

ANALYTIK**1) BESTIMMUNG DER SUMMENFORMEL:****a. AUS DEN MASSENPROZENTEN**

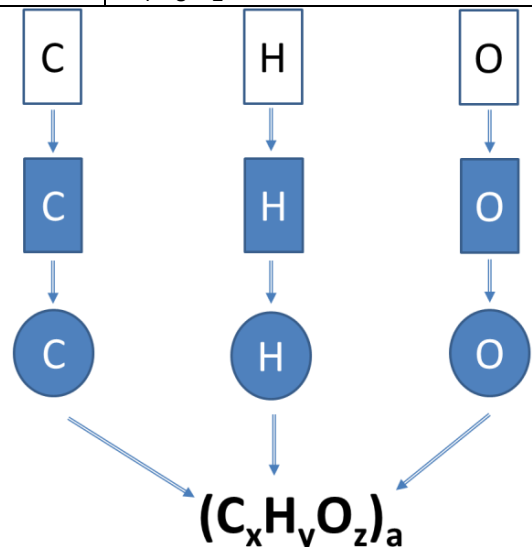
**Ziel:** Ermittlung einer Summenformel einer Substanz aus C, H und O wenn die Massenprozent der Elemente und die Molmasse  $M_r$  der Substanz gegeben sind

<b>Berechnung:</b>		<b>Beispiel:</b>
Gegeben sind die Massenprozent von C, H und O und die Molmasse $M_r$ der Substanz	$x \%(m/m)C$ , $y \%(m/m)H$ , $z \%(m/m)O$ ; $M_r$	Eine Substanz aus C, H und O enthält 54,48 % C, 9,09 % H und 36,43 % O. Die Molmasse der Substanz liegt bei 88 g/mol.
Ausgehend von 100,00 g der Substanz hat man die gleichen Zahlen als Massen	<b>100 g enthalten</b> <b>x g C, y g H, z g O</b>	100,00 g der Substanz enthalten 54,48 g C, 9,09 g H und 36,43 g O.
Aus den Massen C, H und O berechnet man die Stoffmengen (Mol)	$m(C)/12 \text{ (g/mol)} = n(C)$ $m(H)/1 \text{ (g/mol)} = n(H)$ $m(O)/16 \text{ (g/mol)} = n(O)$	$54,48 \text{ g} / 12 \text{ (g/mol)} = 4,54 \text{ mol C}$ $9,09 \text{ g} / 1 \text{ (g/mol)} = 9,09 \text{ mol H}$ $36,43 \text{ g} / 16 \text{ (g/mol)} = 2,28 \text{ mol O}$
Daraus folgt die „empirische Formel“ $(C_xH_yO_z)_a$	$(C_{n(C)}H_{n(H)}O_{n(O)})_a$	$(C_{4,54}H_{9,09}O_{2,28})_a$
Wenn man die Molmasse $M_r$ der Substanz kennt, lässt sich die Summenformel bestimmen.	$M_r / m(\text{Einwaage}) = a$ $C_{a \cdot n(C)}H_{a \cdot n(H)}O_{a \cdot n(O)}$	$a = 88 / 100 = 0,88$ $\Rightarrow C_{3,995}H_{7,999}O_{2,006}$ ergibt gerundet: $C_4H_8O_2$

[%] *Massenprozent:*  $C_xH_yO_z$

[g] *Massen in 100 g:*

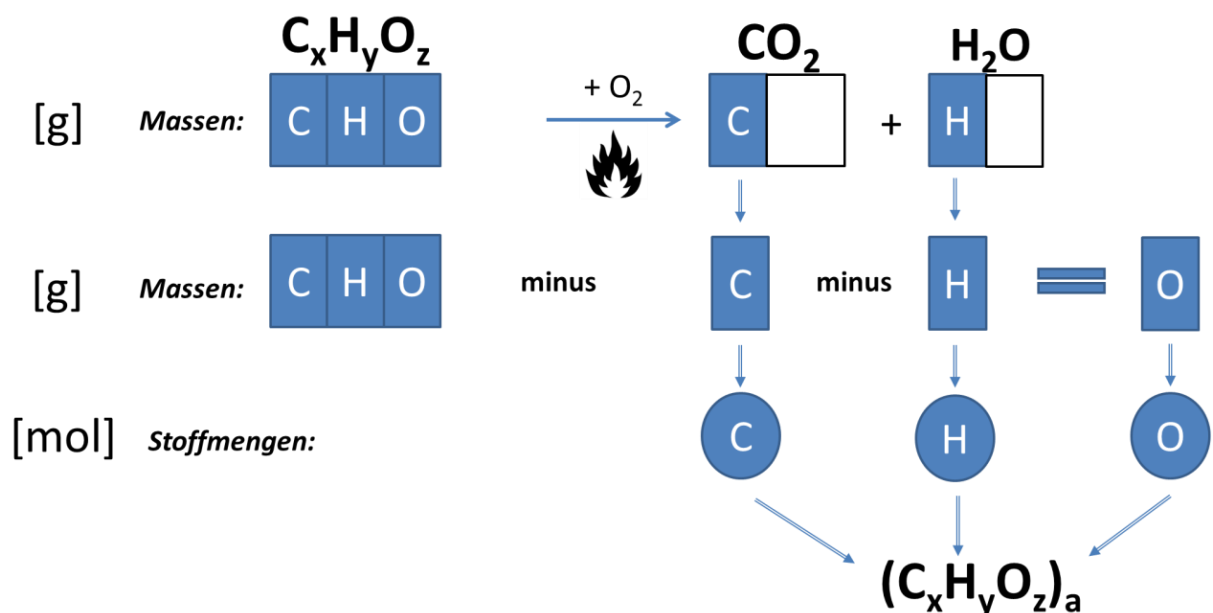
[mol] *Stoffmengen:*



b. AUS EINER VERBRENNUNGSANALYSE

**Ziel:** Ermittlung einer Summenformel einer Substanz aus C, H und O aus den Massen der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid

Berechnung:		Beispiel:
Gegeben ist die „Einwaage“ der Substanz und die Masse H <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub> , welche bei der Verbrennung entstehen	$m(\text{Einwaage}); m(\text{H}_2\text{O}); m(\text{CO}_2); M_r$	4,365 g einer Substanz aus C, H und O werden verbrannt. Es entstehen 8,730 g CO <sub>2</sub> und 3,571 g H <sub>2</sub> O. Die Molmasse der Substanz liegt bei 88 g/mol.
Aus der Masse Wasser wird die Masse Wasserstoff berechnet (die zuvor in der Substanz war)	$m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2/18 = m(\text{H})$	3,571 g $\cdot$ 2/18 = 0,397 g (1 mol Wasser wiegt 18 g und besteht aus 2 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff)
Aus der Masse Kohlendioxid wird die Masse Kohlenstoff berechnet (die zuvor in der Substanz war)	$m(\text{CO}_2) \cdot 12/44 = m(\text{C})$	8,730 g $\cdot$ 12/44 = 2,381 g (1 mol CO <sub>2</sub> wiegt 44 g und besteht aus 12 g Kohlenstoff und 32 g Sauerstoff)
zieht man von der Einwaage die Massen C und H ab, bleibt die Masse von Sauerstoff	$m(\text{Einw.}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = m(\text{O})$	4,370 g – 0,397 g – 2,381 g = 1,592 g
Aus den Massen berechnet man die Stoffmengen (Mol)	$m(\text{C})/12 \text{ (g/mol)} = n(\text{C})$ $m(\text{H})/1 \text{ (g/mol)} = n(\text{H})$ $m(\text{O})/16 \text{ (g/mol)} = n(\text{O})$	2,381 g/12(g/mol) = 0,198 mol C 0,397 g/1(g/mol) = 0,397 mol H 1,592 g/16(g/mol) = 0,0995 mol O
Daraus folgt die „empirische Formel“ (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) <sub>a</sub>	(C <sub>n(C)</sub> H <sub>n(H)</sub> O <sub>n(O)</sub> ) <sub>a</sub>	(C <sub>0,198</sub> H <sub>0,397</sub> O <sub>0,0995</sub> ) <sub>a</sub>
Wenn man die Molmasse M <sub>r</sub> kennt, lässt sich die Summenformel bestimmen.	$M_r / m(\text{Einwaage}) = a$ C <sub>a*n(C)</sub> H <sub>a*n(H)</sub> O <sub>a*n(O)</sub>	a = 88 / 4,365 = 20,16 => C <sub>3,992</sub> H <sub>8,004</sub> O <sub>2,006</sub> ergibt gerundet: C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>

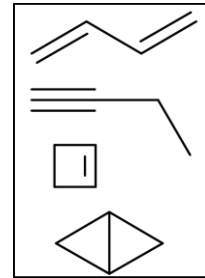


### c. ERGÄNZUNG : DAS RING-DOPPELBINDUNGSÄQUIVALENT RDA.

Aus einer Summenformel lässt sich die **Anzahl der möglichen Mehrfachbindungen (oder Ringe)** in einem Molekül berechnen:  $RDA = C + 1 - H/2 + N/2 - \text{Halogen}/2$

Z.B.:  $C_4H_6$ :  $RDA = 4 + 1 - 6/2 = 2 \rightarrow$  Es können also

- 2 Doppelbindungen oder
- eine Dreifachbindung oder
- ein Ring und eine Doppelbindung oder
- zwei Ringe im Molekül sein.



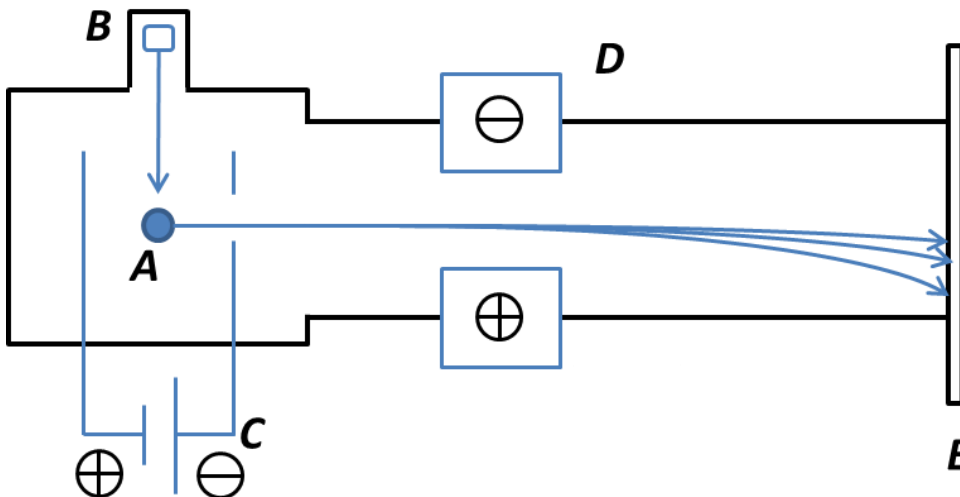
mögliche Isomere mit  $C_4H_6$

## 2) MASSENSPEKTROMETRIE „MS“

### a. PRINZIP DER MASSENSPEKTROMETRIE

Die **Massenspektrometrie** ist ein Analyseverfahren zur **Bestimmung der Masse** der Moleküle:

Dazu wird die **Probe (A)** mit z.B. einem Elektronenstrahl (**B**) **ionisiert**. Die positiv geladenen Teilchen werden in einem elektrischen Feld (**C**) **beschleunigt**. Durch das Loch in der Anode treten die Ionen aus und werden in einem weiteren elektrischen Feld (**D**) in ihrer Flugbahn **abgelenkt**. (Je leichter die Ionen, desto stärker die Ablenkung u.u.) Dadurch treffen die unterschiedlichen Massen an unterschiedlichen Stellen des „Detektors“ (**E** = Messgerät für die auftreffenden Ionen) auf.



Schema eines Massenspektrometers

**A:** Probe

**B:** Elektronenquelle zur Ionisation der Probe

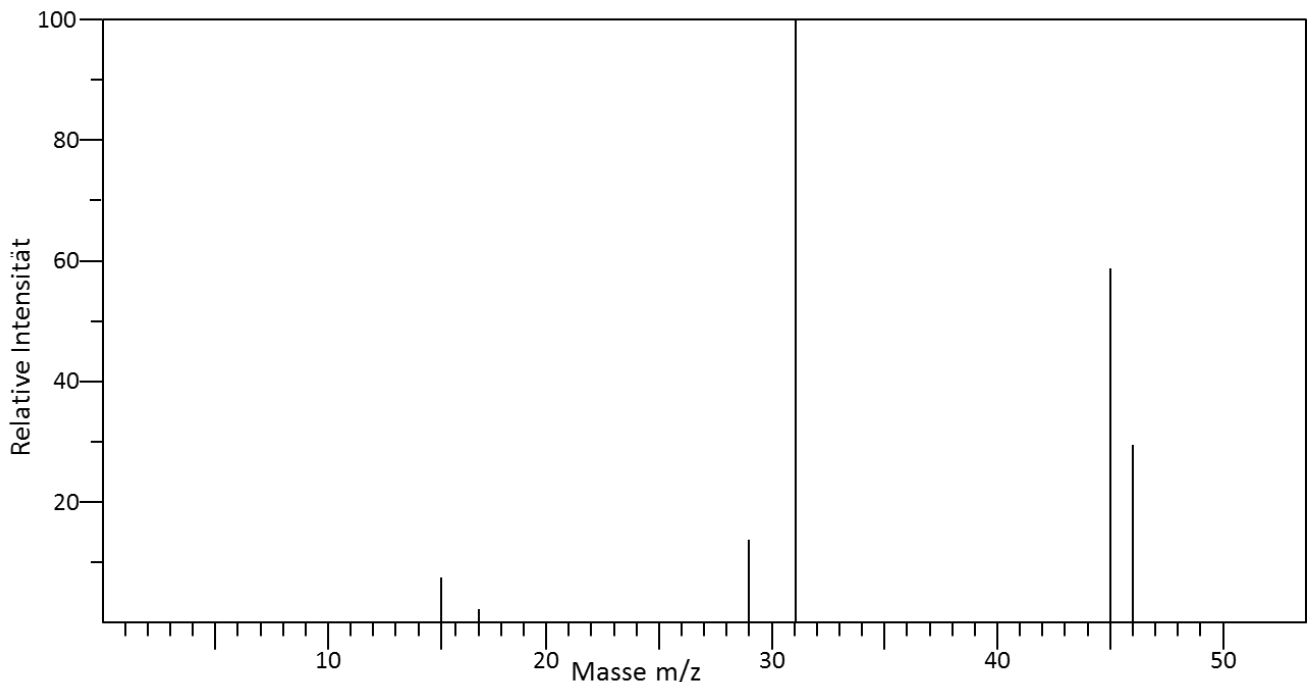
**C:** Hochspannungsfeld zur Beschleunigung der ionisierten Probe

**D:** Elektromagnetisches Feld, in dem die Probe je nach Masse mehr oder weniger stark abgelenkt wird

**E:** Detektor, misst wo die Teilchen auftreffen.

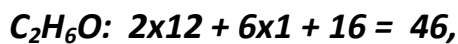
Als Resultat erhält man ein **Massenspektrum** in dem die Masse der Probe und die Massen von Bruchstücken der Probe zu sehen ist:

Hier ein Spektrum von **Ethanol**

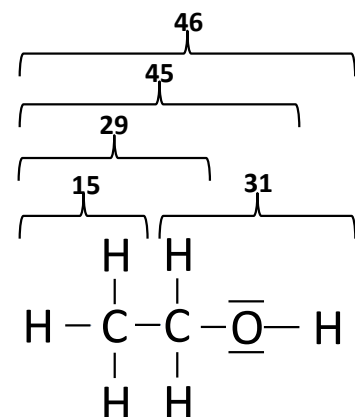


Massenspektrum von Ethanol (vereinfacht)

Man sieht die **Gesamtmasse** eines Moleküls:



und auch **Bruchstücke**.



## b. DIE ISOTOPENVERTEILUNG

Die leichten Elemente bestehen hauptsächlich aus einem Isotop (siehe Kapitel 2).

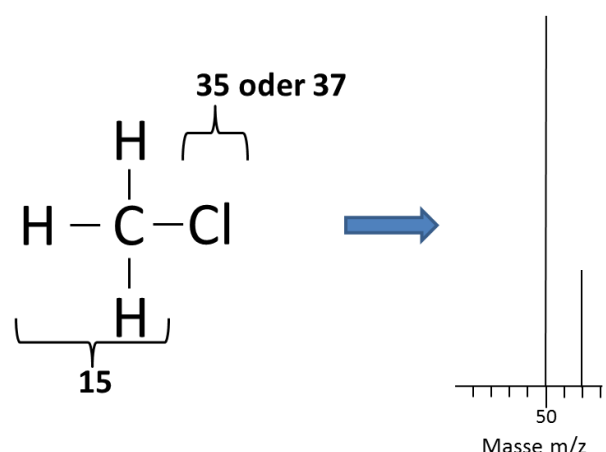
So besteht z.B. Kohlenstoff zu 98,9% aus dem Isotop C-12 oder Wasserstoff zu 99,9 % aus dem Isotop H-1. Besteht ein Element merklich aus verschiedenen Isotopen, so sieht man diese im Massenspektrum.

**Chlor** besteht z.B. zu **75% aus Cl-35** und zu **25% aus Cl-37**.

So sieht die Gesamtmasse von **Chlormethan**  $\text{H}_3\text{CCl}$  folgendermaßen aus:

**75% Masse 15+35 = 50 und**

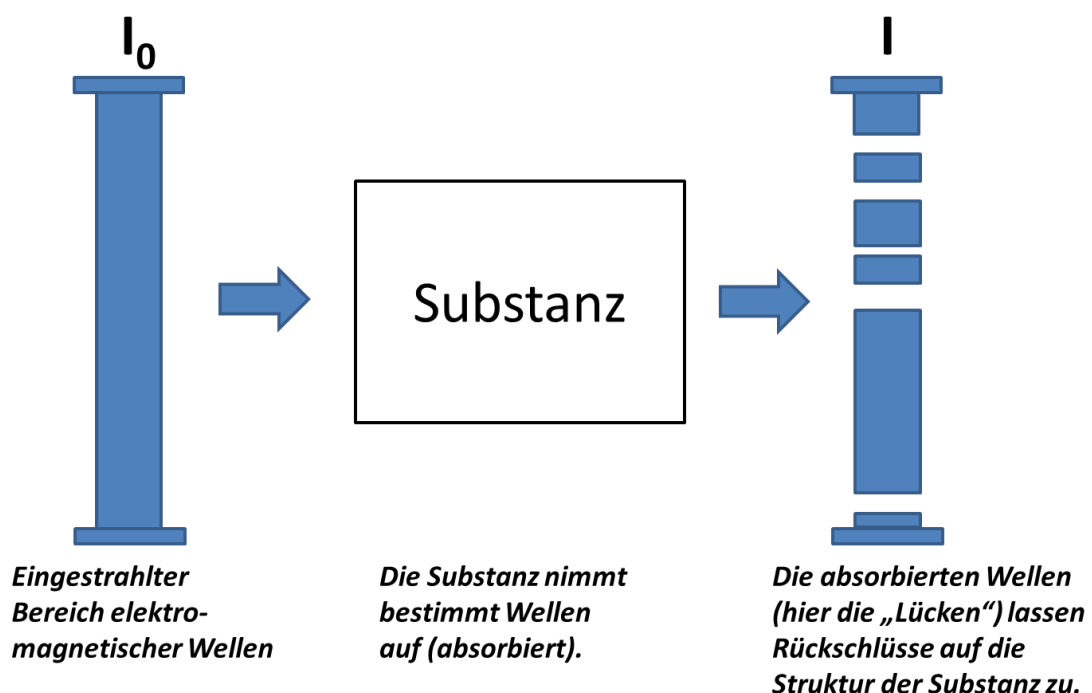
**25% Masse 15+37=52**



### **3) SPEKTROSKOPISCHE METHODEN**

#### **a. PRINZIP DER SPEKTROSKOPISCHEN METHODEN**

Bei Spektroskopischen Methoden gilt es **Informationen über den Aufbau der Substanz** zu erhalten: Strahlt man **elektromagnetische Wellen auf ein Molekül**, so kann das Molekül Wellen ganz **bestimmter Energien** aufnehmen (=absorbieren). Die Energie der absorbierten Wellen lässt **Rückschlüsse auf die Struktur** des Moleküls zu.



Was die Substanz mit den eingestrahelten Wellen macht, hängt von der Frequenz ab:

- Radiowellen haben eine Wechselwirkung mit Kernteilchen.
- Mikrowellen bringen kleine Moleküle zum Rotieren.
- Infrarotwellen bringen die Bindungen in den Molekülen zum Schwingen.
- Sichtbares und ultraviolettes Licht bringen Elektronen auf ein höheres Niveau.

## b. INFRAROT-SPEKTROSKOPIE

Ein **IR-Spektrum zeigt Bindungen** im Molekül.

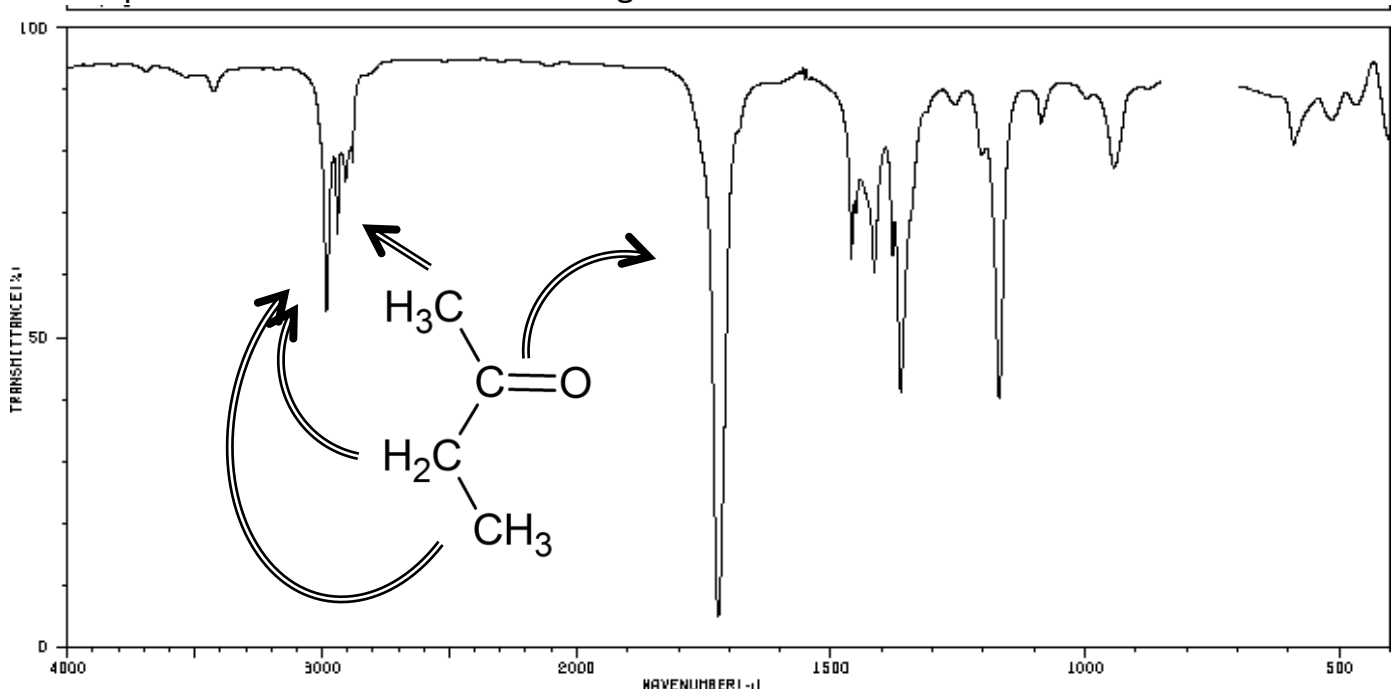
Es hat auf der **x-Achse Wellenzahlen** von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgelistet. Diese Wellenzahlen (= Kehrwert der eingestrahlten Wellenlängen) sind direkt proportional der Energie.

Wichtige Bereiche:

Wellenzahlen in $\text{cm}^{-1}$	Bindungen	Intensität
3200-3000	=C-H	schwach bis mittel
3000-2850	-C-H	schwach bis mittel
2300-2100	-C $\equiv$ C, -C $\equiv$ N	mittel bis stark
1675-1630	C=C	mittel
<b>1850-1600</b>	<b>C=O</b>	<b>sehr stark</b>

unter 1500 ist der sogenannte Fingerprint Bereich. Hier ist es schwierig zu interpretieren. Umgekehrt ist dieser Bereich wichtig, wenn man Substanzen mit bekannten Spektren vergleicht.

Ein IR-Spektrum von 2-Butanon sieht folgendermaßen aus.



IR-Spektrum von 2-Butanon (Quelle: <http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/> vom 9.5.2014)

c. <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTROSKOPIE

Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hat auf der x-Achse die "Verschiebung" (=relative Werte meist im Bereich von 13 bis -1 ppm) aufgelistet.

Verschiebungen in ppm	funktionelle Gruppe	Beschreibung: Wasserstoff an einem
0,9		primären Kohlenstoff
1,2		sekundären Kohlenstoff
1,5		tertiären Kohlenstoff
4,6-5,9		C einer Doppelbindung
2-3		C einer Dreifachbindung
1-5,5		O eines Alkohols
3,4-4		C an einer Alkoholfunktion
3,3-4		C an einer Etherfunktion
2-2,2		C neben C=O einer Esterfunktion
3,7-4,1		Alkohol-C einer Esterfunktion
10,5-12		O einer Carbonsäure
9-10		C=O eines Aldehyds
2-2,7		C neben C=O
6-8,5		Benzolring
2,2-3		C an einem Benzolring
4-12		O eines Phenols
1-5		N eines Amins

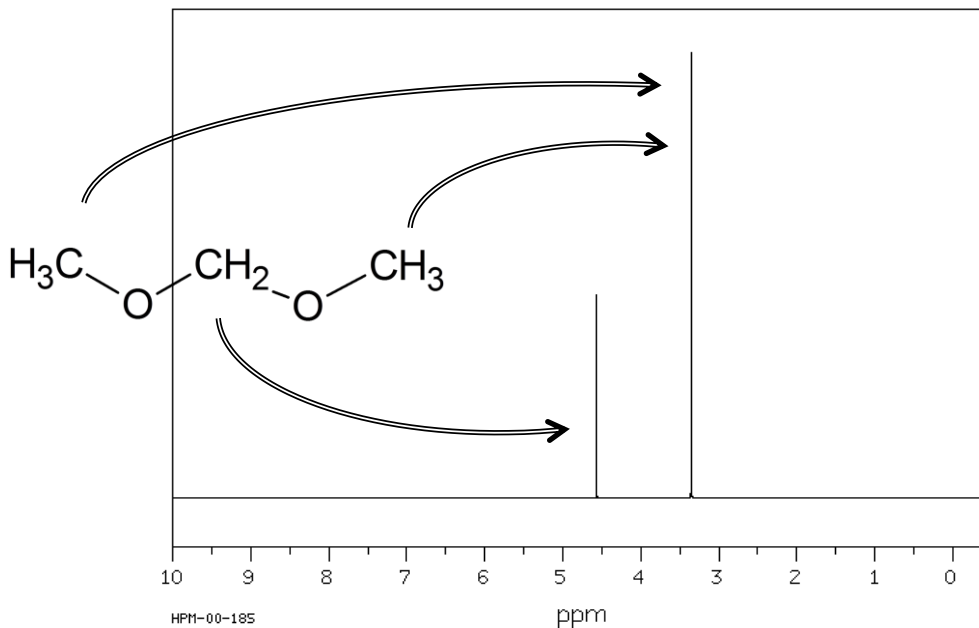
### - Die Signale:

Die **einzelnen Signale** im Spektrum zeigen die **unterschiedlichen Sorten an H** in einem Molekül

**Gleichartige Wasserstoffe = „chemisch äquivalente Wasserstoffe“** = Wasserstoffe mit gleicher Umgebung **ergeben zusammen ein Signal**

Z.B.: Folgendes Molekül zeigt zwei Signale, da zwei verschiedenartige Wasserstoffsorten im Molekül hat:

- die 2 H des mittleren C, diese 2 H sind chemisch äquivalent
- die 6 H an den beiden Methylgruppen; diese 6 H sind chemisch äquivalent



*H-NMR-Spektrum von (Methoxy-)methoxymethan (Quelle: <http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/> vom 9.5.2014)*

### - Die Lage der Signale

Die **Lage** hängt von der **Elektronendichte** an der betreffenden Gruppe ab:

- Wasserstoffgruppen mit **niedriger Elektronendichte** sind nach **links** verschoben („entschirmt“)
- Wasserstoffgruppen mit **hoher Elektronendichte** sind nach **rechts** verschoben („abgeschirmt“)

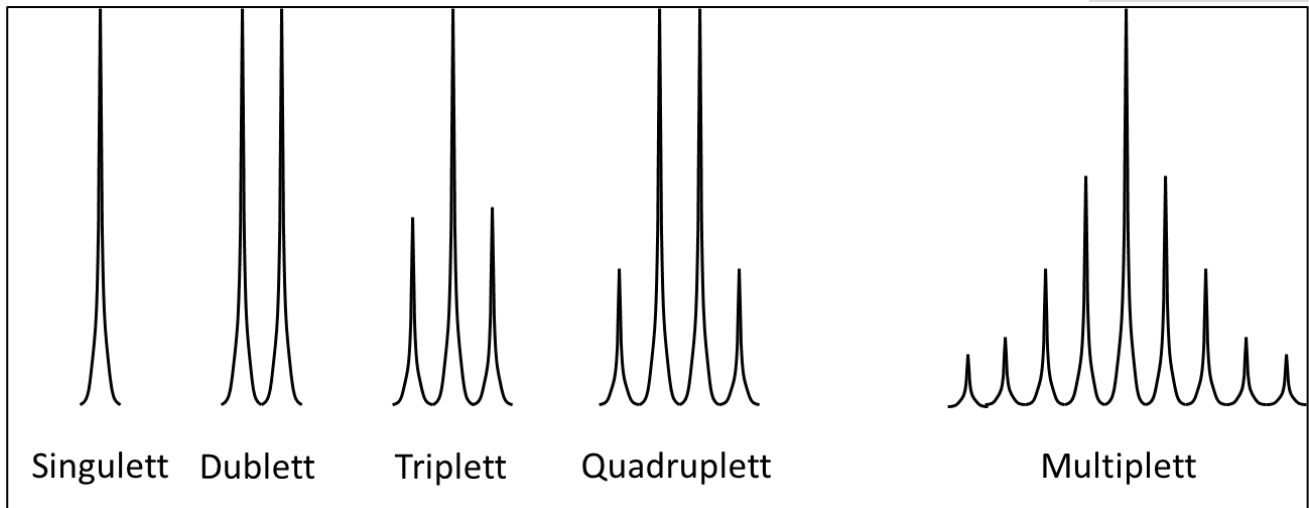
Z.B.: liegt bei obigem Spektrum die CH<sub>2</sub>-Gruppe nach links verschoben, da zwei Sauerstoffatome die Elektronendichte am CH<sub>2</sub> erniedrigen (bei den CH<sub>3</sub> Gruppen nur ein Sauerstoff) (→ Sauerstoff hat eine hohe Elektronegativität!)

### -Das Integral

Das Verhältnis der **Integrale der Signale** (= die Fläche unter dem Signal) entspricht der **Anzahl der chemisch äquivalenten Wasserstoffe**, die dieses Signal erzeugen.

Z.B.: Das Integralverhältnis der beide Signale in obigem Spektrum ist 1 zu 3 (bzw 2:6), da das Verhältnis der chemisch äquivalenten Wasserstoffe 2 zu 6 ist.



**- Die Aufspaltung**

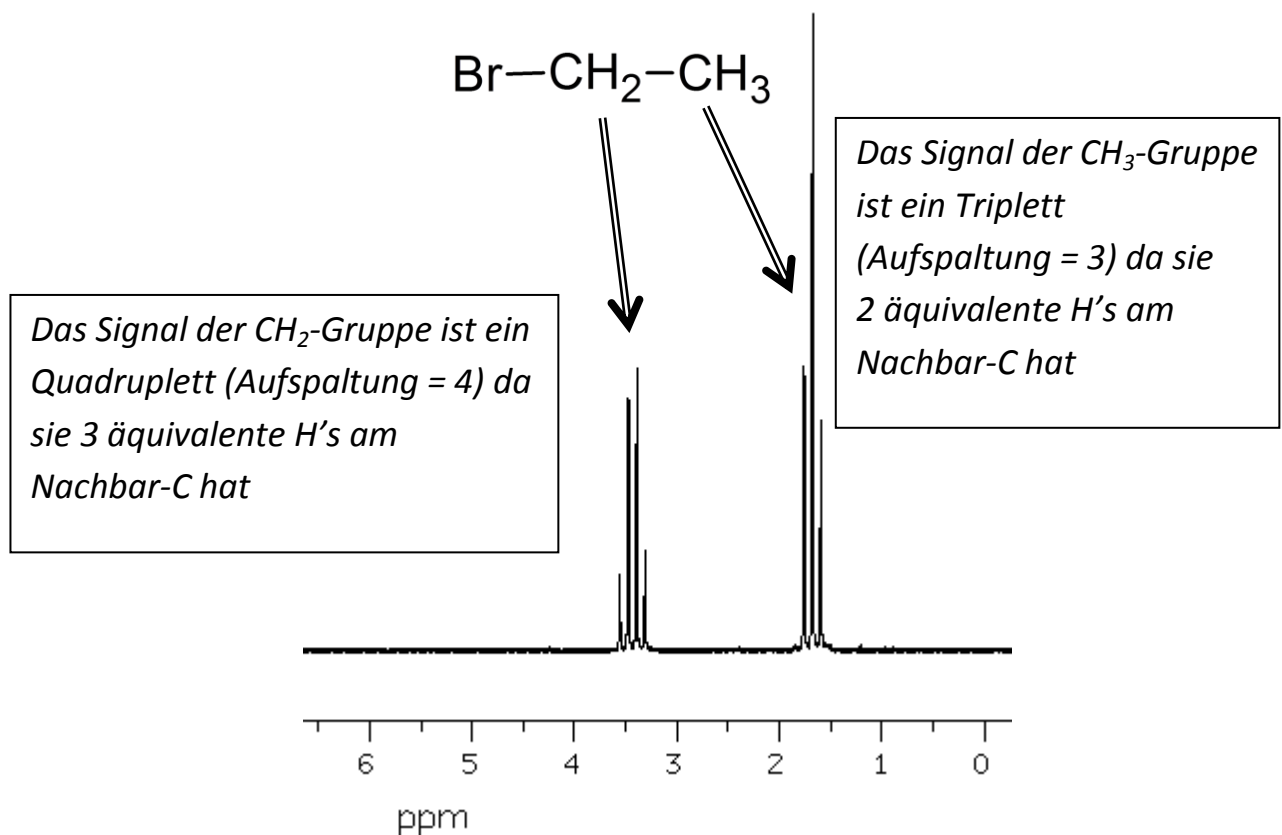
einige mögliche Aufspaltungen im H-NMR

Die **Aufspaltung eines Signals gibt an**, wie viel chemisch äquivalente **H-Nachbarn** die Wasserstoffe dieses Signals haben:

**Aufspaltung = Anzahl der H an der Nachbargruppe plus 1.**

Man sagt: Es kommt zu einer „**Kopplung**“ mit den Nachbarn.

Z. B. hat Bromethan zwei Wasserstoffgruppen: Die CH<sub>2</sub> Gruppe und die CH<sub>3</sub> Gruppe.



H-NMR-Spektrum von Bromethan (Quelle: <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/> vom 9.5.2014)

Ein **Multiplett** tritt meist dann auf, wenn ein Signal **zwei Nachbarn mit Wasserstoffen** hat.

### - Wasserstoffe in funktionellen Gruppen:

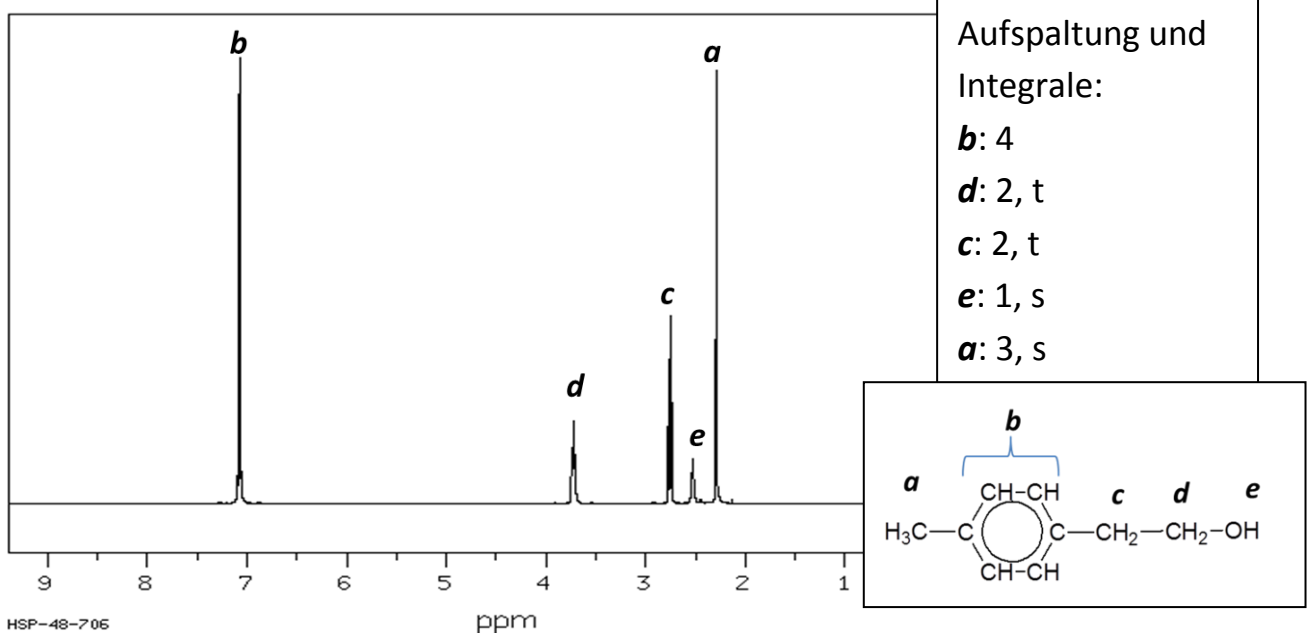
Wasserstoffe in funktionellen Gruppe wie z.B. der Aldehydwasserstoff, das acide H in Carbonsäuren, H in –OH Gruppen der Alkohole usw...

- sind nicht immer im Spektrum zu sehen !!!
- wenn man sie sieht, führen sie nicht immer zu einer Aufspaltung!!!

### - Wasserstoffe in Aromaten:

- bei Wasserstoffen direkt am Aromaten betrachtet man **nur das Integral!**
- das Aufspaltungsmuster ist nicht zu beachten!

#### • Beispiel: 2-(4'-methyl)phenylethanol $C_9H_{12}O$



$^1H$ -NMR-Spektrum von *p*-Toluylethanol (Quelle: <http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/> vom 9.5.2014)

#### Interpretation:

Summenformel:  $RDA = C+1-H/2 = 4 \rightarrow$  wahrscheinlich Aromat (Benzol braucht  $RDA < 4!$ )

Information aus den Signalen:

	Verschiebung	Integral	Aufspaltung
Signal <b>b</b>	Aromat!	4 $\rightarrow$ Aromat mit 2 Resten	bei Aromat nicht interpretieren! (ortho, meta oder para schlecht bestimmbar)
Signal <b>d</b>	relativ hoch $\rightarrow$ am Sauerstoff	2 $\rightarrow$ $CH_2$ Gruppe	Triplett $\rightarrow$ auf einer Seite eine weitere $CH_2$ -Gruppe (andere Seite kopplungsfrei)
Signal <b>c</b>		2 $\rightarrow$ $CH_2$ Gruppe	Triplett $\rightarrow$ auf einer Seite eine weitere $CH_2$ -Gruppe (andere Seite kopplungsfrei)
Signal <b>e</b>		1 $\rightarrow$ CH oder OH	Singulett $\rightarrow$ keine Kopplung (hier $OH \rightarrow H$ in funktioneller Gruppe koppelt nicht immer!)
Signal <b>a</b>		3 $\rightarrow$ $CH_3$ Gruppe	Singulett $\rightarrow$ keine Kopplung