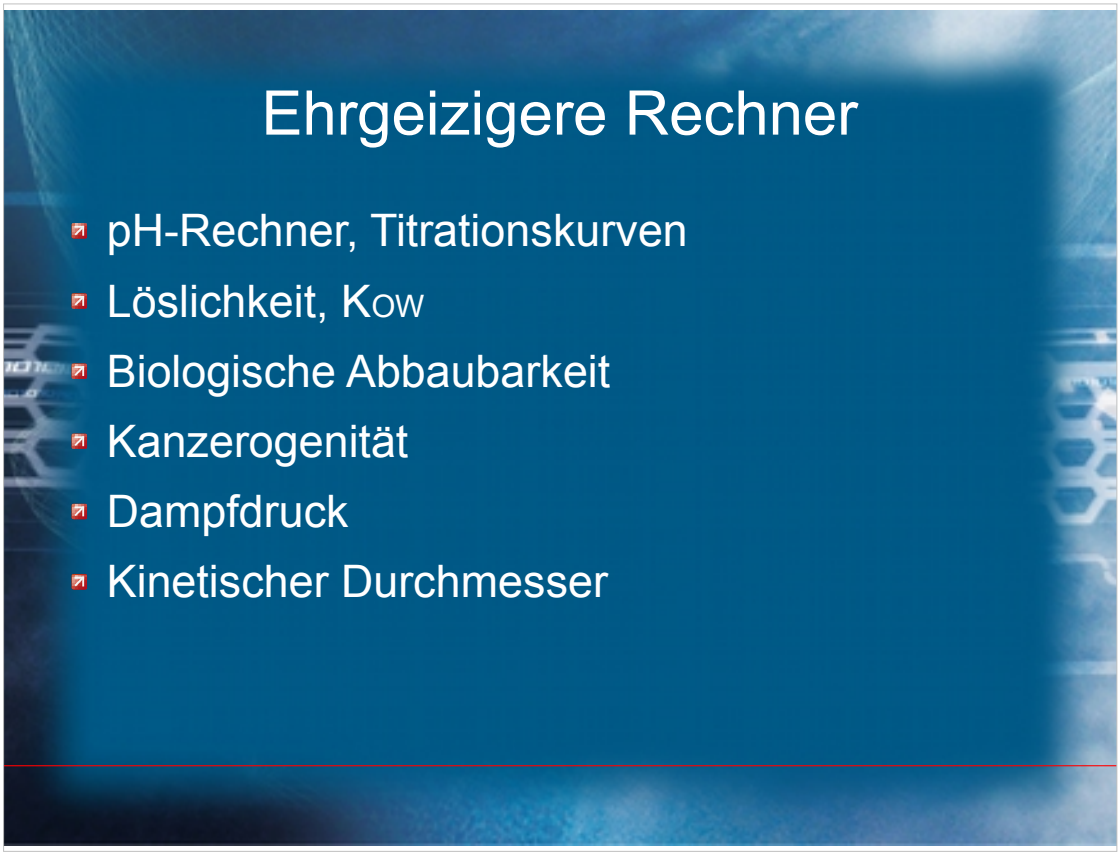
„Wolfram Alpha, eine Ausgabeseite“

- Wolfram Alpha, Ausgabe einer Dampfdruckkurve (Ethanol)
- Klick auf „Source“ gibt eine ungeordnete Literaturliste, viel zu viel, um die wenigen Werte zu erklären. Es ist nicht klar, aus welchem Handbuch die Werte tatsächlich kommen. Hier werden anscheinend alle mit dem Tag „Chemie“ versehenen Quellen gelistet.
- NIST ist besser dokumentiert: Für jedes Ergebnis eine Literaturstelle, bei mehreren Literaturstellen mehrere Ergebnisse. Wegen des Stillstands in der US-Verwaltung stand die Seite in der letzten Zeit nicht zur Verfügung.



„Tools, die nicht betrachtet werden sollen“: Modeling als Dienstleistung

- Im Fall dieser Firma aufwändige In-House-Modelle, die ständig weiterentwickelt und nicht offengelegt werden.
- Nicht kostenfrei
- Kein einsamer Algorithmus, sondern Menschen, die diese Programme benutzen
- Links eine Verbrennungssimulation, rechts die theoretische Berechnung der Zugfestigkeit einer Graphen-Nanoflocke.

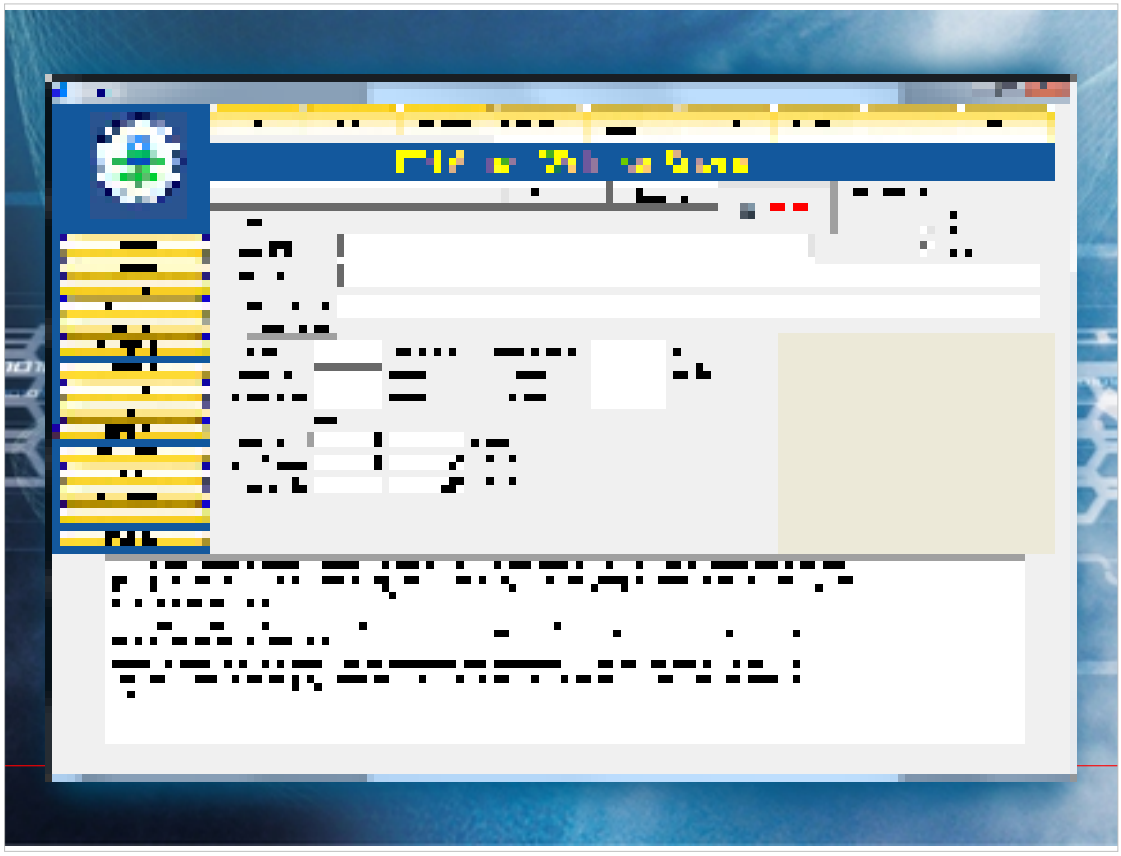


„Worum geht es dann?“

- Es gibt zahlreiche Tools im Grenzbereich zwischen den „trivialen“ Rechnern und den hochkomplexen Simulationsdiensten.
- Sie stammen aus verschiedenen Quellen:
- *Fortführung von ehemaligen Universitätsprojekten durch verteilte Teams von Freiwilligen,*
- *Service von Regierungsinstitutionen an die Bürger,*
- *Arbeit von Privatleuten,*
- *kostenlose Lockangebote von Firmen.*
- Sie zeichnen sich oft durch eine gewisse Undurchsichtigkeit aus, da sie nicht immer verraten, welche Werte sie aus Datenbanken ziehen, welche sie berechnen, und wie.
- Weitere wichtige Parameter, wie etwa den Bereich, in dem sie die Berechnung durchführen, die Formel, die angewendet wird, etc. sind manchmal, aber nicht immer erkennbar. Weiß man, wann man aus dem Anwendungsbereich der Formel herausfliegt?
- *<u>Beispiel:</u> Ein Tool, das den Flammpunkt abschätzt, könnte eine Dampfdruckkurve benötigen. Schätzt es den Dampfdruck aus den kritischen Daten ab, oder benutzt es hinterlegte oder interpolierte Dampfdruckwerte?*
- *<u>Beispiel pH-Rechner:</u> Woher bezieht er seinen pKA-Wert? Begrenzt er sich selbst auf den zulässigen Berechnungsbereich der Formeln?*

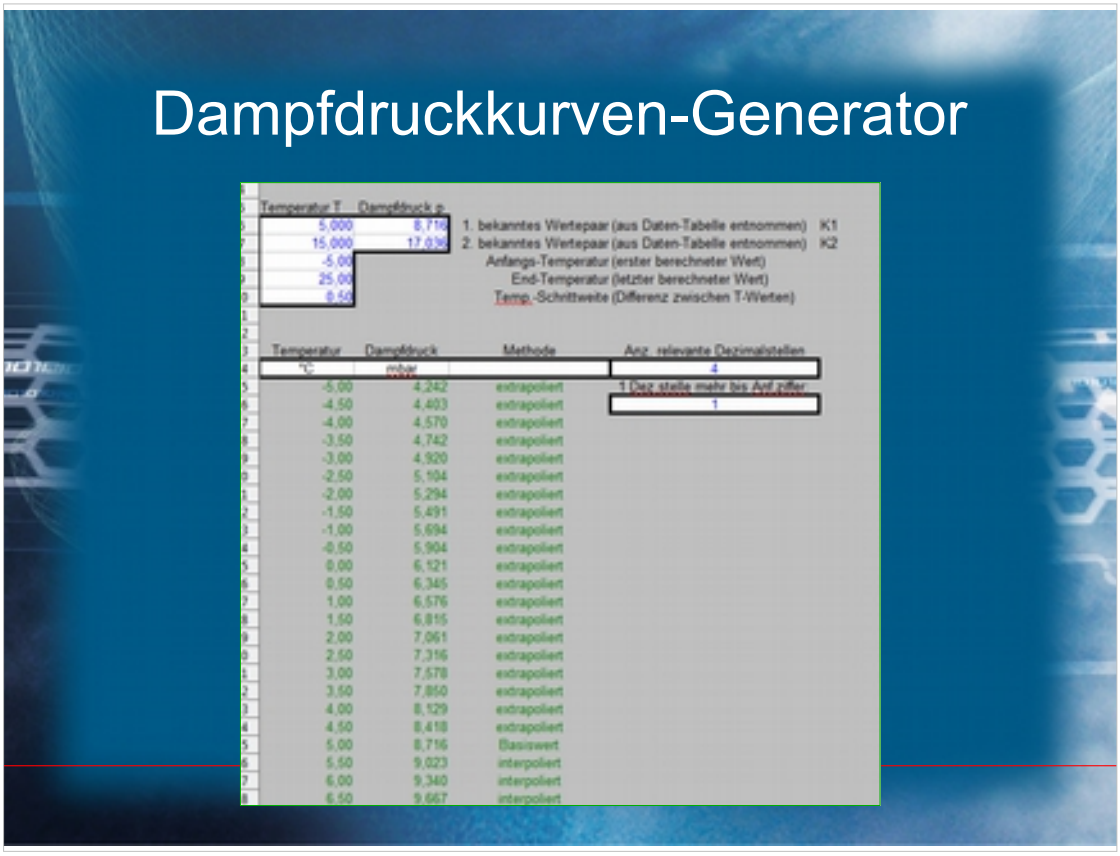
<u>Beispiele</u>

- Löslichkeit, Biologische Abbaubarkeit, K_{OW}, viele andere Werte: EPI-Suite
- Eigenschaften als Wirkstoff: „drug-likeness“, Kanzerogenität, etc.: http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/



Beispiel 1

- EPIWEB Suite von der EPA 2011, verschiedene Module wie AEROWIN (schätzt den Parameter Phi - Anteil der VOC-Fraktion, die an atmosphärische Partikel adsorbiert wird), HENRYWIN (Henry-Konstante bei 25 °C) etc.
- In der Hilfe und in den Resultaten jeweils gut dokumentiert.
- Ergebnisse werden wir später detailliert betrachten. (Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient)



Beispiel 2: Dampfdruckkurven-Generator in einer Tabellenkalkulation

Dampfdruckkurven sind nicht sehr häufig, eher findet man Einzelwerte.
Anwendung etwa:

- Abschätzung der VOC-Konzentration über einem Entfettungsbad
- Abschätzung der notwendigen Abkühlung bis zur Einhaltung der nötigen Grnezwerte
- Wird auch an einem Beispiel betrachtet werden

Beispiel 3: Berechnung des kinetischen Durchmessers nach dem Baukastenprinzip

- Für Diffusionsvorgänge und Adsorptionen/Trennungen an Molekularsieben (etwa Zeolithen)
- Machbarkeitsprüfung von ungewöhnlichen Adsorptionsvorgängen

Ich gerate selbst immer wieder in Versuchung, dies zu verwenden...

- Chemsketch 3Dist kostenlos zu haben, wenn man sich als Student ausgibt
- Kinetischer Durchmesser: Größter Durchmesser der kleinsten Stirnfläche eines Moleküls
- Molekül wird gebaut, 3D-optimiert, gedreht, die Atome ausgesucht, deren Abstand bestimmt werden soll
- Für dieses Spiro-Bicycloundecan: 4,3 A, zu denen dann noch 1,1 A (zwei Wasserstoffradien) zugeschlagen werden müssen, also 5,4 A.

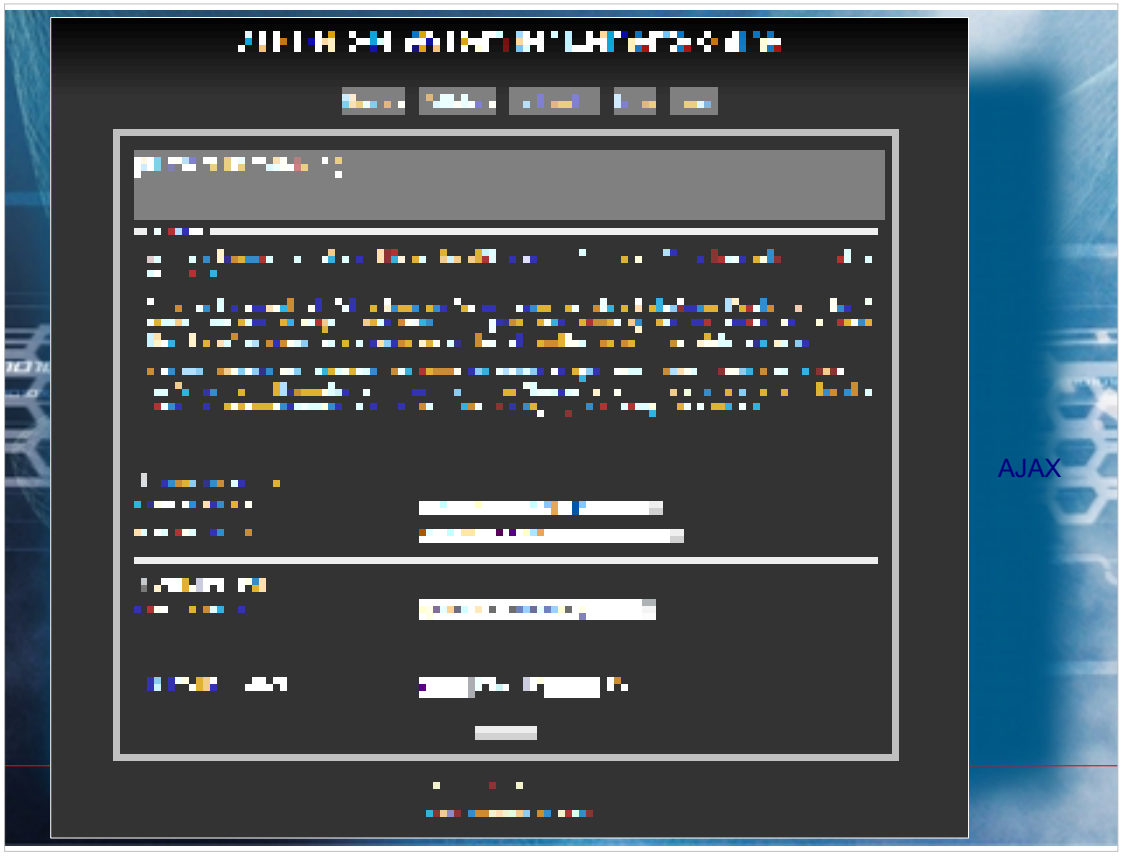
Der Wert dieser Ergebnisse wird noch genauer betrachtet.

Prüfungsversuche

- Wie: Blick in den Quellcode eines pH-Rechners
- Wie genau? Ergebnis bei der Berechnung kinetischer Durchmesser
- Wie genau ist genau genug? ± 30% beim K_{OW}
- Wie vergleichbar: Dampfdruckkurven aus verschiedenen Quellen

„Wenn man weiß, wie es funktioniert, kann man dann erkennen, wie gut es ist?“

- Kann einem der „Blick unter die Haube“ etwas über die Qualität des Rechners verraten?
- pH-Rechner als Beispiel gewählt, weil die Berechnungen eine überschaubare Länge haben.
- Kurzbeschreibung auf Benutzeroberfläche nennt die Beschränkungen der Anwendung (weiß etwa nicht, ob eine Ausfällung zu erwarten ist)
- Nennt im Ergebnis auch eine Reihe von Rechenformeln, aber nicht, welche für die eigentliche Berechnung verwendet wurde
- Und so sieht es aus:



- Auswahl aus einer Reihe von Substanzen
- Eingabe der Konzentration(en)
- Ergebnis wird geliefert.
- Wie wird es erzeugt? Blick in den Quellcode zeigt, dass ein Javascript geladen wird.
- Die Art der Applikation heißt AJAX (Asymmetric JavaScript and XML); Zwischen der Benutzeroberfläche des Browsers und dem Webserver befindet sich noch eine Instanz Javascript, welche sich auf dem Rechner des Anwenders befindet.
- Ist man nach der Betrachtung des Javascripts schlauer?
- Man sieht hier, dass der Autor auf ein frei verfügbares Skript namens JMol zurückgegriffen hat.
- Das Skript enthält keine Angaben zur Verarbeitung der Eingabewerte, diese scheinen auf externen Servern stattzufinden (ganz unten).
- pH-Berechnungen sind ein eher einfacher Fall. Durch das Reverse-Engineering der Applikationen wird man nicht schlauer, selbst wenn man den tatsächlichen nicht kompilierten Quellcode vorliegen hat, weil die Variable mehrfach an weitere Programmmodule übergeben wird. Die eigentliche Berechnung daraus zusammenzustellen ist extrem unübersichtlich.
- Hier muss man also der Dokumentation des Tools vertrauen - wenn man will.

„Prüfung eines Rechners durch Induktion“

- Da Reverse Engineering nicht leicht möglich ist, Versuch einer induktiven Überprüfung:
- Prüfe eine Reihe von Werten und schaue, ob sie richtig sind.
- Gehe dann davon aus, dass die weiteren Werte auch richtig sein werden.
- Wer Nasim Nicholas Talebs Buch „The Black Swan“ gelesen hat, weiß, warum hier das schöne Foto eines Trauerschwans ist: Tausend richtige Werte sind kein Beweis dafür, dass der tausendunderste Wert auch richtig sein wird.
- Beispiele: Eine Million weißer Schwäne in Europa waren kein Beweis dafür, dass es keine schwarzen Schwäne (Entdeckung Australiens) gibt. 364 Tage, an denen der Truthahn gepflegt und gefüttert wird, sind kein Beweis dafür, dass am 365ten Tag auch nichts passieren wird (dies ist allerdings für den Bauern *keine* Überraschung, nur für den Truthahn!).
- Man kann auf diese Weise höchstens falsifizieren: Ein falscher Wert gibt schon die Gewissheit, dass nicht alle Werte richtig sein können
- „Richtig vs. falsch“ ist letztlich nicht die richtige Frage. Diese lautet: „Wie falsch sind die Resultate?“

Bildquelle: http://phoenics1.wordpress.com/tag/tierpark/

Messung des kinetischen Durchmessers in der Gasphase

- Reale Gasgleichung
- Transportphänomene (Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität)
- Wirkungsquerschnitt (mittlere freie Weglänge)

Gas	Moleküldurchmesser in cm * 10^{-8}		
	Viskosität	van der Waals	Wärme-leitfähigkeit
NH_3	2,97	3,08	
CO_2	3,34	3,23	3,40
N_2	3,15	3,15	3,53

Der kinetische Durchmesser ist an und für sich ein schwieriger Wert, ich habe ihn aber gewählt, weil ich ihn öfters brauche.

Messung des Moleküldurchmessers nur indirekt aus

- Parameter b der van der Waals-gleichung (Covolumen)
- Aus Transportphänomenen
- Aus der mittleren freien Weglänge
- Wie sehr diese sich schon unterscheiden, zeigt die Tabelle.

- Alle diese geben nicht den kleinsten Durchmesser an, sondern einen mittleren: Die Moleküle bewegen sich nicht gerichtet in der Gasphase, können sich aber bei einem Diffusions- oder Adsorptionsvorgang durchaus ausrichten.
- Daher nur einigermaßen „rundliche“ Moleküle als Beispiele: Benzol, Neopentan, Schwefelhexafluorid
- Vergleich mit Literaturdaten

Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition

- Bei zitierten Literaturdaten wird leider oft die Messmethode nicht angegeben, obwohl ihre Ergebnisse sich unterscheiden. Ammoniak 4%, CO2 5%, Stickstoff 12%.
- Der Wert ändert sich natürlich auch mit der Temperatur, meistens 300 K

Moleküldurchmesser - Vergleich

Molekül	d in Å, Literatur	d in Å, Baukasten	Abweichung
Benzol	5,3	6,1	16%
Neopentan	6,2	5,4	- 13%
Schwefelhexafluorid	4,6	4,7	3%

- Manchmal sind die Ergebnisse ganz genau.
- +/- 3% wäre ein vielfach brauchbares Ergebnis
- Fehler von > 10% sind für erste Abschätzungen bereits unbrauchbar (Adsorption in Zeolithen, Membranpermeation)
- Zum Teil sind die Abweichungen noch größer, bis ca. 30%. Insbesondere bei langen Molekülen, dies ist allerdings ein systematischer Fehler. Jedoch sollte ein so großer Fehler nicht bei Molekülen wie Benzol oder Neopentan auftreten!
- Fazit: Ergebnisse, die manchmal richtig sind, sind unbrauchbar. Sogar Ergebnisse, die öfter richtig als falsch sind, sind unbrauchbar.
- Marie von Ebner-Eschbach: „Die stillstehende Uhr, die zweimal täglich die richtige Zeit anzeigt, blickt nach Jahren auf eine lange Reihe von Erfolgen zurück.“

<u>Quellen und Ergebnisse</u>

- Benzol: 5,270 A (http://chemeng.iisc.ernet.in/kumaran/courses/TP_chapter2.pdf)
- Neopentan: 6,2 A (http://books.google.de/books?id=UOE-ZscCYncC&pg=PA365&lpg=PA365&dq=%22molecular+diameter%22+neop)
- SF6: 4,56 A (http://ip.com/patfam/en/47348429), ca. 6 A (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113900816073) , 5,02 A (nach http://www.epa.gov/electricpower-sf6/documents/conf00_dagan.pdf)

CHEMSKETCH:
- Benzol: 4,994 + 1,1 = 6,1 | Abweichung = 16%
- Neopentan: 4,315 + 1,1 = 5,4 | - 13%
- d(F) = 1,2 A. SF6: 3,464 + 1,2 = 4,7 | 3%

Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

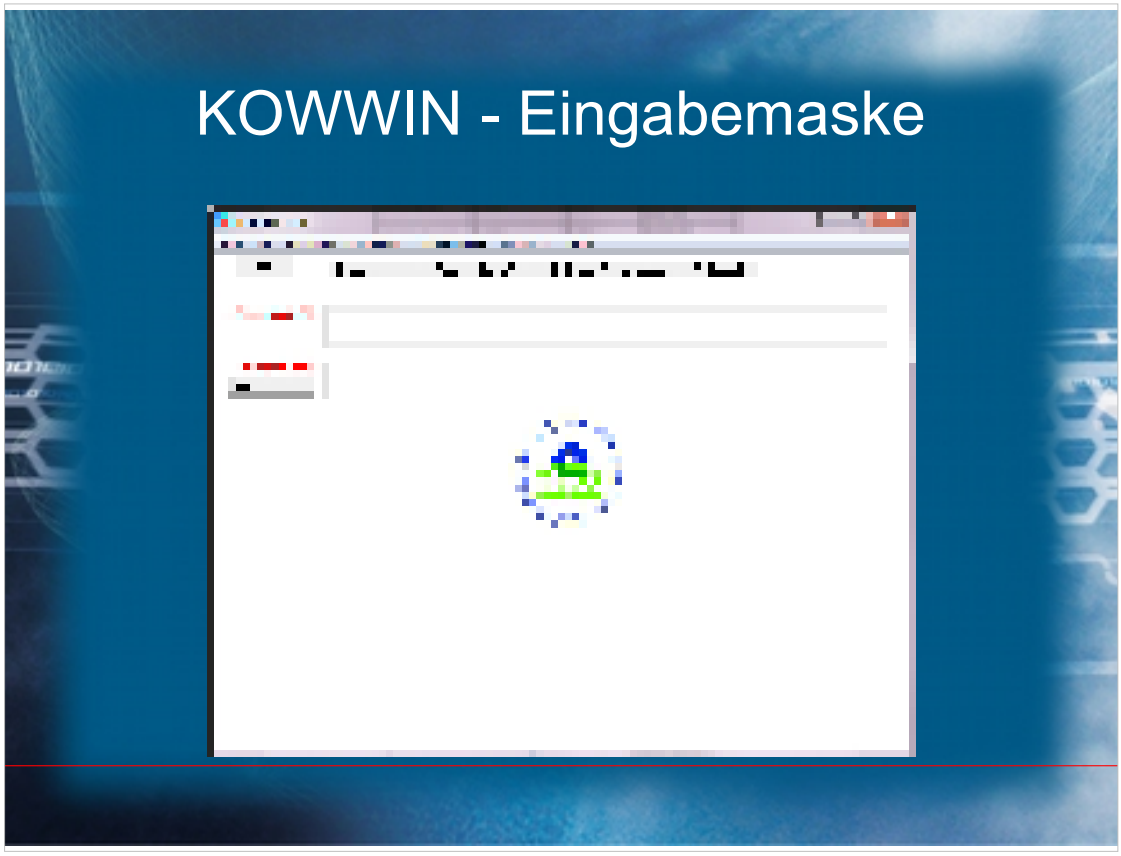
- Planung einer Flüssig-Flüssig-Extraktions-anlage: Methanol aus Wasser in Octanol überführen

Bild: robatel.com

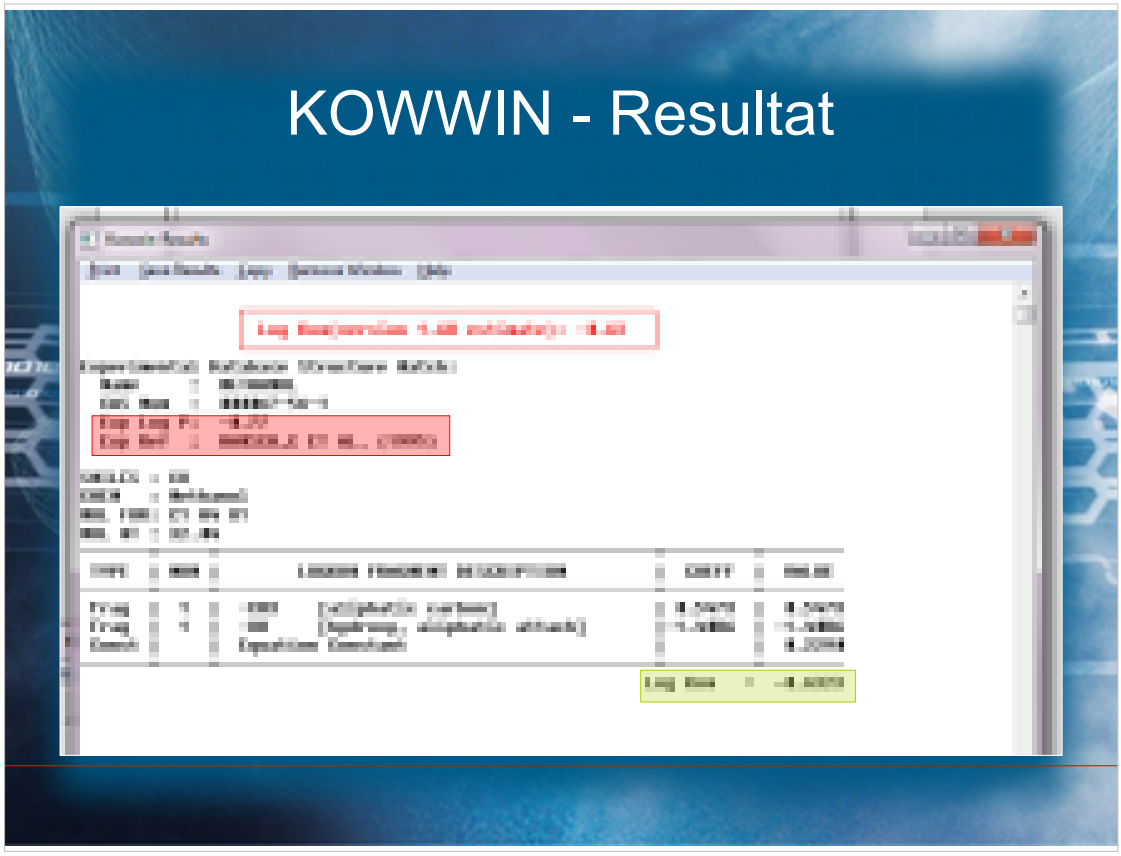
Wir haben ein Tool schon falsifiziert - d. h. wir haben entschieden, dass die Ungewissheit, die in den Ergebnissen steckt, das Tool für unsere Zwecke unbrauchbar macht. Jetzt schauen wir eine andere Berechnung an und betrachten, welche Auswirkungen die an sich nicht ungünstige Fehlerstruktur hat.

Als Beispiel soll eine fiktive Extraktionsanlage dienen: Methanol aus Wasser in Octanol überführen.
Ist eher für Aromastoffe und andere teure, empfindliche Verbindungen, real würde man hier wahrscheinlich strippen.

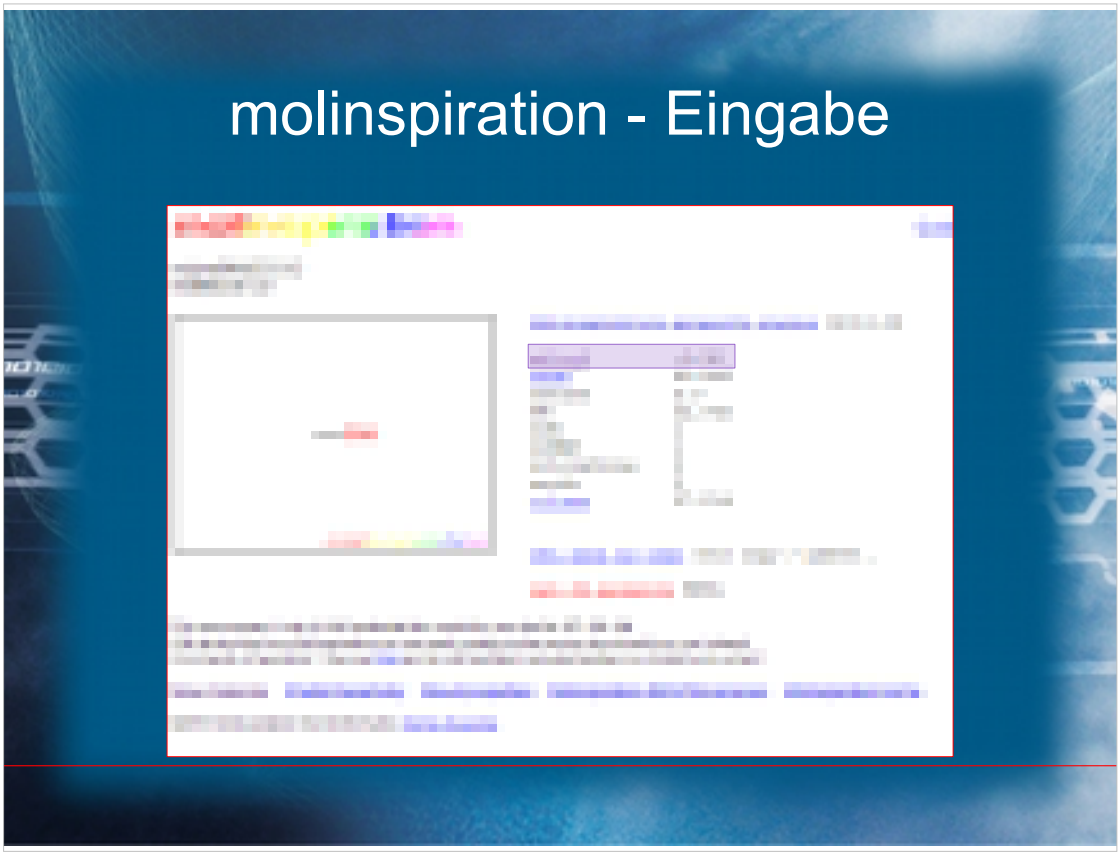
Die Abbildung zeigt eine typische 8-stufige Mixer-Settler-Batterie zur Flüssig-Flüssig-Gegenstromextraktion .



- KOWWIN aus der EPIWEB-Suite berechnet den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten
- SMILES-Notation für Methanol: CO

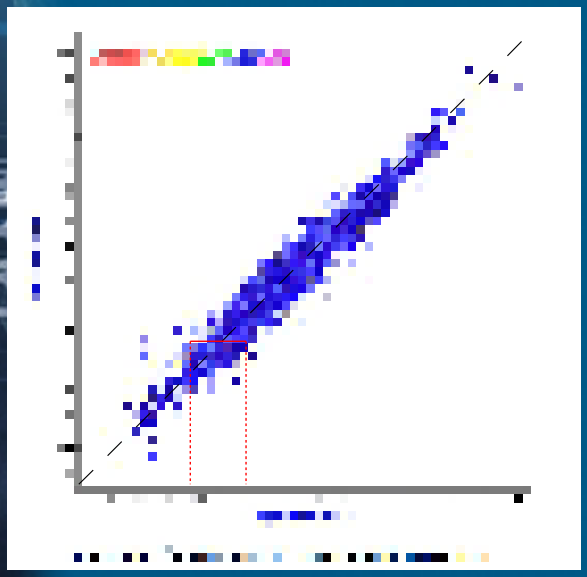


- Man erhält einen Literaturwert aus einer Datenbank (wenn die Software einen hat)
- sowie einen berechneten Wert.



- molinspiration ist ein webbasierter Service, hier ist die Eingabe schon vollzogen
- Der Wert ähnelt den anderen beiden nicht
- Was sagt der Anbieter über die Treffsicherheit seiner Methode?

„molinspiration“ - über die Methode



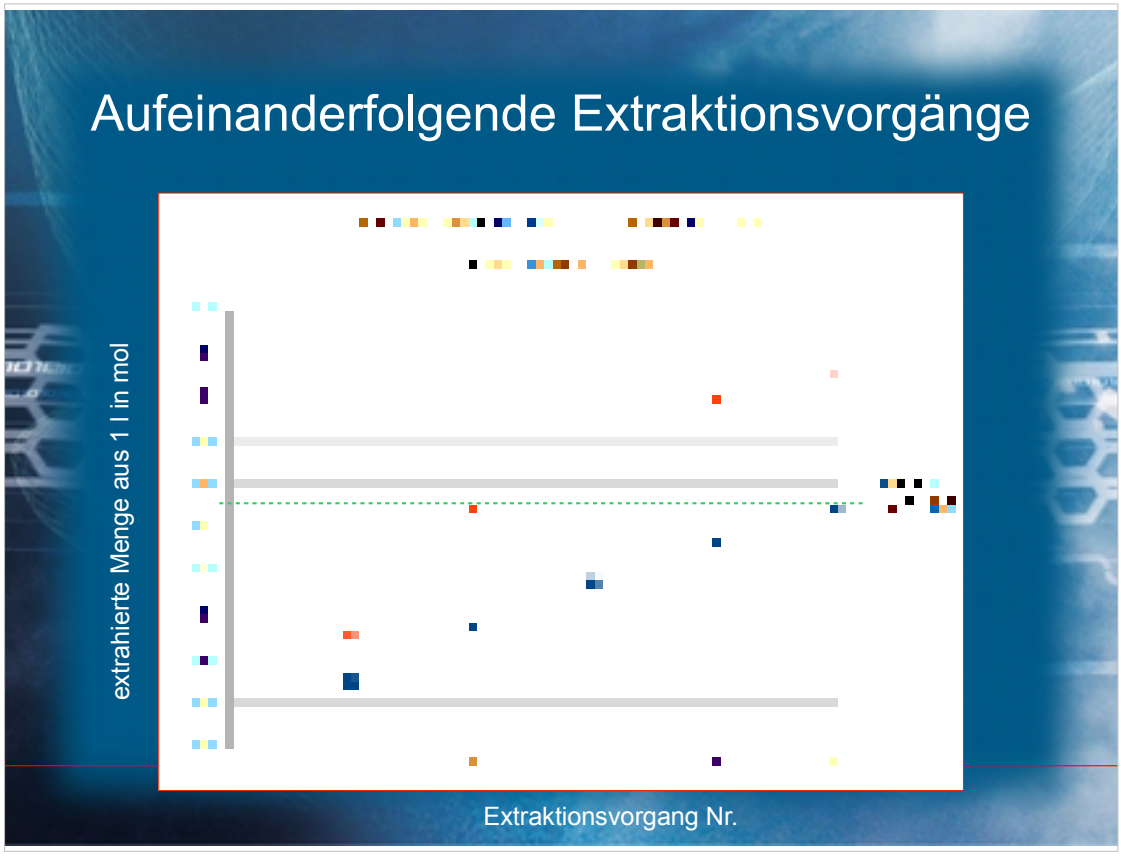
- For 50.5% of molecules logP is predicted with error < 0.25,
- for 80.2% with error < 0.5 and
- for 96.5% with error < 1.0.
- Only for 3.5% of structures logP is predicted with error > 1.0

- molinspiration ist ein spin-off der Uni Bratislava (1986)
- Es benutzt ebenfalls eine Fragmentmethode, wie KOWWIN, von der Firma im Hause entwickelt
- Grafik zeigt den berechneten vs. den Literaturwert für logP, jeder Punkt stellt eine Verbindung dar, Diagonale von mir eingezeichnet.
- Wenn man den Bereich einträgt, in dem das Ergebnis für Methanol sich befindet, bekommt man eine ziemliche Streubreite: Von ca - 1,2 bis + 0,5.
- Dass die Streuung spindelförmig ist, bedeutet nicht, dass die Methode an den extremen Enden des Spektrums besser arbeitet - dort gibt es nur weniger Werte.

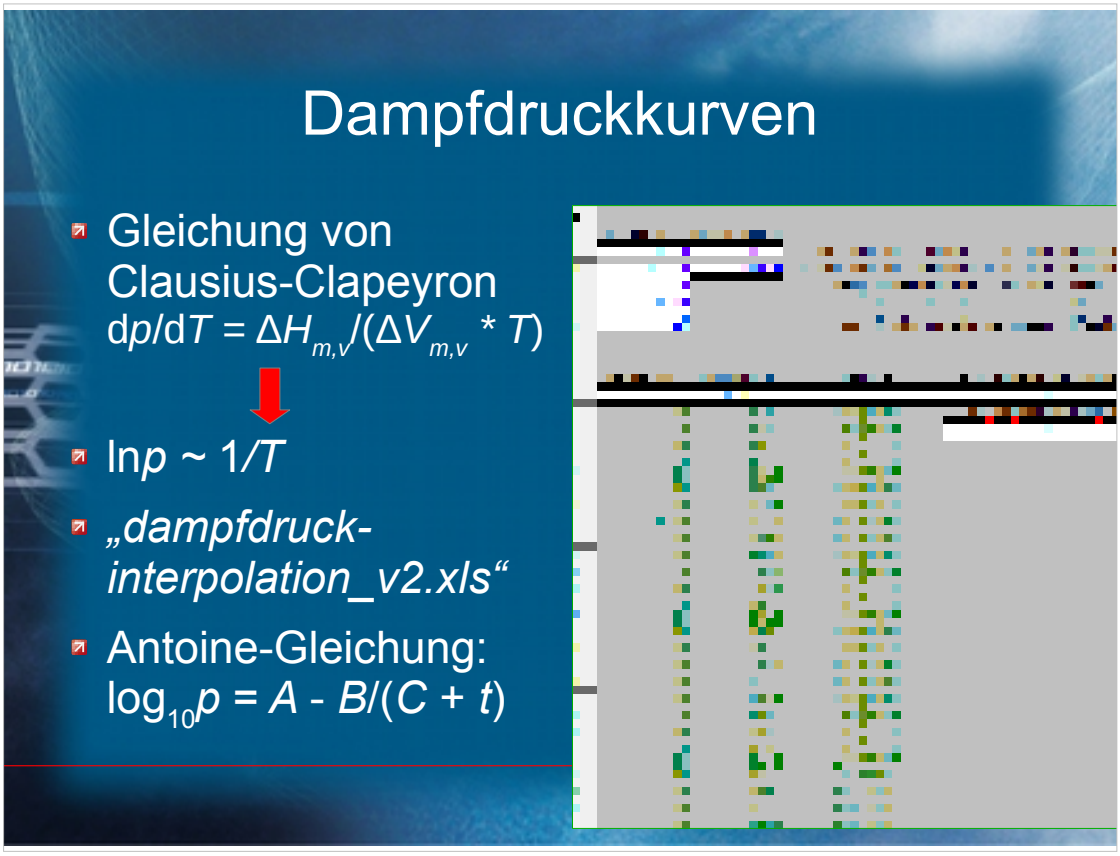
logP aus verschiedenen Quellen

Quelle	logP
Literatur (nach KOWWIN)	- 0,77
KOWWIN	- 0,632
molinspiration	- 0,32
molinspiration (Spanne)	*ca. - 1,1 bis + 0,5*
Mittelwert	**- 0,574**

- Hier eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte
- Mittelwert aus den drei Einzelwerten gebildet
- Damit eine bessere Vorstellung davon gewonnen werden kann, was die Schwankung bedeutet, habe ich einige aufeinanderfolgende Extraktionen abgeschätzt:
- Methanol in Wasser, C = 0,5 mol/l, es wird jeweils mit der gleichen Menge reinem Octanol extrahiert, also genau wie beim Ausschütteln im Labor.
- Zur Auslegung der Gegenstromextraktion benötigt man das Dreiphasendiagramm; die Berechnung ist auch nicht so unmittelbar nachvollziehbar. Natürlich würde in der Praxis im Gegenstrom, also mit zunehmend beladenem Extraktionmittel gearbeitet.



Würde man so extrahieren, wäre man, würde der lipophilere der beiden Werte zutreffen, nach 2 Extraktionsvorgängen dort, wo man nach 5 Extraktionsvorgängen mit dem schlechteren Wert landet. Gegenstromextraktion ist natürlich effektiver, man kann auch im Hinblick auf Octanolverbrauch optimieren, Temperaturen, Kühlung, Phasentrennung etc. spielen natürlich auch eine Rolle. Hier sollte nur gezeigt werden, dass scheinbar geringe Abweichungen schon sehr große Folgen haben können.



Grundlage für Dampfdruckkurven-Rechner ist meistens die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung oder die Antoine-Gleichung

- Gilt nur im Zweiphasengebiet
- Nach einigen Vereinfachungen (Differenz der Molvolumina von Flüssigkeit und Gas wird durch das Volumen der Gasphase ersetzt, diese durch die umgeformte ideale Gasgleichung ersetzt - (R*T)/p - die Verdampfungsenthalpie wird als über den gesamte Bereich konstant angenommen) und Integration erhält man den berühmten Zusammenhang

  $\ln p \sim 1/T$

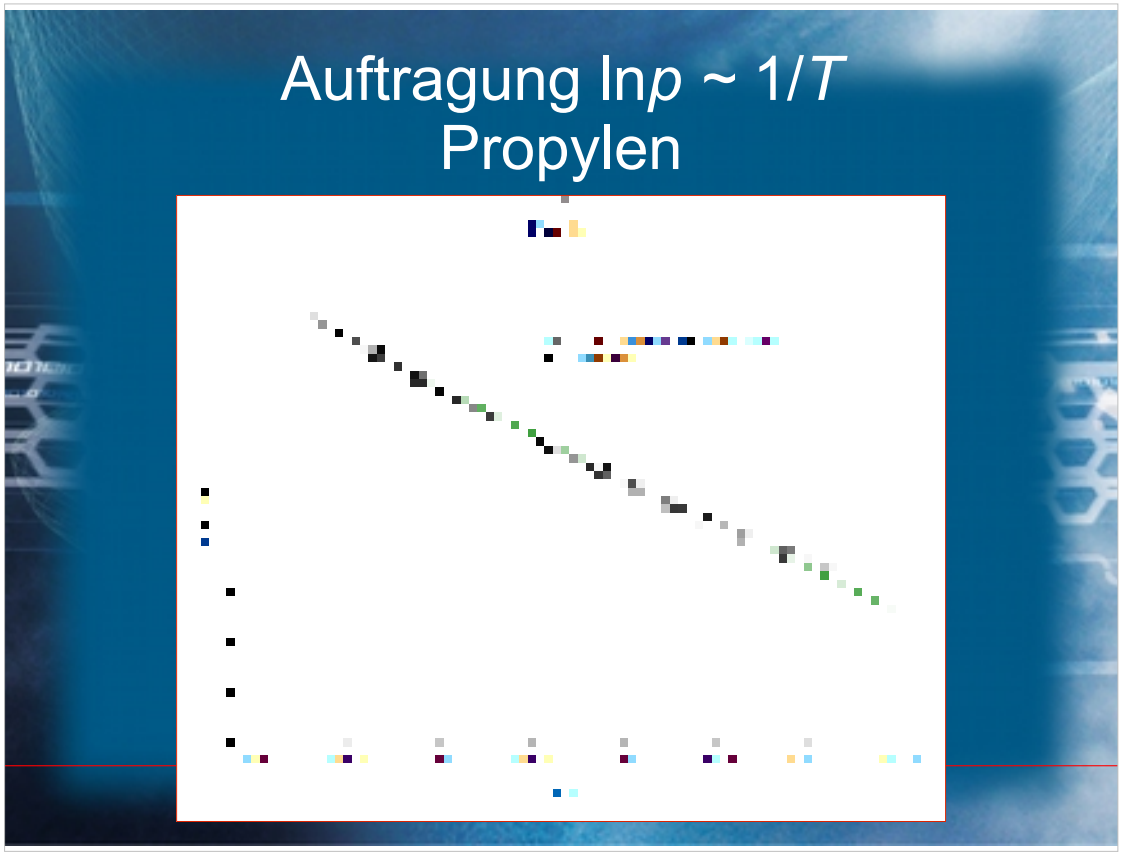
- Die meisten Dampfdruckrechner basieren darauf: Zwei bekannte Dampfdruckwerte eingeben, Kurve wird erzeugt.
- Angegeben werden in diesem Beispiel auch die Grenzen, bis zu welchen extrapoliert wird. Das Tool enthält reichlich Warnungen, was man darf und was nicht:

- *Die beiden Werte nicht außerhalb des Zweiphasengebietes platzieren*
- *nicht zu weit extrapolieren*
- *keine zu weit auseinanderliegenden Dampfdruckwerte verwenden (die Verdampfungsenthalpie könnte sich doch ändern, oder die ideale Gasgleichung nicht wirklich zutreffen, und dann stimmt der lineare Zusammenhang nicht mehr)*

- Teilweise wird auch die Antoine-Gleichung (von Clausius-Clapeyron abgeleitet) verwendet
- Die Antoine-Konstanten werden oft im Geltungsbereich gewechselt - es gibt mehrere Sätze für bestimmte Temperaturintervalle - damit die Anpassung besser stimmt.
- Bei gut bekannten Stoffen, wie Wasser, bei denen es brauchbare Antoine-Parameter gibt, kommen die Dampfdruckkurven sehr gut hin.

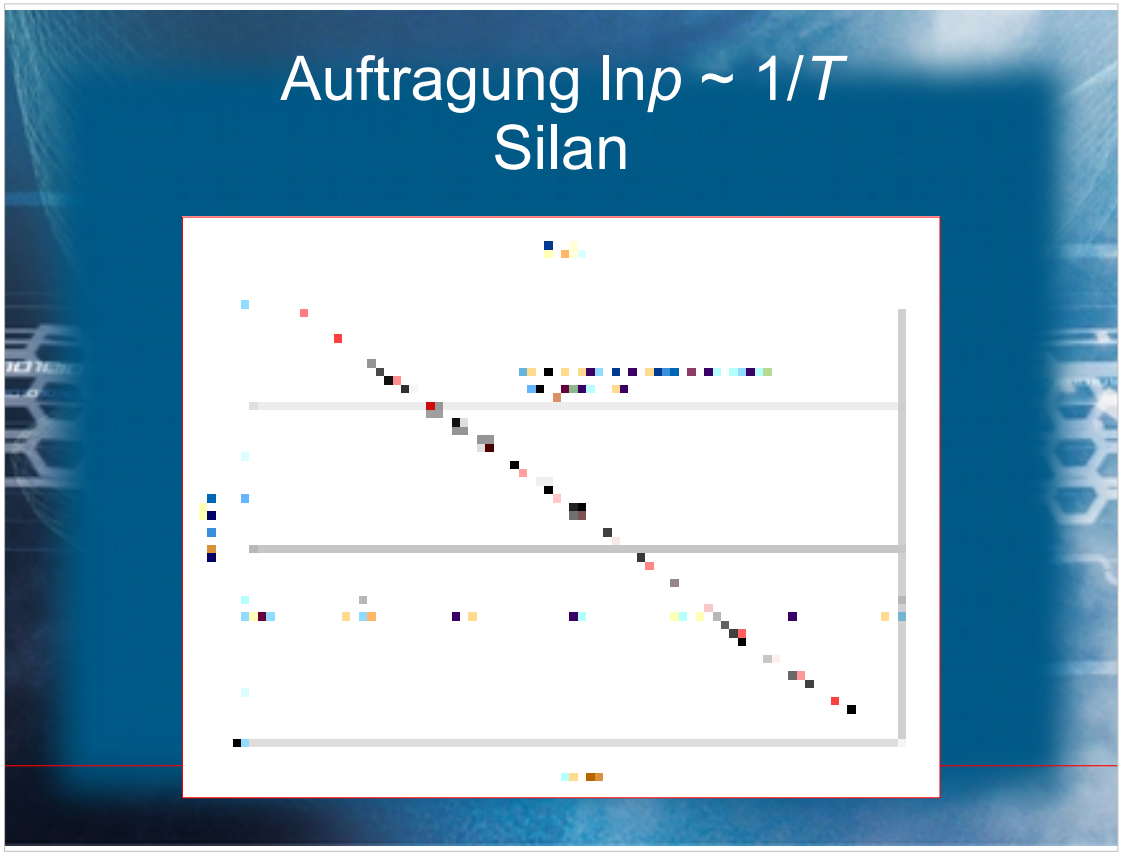
„Dampfdruckkurve von Wasser nach drei Methoden erzeugt“

In diesem Beispiel ist die Übereinstimmung tatsächlich sehr gut. Kann man ein schlechtes Beispiel finden?

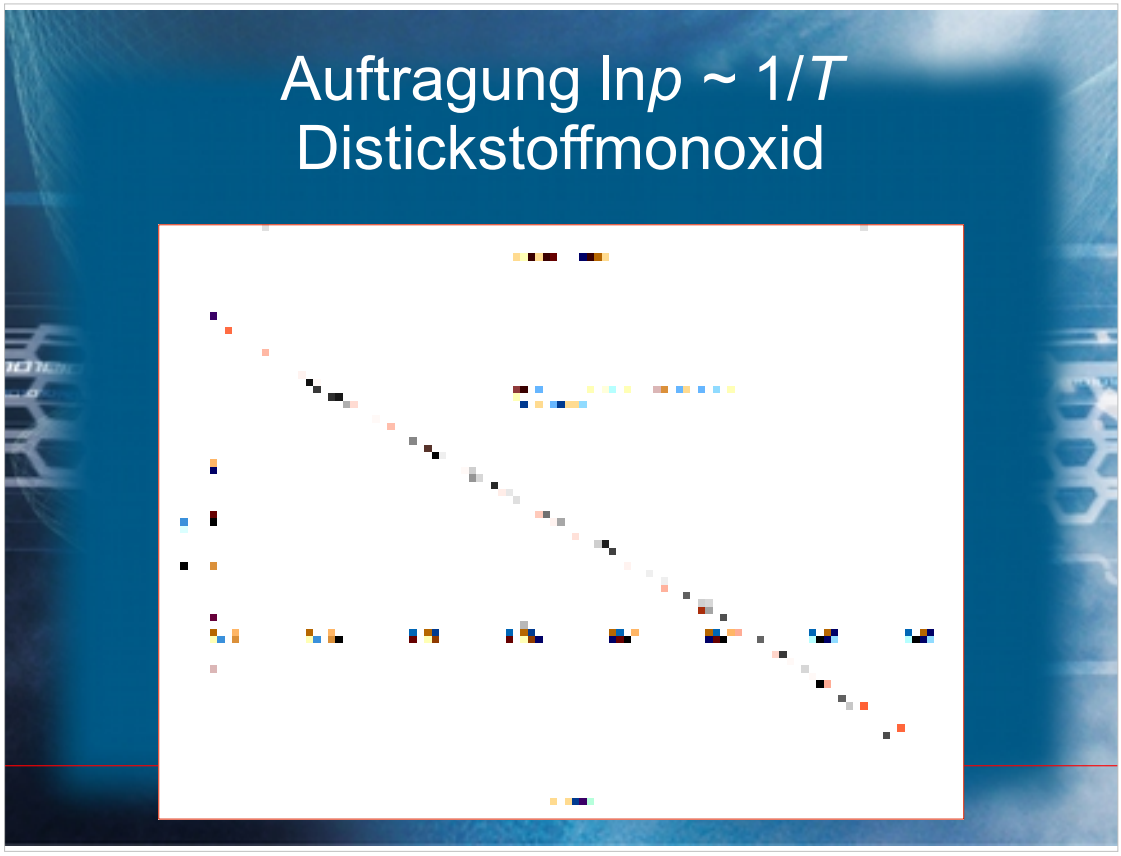


„Wie gut können die Tools auf Basis von ln*p* ~ 1/*T* funktionieren? Prüfung einiger realer Dampfdruckkurven

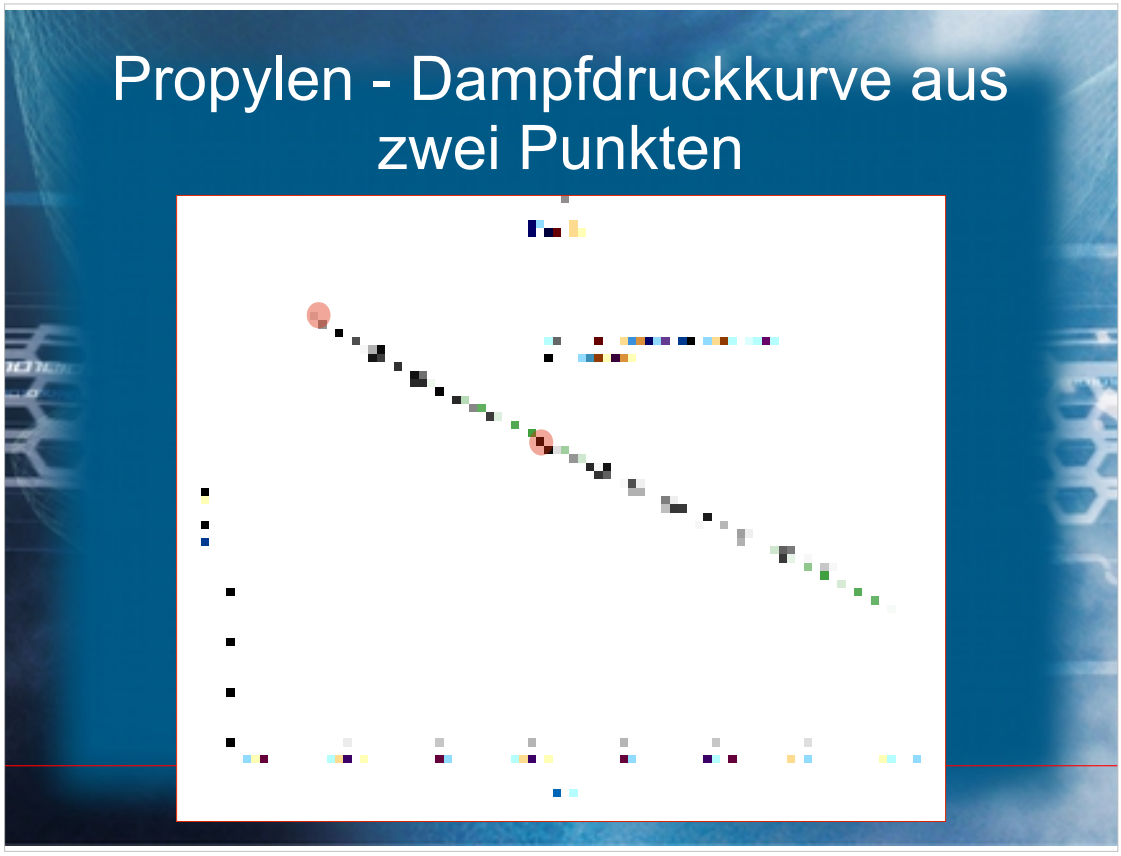
- Aus tabellierten, gemessenen Dampfdruckwerten im flüssigen Bereich die Auftragung ln(p) ~ 1/T erzeugt und eine gerade Linie durchgezogen
- Abweichungensind sichtbar, aber klein.



Hier ist die Korrelation über den gesamten Bereich recht gut, es gibt anscheinend einen „faulen“ Messwert.

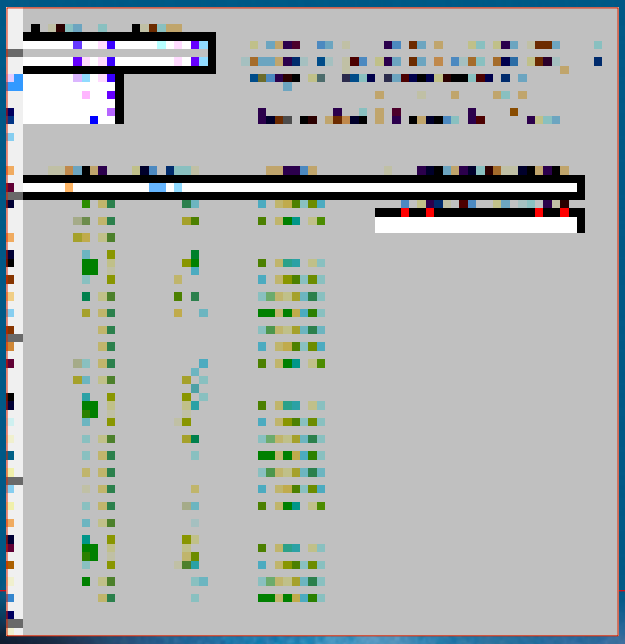


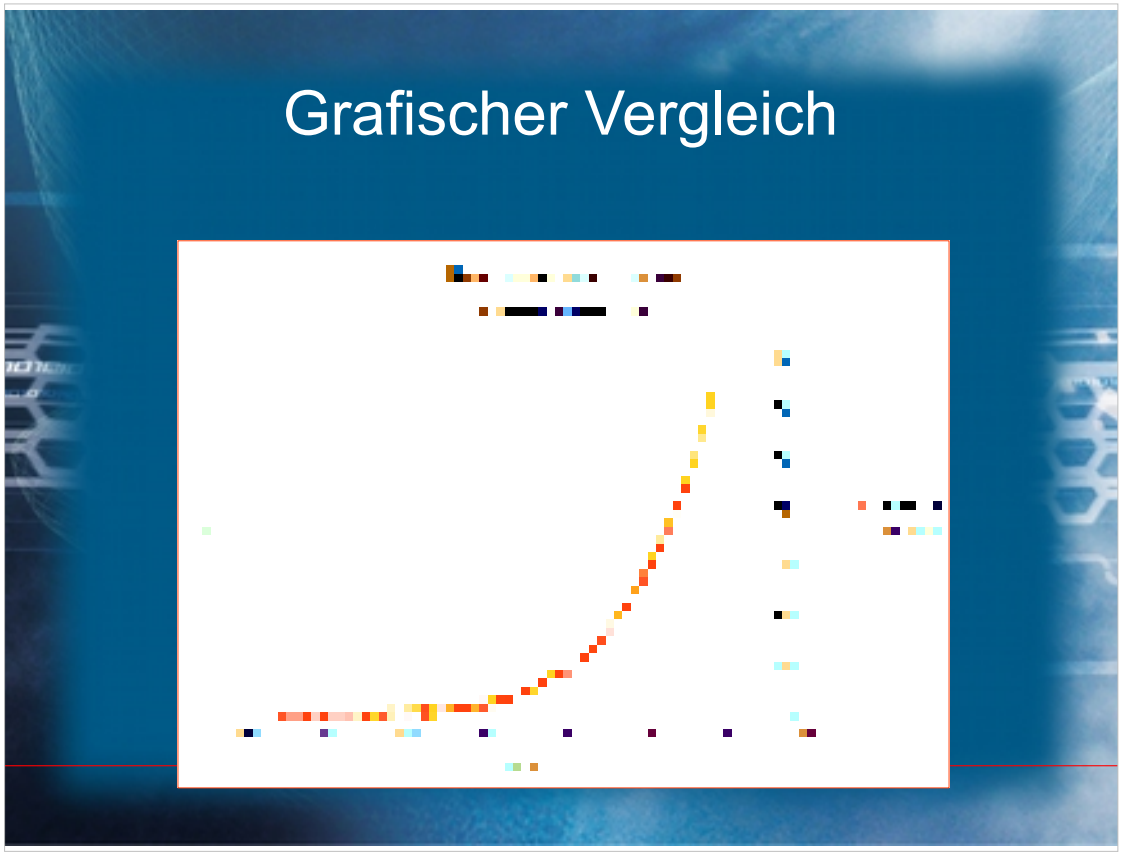
- Wieder eine leichte Krümmung über den ganzen Kurvenbereich, aber andersherum als beim Propylen.
- Solange man sich an den Zweiphasenbereich hält, fällt der Zusammenhang immer ähnlich aus.
- Was machen diese Abweichungen im schlimmsten Fall aus?
- Propylen, von den drei Beispielen das mit der stärksten Abweichung



- Wir nehmen zwei Dampfdruckwerte, die wir finden können, den Siedepunkt (findet man leicht) und einen anderen
- Wir lassen den Dampfdruckkurvengenerator die Kurve erzeugen
- Wir vergleichen Messwert mit erzeugtem Wert

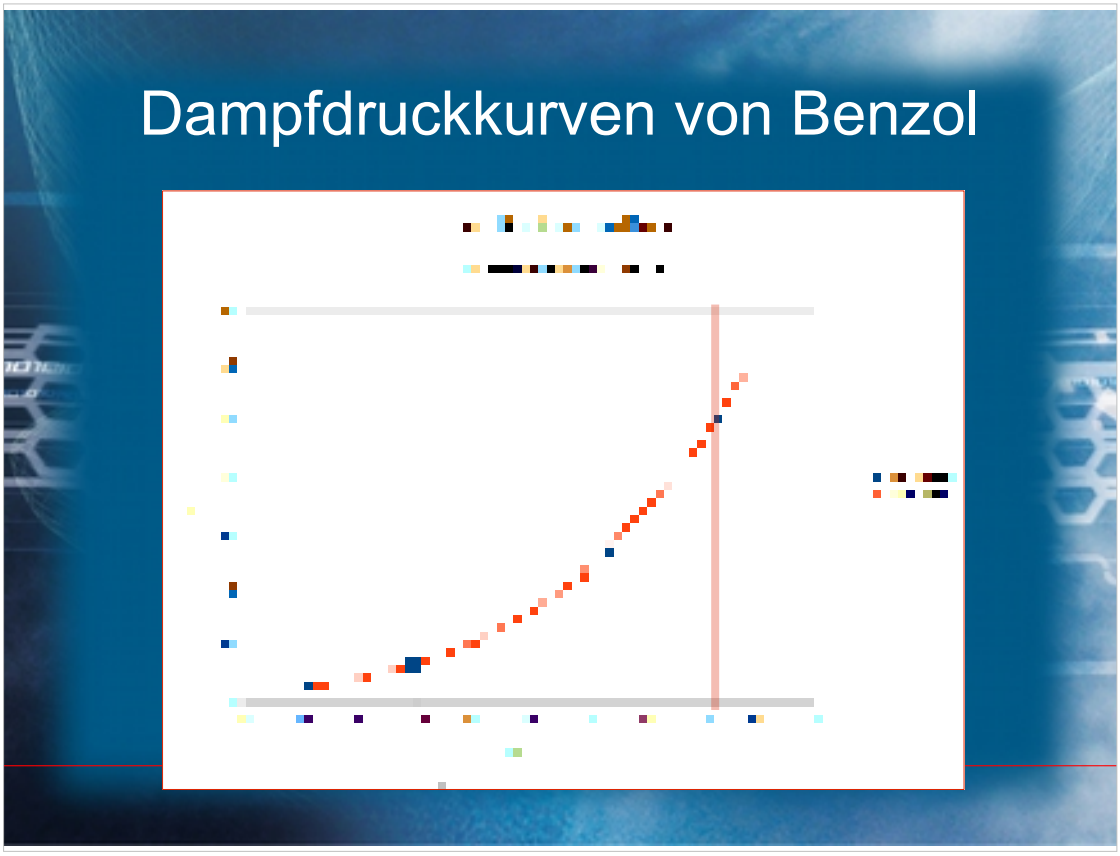
Werte eintragen, und ENTER...



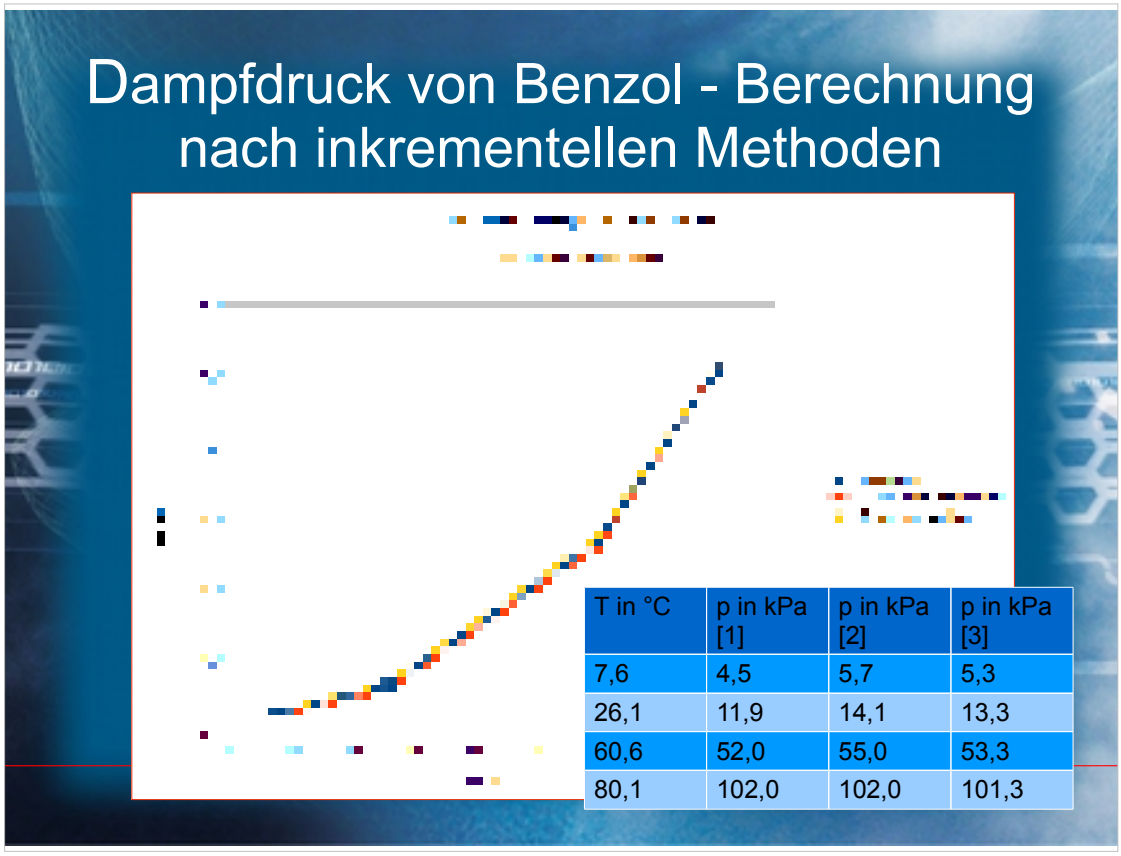


- Für eigentlich jede technische Anwendung genau genug - viel genauer, als man später die Bedingungen einhalten kann. Sogar die Landratsämter akzeptieren das.
- Dies ist natürlich nicht der Erfolg des Tools - sondern des Gesetzes von Clausius-Clapeyron, das Tool müsste man fast in die Klasse der „Dummen Tools“ zählen.

- Zeigt sich auch bei einem Vergleich gemessener mit nach der Antoine-Gleichung berechneten Daten
- Dortmund Database, 1973 von Gmehling und Onken gegründet
- Hier sind nur ganz wenige Verbindungen hinterlegt, das Tool ist nur Anschauungsmaterial

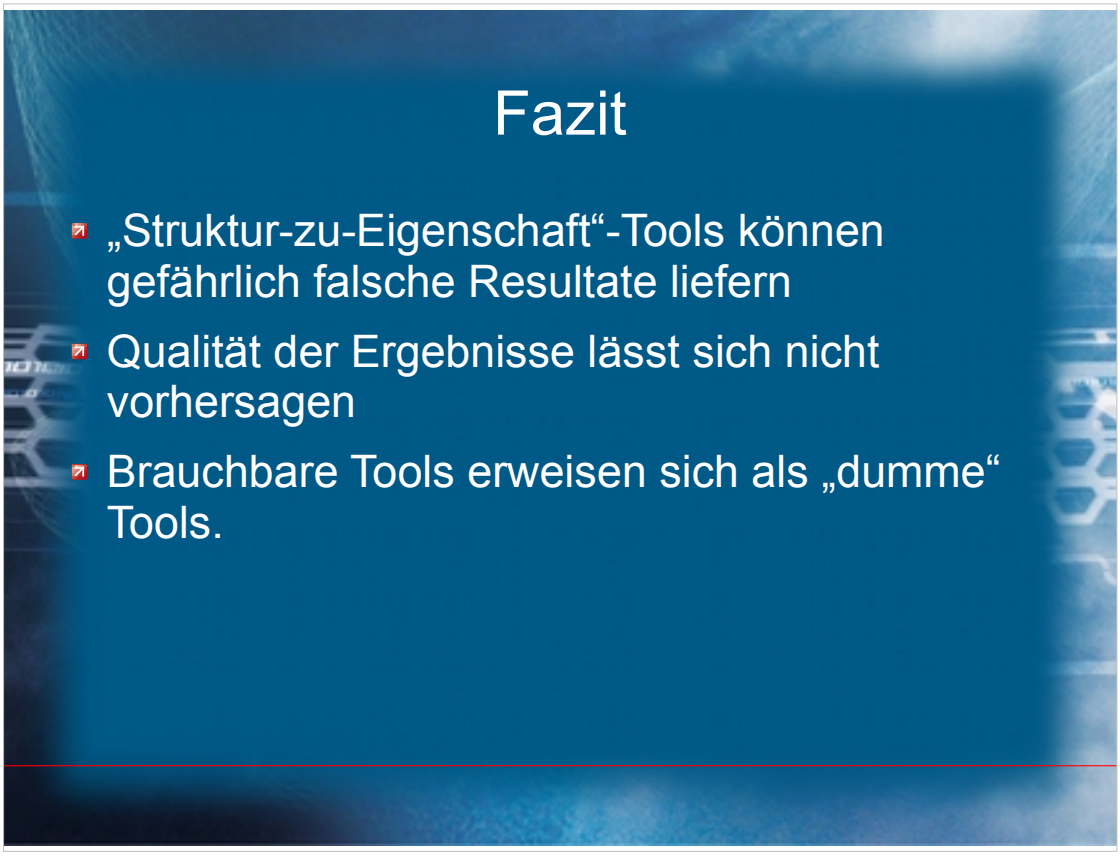


- Datenlage für Benzol sehr dünn, nur vier Dampfdruckwerte
- passen gut
- roter Streifen: hier wechselt der Satz der Antoine-Parameter. Kp = 80,1 °C = 353,3 K



„Dampfdruck nicht interpolieren, sondern rechnen“

- Wenn nicht auf Basis einiger gemessener Daten interpoliert, sondern nach einer Inkrementmethode von der Struktur auf die Eigenschaft geschlossen wurde, sehen die Werte schon schlechter aus.
- 1 kPa sind 10 mbar, bei 26 °C entspricht ein Unterschied im Sättigungsdampfdruck von 2,2 kPa - also ca. 70 g/m³ (die Sättigungskonzentration ist ca. 425 g/m³ bei der Temperatur), die Abweichung kann für bestimmte Anwendungen schon signifikant sein.



„Fazit: Unbrauchbar!“

In der Praxis sind die Ergebnisse solcher Tools nicht zu gebrauchen. Allerhöchstens kann man eine Dampfdruckkurve interpolieren. Weiterrechnen oder vorplanen mit solchen Schätzwerten kann zu solchen Abweichungen führen, dass sich daraus falsche Schlussfolgerungen ergeben:

- In Wirklichkeit unrentable Verfahren erscheinen machbar
- Anlagen fallen in der Vorplanung um 100% größer aus als tatsächlich nötig

Diese Tools können in die Kategorie „Spielzeug“ eingeordnet werden. Sobald die Daten in irgendeiner Form weiterverarbeitet werden, müssen zumindest Literaturdaten, oder aber eigene Messungen beschafft werden.