

15 Analytik und Spektroskopie

15.9 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 Bariumchloridlösung dazu. Ein weißer Niederschlag ist ein Nachweis für Sulfationen. Sind beide Nachweise positiv, handelt es sich wahrscheinlich um Kaliumsulfat.

Hinweis: Es könnte sich allerdings auch um ein anderes Salz handeln, das Kalium- und Sulfationen 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)

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

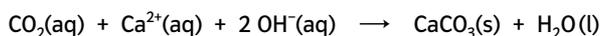
b) Da die chemische Verschiebung eines Atoms umso größer ist, je näher es sich an einem elektronegativen Atom befindet (schwächere Abschirmung), ergibt sich folgende Zuordnung:

A: Die beiden CH_2 -Gruppen sind direkt mit dem elektronegativen Sauerstoffatom der Ethergruppierung verknüpft. Die ^{13}C -Atomkerne dieser Gruppen erzeugen daher den Peak mit der größten chemischen Verschiebung ($\delta \approx 65$ ppm).

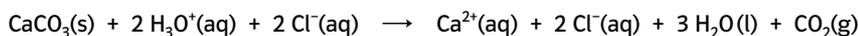
B: Hier ist es das C-Atom, das direkt an die OH-Gruppe gebunden ist, also das C-Atom in 1-Position ($\delta \approx 70$ ppm).

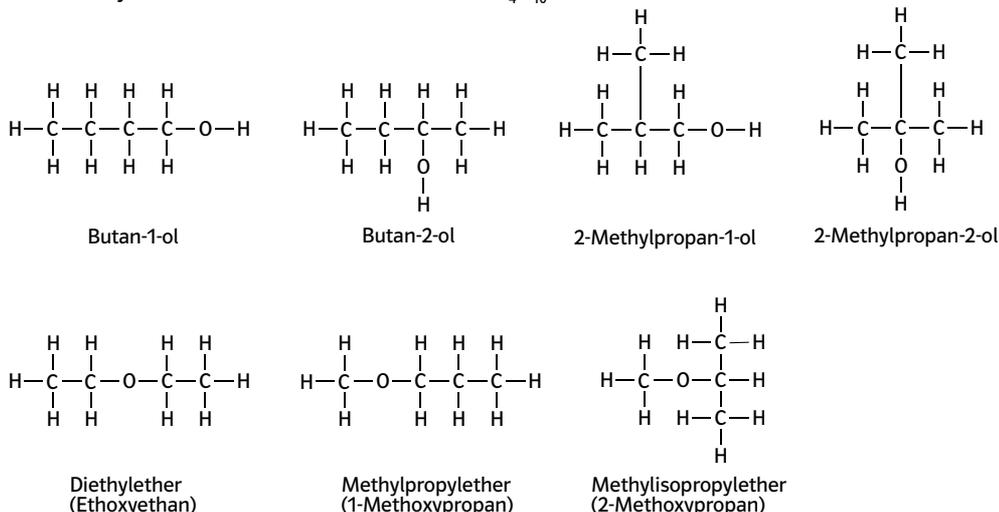
C: Auch hier erzeugt das C-Atom, das direkt an die OH-Gruppe gebunden ist, den Peak mit der größten chemischen Verschiebung, also das C-Atom in 2-Position ($\delta \approx 70$ ppm).

A3 Das Kohlenstoffdioxid löst sich im Wasser und reagiert dann nach der folgenden Reaktionsgleichung:



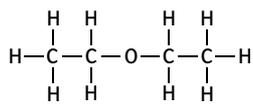
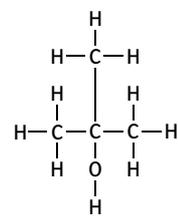
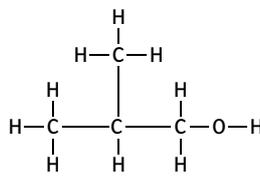
Mit der Salzsäure reagiert das feste Calciumcarbonat zu einer Calciumchloridlösung und Kohlenstoffdioxid, das zu einem Großteil als Gas aus der Lösung entweicht:



A4 Nicht cyclische Isomere der Summenformel $C_4H_{10}O$:

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 1H -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.)

	1H -NMR	MS	IR
A Diethylether 	Die zwei verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 2:3 (= 4:6) entsprechen den sechs Protonen der beiden CH_3 -Gruppen und den vier Protonen der beiden CH_2 -Gruppen.	Der Peak bei 74 u ist der Molekülionenpeak (M^+). Durch Abspaltung einer CH_3CH_2 -Gruppe entsteht der Peak bei 29 u sowie der Peak bei 45 u (CH_3CH_2O -Gruppe).	Die Banden um 1150 cm^{-1} entsprechen C—C- und C—O-Valenzschwingungen. Die Banden um $900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ entsprechen C—H-Valenzschwingungen.
B 2-Methylpropan-2-ol 	Die zwei verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 1:9 entsprechen dem einen Proton der OH-Gruppe und den neun Protonen der drei CH_3 -Gruppen.	Durch Abspaltung einer CH_3 -Gruppe entsteht der höchste Peak bei 59 u ($74\text{ u} - 15\text{ u} = 59\text{ u}$).	Die Banden um 900 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} entsprechen C—C- und C—O-Valenzschwingungen. Die Banden um $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ entsprechen C—H-Valenzschwingungen. Das ausgeprägte Signal bei 3350 cm^{-1} ist typisch für OH-Gruppen (H-Brücken bei Alkoholen).
C 2-Methylpropan-1-ol 	Die vier verschiedenen Protonentypen im Verhältnis 2:1:1:6 entsprechen den beiden Protonen der CH_2 -Gruppe, dem Proton der OH-Gruppe, dem Proton in 2-Position und den sechs Protonen der CH_3 -Gruppen.	Durch Abspaltung der CH_2OH -Gruppe entsteht der höchste Peak bei 43 u ($74\text{ u} - 31\text{ u} = 43\text{ u}$). Die CH_2OH -Gruppe erzeugt den Peak bei 31 u.	Die Banden um 1050 cm^{-1} entsprechen C—C- und C—O-Valenzschwingungen. Die Banden um $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ entsprechen C—H-Valenzschwingungen. Das ausgeprägte Signal bei 3350 cm^{-1} ist typisch für OH-Gruppen (H-Brücken bei Alkoholen).