

# 16 Analytik und Spektroskopie

## 16.10 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

### Zu den Aufgaben

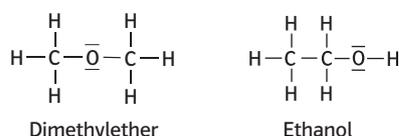
**A1** Man hält eine Probe des Salzes mit einem Magnesiastäbchen in die Brennerflamme und betrachtet die Flammenfärbung durch ein Cobaltglas. Eine violette Flammenfärbung ist ein Nachweis für Kalium.

Nun löst man eine Probe des Salzes in dest. Wasser, säuert die Lösung mit verd. Salzsäure an und tropft etwas Bariumchlorid-Lösung dazu. Ein weißer Niederschlag ist ein Nachweis für Sulfat-Ionen. Sind beide Nachweise positiv, handelt es sich wahrscheinlich um Kaliumsulfat.

*Hinweis:* Es könnte sich allerdings auch um ein anderes Salz handeln, das Kalium- und Sulfat-Ionen enthält, z.B. Kalium-aluminium-sulfat (Kalialaun). Um Kaliumsulfat eindeutig zu identifizieren, kann man z.B. Nachweise auf andere Ionen probieren (die negativ sein müssten), die Schmelztemperatur und Wasserlöslichkeit der Probe bestimmen und die Kristalle unter einem Mikroskop betrachten.

### A2

a) Strukturformeln zur Summenformel  $C_2H_6O$ :



b) Bei Dimethylether ist u.a. zu erwarten: C–H-Valenzschwingungen, C–O-Valenzschwingungen und verschiedene Deformationsschwingungen.

Bei Ethanol ist u.a. zu erwarten: C–H-Valenzschwingungen, eine C–C-Valenzschwingung, eine C–O-Valenzschwingung, eine durch Wasserstoffbrücken verbreiterte O–H-Valenzschwingung und verschiedene Deformationsschwingungen.

Da C–C- und C–O-Valenzschwingungen ungefähr im gleichen Bereich liegen, bleibt als einziges klares Unterscheidungsmerkmal die durch Wasserstoffbrücken verbreiterte O–H-Valenzschwingung des Ethanols.

Das Spektrum B enthält eine breite Absorptionsbande im Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Diese passt zu der durch Wasserstoffbrücken verbreiterten O–H-Valenzschwingung eines Alkohols. Im Spektrum A ist in diesem Bereich keine Absorptionsbande vorhanden. Folglich ist das Spektrum A dem Dimethylether zuzuordnen, und das Spektrum B ist dem Ethanol zuzuordnen.

### A3

a)

<b>A</b> Diethylether	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\   &   & &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   & &   &   \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	2 verschiedene C-Atom-Typen $\Rightarrow$ 2 Peaks
<b>B</b> 2-Methylpropan-1-ol	$\begin{array}{c} & & \text{H} & & \\ & &   & & \\ & & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & \\ & &   & & \\ \text{H} & & & & \text{H} \\   & &   & &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	3 verschiedene C-Atom-Typen $\Rightarrow$ 3 Peaks
<b>C</b> Butan-2-ol	$\begin{array}{c} & & \text{H} & & \\ & &   & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \\   &   &   &   & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	4 verschiedene C-Atom-Typen $\Rightarrow$ 4 Peaks

b) Da die chemische Verschiebung eines Atoms umso größer ist, je näher es sich an einem elektronegativen Atom befindet (schwächere Abschirmung), ergibt sich folgende Zuordnung:

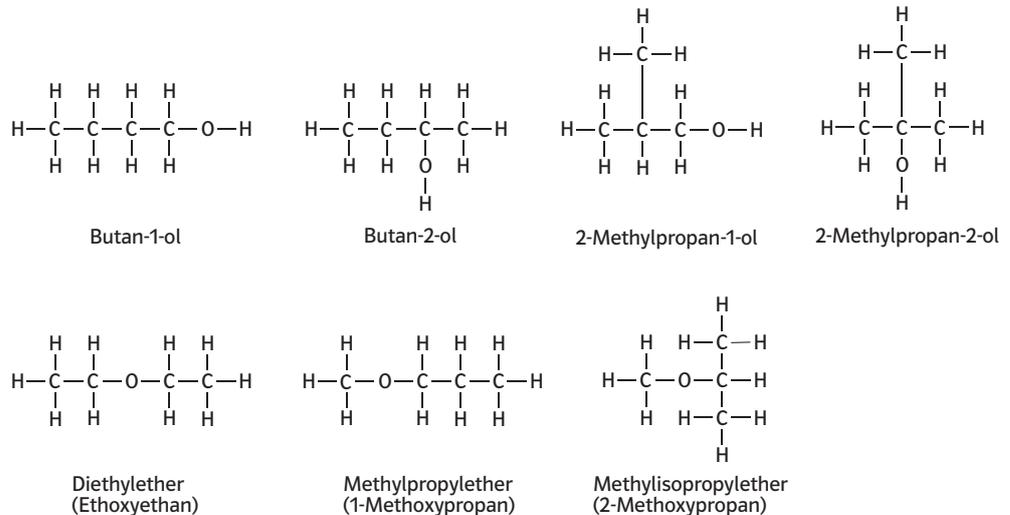
A: Die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind direkt mit dem elektronegativen Sauerstoff-Atom der Ethergruppierung verknüpft. Die  $^{13}\text{C}$ -Atomkerne dieser Gruppen erzeugen daher den Peak mit der größten chemischen Verschiebung ( $\delta \approx 65\text{ ppm}$ ).

B: Hier ist es das C-Atom, das direkt an die OH-Gruppe gebunden ist, also das C-Atom in 1-Position ( $\delta \approx 70\text{ ppm}$ ).

C: Auch hier erzeugt das C-Atom, das direkt an die OH-Gruppe gebunden ist, den Peak mit der größten chemischen Verschiebung, also das C-Atom in 2-Position ( $\delta \approx 70\text{ ppm}$ ).

**A4**

a) Nicht cyclische Isomere der Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O:



- b) Die Interpretation aller vorhandenen Spektren ergibt eine eindeutige Zuordnung, siehe Tabelle:
- Die IR-Spektren zeigen, dass es sich bei den Verbindungen B und C um Alkohole handelt.
  - Die Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann diese Vermutung bestätigen und weiter spezifizieren: Demnach ist Verbindung B ein tertiärer Alkohol mit drei Methylgruppen und Verbindung C ein primärer Alkohol mit vier verschiedenen Protonentypen. Verbindung A ist dagegen ein symmetrischer Ether.
  - Die Massenspektren bestätigen die Vermutungen. (*Hinweis:* Ein Vergleich mit in Datenbanken gespeicherten Massenspektren würde eine eindeutige Identifizierung ermöglichen.)

	<sup>1</sup> H-NMR	MS	IR
<p><b>A Diethylether</b></p>	<p>Die zwei verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 2:3 (= 4:6) entsprechen den sechs Protonen der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen und den vier Protonen der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen.</p>	<p>Der Peak bei 74 u ist der Molekülionenpeak (M<sup>+</sup>). Durch Abspaltung einer CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe entsteht der Peak bei 29 u sowie der Peak bei 45 u (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-Gruppen).</p>	<p>Die Banden um 1150 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-C- und C-O-Valenzschwingungen. Die Banden um 900-3000 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-H-Valenzschwingungen.</p>
<p><b>B 2-Methylpropan-2-ol</b></p>	<p>Die zwei verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 1:9 entsprechen dem einen Proton der OH-Gruppe und den neun Protonen der drei CH<sub>3</sub>-Gruppen.</p>	<p>Durch Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe entsteht der höchste Peak bei 59 u (74 u - 15 u = 59 u).</p>	<p>Die Banden um 900 cm<sup>-1</sup> und 1200 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-C- und C-O-Valenzschwingungen. Die Banden um 2900 - 3000 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-H-Valenzschwingungen. Das ausgeprägte Signal bei 3350 cm<sup>-1</sup> ist typisch für OH-Gruppen (H-Brücken bei Alkoholen).</p>
<p><b>C 2-Methylpropan-1-ol</b></p>	<p>Die vier verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 2:1:1:6 entsprechen den beiden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe, dem Proton der OH-Gruppe, dem Proton in 2-Position und den sechs Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen.</p>	<p>Durch Abspaltung der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe entsteht der höchste Peak bei 43 u (74 u - 31 u = 43 u). Die CH<sub>2</sub>OH-Gruppe erzeugt den Peak bei 31 u.</p>	<p>Die Banden um 1050 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-C- und C-O-Valenzschwingungen. Die Banden um 2900 - 3000 cm<sup>-1</sup> entsprechen C-H-Valenzschwingungen. Das ausgeprägte Signal bei 3350 cm<sup>-1</sup> ist typisch für OH-Gruppen (H-Brücken bei Alkoholen).</p>