

Inhalt:

- [11.1 - Einleitung](#)
- [11.2 - Die UV/VIS - Spektroskopie](#)
- [11.3 - Die IR - Spektroskopie](#)
- [11.4 - Die NMR - Spektroskopie](#)
- [11.5 - Die Massenspektrometrie MS](#)
- [11.6 - Übungsaufgaben](#)
- [11.7 - Lernkontrolle](#)
- [11.8 - Literatur](#)
- [11.9 - Web-Links](#)

Lernziele:

Nach der Bearbeitung dieses Kapitels sollten Sie



- das Prinzip der UV/VIS-Spektroskopie kennen
- die Begriffe "Absorption", "Extinktion" und "Extinktionskoeffizient" kennen
- wissen, was eine Eichgerade ist und wozu sie gebraucht werden kann
- mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz umgehen können
- das Prinzip der IR-Spektroskopie kennen
- die Signallage spezieller Bindungen im IR-Spektrum zuordnen können
- ein einfaches IR-Spektrum interpretieren können
- das Prinzip der NMR-Spektroskopie kennen
- die Signallage spezieller Kerne im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zuordnen können
- ein einfaches ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum interpretieren können
- das Prinzip der Massenspektrometrie kennen
- ein einfaches Massenspektrum interpretieren können

11.1 Einleitung

Die Chemie ist eine Wissenschaft bei der aus Stoffen neue Stoffe mit völlig neuen Eigenschaften geschaffen werden. Dieser Prozess, die [Synthese](#) ist oft spannend und voller Überraschungen. Es ist in den meisten Fällen aber nicht damit getan, dass eine Synthese durchgeführt wird, sondern oft müssen die Reaktionsprodukte untersucht werden, um herauszufinden ob die Reaktion auch genau so verlaufen ist, wie es gewünscht war. Besonders bei der Herstellung neuer Substanzen mussten daher Methoden entwickelt werden, die hergestellten Stoffe zu prüfen und zu charakterisieren.

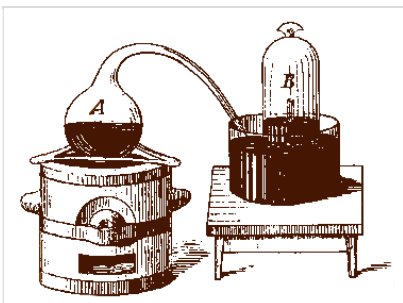


Bild 11.1: Alte Geräte

Die chemische Analyse war bis ins 19. Jahrhundert darauf beschränkt, den Geruch, die Farbe oder den Geschmack eines Stoffes zu überprüfen, was z. T. fatale Folgen für den Wissenschaftler haben konnte. Erst in der neueren Zeit entwickelten und etablierten sich modernere Methoden zur Untersuchung von Stoffen.

Eine beliebte und auch genaue Methode war die Verbrennungsanalyse. Bei der Verbrennung eines Stoffes

wurden Gase erzeugt, deren Mengen genau gemessen wurden und so Rückschlüsse auf die Analysesubstanz zulässig. Auf diese Weise konnte vor allem eine elementare Zusammensetzung, eine Summenformel des Stoffes ermittelt werden. Durch Derivatisierung, Umsetzung mit bestimmten Substanzen und weiteren chemischen Tests, dem Verhalten gegenüber weiteren Substanzen konnten Teilstrukturen oder Teileigenschaften der Stoffe ermittelt werden. Das Prozedere war oft mühsam und zeitaufwändig, liess aber doch genaue Rückschlüsse auf den Stoff zu. Mit der Zeit entwickelten sich auch andere Messmethoden zur Charakterisierung von Stoffen, mit denen ein elektrisches Potenzial, Siedepunkte, Schmelzpunkte und vieles mehr bestimmt werden konnte. All diese Analysemethoden waren aber zerstörend, d. h. nach der Analyse war der Stoff verbrannt oder sonst irgendwie umgesetzt und konnte nicht weiter verwendet werden. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden Analysemethoden entwickelt, bei denen die Stoffe nicht zerstört werden und bei denen nicht die chemische Reaktivität gegenüber anderen Stoffen im Vordergrund standen, sondern der Stoff selbst. Man erkannte, dass sich durch den Einfluss verschiedener Strahlungen und anderer Parameter die Moleküle kurzfristig veränderten. Diese Veränderungen wurden nun mit neu entwickelten Geräten beobachtet und ausgewertet. Man erhielt so ein Abbild eines Stoffes wie er auf Veränderungen der Umgebung reagierte und konnte ihn so charakterisieren. Nicht alle modernen Analysemethoden sind nicht zerstörend, dafür kann aber mit sehr viel kleineren Substanzmengen gearbeitet werden.


Die heute am meisten verwendeten Analysemethoden sind

- [UV/VIS - Spektroskopie](#)
- [IR - Spektroskopie](#)
- [NMR - Spektroskopie](#)
- [Massenspektrometrie \(MS\)](#)

11.2 Die UV/VIS - Spektroskopie



Bild 11.2: Ein UV/VIS - Spektrometer

Die [UV/VIS - Spektroskopie](#)  ist eine analytische Methode, welche mit Lösungen von Stoffen durchgeführt werden kann. Die Lösung wird dabei mit ultravioletter (UV) und sichtbarem (Visible) Licht bestrahlt. Der einfallende Lichtstrahl ist in der Lage Elektronen anzuregen, worauf diese Wellenlängen (Energie) nach der Probe fehlen. Die Anregung erfolgt genau wie in der in [Kapitel 10.3](#) beschriebenen Weise. Es können allerdings nicht nur farbige

Substanzen sondern auch solche, die Licht im UV-Bereich absorbieren analysiert werden. Diese Substanzen sind für das menschliche Auge als Festkörper weiss bzw. farblos in gelöster Form.

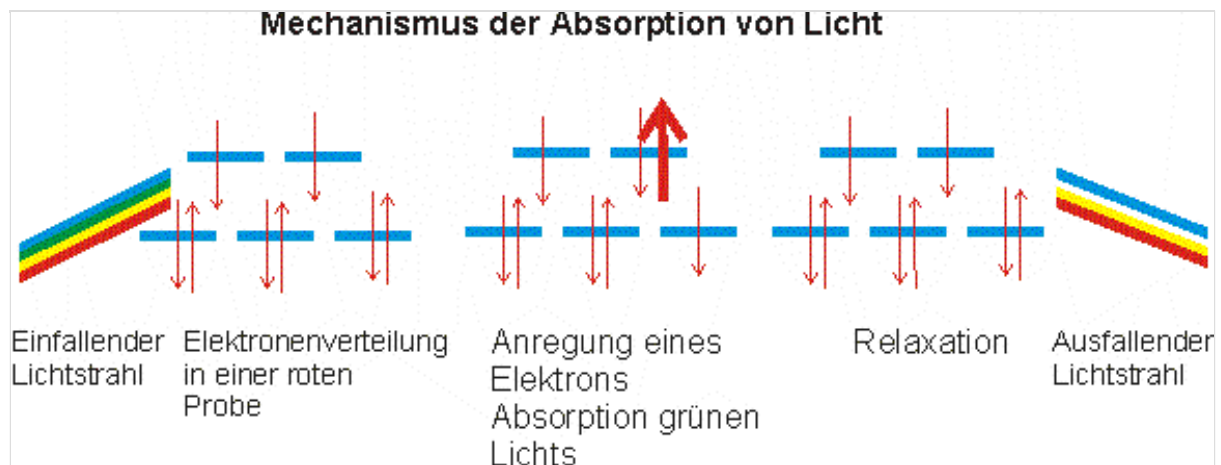


Bild 11.3: Mechanismus der Absorption

Das gemessene UV/VIS - Spektrum kann als Transmissionsspektrum oder als Absorptionsspektrum betrachtet werden. Beim Transmissionsspektrum wird angezeigt wieviele Prozent des einfallenden Lichtstrahls nach dem Durchlauf durch die Probe noch vorhanden sind. Der fehlende Anteil wurde von der Substanz absorbiert. Dies kommt im Asorptionsspektrum zum Ausdruck, welches dieselbe Information enthält, aber anders zu interpretieren ist. Die beobachtete Farbe der Lösung entspricht dabei der Komplementärfarbe der absorbierten Farbe.

Die beiden abgebildeten Spektren einer roten Lösung zeigen diesen Sachverhalt auf: Bei einer roten Lösung wird grünes Licht (λ um 500 nm) absorbiert. Im Transmissionsspektrum ist zu erkennen, dass die Wellenlängen um 500 nm nach der Probe nahezu verschwunden sind. Das Absorptionsspektrum hingegen besagt, dass bei Wellenlängen um 500 nm viel Licht absorbiert wurde. Das Transmissions- und das Absorptionsspektrum einer Probe sind demzufolge in einer gewissen Weise komplementär zueinander.

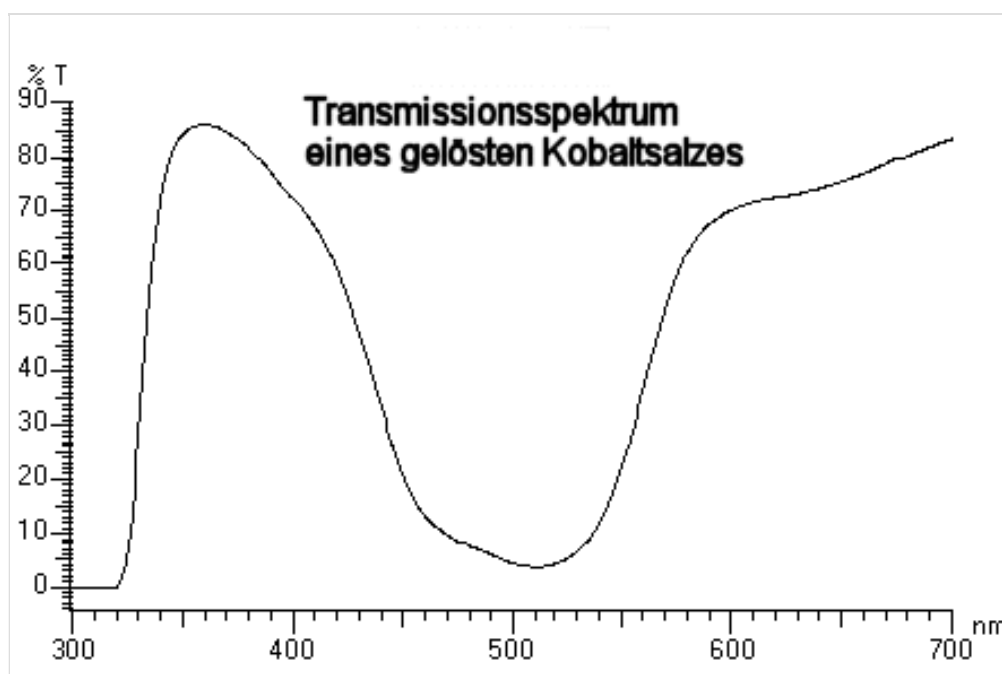


Bild 11.4: Das Transmissionsspektrum von $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$

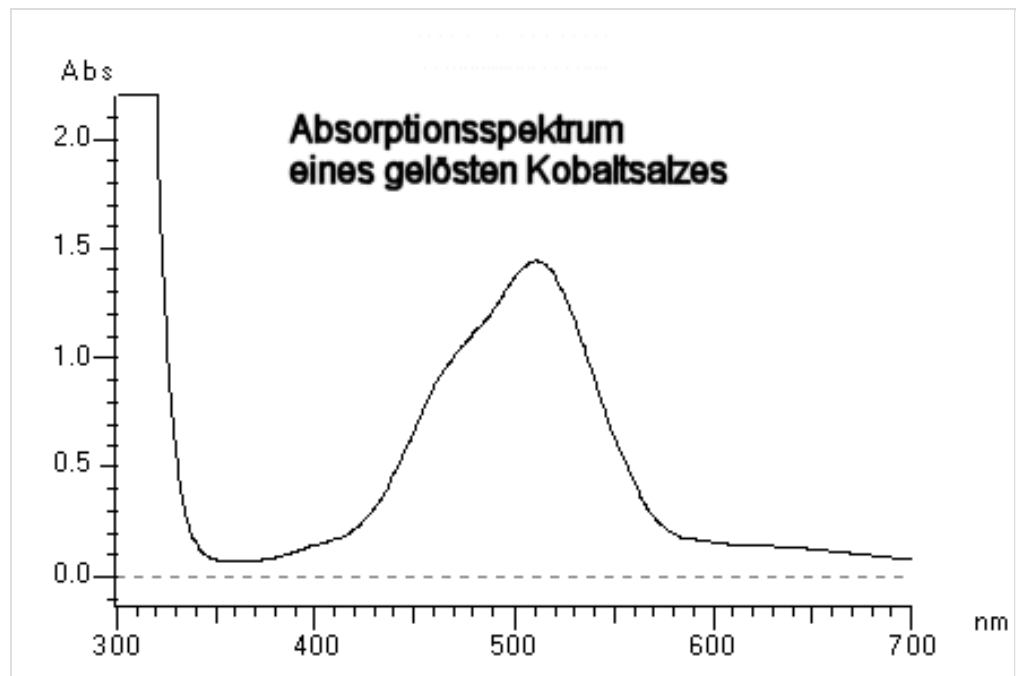


Bild 11.5: Das Absorptionsspektrum von $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$

Die Information, die ein UV/VIS - Spektrum liefert ist mehr als einfach nur die Bestätigung, dass eine rote Lösung rot ist. Dies wird zwar zweifelsfrei mit wissenschaftlichen Daten belegt, aber dazu bräuchte es schliesslich nicht diesen Aufwand. Ein UV/VIS - Spektrometer ist unter anderem der Lage ein Rot von einem anderen genau zu unterscheiden. So wie wir im Alltag eine Farbe zu beschreiben versuchen, Signalrot, Karminrot, Bordeauxrot unterscheidet das Spektrometer nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten, nach Wellenlängen. Ein Rot, das eine Absorption bei 490 nm zeigt, kann eindeutig von einem Rot unterschieden werden, das bei 510 nm absorbiert. Eine derart feine Unterscheidung kann das menschliche Auge nicht vornehmen. Im weiteren können mit einem UV/VIS - Spektrometer Farben entdeckt werden, die nur in einer ganz geringen Menge vorliegen. Erscheint eine Lösung rot, so kann sie durchaus eine zweite Farbkomponente enthalten, z. B. gelb, die in einer so geringen Menge vorliegt, dass sie vom menschlichen Auge nicht wahrgenommen werden kann. Der Nachweis glückt jedoch mit einem Spektrometer.

Die häufigste Anwendung für die ein UV/VIS - Spektrum gebraucht wird, ist jedoch die Bestimmung der Konzentration einer farbigen Lösung. Der quantitativen Analyse zu Grunde liegt das **Gesetz von Lambert und Beer**:

$$E = c \times \epsilon \times d$$

dabei sind

- | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|--|
| E | die Extinktion | einheitslos |
| c | die Konzentration | Einheit: mol / l |
| ϵ | der molare Extinktionskoeffizient | Einheit: $(\text{cm} \times \text{mol} / \text{l})^{-1}$ |
| d | die Schichtdicke der Probe | Einheit: cm |

Die Extinktion (auch optische Dichte) ist definiert als $E = \log(I_0/I_D)$, wobei I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung und I_D die Intensität der durchgelassenen Strahlung bedeutet. Anders ausgedrückt: Die Extinktion ist der Logarithmus der Absorption.

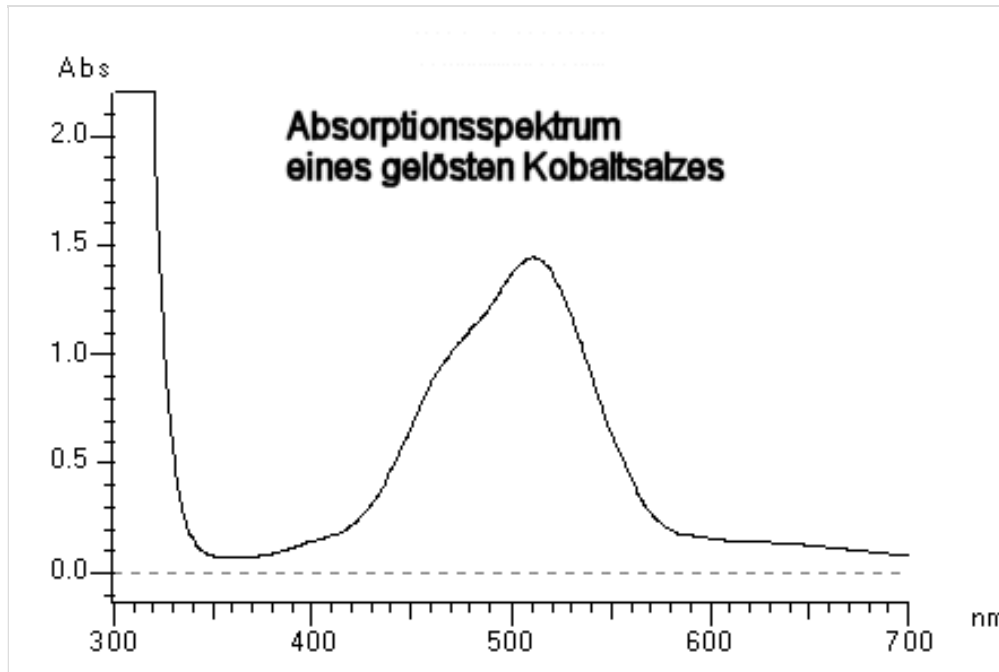


Bild 11.6: Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen

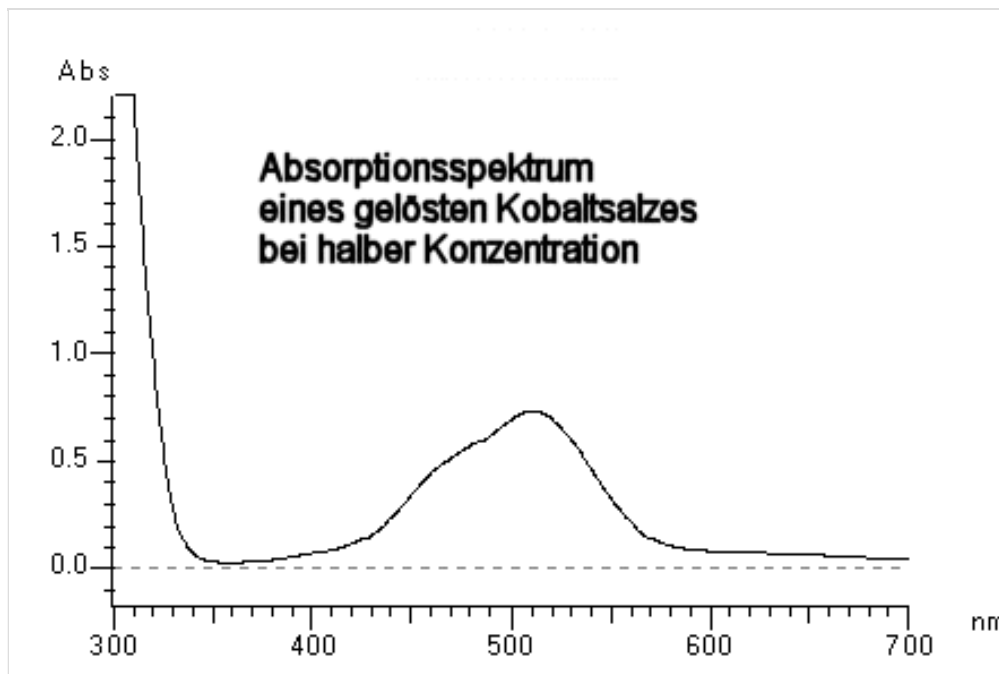


Bild 11.7: Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen

Durch diese Beziehung lassen sich UV/VIS - Spektren quantifizieren. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz geht hervor, dass die Extinktion einer Probe proportional zu ihrer Konzentration ist bei gleicher Schichtdicke. Mit anderen Worten kann eine einfache Grafik erstellt werden, Konzentration gegen Extinktion, die eine Gerade ergibt und mit Hilfe dieser Grafik kann eine Konzentration bestimmt werden. Solche Auftragungen nennt man Eichgeraden. Sie werden oft dort verwendet, dort wo die Problemstellung es zulässt. So werden z. B. die Nitratwerte von Gemüse und Salaten noch heute

auf diese Weise bestimmt. Die Nitrate im Salat werden herausgelöst und mit Chemikalien versetzt, worauf sich ein roter Farbstoff bildet. Die Farbintensität dieser Lösung ist nun ein Hinweis auf die Nitratkonzentration der Probe. Der Hinweis ist allerdings nicht nur relativ,

sondern mit Hilfe der Eichgeraden kann die Nitratkonzentration absolut bestimmt werden.

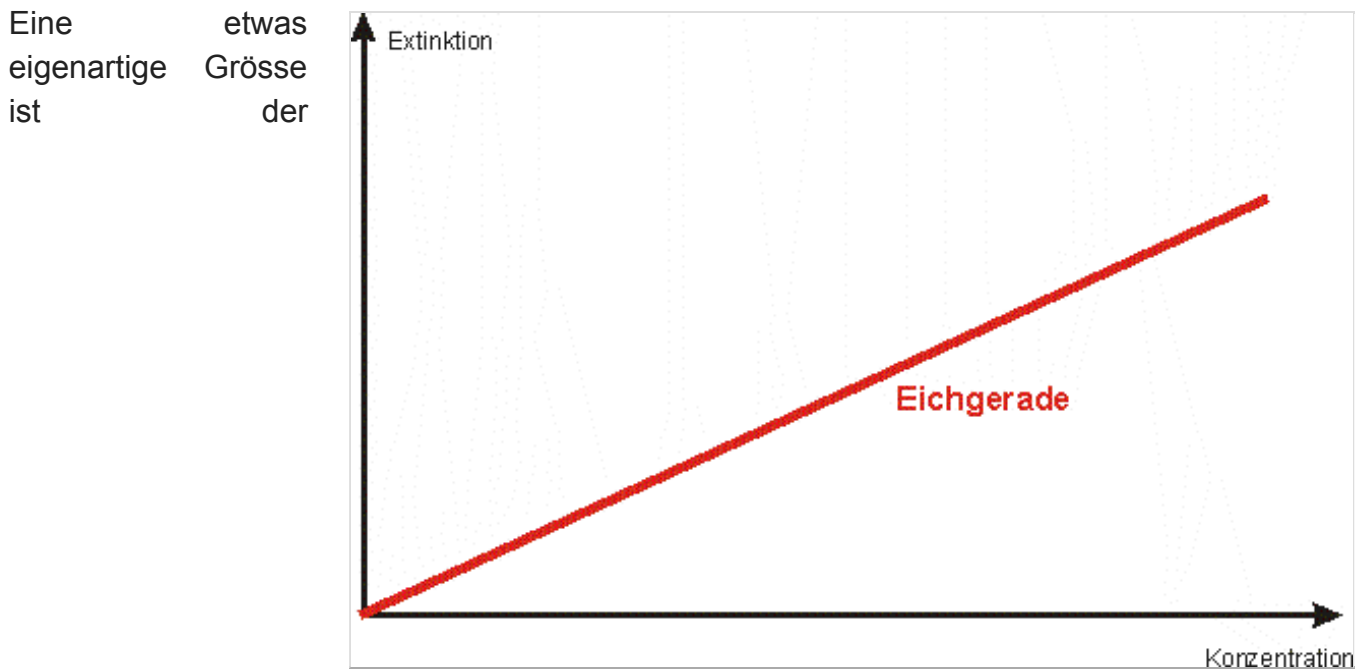



Bild 11.8: Eine Eichgerade

Extinktionskoeffizient ϵ . Er beschreibt etwas vereinfacht gesagt die Farbintensität, die durch die Substanz erzeugt wird. Besitzt ein Stoff ein grosses ϵ , so besagt dies, dass es wenig Substanz braucht, um eine intensiv gefärbte Lösung zu erzeugen. Umgekehrt erzeugen Stoffe mit kleinen Extinktionskoeffizienten erst bei grösseren Konzentrationen intensiv gefärbte Lösungen. Mit der Kenntnis dieser Grösse lassen sich die relativen Zusammensetzungen von Farbstoffgemischen ermitteln. Besteht eine Lösung z. B. zu je 50% aus einem roten und einem gelben Farbstoff, werden wir sie als orange Lösung erkennen. In einem UV/VIS - Spektrum müssen die Extinktionen der beiden Farbstoffe aber nicht gleich gross sein! Die Extinktionen sind proportional zu den entsprechenden Extinktionskoeffizienten. Falls die Extinktionskoeffizienten der am Gemisch beteiligten Farbstoffe bekannt sind, kann der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten dadurch relativ leicht ermittelt werden.

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 1 der [Übungsaufgaben](#).

11.3 Die IR - Spektroskopie

Zu Anfang des 20. Jahrhunderts wurde die chemische Analyse bereichert durch die Infrarot-Spektrometrie ([IR - Spektrometrie](#) ). Auf Grund der neueren und besseren technischen Möglichkeiten war es möglich einen tieferen Einblick in Moleküle und deren Zusammensetzung zu erhalten. Aber auch heute noch ist die [IR- Spektrometrie](#) eine wichtige Methode, um den Aufbau von Molekülen und ihre Struktur zu ermitteln und beschreiben.

Theoretische Grundlagen

Um das Prinzip der [IR - Spektrometrie](#) beschreiben zu können, ist es sinnvoll die Atome eines



Bild 11.9: Ein IR - Spektrometer

Moleküls als Massenpunkte und ihre Bindungen als Federn zu beschreiben. Auch in Molekülen sind die Atome keineswegs starr miteinander verbunden, sondern sind in Schwingung. Durch diese Näherung lässt sich ein Molekül vereinfacht beschreiben als harmonischer Oszillator. Aus dem Hookeschen Gesetz ergibt sich die Schwingungsfrequenz als

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dabei ist

ν die Schwingungsfrequenz Einheit: s^{-1} oder Hz

k die Kraftkonstante der Bindung Einheit: Nm^{-1}

μ die reduzierte Masse Einheit: kg

Tabelle 11.2: Die Parameter zum Hook'schen Gesetz

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Löst man diese Gleichung mit den entsprechenden Werten, so stellt man fest, dass die Frequenz der Schwingungen in den infraroten Spektralbereich fallen. Für ein Molekül mit N Atomen können allerdings nicht beliebig viele Schwingungen ausgeführt werden, sondern $3N - 6$ in nichtlinearen, bzw. $3N - 5$ in linearen Molekülen. Nicht jede Schwingung ist jedoch auch IR aktiv, d. h. lässt sich in einem IR - Spektrum beobachten, sondern nur gerade jene Schwingungen, die das Dipolmoment des Moleküls verändern, sind für ein IR-Spektrometer messbar (2 weitere Beispiele -1-, -2-). Das lässt sich am besten bildlich darstellen:

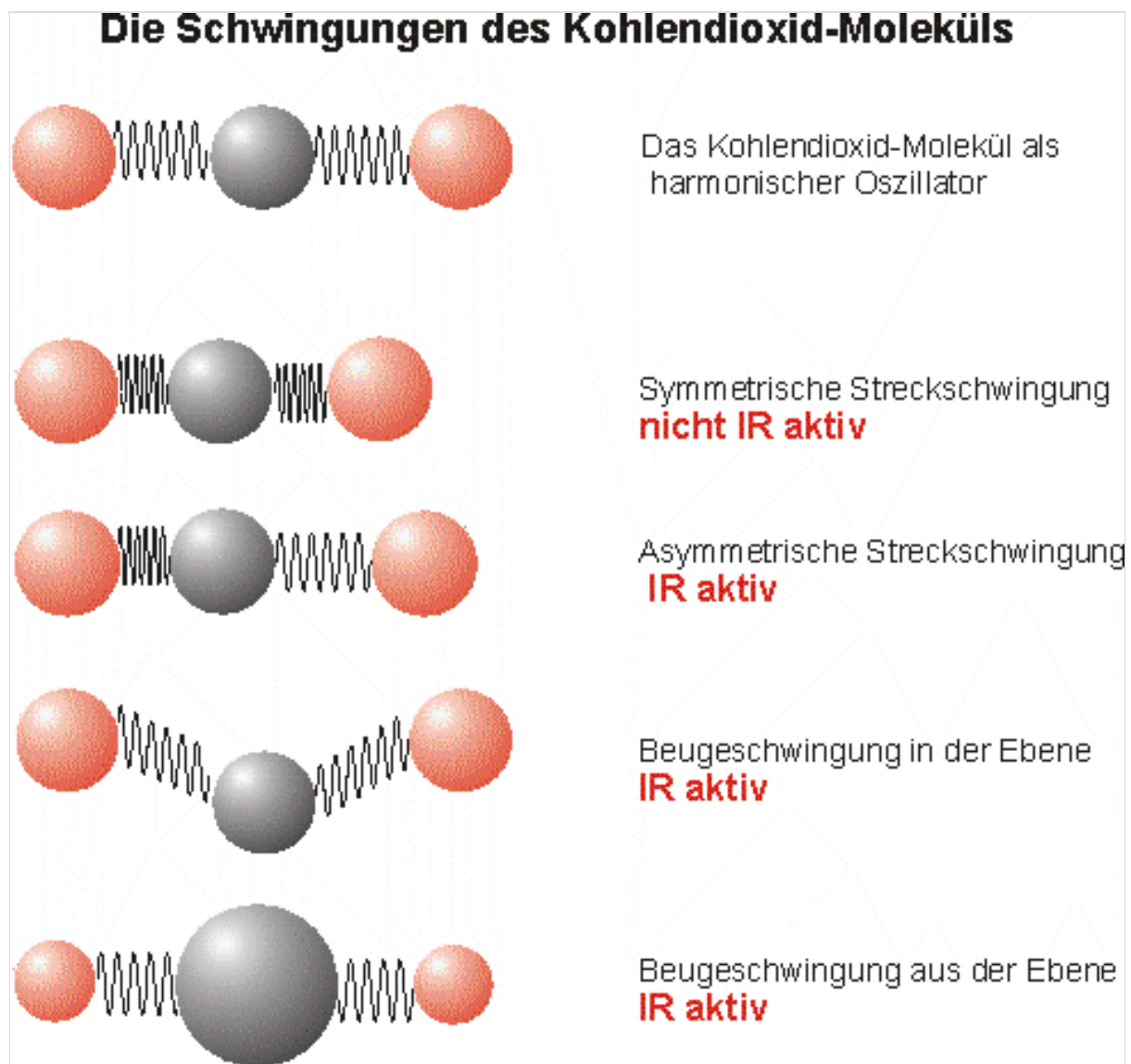


Bild 11.12: Die Schwingungsarten eines einfachen Moleküls

Mit der Kenntnis dieser Schwingungsarten ist die IR-Spektroskopie zu einem nützlichen und leistungsfähigen Werkzeug geworden, um die Spektren verschiedenster Moleküle aufzuzeichnen und zu interpretieren. Die Daten liefern Hinweise über Atomgruppierungen und funktionelle Gruppen und können soweit reichen, bis die Struktur des Stoffes aufgeklärt ist. Besonders in jüngerer Zeit können elektronische Datenbanken zum Vergleich herangezogen werden, was im Idealfall zur Identifizierung eines Stoffes führen kann.

Interpretation von IR-Spektren

Besonders wertvoll ist es, die Schwingungsbereiche abzugrenzen. Durch die unterschiedlichen Kraftkonstanten und reduzierten Massen ergeben sich nämlich innerhalb eines Spektrums Bereiche, in denen ganz bestimmte Schwingungen vorliegen müssen. Sind sie anwesend, so kann bereits ein Schluss auf ein Strukturelement erfolgen. Die Erwartungsbereiche charakteristischer Frequenzen lässt sich folgendermaßen darstellen:

- $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$
Bereich, in dem O - H und N - H Schwingungen zu erwarten sind
- $3000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$

Bereich in dem C - H Schwingungen zu erwarten sind

- 1700 - 1800 cm^{-1}

Bereich in dem C = O Schwingungen zu erwarten sind

- 1600 - 1700 cm^{-1}

Bereich in dem C = C Schwingungen zu erwarten sind

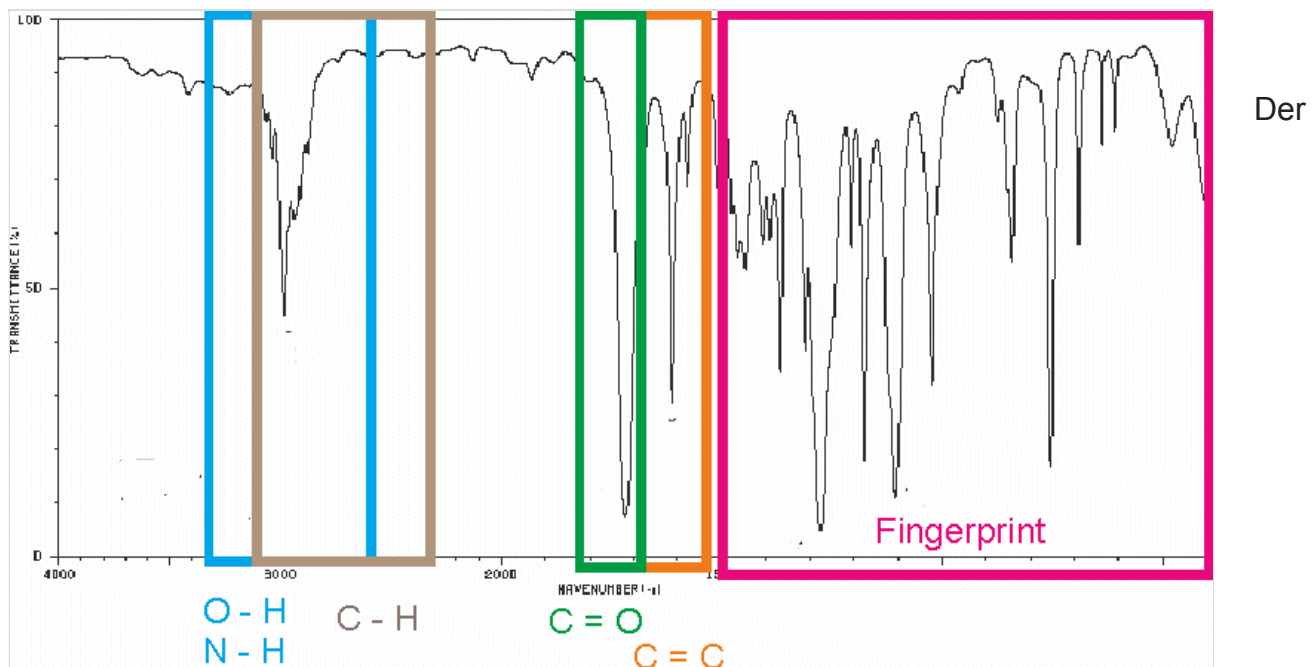


Bild 11.13: Die Zuordnung von Bindungen

Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} wird als "Fingerprint"-Gebiet (Fingerabdruck) bezeichnet. Er ist übersät von Deformationsschwingungen und Gerüstschwingungen sowie Valenzschwingungen schwerer Atome. In diesem Bereich ist eine Zuordnung der gefundenen Schwingungen sehr schwierig wenn nicht unmöglich. Dieses Gebiet ist aber der Fingerabdruck einer Verbindung, d. h. wenn das IR-Spektrum eines Stoffes genau bekannt und in einer Datenbank abgelegt ist, so kann ein Vergleich den Stoff auf Grund seines IR-Spektrums einwandfrei und zweifelsfrei identifizieren. So kann die Analyse im besten Fall auf das IR - Spektrum beschränkt bleiben.

Die nächste Abbildung zeigt das IR-Spektrum von Acetylsalicylsäure (Aspirin).

Im Bereich zwischen 2500 und 3000 cm^{-1} lassen sich **C-H** und **O-H** Schwingungen erkennen. Bei den 3 markanten Schwingungen bei 1600, 1700 und 1780 cm^{-1} sind eindeutig identifizierbar als **C=O**, Schwingungen bzw. aromatische **C=C** Schwingungen. Die Schwingung bei 1780 cm^{-1} kann dabei der **Esterfunktion**, diejenige bei 1700 cm^{-1} der **Carbonsäurefunktion** zugeschrieben werden.

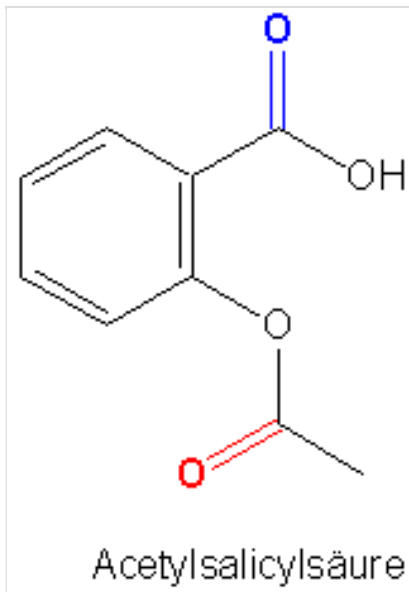


Bild 11.14: Aspirin

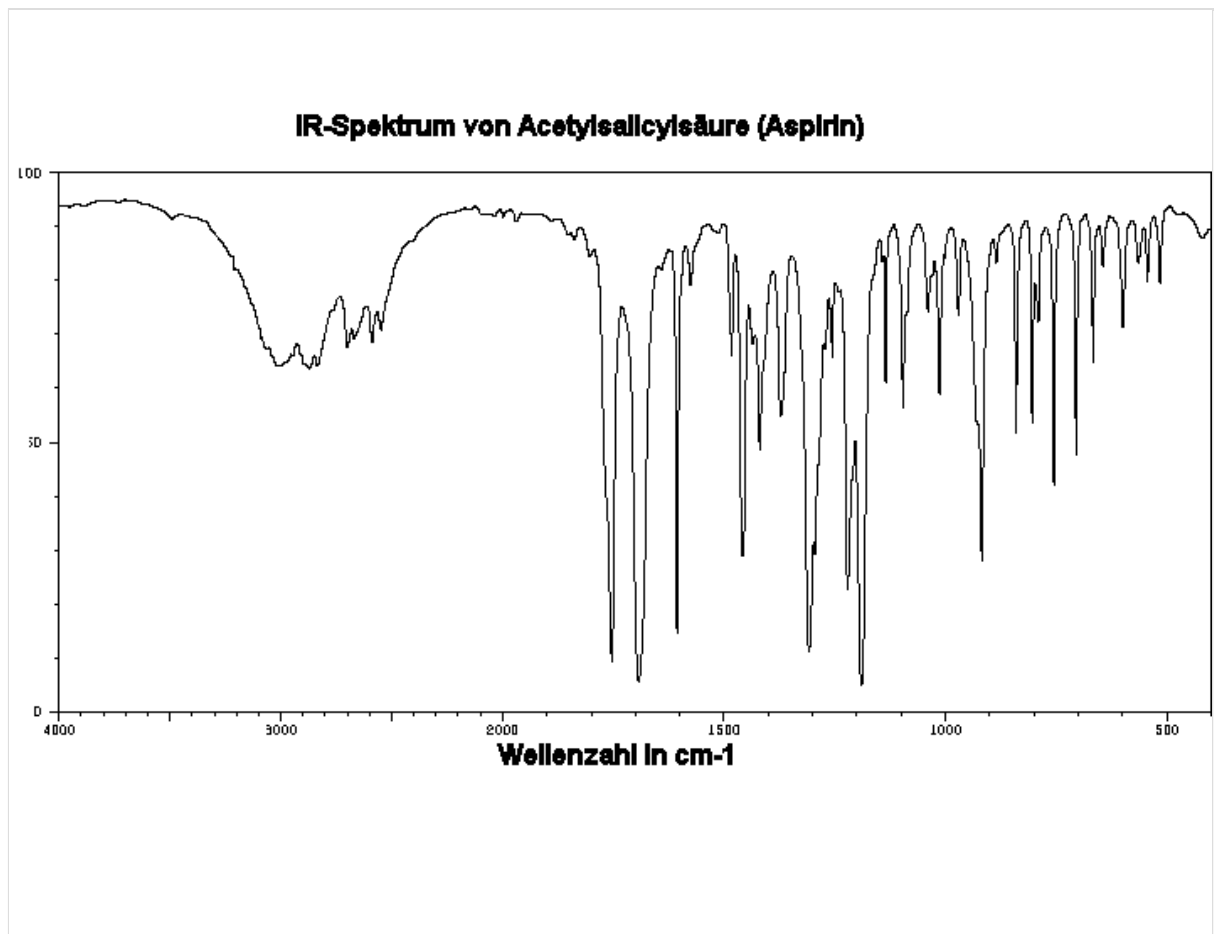


Bild 11.15: Das IR - Spektrum von Aspirin

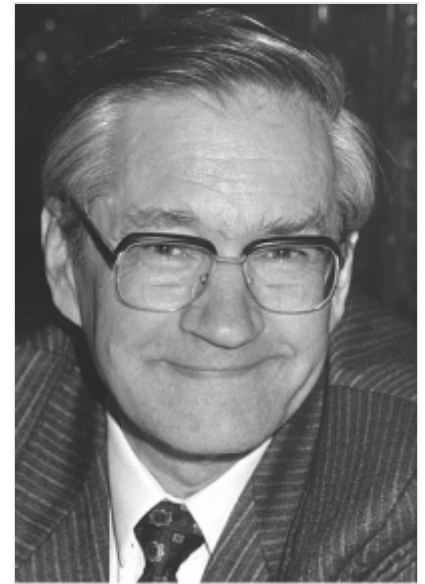
Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgaben 2 und 3 der [Übungsaufgaben](#).

11.4 Die NMR - Spektroskopie



Bild 11.16: Ein NMR - Spektrometer

Die [NMR - Spektroskopie](#) (nuclear magnetic resonance, Kernresonanzspektroskopie) ist eine sehr vielfältige und leistungsstarke Analysemethode, welche allerdings einen enormen elektronischen Aufwand erfordert. Die [NMR - Spektroskopie](#) wurde in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt und mit der technologischen Revolution hat sie enorm an Bedeutung gewonnen. Aus den anfänglichen einfachen Spektren der sechziger Jahre

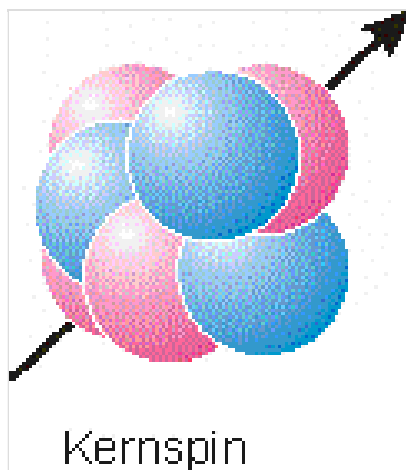


Ernst, R. R.

Bild 11.17: R. R. Ernst

sind heute mehrdimensionale Informationspakete geworden, die bis hin zur Strukturaufklärung bei [Proteinen](#) reichen. Auch die Medizin hat sich das gewaltige Potenzial dieser Technik zu Nutze gemacht und verfügt mit [Kernspintomographen](#) über ausgeklügelte und ausgezeichnete Analysemethoden. Sicher haben sehr viele Wissenschaftler an der Entwicklung der NMR - Spektroskopie auf dem einen oder anderen Gebiet beigetragen, einer unter ihnen, [Richard R. Ernst](#), ehem. Dozent für physikalische Chemie an der ETH Zürich erhielt 1991 für seine Arbeiten im Bereich der Kernresonanzspektroskopie den Nobelpreis verliehen.

Theoretische Grundlagen



Kernspin

Bild 11.18: Der Kernspin

Die theoretischen Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie sind nicht ganz einfach zu verstehen: Jeder Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen, den Elementarteilchen eines Atomkerns (Nukleonen). Sowohl Protonen wie auch Neutronen besitzen ähnlich wie die Elektronen einen Eigendrehimpuls (Spin). Der [Kernspin](#) entspricht der (vektoriellen) Summe der Spins aller [Neutronen](#) und [Protonen](#). Er ist wie viele andere Größen gequantelt und lässt sich durch eine mathematische Beziehung beschreiben:

$$p = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Bild 11.19: Der mathematische Beschreibung des Kernspins

dabei ist

I die Kernspinquantenzahl, sie kann ganz- oder halbzahlilig sein und Werte zwischen 0 und 6 annehmen

h das Planck'sche Wirkungsquantum, ($h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

Mit dem Kernspin ist automatisch ein magnetisches Moment μ verknüpft, da jede rotierende Ladung ein magnetisches Moment erzeugt. Das magnetische Moment eines Kerns mit Kernspin p kann beschrieben werden durch:

$$\mu = \gamma \times p$$

dabei ist γ eine Proportionalitätskonstante, das gyromagnetische Verhältnis.

Nicht alle Atomkerne weisen ein magnetisches Moment auf! Atomkerne mit einer geraden Anzahl Protonen und Neutronen, g,g - Kerne, z. B. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S besitzen kein magnetisches Moment, weshalb sie mittels der Kernresonanzspektroskopie nicht untersucht werden können. Viele andere Kerne liefern beim Experiment jedoch wertvolle Informationen.

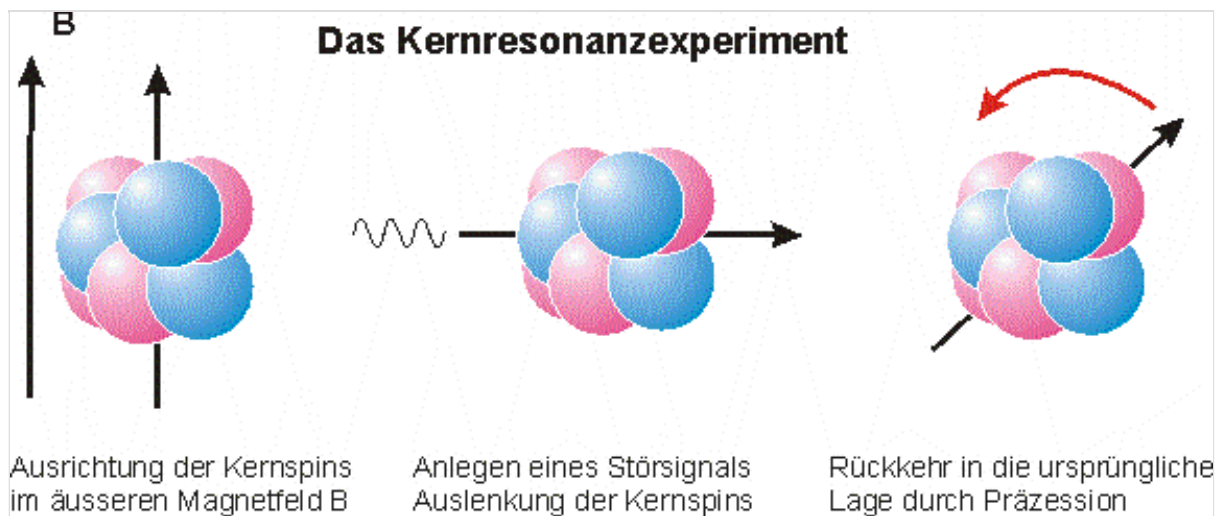


Bild 11.20: Die mathematische Beschreibung des Kernspins

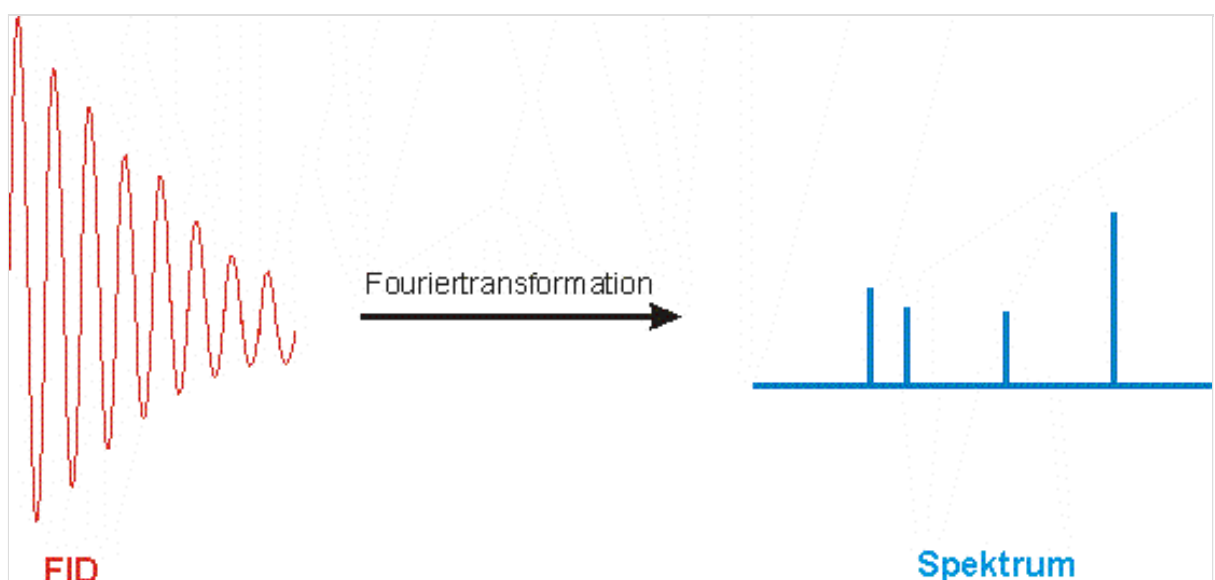


Bild 11.21: Der FID

Beim Kernresonanzexperiment wird die Probe in ein starkes Magnetfeld gebracht, worauf sich die Kernspins parallel zum Magnetfeld, der z-Achse eines orthogonalen Koordinatensystems

ausrichten. Mit einem geeigneten Störsignal in x-Richtung werden die Kernspins von der parallelen Lage ausgelenkt. Sie beginnen nun einerseits in der x,y-Ebene zu rotieren andererseits sich wieder in die z-Richtung aufzurichten. So entsteht eine Präzessionsbewegung, die in der y-Richtung detektiert wird und der Informationsgehalt abgelesen werden kann. Es entsteht eine Funktion vieler überlagerter Sinuswellen verschiedener Wellenlängen und Amplituden mit einem exponentiellen Zerfall. Diese Funktion heisst FID (free induction decay) und birgt die gesamte Information aller angeregter Kernspins. Durch eine mathematische Bearbeitung, eine Fouriertransformation kann aus dem FID ein NMR - Spektrum errechnet werden, dessen Interpretation die Information über den untersuchten Stoff liefert. Durch die Fouriertransformation wird aus der Zeitachse beim FID eine Frequenzachse beim Spektrum. Es ist allerdings gebräuchlicher die Achse eines Spektrums nicht als Frequenzachse darzustellen, sondern als chemische Verschiebung δ . δ beschreibt die Abweichung eines beobachteten Signals vom Signal einer Referenzsubstanz. Da diese Abweichungen sehr klein sind und die Grösse δ einheitslos ist, verwendet man als Massangabe für die chemische Verschiebung den Begriff **ppm, part per million**.

$$\delta = \frac{\nu_{\sigma} - \nu_s}{\nu_0}$$

Dabei ist

ν_{σ} die Frequenz des beobachteten Signals

ν_s die Frequenz der Referenzsubstanz

ν_0 die Frequenz der Referenzsubstanz im betreffenden Magnetfeld (Arbeitsfrequenz)

Mit modernen NMR-Geräten ist es heute möglich verschiedenste Kerne zu untersuchen. Weitaus am häufigsten ist aber immer noch die ^1H - und die ^{13}C - NMR - Spektroskopie, die vor allem bei organischen Molekülen schon sehr viel Information liefern kann. In der Praxis ist es oft wertvoller ein Spektrum interpretieren zu können, als die Hintergründe und Umstände zu kennen mit denen es aufgenommen wurde.

Interpretation von NMR-Spektren

Generell wird bei einem NMR-Spektrum auf zwei Dinge geachtet, die Anzahl und die Lage der Signale. Die Lage der Signale gibt einen gewissen Hinweis darauf wie die elektronische Umgebung des beobachteten Kerns ist. Befinden sich am Kern nämlich stark elektronenziehende Gruppen, stark elektronegative Atome so wird das Signal des Kerns zu tiefem Feld resp. zu einem grösseren δ hin verschoben. So können relativ einfach Erfahrungswerte herangezogen werden, die bei der Interpretation hilfreich sind.

In einem ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugt jedes C-Atom ein einzelnes Signal, womit bereits ein Anhaltspunkt zur einer Summenformel besteht. Das ^{13}C -NMR - Spektrum reicht meist von 0 bis

ca. 250 ppm, wobei diese Werte durchaus unter- bzw. überschritten werden dürfen und kann grob in die folgenden Bereiche eingeteilt werden:

- Über 150 ppm
C-Atome, die eine Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom ausbilden, Ketone, Aldehyde, Ester und Carbonsäuren
- 150 - 100 ppm
aromatische C - Atome
- 100 - 50 ppm
C-Atome, die eine Bindung zu einem stark elektronegativen Atom besitzen, z. B. Chlor oder Sauerstoff. Auch C = C - Doppelbindungen.
- 60 - 40 ppm
C-Atome, die eine Bindung zu einem weniger stark elektronegativen Atom besitzen, z. B. Stickstoff.
- 50 - 0 ppm
C-Atome, die nur Einfachbindungen zu anderen C-Atomen ausbilden und mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind.

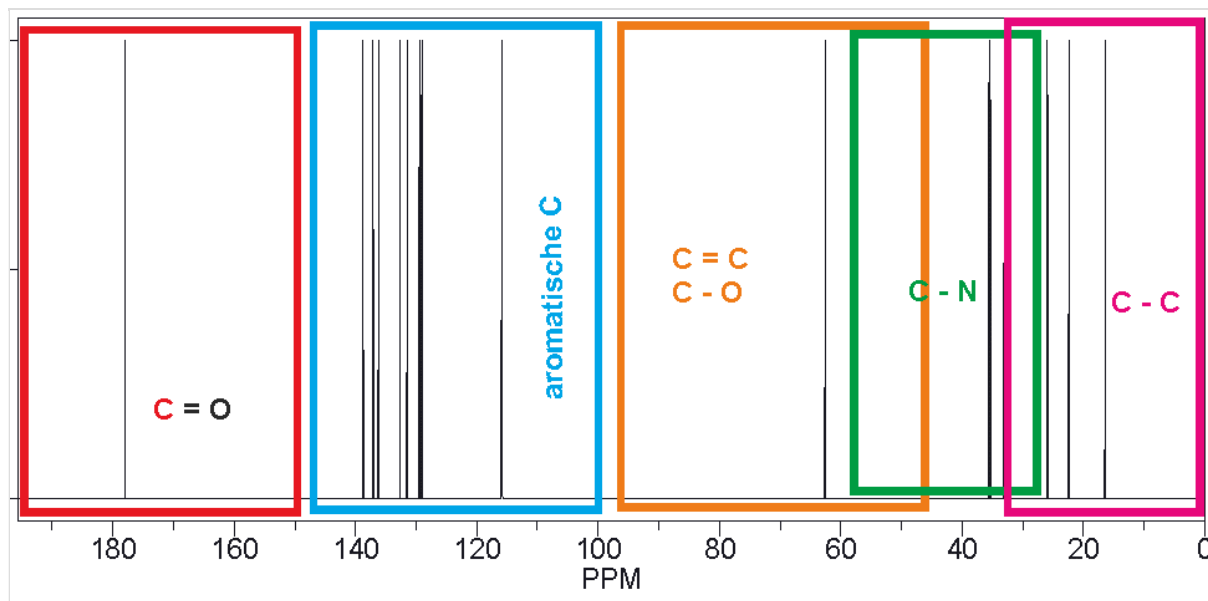


Bild 11.23: Bereiche im 13C-NMR-Spektrum

Die Interpretation eines ¹H-NMR-Spektrums verläuft ähnlich: Das ¹H-NMR-Spektrum geht meistens von 0 bis 10 ppm. Es lassen sich ebenfalls Bereiche festlegen, in denen die Signale von ganz bestimmten Wasserstoffkernen erwartet werden:

- Über 9 ppm
H - Atome an stark elektronenziehenden Gruppen: Carbonsäuren, Aldehyde
- 8 - 6.5 ppm
aromatische H - Atome
- 6 - 4 ppm
H - Atome an stark elektonegativen Atomen, z. B. Sauerstoff oder Chlor. H - Atome an Doppelbindungen
- 5 - 3 ppm
H - Atome an weniger stark elektronegativen Atomen, z. B. Stickstoff
- 3 - 0 ppm

H-Atome an C-Atomen, die nur Einfachbindungen aufweisen

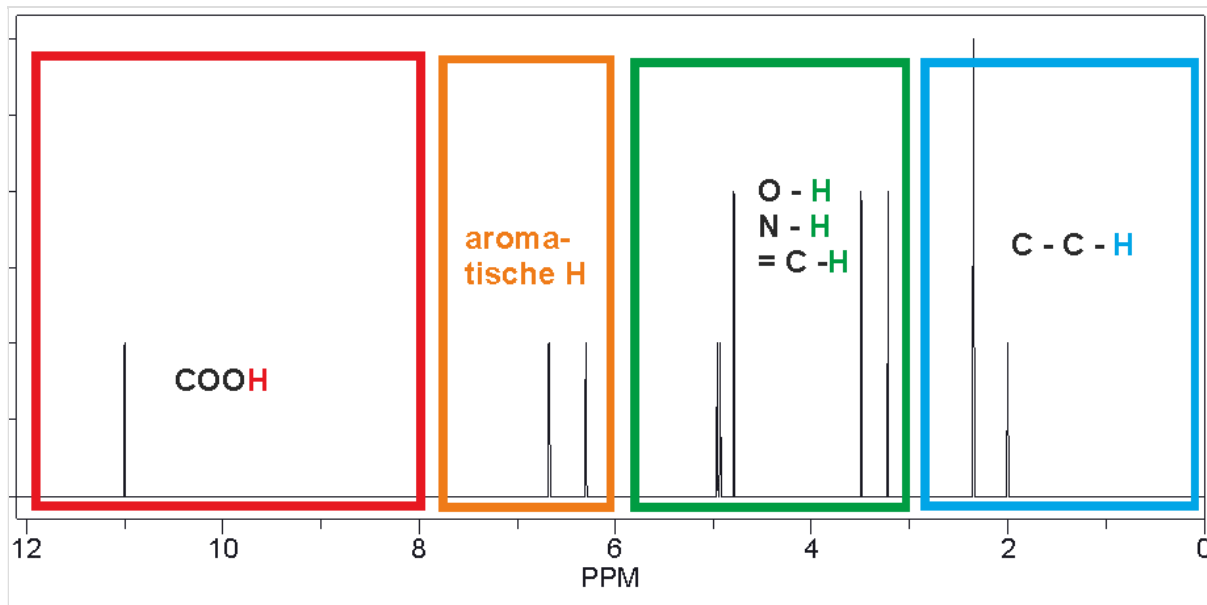


Bild 11.24: Bereiche im 1H-NMR-Spektrum

Ein ^1H -NMR-Spektrum enthält aber noch mehr Information. Ein H-Atom erzeugt nämlich nicht zwingendermassen ein einzelnes Signal sondern meistens einen "Signalhaufen", ein sogenanntes Multiplett. Dies bedeutet, dass anstatt eines Peaks z. B. deren zwei, ein Dublett oder deren drei, ein Triplett auftauchen. Die **Multiplicität** des Signals wird erzeugt durch die H-Atome an den benachbarten C-Atomen durch Kopplungen. Es gilt, dass **n** benachbarte H-Atome **n+1** Linien beim beobachteten Signal erzeugen. So erzeugt eine benachbarte $-\text{CH}_2-$ Gruppe ein **Triplett**, eine benachbarte $-\text{CH}_3$ -Gruppe ein **Quartett**.

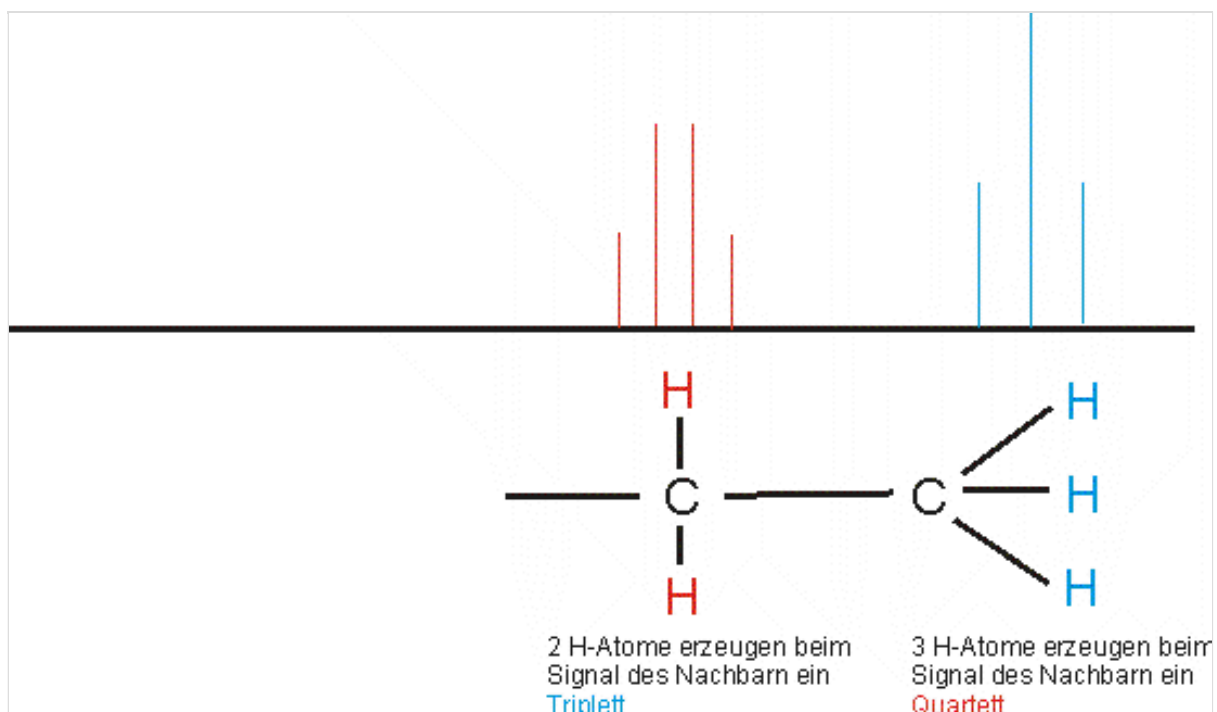
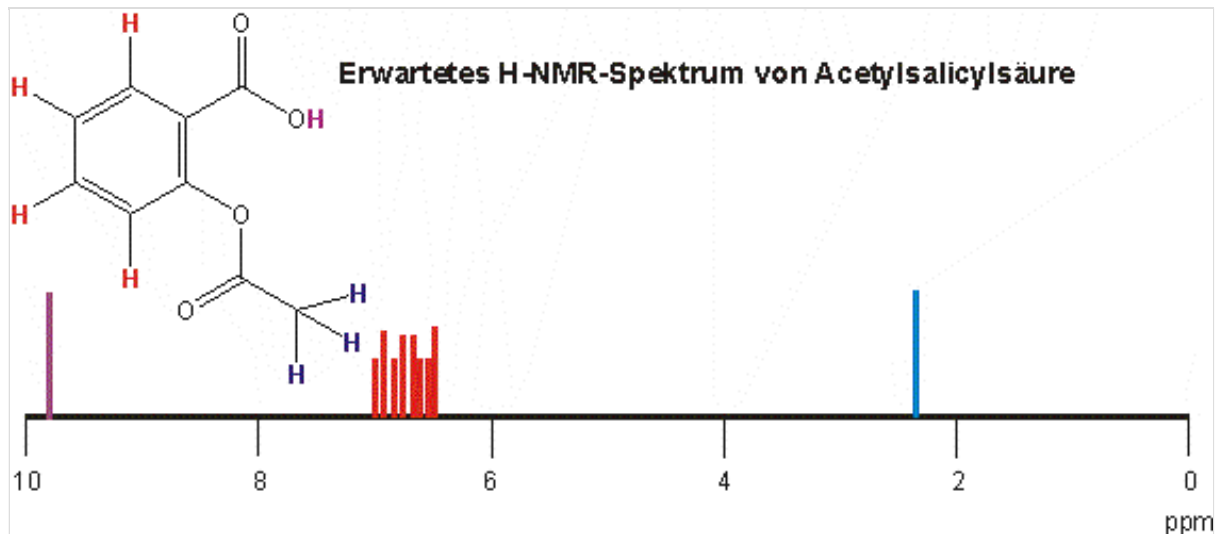


Bild 11.25: Multiplizitäten

Auf diese Weise lassen sich das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum von [Acetylsalicylsäure](#) ,



Die

Bild 11.27: ^1H -NMR-Spektrum von Aspirin

Erwartung zeigt ein scharfes Signal um 2 ppm, das von der CH_3 -Gruppe stammt. Im weiteren werden um 7 ppm die Signale der 4 aromatischen ^1H -Kerne erwartet. Die Multiplizität dieser Signale ist komplex, da jeweils mehrere Kopplungspartner vorhanden sind. Dies führt unweigerlich auch dazu, dass die Signalintensität der aromatischen Signale bedeutend kleiner ist, als diejenige des Signals bei 2 ppm. Schliesslich wird das Signal des H-Atoms der Carbonsäuregruppe bei einer chemischen Verschiebung von etwa 10 ppm erwartet. Nicht selten sind solche Signale aber nicht auffindbar in einem Spektrum, da Austauschprozesse und [Wasserstoffbrückenbildungen](#) das Signal bis zur Unkenntlichkeit verbreitern können. Im effektiv gemessenen ^1H -NMR-Spektrum von Acetylsalicylsäure zeigt sich, dass sich die Erwartungen bestätigen:

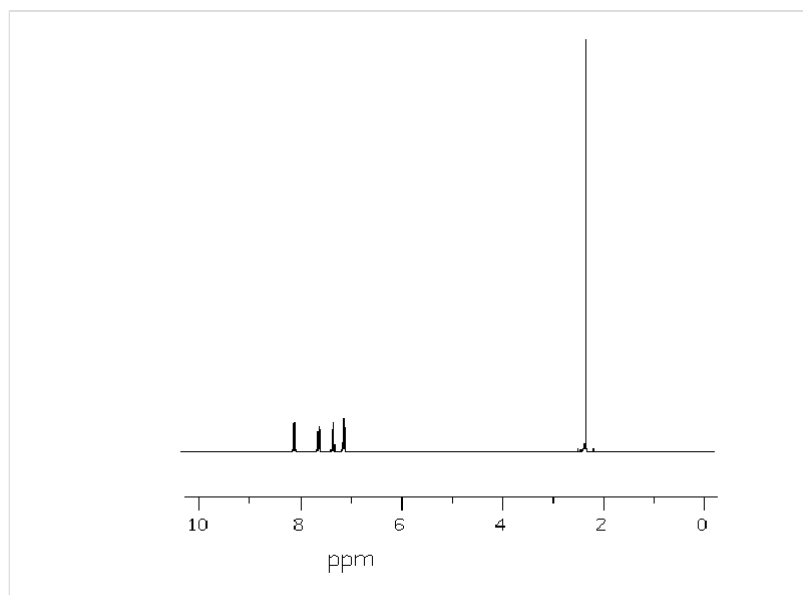


Bild 11.28: ^1H -NMR-Spektrum von Aspirin

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Acetylsalicylsäure lässt insgesamt 9 Signale erwarten. Die Signale der $\text{C}=\text{O}$ -Funktionen werden bei der höchsten chemischen Verschiebung, über 150 ppm erwartet. Es folgen 6 Signale der aromatischen C-Kerne um 120 ppm und schliesslich das Signal der CH_3 -Gruppe um 40 ppm.

Auch hier stimmt die Erwartung mit dem effektiv gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrum gut überein.

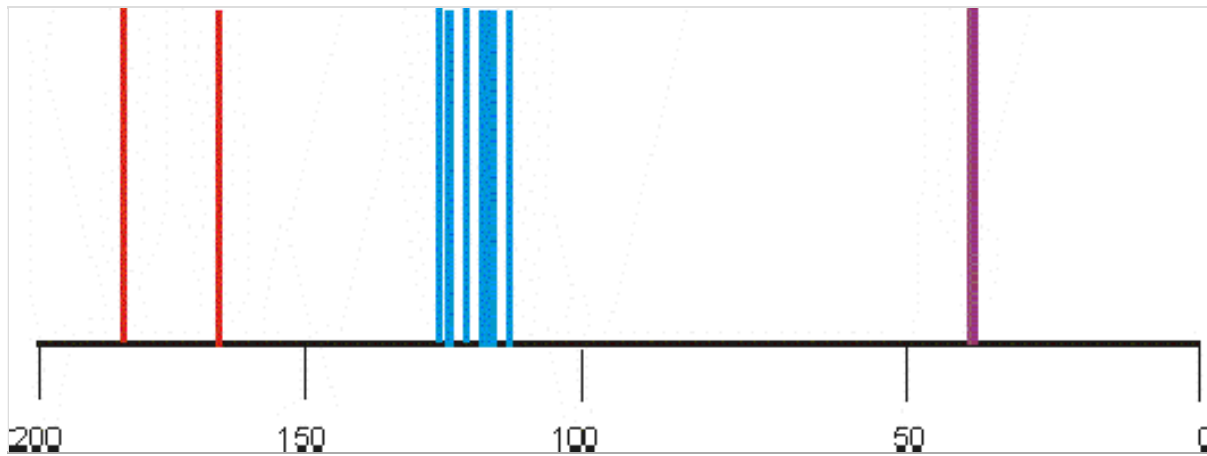


Bild 11.29: ^{13}C -NMR-Spektrum von Aspirin

Gemessenes ^{13}C -NMR-Spektrum von

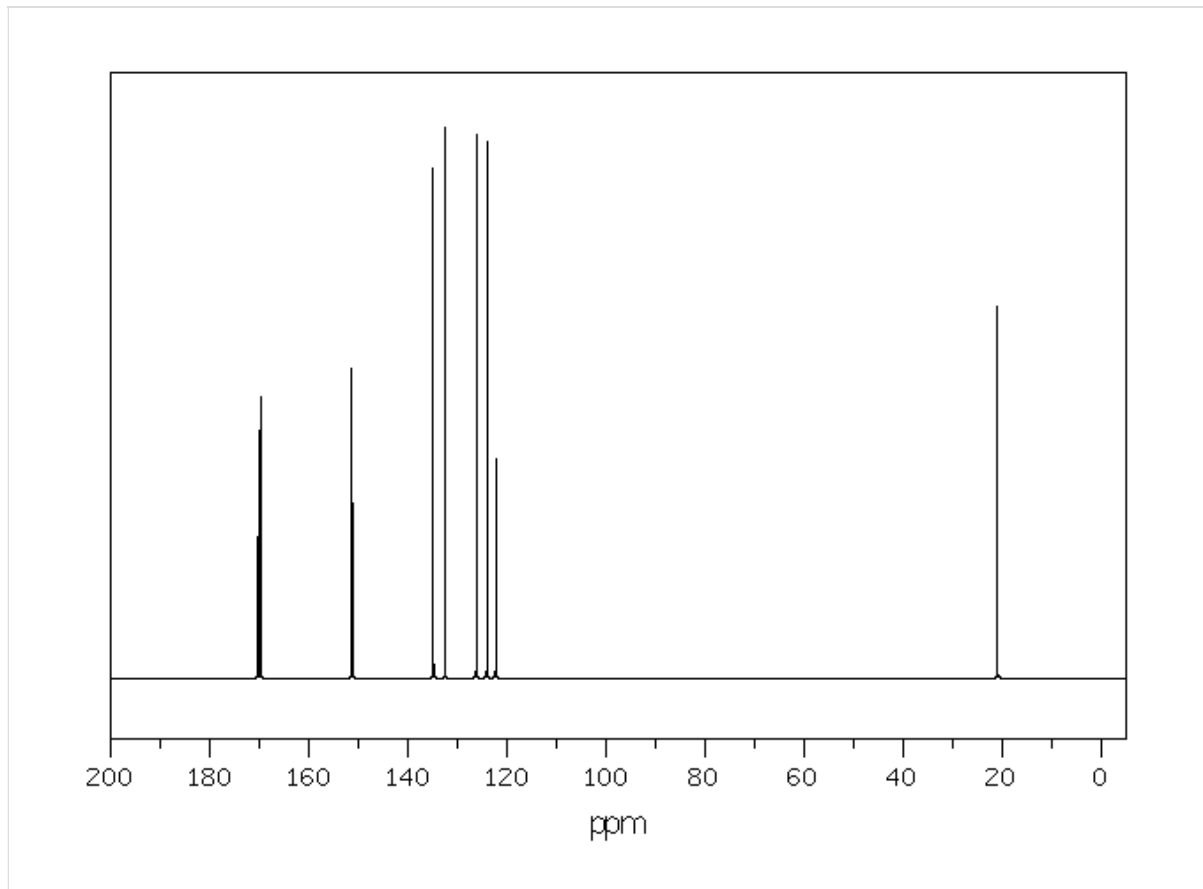



Bild 11.30: ^{13}C -NMR-Spektrum von Aspirin

Acetylsalicylsäure .

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 4 der Übungsaufgaben.

11.5 Die Massenspektrometrie MS

Die Massenspektrometrie  ist eine junge analytische Methode, welche erst durch die moderne Elektronik verwirklicht werden konnte. Die Information, die aus einem Massenspektrum eines Stoffes herausgelesen werden kann, ist enorm und kann im besten Fall bereits zum Stoff selbst bzw. seiner Strukturformel führen. Primäres Ziel einer massenspektrometrischen Analyse ist die Ermittlung der Molmasse eines Stoffes. Früher wurden zu diesem Zweck verschiedene Methoden angewandt, wie z. B. die Ebullioskopie oder die Kryoskopie alle waren aber auf relativ grosse Stoffmengen angewiesen und immer mit einem relativ grossen experimentellen Fehler behaftet. Nicht so die Massenspektrometrie. Zur Aufnahme eines Massenspektrums werden nur sehr kleine Stoffmengen gebraucht und der Fehler ist minim, wodurch die Methode besonders auch in der Spurenanalyse eingesetzt werden kann.

Das Prinzip der Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine relativ brutale Methode, um eine Substanz zu analysieren. Die Probe wird zuerst in einem Ionenerzeuger in den gasförmigen Zustand gebracht und darauf mit Elektronen beschossen. Die Probensubstanz wird dabei regelrecht in einzelne Fragmente zerrissen und ionisiert zu positiv geladenen Ionen. Die Ionen werden in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und an einem Magneten vorbeigeschickt, wodurch sich die Flugbahn der Ionen ändert: Schwere Ionen werden schwächer abgelenkt als leichte Ionen. Durch diese Auftrennung treffen die Ionen verschiedener Massen an verschiedenen Stellen am Detektor auf, wodurch die Masse der einzelnen Ionen bestimmt werden kann. Anhand der auftretenden Fragmente können aber auch Rückschlüsse über Strukturfragmente, z. B. aromatische Systeme oder bestimmte funktionelle Gruppen gezogen werden.

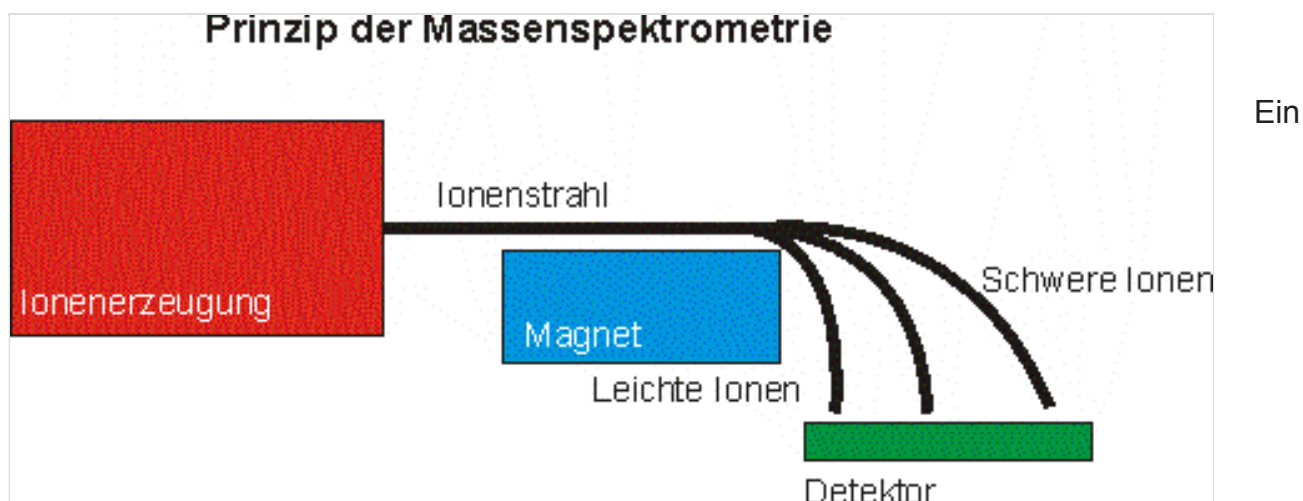


Bild 11.31: Das Prinzip der Massenspektrometrie

Analytiker, der mit der Massenspektrometrie vertraut ist, richtet sein Augenmerk zunächst auf das Signal mit der höchsten Masse, es entspricht in den meisten Fällen dem unzerstörten, ionisierten Molekül selbst, womit seine Masse sofort bestimmt werden kann. Im weiteren wird nach bestimmten Fragmenten gesucht: Besonders auffällig sind dabei Fragmente mit Massen

zwischen 72 und 77, welche meistens auf Benzolringe zurückzuführen sind. Im weiteren können einige Atome durch ihre natürlichen [Isotope](#) charakteristische Signale erzeugen. Dies gilt besonders für Halogene Chlor und Brom, bei welchen die Isotope 35 und 37 bzw. 79 und 81 am häufigsten auftreten und entsprechende Signalmuster verursachen. So kann eine halogenierte Verbindung sehr schnell vermutet bzw. bestätigt werden. Die Interpretation eines Massenspektrums, das die gesamte Struktur zum Ziel hat, ist im weiteren sehr schwierig und bedarf einiger Erfahrung. Es treten nämlich sämtliche möglichen Fragmente des ursprünglichen Moleküls auf, d. h. es entsteht schnell eine Vielzahl von Signalen, die die Interpretation nicht gerade erleichtern. Mit Hilfe von Datenbanken wird heutzutage die Interpretation allerdings automatisiert und nicht selten ist bereits mit einem Massenspektrum die gesamte Information über das Molekül zugänglich.

Nachfolgend ist das Massenspektrum von [Acetylsalicylsäure](#) abgebildet. Eindeutig ist der Molekülionenpeak bei 180 zu erkennen, was der Molmasse des Moleküls entspricht. Weitere Fragmente 45, resp. 121 (180-59) lassen die Abspaltung der am aromatischen Ring angebrachten Substituenten vermuten.

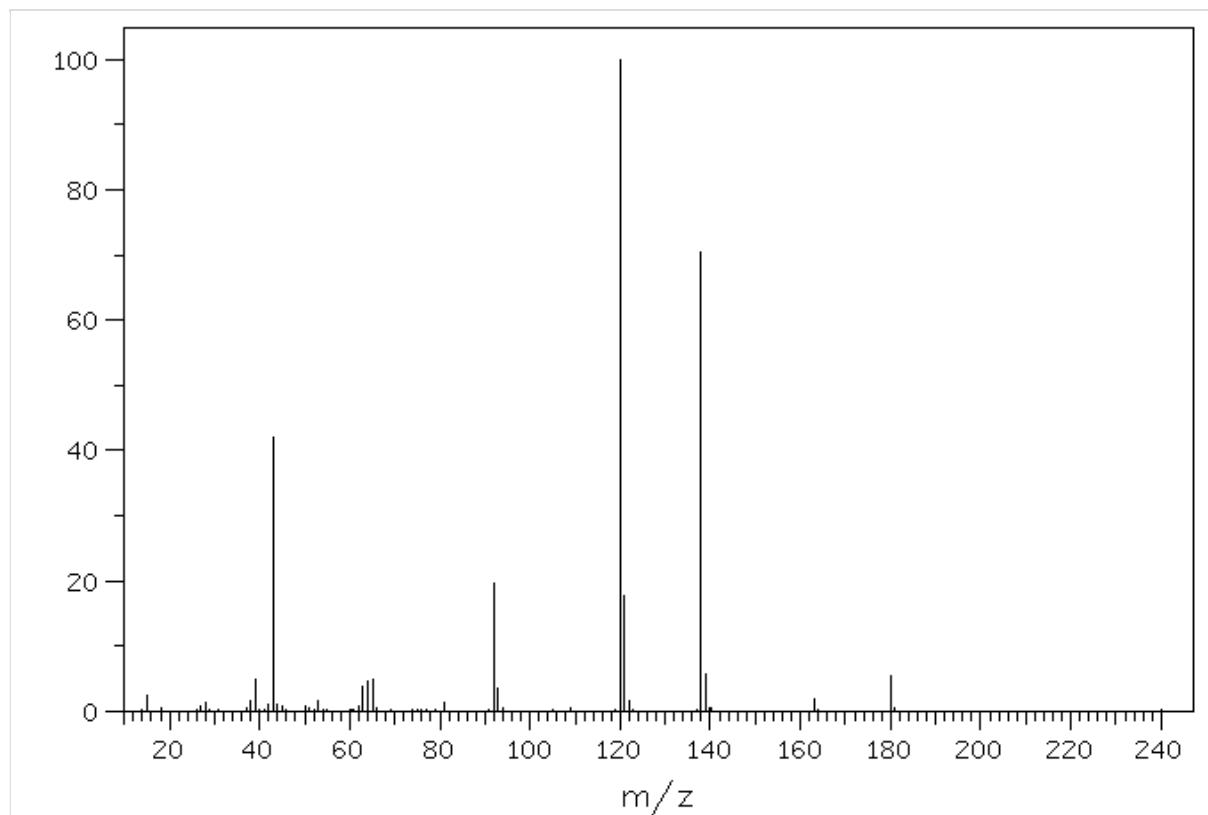


Bild 11.32: Das Massenspektrum von Aspirin

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 5 der [Übungsaufgaben](#).

11.6 Übungsaufgaben

1. Wie ändert sich ein UV/VIS-Spektrum einer Substanz, wenn



a) die Konzentration halbiert



b) die Schichtdicke verdoppelt wird?

2. In welchem Bereich erwarten Sie die IR-Signale



a) von C-H-



b) von C=O-Schwingungen?

3. Welcher Bereich des IR-Spektrums wird als Fingerprintgebiet bezeichnet?



4. Skizzieren Sie die erwarteten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von



a) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$



b) Ethylbenzol

5. Was zeigt das höchste Signal in einem Massenspektrum an?



11.7 Lernkontrolle

1. Die UV/VIS-Spektroskopie

- a) ☐ erzeugt farbige Spektren
- b) ☐ kann zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden
- c) ☐ kann zur Sichtbarmachung von Licht verwendet werden

2. Eine rote Lösung

- a) ☐ absorbiert rotes Licht
- b) ☐ absorbiert grünes Licht
- c) ☐ emittiert grünes Licht

3. Der Extinktionskoeffizient

- a) ☐ ist eine Stoffkonstante
- b) ☐ ist eine universelle Konstante
- c) ☐ ist gleich 1

4. Bei doppelter Konzentration ist

- a) ☐ die Wellenlänge der Absorption verschieden
- b) ☐ der Extinktionskoeffizient doppelt so gross
- c) ☐ die Extinktion doppelt so gross

5. IR-Strahlung ist

- a) ☐ Wärmestrahlung
- b) ☐ energiereicher als UV-Strahlung

c) ☐ rot

6. Die Einheit eines IR-Spektrums auf der x-Achse ist

- a) ☐ Meter
- b) ☐ Centimeter
- c) ☐ pro Centimeter

7. Bei ca. 3000 cm^{-1} erwartet man

- a) ☐ C-C-Schwingungen
- b) ☐ C-H-Schwingungen
- c) ☐ C=O-Schwingungen

8. Unterhalb von ca. 1500 cm^{-1} befindet sich

- a) ☐ das Gebiet der C-H-Schwingungen
- b) ☐ das Gebiet der C=O-Schwingungen
- c) ☐ das Fingerprintgebiet

9. Ein Kernspin

- a) ☐ liegt bei allen Atomkernen vor
- b) ☐ liegt bei den meisten Atomkernen vor
- c) ☐ liegt nur bei g,g-Kernen vor

10. In einem starken Magnetfeld

- a) ☐ wird ein IR-Spektrum gemessen
- b) ☐ werden die Schwingungen der Atome grösser
- c) ☐ richten sich die Kernspins aus

11. Das primäre Signal eines NMR-Spektrums heisst

- a) ☐ Signal
- b) ☐ FID
- c) ☐ Fouriertransformation

12. Die Einheit eines NMR-Spektrums auf der x-Achse ist

- a) ☐ δ
- b) ☐ Hertz
- c) ☐ ppm

13. Die Signale bei der grössten chemischen Verschiebung in einem ^{13}C -NMR-Spektrum sind

- a) ☐ C=O-Gruppen
- b) ☐ CH_3 -Gruppen
- c) ☐ aromatische C-Kerne

14. Triplett bedeutet

- a) ☐ ein Dreiliniensignal
- b) ☐ drei Signale
- c) ☐ drei Spektren

15. Eine CH_2 -Gruppe erzeugt bei den ^1H -Kernen am benachbarten C-Atom

- a) ☐ ein Dublett

- b) ☐ ein Triplet
- c) ☐ ein Quartett

16. Wassertoffatome an aromatischen C-Kernen werden bei

- a) ☐ 2 ppm
- b) ☐ 4 ppm
- c) ☐ 7 ppm

17. In einem ^{13}C -NMR-Spektrum

- a) ☐ weist ein Triplet auf eine CH_3 -Gruppe hin
- b) ☐ liegen die Signale zwischen 0 und 10 ppm
- c) ☐ erzeugt jedes C-Atom ein Signal

18. Bei der Massenspektrometrie

- a) ☐ bleibt die Probensubstanz erhalten
- b) ☐ braucht es grosse Substanzmengen
- c) ☐ wird die Probensubstanz ionisiert

19. Die Massenspektrometrie liefert einen Hinweis

- a) ☐ über die Farbe der Substanz
- b) ☐ über die Molmasse der Substanz
- c) ☐ über die Reaktionsfreudigkeit der Substanz

20. In einem Massenspektrometer dient der Magnet

- a) ☐ zur Aufnahme eines NMR-Spektrums
- b) ☐ zur Beschleunigung der Ionen
- c) ☐ zur Ablenkung der Ionen

[korrigieren](#)

11.8 Literatur

W. Christen

Chemie

Diesterweg/Salle, Sauerländer, 1984

Div. Autoren

Lexikon der Naturwissenschaftler

Spektrum, 1996

E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc

Strukturaufklärung organischer Verbindungen

Springer, 1981

H. Hediger

Quantitative Spektroskopie

Hüthig, 1985

Div. Autoren

Lexikon der Chemie

Spektrum, 2000

11.9 Web-Links

UV/VIS-Spektroskopie

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

IR-Spektroskopie

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

NMR-Spektroskopie

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Massenspektrometrie

[Theorie](#) 

