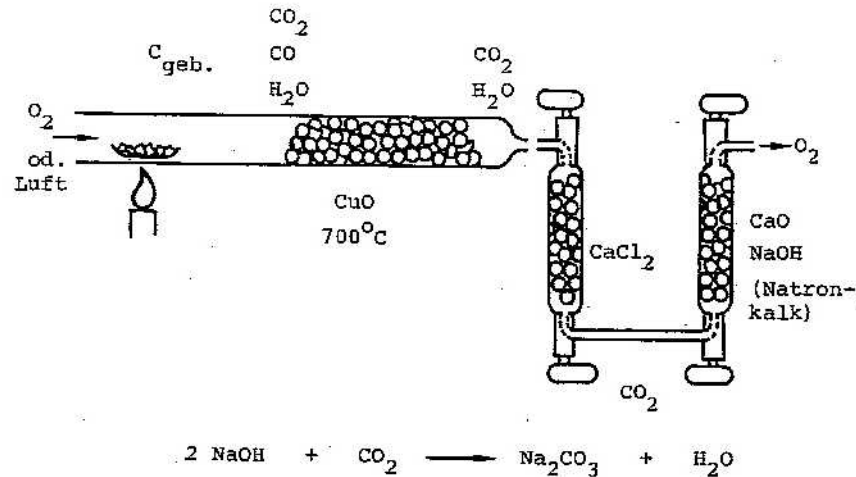


Vorlesung 2

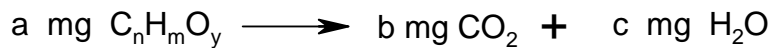
Organische Elementaranalyse nach Liebig (1831)

Eine genau abgewogene Substanz $C_nH_mO_y$ wird im Sauerstoffstrom an einer glühenden CuO-Schicht verbrannt, wobei der Kohlenstoff in CO_2 und der Wasserstoff in H_2O übergeht.

Schematische Apparatur zur Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoff-Gehalts von Organischen Verbindungen



Beispiel



$$b \text{ mg } CO_2 \text{ enthalten } b \times \frac{\text{relative Atommasse C}}{\text{rel. Molekülmasse } CO_2} \text{ mg C} = 0.273 b \text{ mg C}$$

$$c \text{ mg } H_2O \text{ enthalten } c \times \frac{2 \times \text{relative Atommasse H}}{\text{rel. Molekülmasse } H_2O} \text{ mg H} = 0.112 c \text{ mg H}$$

$$\text{Gewichtsprozent C} = \frac{\text{Masse C}}{\text{Masse Analysenprobe}} \times 100 = \frac{0.273 b}{a} \times 100$$

$$\text{Gewichtsprozent H} = \frac{\text{Masse H}}{\text{Masse Analysenprobe}} \times 100 = \frac{0.112 c}{a} \times 100$$

Gewichtsprozent O ergibt sich aus der Differenz zu 100%

Das Zahlenverhältnis $n : m : y$ in der Molekülformel $C_nH_mO_y$ erhält man durch Division der Gewichtsprozente durch die relativen Atommassen.

$$n : m : y = \frac{\text{Gew.\% C}}{12.01} : \frac{\text{Gew.\% H}}{1.008} : \frac{\text{Gew.\% O}}{16}$$

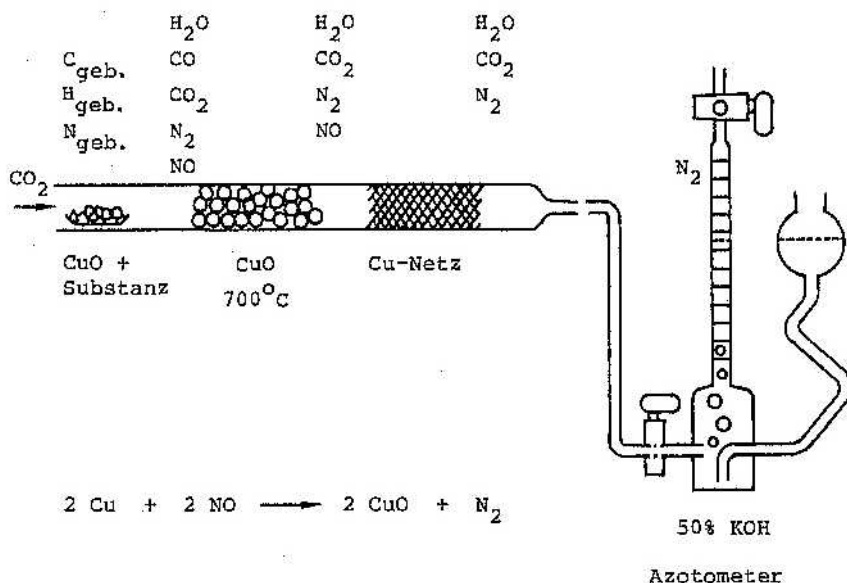
Um aus dem Zahlenverhältnis $n : m : y$ die **Molekülformel** $C_nH_mO_y$ abzuleiten, benötigt man zusätzlich die relative Molekülmasse, die durch Dampfdichte-Bestimmung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, heute vor allem durch Massenspektroskopie bestimmt wird. Details: Vorlesungen Physikalische Chemie, Fortgeschrittenenvorlesungen Organische Chemie und Biochemie

Nobelpreis 2002 für Analytik von Biomolekülen an J. B. Fenn, K. Tanaka und K. Wüthrich:

K. Tanaka, Ionisation von Makromolekülen durch Bestrahlung mit Laserlicht, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3989-3998. Darin Hinweis auf MALDI-Technik von M. Karas und F. Hillenkamp.

Stickstoffbestimmung nach Dumas: Die mit CuO gemischte Substanz wird auf Rotglut erhitzt. Die Verbrennungsgase werden in einem CO_2 -Strom über heißes Cu geleitet, um evtl. gebildete Stickoxide zu N_2 zu reduzieren. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs in Gasbürette.

Schematische Apparatur zur Bestimmung des Stickstoff-Gehalts von Organischen Verbindungen



Allgemeine Gasgleichung: $pV = nRT$; aus n (Menge, Zahl der mol) und der relativen Molmasse von N_2 (28.014) lassen sich analog obiger Rechnung die Gewichtsprozent N ermitteln.

Liebig arbeitete mit 200 – 300 mg Substanz

1912 Einführung der Mikroanalyse durch Pregl (2 – 3 mg Substanz)

Heute Automaten, gaschromatographische Analyse der Verbrennungsgase, automatische Einwaage.

Übung A2-1. Beim Verbrennen von 10,00 mg einer organischen Substanz isoliert man 24,96 mg CO₂ und 12,26 mg H₂O. Weitere Elemente ließen sich nicht nachweisen; Sauerstoff kann allerdings als Bestandteil nicht ausgeschlossen werden. Ermitteln Sie daraus den prozentualen Gehalt der Verbindung an Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff.

Übungen A2-2. Ermitteln Sie die Summenformel aus den nachfolgenden Elementaranalysen (wenn nicht anders angegeben, dann handelt es sich bei dem verbleibenden Restgehalt um Sauerstoff). Die Molmasse MG wurde massenspektrometrisch bestimmt. Beim ersten Beispiel handelt es sich um die theoretische Zusammensetzung. Das zweite Beispiel beschreibt eine Analyse aus der Praxis, die einen experimentellen Fehler enthält. Schlagen Sie jeweils mindestens zwei sinnvolle Strukturen vor.

a) C: 54.53 % H 9.15 % MG: 88.11 g/mol

b) C: 65.92 % H 15.08 % N 19.02 % MG: 73.14 g/mol

Übungen B2-1: Berechnen Sie den Gehalt der Elemente für die nachfolgenden Verbindungen auf zwei Dezimalstellen.

a) Isooctan (C₈H₁₈)

b) Aspirin (C₉H₈O₄)

c) Sildenafil (freie Base von VIAGRA™) (C₂₂H₃₀N₆O₄S)

Relative Atommasse: C, 12.01; H, 1.008; Cl, 35.45; N, 14.01; O, 16.00; S, 32.06

Übung B2-2: Beim Verbrennen von 6.87 mg einer organischen Substanz isoliert man 19,28 mg CO₂ und 3,94 mg H₂O. Weitere Elemente ließen sich nicht nachweisen; Sauerstoff kann allerdings als Bestandteil nicht ausgeschlossen werden. Ermitteln Sie daraus den prozentualen Gehalt der Verbindung an Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff.

Übungen B2-3: Ermitteln Sie die Summenformel aus den nachfolgenden Elementaranalysen (wenn nicht anders angegeben, dann handelt es sich bei dem verbleibendem Restgehalt um Sauerstoff). Die Molmasse MG wurde massenspektrometrisch bestimmt. Bei den ersten Beispielen handelt es sich um die theoretische Zusammensetzung. Das letzte Beispiel beschreibt eine Analyse aus der Praxis, die einen experimentellen Fehler enthält. Schlagen Sie jedesmal mindestens zwei sinnvolle Strukturen vor.

a) C 37.83 % H 6.35 % Cl 55.82 % MG: 127.01 g/mol

b) C 53.27 % H 11.18 % S 35.55 % MG: 90.19 g/mol

c) C 35.16 % H 6.82 % Br 58.02 % MG: 137.02 g/mol

Übungen B2-4:

a) Formulieren Sie die Gleichung für die Verbrennung von Ethanol (C₂H₅OH) und berechnen Sie die Menge an Kohlendioxid (in g), die Sie bei der vollständigen Verbrennung von 1.00 g Ethanol erhalten!

Relative Atommasse: C, 12.01; H, 1.008; O, 16.00

b) Wie groß ist der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in Ethanol?

Übungen B2-5: Beim Verbrennen von 5.02 mg einer organischen Verbindung entsteht Kohlendioxid. Der prozentuale Kohlenstoffgehalt der Substanz beträgt 67.19 %. Ermitteln Sie die Masse an Kohlendioxid, die bei der Verbrennung entsteht. Relative Atommasse: C, 12.01; O, 16.00

Übungen B2-6. Berechnen Sie den Gehalt der Elemente für die nachfolgenden Verbindungen auf zwei Dezimalstellen.

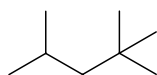
a) Chlorethen (CH₂=CHCl)

b) Trinitrotoluol (C₇H₅N₃O₆)

Relative Atommassen: C, 12.01; H, 1.008; Cl, 35.45; N, 14.01; O, 16.00

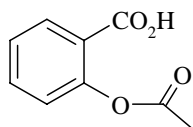
Lösung zu Übungen B2-1:

a) Isooctan (C₈H₁₈)



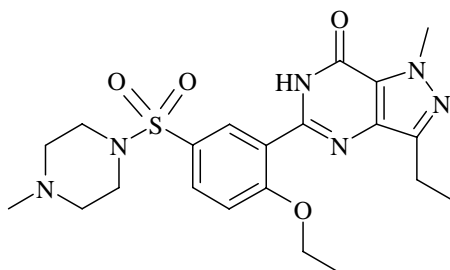
Molecular Weight = 114,23
Molecular Formula = C₈H₁₈
Molecular Composition = C 84.12% H 15.88%

b) Aspirin (C₉H₈O₄)



Molecular Weight = 180,16
Molecular Formula = C₉H₈O₄
Molecular Composition = C 60.00% H 4.48% O 35.52%

c) Sildenafil (freie Base von VIAGRA™) (C₂₂H₃₀N₆O₄S)



Molecular Weight = 474,59
Molecular Formula = C₂₂H₃₀N₆O₄S
Molecular Composition = C 55.68% H 6.37% N 17.71% O 13.48% S 6.76%

Lösung zu Übung B2-2:

$$\% \text{ C} = 0,2728 \times 19,28 \text{ mg} / 6,87 \text{ mg} = 76,56 \%$$

$$\% \text{ H} = 0,1121 \times 3,94 \text{ mg} / 6,87 \text{ mg} = 6,42 \%$$

$$\% \text{ O} = 100 \% - 76,56 \% - 6,42 \% = 17,02 \%$$

Lösung zu Übungen B2-3:

a) **C 37.83 % H 6.35 % Cl 55.82 % MG: 127.01 g/mol**

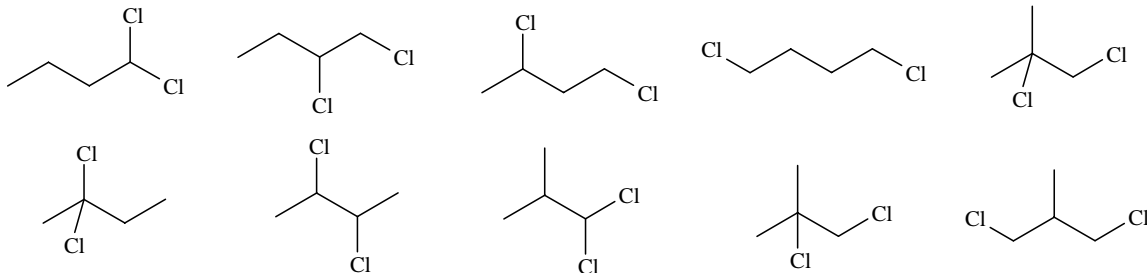
AZV: /12.011/1.008 /35.45

3.15 6.30 1.57

kgVer /1.57 /1.57 /1.57

2.01 4.01 1

⇒ $(C_2H_4Cl)_n$ MG: $(63.504 \text{ g/mol})_n$; $n = 2$: MG = 127.01: $C_4H_8Cl_2$



b) **C 53.27 % H 11.18 % S 35.55 % MG: 90.19 g/mol**

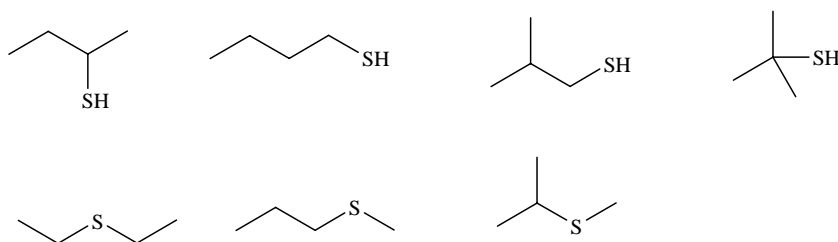
AZV: /12.011/1.008 /32.07

4.44 11.09 1.11

kgVer /1.11 /1.11 /1.11

4 10 1

⇒ $(C_4H_{10}S)_n$ MG: 90.194 g/mol: $C_4H_{10}S$



c) **C 35.16 % H 6.82 % Br 58.02 % MG: 137.02 g/mol**

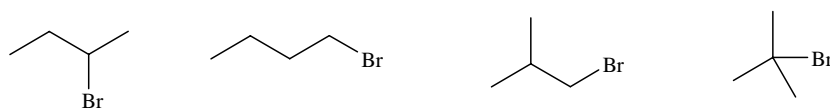
AZV: /12.011/1.008 /79.9

2.927 6.766 0.726

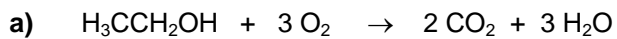
kgVer /0.726 /0.726 /0.726

4.03 9.32 1

⇒ $(C_4H_9Br)_n$ MG: 137.016 g/mol: C_4H_9Br



Lösung zu Übungen B2-4:



$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (2 \times 12.01 + 16.00 + 6 \times 1.008) \text{ g/mol} = 46.068 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = (12.01 + 2 \times 16.00) \text{ g/mol} = 44.01 \text{ g/mol}$$

$$(2 \times 44.01 \text{ g/mol}) / (46.068 \text{ g/mol}) \times 1.00 \text{ g} = 1.91 \text{ g}$$

Es entstehen 1.91 g CO_2 .

b) $\% \text{C} = (2 \times 12.01 \text{ g/mol} / 46.068 \text{ g/mol}) \times 100 = 52.1 \%$

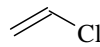
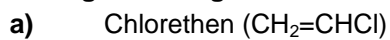
$$\% \text{H} = (6 \times 1.008 \text{ g/mol} / 46.068 \text{ g/mol}) \times 100 = 13.1 \%$$

Lösung zu Übungen B2-5:

$$(67.19 \% \times 5.02 \text{ mg}) / 100 \% = 3.373 \text{ mg C}$$

$$(3.373 \text{ mg} \times 44.01 \text{ g/mol}) / 12.01 \text{ g/mol} = 12.36 \text{ mg CO}_2$$

Lösung zu Übungen B2-6:

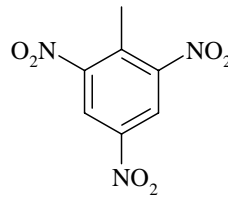
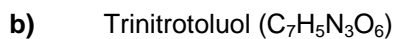


Molecular Weight = 62,50

Exact Mass = 62

Molecular Formula = $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$

Molecular Composition = C 38.44% H 4.84% Cl 56.73%



Molecular Weight = 227,13

Exact Mass = 227

Molecular Formula = $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$

Molecular Composition = C 37.02% H 2.22% N 18.50% O 42.26%