

# 1A-Schrader WS 06/07

1. a, IR:  $\text{CO}_2$  hat eine starke Absorptionsbande im IR, die durch asymmetrische Streckschwingung und das dadurch erzeugte Dipolmoment (temporär) erzeugt wird.



AAS: Eine AAS von  $\text{CO}_2$  macht wenig Sinn, da  $\text{CO}_2$  omnipräsent ist, außerdem wird die AAS nicht für Moleküle sondern für Atome verwendet. Es macht auch wenig Sinn eine  $\text{CO}_2$ -Hohlkathodenlampe heraus stellen.

C-NMR: Unter der Voraussetzung, dass unter den  $\text{CO}_2$ -Molekülen auch Isotope mit  $^{13}\text{C}$  vorkommen, kann mit der C-NMR ein Signal erwartet werden und zwar aufgrund der Aufspaltung des Kernspins durch die eingestrichelte Larmor-Frequenz.

VIS: Bei VIS-Spektroskopie treten Wechselwirkungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen und/oder freien Elektronenpaaren auf. Aber die Energie reicht nicht für einen erheblichen quantenmechanischen Übergang von  $\pi \rightarrow \pi^*$  aus, ansonsten wäre die Welt um uns herum farbiger.

Fazit: Für die Detektion würde ich entweder ein IR-Spektrometer oder eine C-NMR nehmen.

b, Bei IR könnte auch Wasserdampf ein Signal ergeben, dass das ganze Spektrum abdecken würde. Sauerstoff und Stickstoff stören nicht.

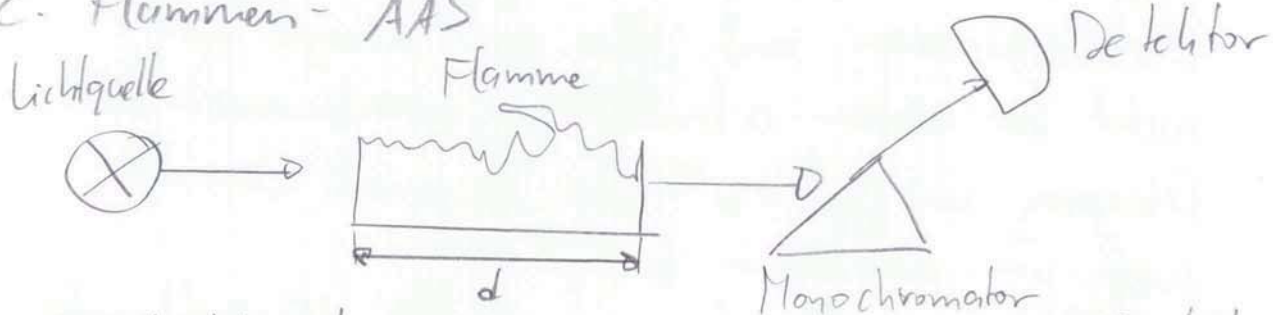
Bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR würden andere C-haltige Komponenten stören, die aber vermutlich nicht gasförmig vorliegen.

→  $\text{H}_2\text{O}$  würde aufgrund seiner Fähigkeit H-Bindungen ausbilden zu können, einen sehr breiten Peak liefern, der das Signal von  $\text{CO}_2$  überdecken könnte.

c, Die  $^{13}\text{C}$ -NMR würde ich nicht einsetzen, da dieser Apparat riesig und sehr teuer ist. Zu teuer um nur  $\text{CO}_2$  zu detektieren.

Aus diesem Grund würde ich die IR-Spektroskopie einsetzen. Das Problem mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf kann damit ausgeschaltet werden, dass ein Filter eingesetzt wird an dem  $\text{H}_2\text{O}$  kondensiert und nur  $\text{CO}_2$  passieren kann. Dann kann  $\text{CO}_2$  zuverlässig, günstig, empfindlich und genau detektiert werden, da  $\text{CO}_2$  eine charakteristische Bande bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  besitzt.

## 2. Flammen-AAS



Lichtquelle: Verwendung einer monochromatischen Hohlkathodenlampe mit der Emission der atomspezifischen (Probe) Wellenlänge

Flamme: Luft/Acetylen-Flamme dient der Reduktion der Probenkationen um Atome zu erhalten, die durch die spezifische Wellenlänge der HKL deren Licht absorbieren können.

Monochromator: Minimiert den Einfluss des Scheinlichts der Flamme und der emittierten Lichtstrahlen der Probeatome, da die Absorption und Emission von Atomen meist bei gleicher Wellenlänge erfolgt.

b, Quantitativ wird mit der AAS die Konzentration von Probenatomen (Ca, Zn, etc.) bestimmt. Die Bestimmung erfolgt über das Lambert-Beer-Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

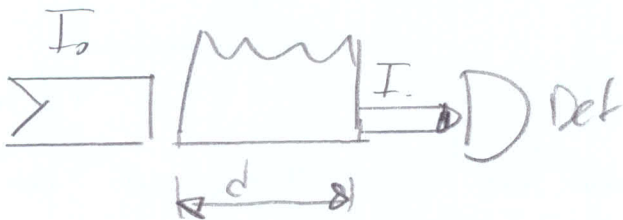
A: Absorption

$I_0/I$ : Strahlungsintensität

$\epsilon$ : Extinktionskoeffizient

c: Konzentration

d: Schichtdicke, hier Länge der Flamme



c, Lichtquelle:

Die Hohlkathodenlampe emittiert Licht einer spezifischen Wellenlänge (monochromatisch), während die Lichtquelle eines Photometers Licht mit vielen Wellenlängen emittiert, die erst durch einen Monochromator selektiert werden. Bei der AAS geht das nicht, da die Lichtintensität nicht ausreichen würde.

$$3. \quad \epsilon(580\text{nm}) = 15000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$a, \text{ ges: } A \quad \text{bei } c = 0,5 \text{ mg/ml} \quad d = 1 \text{ mm} = 0,1 \text{ cm}$$

$$M = \frac{m}{n} \quad n = \frac{m}{M} \Rightarrow c_m = \frac{0,5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}}{18000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,778 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$A = \epsilon \cdot c_m \cdot d = 15000 \frac{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\cancel{\text{L}}} \cdot \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}} \cdot 0,1 \cancel{\text{cm}} \cdot 2,778 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}} = 0,04167$$

$$b, \quad A = 1 \quad c = 1 \frac{\text{g}}{\text{L}} \rightarrow c_m = 5,556 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad d = 1 \text{ cm}$$

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \epsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{cm}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$= 17999 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \approx 18000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow D \text{ mit } c_m = 2,778 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d = 18000 \frac{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\cancel{\text{L}}} \cdot \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}}} \cdot 0,1 \cancel{\text{cm}} = 0,050$$

$$A(580\text{nm}) = 0,042 \quad A(280\text{nm}) = 0,050$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log T \quad | \cdot 10$$

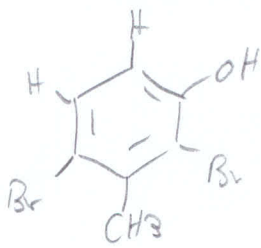
$$T = 10^{-A}$$

$$T(580\text{nm}) = 0,908$$

$$T(280\text{nm}) = 0,891$$

Bei 280nm absorbiert die gleiche Probe mehr Licht, woraus folgt dass die Messung bei dieser Wellenlänge empfindlicher ist.

4.



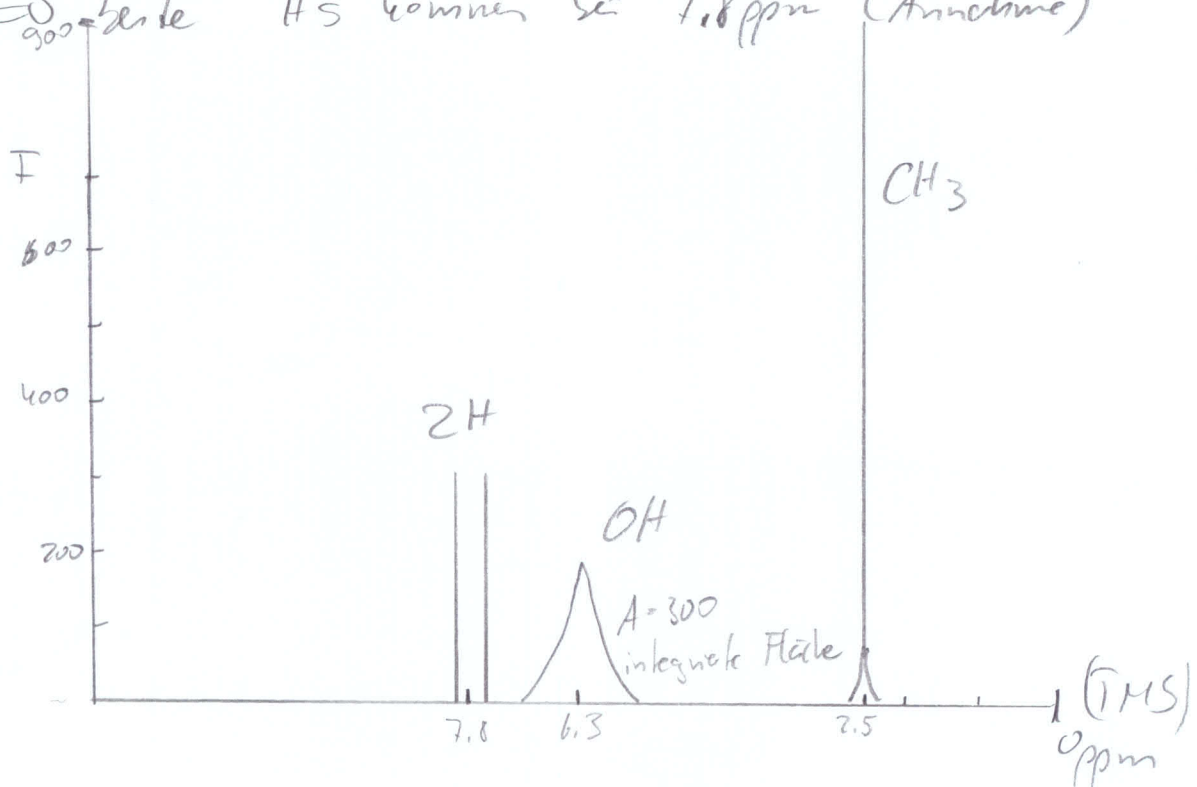
$\delta$  [ppm]

- a)
- $\text{Ar}-\text{CH}_3 \approx 2,5$
  - $\text{Ar}-\text{OH} \text{ (breit)} \approx 4,5 - 7,5 \text{ Mitte bei } \approx 6,3$
  - $\text{Ar}-\text{H} \approx 6 - 9,5 \text{ Mitte bei } \approx 7,8$

b) Multipliktstruktur vornehmlich nur bei  $\text{Ar}-\text{H}$ , aber im Prinzip schwer vorhersehbar, wegen aromatischem Ring und dessen Kopplungseinfluß.

Vereinfachte Annahme:  $N(\text{Nachbar}(H)) = 0$   $\Rightarrow$   $\text{P}_{\text{uplett}}$

genaue Lage müsste über Integralberechnung erfolgen,  $\Rightarrow$   $\text{D}_2$ -Zeile  $\text{H}^3$  kommen bei 7,8 ppm (Annahme)



$I(\text{CH}_3) = 900$

$I(\text{OH}) = 300$

$I(\text{H}) = 600$ , da  $2 \times$