

IChO 1980

Theorieaufgaben und Lösungen · Linz, Österreich · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1980/

Aufgabe 1: Photodissoziation von Chlor und die Quantenausbeute der H₂-Cl₂-Reaktion

Die Dissoziation von (molekularem) Chlor ist ein endothermer Vorgang, $\Delta H = 243.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Dissoziation kann auch durch die Einwirkung von Licht erreicht werden.

1.1 Bei welcher Wellenlänge ist die dissoziierende Wirkung des Lichts zu erwarten?

1.2 Kann diese Wirkung auch mit Licht erzielt werden, dessen Wellenlänge kleiner oder größer als die berechnete Grenzwellenlänge ist?

1.3 Welche Energie hat ein Photon mit der Grenzwellenlänge?

Trifft Licht, das die Dissoziation von Chlor bewirken kann, auf ein Gemisch aus gasförmigem Chlor und Wasserstoff, so entsteht Chlorwasserstoff. Das Gemisch wird mit einer Quecksilber-UV-Lampe ($\lambda = 253.6 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Lampe hat eine Leistungsaufnahme von 10 W. Das Gasgemisch (in einem 10-Liter-Gefäß) absorbiert 2 % der zugeführten Energie. Innerhalb von 2.5 Sekunden Bestrahlungsdauer entstehen 65 Millimol HCl.

1.4 Wie groß ist die Quantenausbeute (= die Anzahl der Produktmoleküle pro absorbiertem Photon)?

1.5 Wie lässt sich der erhaltene Wert (qualitativ) erklären? Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1** Die Grenzwellenlänge beträgt $\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}$; dies ist die größte Wellenlänge, bei der die erforderliche Dissoziationsenergie noch bereitgestellt werden kann.
- **1.2** Kürzere Wellenlängen können bei Absorption eine Dissoziation bewirken. Längere Wellenlängen können nicht genügend Energie für eine Einphotonendissoziation liefern.
- **1.3** $E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}$ pro Photon.
- **1.4** $\Phi \approx 6.1 \times 10^4$ Chlorwasserstoffmoleküle ($[\text{H}]\text{Cl}$) pro absorbiertem Photon.

- **1.5** Die Reaktion verläuft über einen radikalischen Kettenmechanismus. Die Photodissoziation initiiert Ketten, deren Fortpflanzung wiederholt Chlorwasserstoff erzeugt und die radikalischen Kettenträger regeneriert. Die Rekombination von Radikalen beendet die Ketten.

Lösung

Wir verwenden die Standardkonstanten

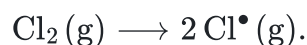
$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies sind:

Name	Formel	SMILES
Molekulares Chlor	Cl ₂	ClCl
Molekularer Wasserstoff	H ₂	[H][H]
Chlorwasserstoff	HCl	[H]Cl
Chloratom (Chlorradikal)	Cl•	[Cl]
Wasserstoffatom (Wasserstoffradikal)	H•	[H]

1.1 — Grenzwellenlänge

Die Dissoziation lautet



Setzt man die angegebene molare Dissoziationsenthalpie als erforderliche Dissoziationsenergie an, so muss ein absorbiertes Photon mindestens die Energie

$$E_{\text{diss}} = \frac{\Delta H}{N_A}$$

liefern.

Da ein Photon die Energie $E = hc/\lambda$ besitzt, gilt an der Schwelle

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{crit}}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Daher ist

$$\lambda_{\text{crit}} = \frac{N_A hc}{\Delta H} = \frac{N_A hc}{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 4.91078 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}}.$$

1.2 — Kürzere und längere Wellenlängen

Die Photonenenergie ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge:

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Daraus folgt:

- Für $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$ besitzt ein Photon mehr als die Mindestenergie für die Dissoziation. Die Dissoziation ist energetisch möglich, sofern das Photon bei einem geeigneten Übergang absorbiert wird.
- Für $\lambda > \lambda_{\text{crit}}$ besitzt ein Photon nicht genügend Energie. Es kann das Molekül im hier betrachteten Einphotonenprozess nicht dissoziieren.

1.3 — Energie eines Photons mit der Grenzwellenlänge

$$E_{\text{crit}} = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Damit ergibt sich

$$E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

1.4 — Quantenausbeute

Die während der Bestrahlung absorbierte Energie beträgt

$$Q_{\text{abs}} = 0.02Pt = 0.02(10 \text{ J s}^{-1})(2.5 \text{ s}) = 0.50 \text{ J}.$$

Bei der Wellenlänge der Lampe beträgt die Energie pro Photon

$$E_{\text{UV}} = \frac{hc}{253.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.833 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Die Anzahl der absorbierten Photonen beträgt daher

$$N_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{abs}}}{E_{\text{UV}}} = \frac{0.50}{7.833 \times 10^{-19}} = 6.383 \times 10^{17}.$$

Die Anzahl der gebildeten Chlorwasserstoffmoleküle beträgt

$$N_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} N_A = (65 \times 10^{-3} \text{ mol}) N_A = 3.914 \times 10^{22}.$$

Mit der Definition aus der Aufgabenstellung ergibt sich

$$\Phi = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{3.914 \times 10^{22}}{6.383 \times 10^{17}} = 6.132 \times 10^4.$$

Somit gilt

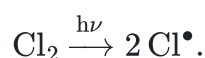
$$\Phi \approx 6.1 \times 10^4 \text{ Chlorwasserstoffmoleküle pro absorbiertem Photon}.$$

Das Gefäßvolumen wird nicht benötigt, da die Berechnung die insgesamt absorbierte Energie und die gesamte Stoffmenge des Produkts verwendet.

1.5 — Erklärung und Reaktionsmechanismus

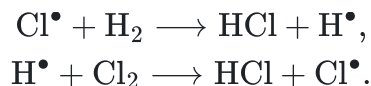
Die sehr große Quantenausbeute zeigt, dass ein absorbiertes Photon über eine radikalische Kettenreaktion zu vielen produktbildenden Reaktionen führt.

Kettenstart:



Licht bewirkt die homolytische Spaltung der Chlor–Chlor-Bindung: Jedes Chloratom erhält ein Bindungselektron.

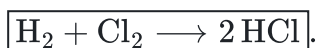
Kettenfortpflanzung:



Zunächst abstrahiert ein Chlorradikal ein Wasserstoffatom aus molekularem Wasserstoff. Das dabei entstehende Wasserstoffradikal abstrahiert anschließend ein Chloratom aus molekularem Chlor.

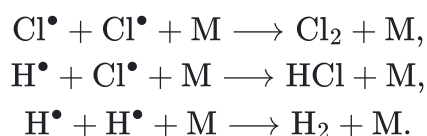
Bei jeder Abstraktion bilden das ungepaarte Elektron des angreifenden Radikals und ein Elektron der gespaltenen Bindung die neue Bindung; das andere Bindungselektron verbleibt an dem Atom, das als Radikal freigesetzt wird. Diese Elektronenverschiebungen werden durch die SMILES nicht dargestellt.

Die Addition der beiden Kettenfortpflanzungsschritte ergibt



Das Chlorradikal wird regeneriert, sodass sich dieser Zyklus ohne ein weiteres Photon viele Male wiederholen kann.

Kettenabbruch: Radikale werden durch Rekombination entfernt, zum Beispiel



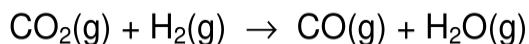
Hier bezeichnet M einen dritten Stoßpartner, der überschüssige Energie abführt. Radikale können auch an den Gefäßwänden verloren gehen.

Da die Kettenfortpflanzung vor dem Kettenabbruch viele Male abläuft, können pro absorbiertem Photon etwa 6.1×10^4 Chlorwasserstoffmoleküle gebildet werden. Das Photon initiiert die Kette; die insgesamt exotherme chemische Reaktion liefert die Energie, die während ihrer Fortsetzung freigesetzt wird.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 2: Wassergasgleichgewicht

Die homogene Gasreaktion



wird als Wassergasreaktion bezeichnet.

Aufgaben:

2.1 Berechnen Sie die Gibbs-Reaktionsenergie, ΔG_{1000}^0 , der Wassergasreaktion bei 1000 K aus der Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

und der Reaktionsentropie:

$$\Delta S_{1000}^0 = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.2 Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante K_p der Wassergasreaktion bei 1000 K?

2.3 Welche Werte haben die Gleichgewichtskonstanten K_x und K_c (x : Stoffmengenanteil, c : Konzentration in mol dm^{-3}) bei derselben Temperatur (1000 K)? (Hinweis: Das Gas verhält sich ideal.)

2.4 Ein Gasgemisch mit 35 Vol.-% H_2 , 45 Vol.-% CO und 20 Vol.-% H_2O -Dampf wird auf 1000 K erhitzt. Welche Zusammensetzung hat das Gemisch nach Einstellung des Wassergasgleichgewichts?

2.5 Berechnen Sie den Wert der Reaktionsenthalpie, ΔH_{1400}^0 , bei 1400 K aus dem Wert der Reaktionsenthalpie, ΔH_{1000}^0 , und den Werten der molaren Wärmekapazität, c_p^0 , (gültig im Temperaturbereich von 1000 K bis 1400 K)

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}_2) = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2) = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}) = 28.34 + 4.14 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2\text{O}) = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(Es gilt $\int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1(b - a) + 0.5c_2(b^2 - a^2)$)

2.6 Welche Aussage können Sie auf Grundlage der obigen Ergebnisse zu ΔH^0 über die Verschiebung des Wassergasgleichgewichts bei steigender Temperatur treffen?

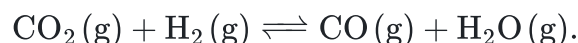
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $K_p = 0.703$ bei 1000 K.
- **2.3:** $K_x = K_c = K_p = 0.703$, alle dimensionslos.
- **2.4:** Die Gleichgewichtszusammensetzung nach Volumen beträgt ungefähr **45.4% Wasserstoff** ($[\text{H}][\text{H}]$), **34.6% Kohlenstoffmonoxid** ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$), **9.6% Wasserdampf** (O) und **10.4% Kohlenstoffdioxid** (O=C=O).
- **2.5:** $\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zu den Produkten der angegebenen Reaktion, CO und H_2O ; die Gleichgewichtskonstante nimmt zu.

Lösung

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung, in der alle Stoffe gasförmig vorliegen, lautet



Die folgenden Reaktionsgrößen beziehen sich auf einen Formelumsatz von einem Mol gemäß der angegebenen Reaktionsgleichung.

2.1 — Gibbs-Reaktionsenergie

Mit

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^0 &= 35040 \text{ J mol}^{-1} - (1000 \text{ K})(32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 2930 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Druckbezogene Gleichgewichtskonstante

Für ideale Gase lautet die dimensionslose Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^0)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0)}{(p_{\text{CO}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)} = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}.$$

Für die Standard-Gibbs-Reaktionsenergie gilt

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\ln K_p = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.35242,$$

und damit

$$\boxed{K_p = e^{-0.35242} = 0.70299 \approx 0.703}.$$

2.3 — Stoffmengenanteils- und konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstanten

Die Änderung der gesamten Gasstoffmenge gemäß der Stöchiometrie beträgt

$$\Delta \nu_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

Da $p_i = x_i P$ gilt, folgt

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}}P)(x_{\text{H}_2\text{O}}P)}{(x_{\text{CO}_2}P)(x_{\text{H}_2}P)} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_x.$$

Ebenso ergibt die ideale Gasgleichung $p_i = c_i RT$ bei Verwendung konsistenter Einheiten

$$K_p = \frac{(c_{\text{CO}}RT)(c_{\text{H}_2\text{O}}RT)}{(c_{\text{CO}_2}RT)(c_{\text{H}_2}RT)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

Alle Druck- und Konzentrationseinheiten kürzen sich heraus, weil $\Delta \nu_{\text{gas}} = 0$ ist. Daher gilt

$$\boxed{K_x = K_c = K_p = 0.703}.$$

2.4 — Gleichgewichtszusammensetzung

Bei idealen Gasen sind Volumenanteile und Stoffmengenanteile gleich. Anfangs ist kein Kohlenstoffdioxid vorhanden, daher läuft die Reaktion in der umgekehrten Richtung ab:



Die gesamte Gasstoffmenge bleibt konstant. Es sei z der Stoffmengenanteil von Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht. Aus der Stöchiometrie ergibt sich dann:

Gas	Anfänglicher Stoffmengenanteil	Stoffmengenanteil im Gleichgewicht
CO ₂	0	z
H ₂	0.35	$0.35 + z$
CO	0.45	$0.45 - z$
H ₂ O	0.20	$0.20 - z$

Das physikalisch zulässige Intervall ist $0 < z < 0.20$. Durch Einsetzen in den Gleichgewichtsausdruck für die ursprünglich angegebene Reaktion ergibt sich

$$K_x = \frac{(0.45 - z)(0.20 - z)}{z(0.35 + z)} = 0.7029865.$$

Ausmultiplizieren ergibt

$$(1 - K_x)z^2 - (0.65 + 0.35K_x)z + 0.0900 = 0,$$

oder

$$0.2970135z^2 - 0.8960453z + 0.0900 = 0.$$

Die Lösungen sind näherungsweise 0.1040285 und 2.91282. Nur die erste liegt innerhalb der physikalisch zulässigen Grenzen:

$$z = 0.1040285.$$

Somit lautet die Gleichgewichtszusammensetzung:

Gas	Volumenanteil im Gleichgewicht in Prozent
Wasserstoff, H ₂	45.4%
Kohlenstoffmonoxid, CO	34.6%
Wasserdampf, H ₂ O	9.6%
Kohlenstoffdioxid, CO ₂	10.4%

Diese Prozentanteile ergeben in der Summe 100.0%. Mit den ungerundeten Stoffmengenanteilen erhält man ebenfalls wieder $K_x = 0.7029865$.

2.5 — Reaktionsenthalpie bei 1400 K

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz gilt

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000}^0 + \int_{1000 \text{ K}}^{1400 \text{ K}} \Delta c_p^0(T) dT,$$

wobei

$$\Delta c_p^0 = c_p^0(\text{CO}) + c_p^0(\text{H}_2\text{O}) - c_p^0(\text{CO}_2) - c_p^0(\text{H}_2).$$

Der konstante Koeffizient beträgt

$$28.34 + 30.09 - 42.31 - 27.40 = -11.28,$$

und der Koeffizient von T beträgt

$$(4.14 + 10.67 - 10.09 - 3.20) \times 10^{-3} = 1.52 \times 10^{-3}.$$

Daher gilt

$$\Delta c_p^0(T) = -11.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + (1.52 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2})T.$$

Setzt man die Temperaturen als Zahlenwerte in Kelvin ein, ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta H_{1400}^0 - \Delta H_{1000}^0 &= \left[-11.28(1400 - 1000) + \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2}(1400^2 - 1000^2) \right] \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-4512 + 729.6) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -3782.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Folglich gilt

$$\Delta H_{1400}^0 = 35040 - 3782.4 = 31257.6 \text{ J mol}^{-1},$$

also

$$\boxed{\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.6 — Einfluss einer Temperaturerhöhung

Die Hinreaktion ist bei beiden Temperaturen endotherm:

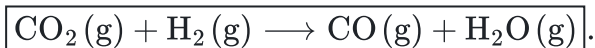
$$\Delta H_{1000}^0 = +35.040 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Außerdem gilt im gesamten Bereich von 1000–1400 K $\Delta c_p^0 < 0$, sodass die Reaktionsenthalpie zwischen diesen positiven Werten kontinuierlich abnimmt und im gesamten Intervall positiv bleibt.

Die van-'t-Hoff-Gleichung ergibt daher

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} > 0.$$

Eine Temperaturerhöhung erhöht K_p und begünstigt die endotherme Hinreaktion:



Das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung Kohlenstoffmonoxid und Wasserdampf.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Ionenchemie, Stöchiometrie, Redoxreaktionen: Identifizierung einer weißen kristallinen Verbindung A

(Ionenchemie, Stöchiometrie, Redoxreaktionen)

Eine weiße kristalline feste Verbindung **A** zeigt die folgenden Reaktionen:

- 1) Die Flamme eines Bunsenbrenners wird intensiv gelb gefärbt.
- 2) Eine wässrige Lösung von **A** ist neutral. Die tropfenweise Zugabe von schwefliger Säure (einer SO_2 -Lösung) führt zu einer tiefbraunen Lösung, die bei einem Überschuss an schwefliger Säure entfärbt wird.

3) Wird zu der nach 2) erhaltenen entfärbten und mit HNO_3 angesäuerten Lösung eine AgNO_3 -Lösung gegeben, entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bei Zugabe von NH_3 nicht löst, sich aber durch Zugabe von CN^- oder $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ leicht lösen lässt.

4) Wird eine wässrige Lösung von **A** mit KI und verdünnter H_2SO_4 versetzt, entsteht eine tiefbraune Lösung, die durch Zugabe von schwefliger Säure oder einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entfärbt werden kann.

5) Eine Menge von 0.1000 g **A** wird in Wasser gelöst; anschließend werden 0.5 g KI und einige cm^3 verdünnte H_2SO_4 zugegeben. Die entstandene tiefbraune Lösung wird mit einer 0.1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, bis die Lösung vollständig entfärbt ist. Der Verbrauch beträgt 37.40 cm^3 .

Aufgaben:

3.1 Welche Elemente sind in der Verbindung **A** enthalten?

3.2 Welche Verbindungen kommen aufgrund der Reaktionen 1) bis 4) infrage? Berechnen Sie ihre molaren Massen.

3.3 Formulieren Sie für die infrage kommenden Verbindungen die Reaktionen zu 2) bis 4) und geben Sie die entsprechenden Gleichungen in ionischer Form an.

3.4 Entscheiden Sie anhand von 5), welche Verbindung vorliegt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** Natrium, Iod und Sauerstoff.
- **3.2:** Natriumiodat, NaIO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$, mit $M = 197.9 \text{ g mol}^{-1}$; und Natriummetaperiodat, NaIO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, mit $M = 213.9 \text{ g mol}^{-1}$.
- **3.3:** Das braune Produkt ist Iod, I_2 , II , das anschließend zu Iodid, I^- , $[\text{I}-]$, reduziert wird. Der gelbe Niederschlag ist Silberiodid, AgI , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}-]$, das sich durch Bildung von Cyanid- oder Thiosulfatkomplexen löst. Iodat und Periodat bilden in saurer Lösung drei beziehungsweise vier Iodäquivalente pro Formeleinheit. Alle ausgeglichenen Ionengleichungen sind unten angegeben.
- **3.4:** **A ist Natriummetaperiodat, NaIO_4 .** Sein stöchiometrisches Verhältnis von Thiosulfat zur Verbindung von acht zu eins ergibt eine experimentelle molare Masse von 213.9 g mol^{-1} .

Lösung

3.1 — Enthaltene Elemente

Die intensive gelbe Flammenfärbung weist das Natriumion, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, nach.

Der gelbe Silberniederschlag, der in Ammoniak unlöslich, in Cyanid und Thiosulfat jedoch löslich ist, weist **Silberiodid** nach. Folglich enthält die nach der Reduktion erhaltene farblose Lösung Iodid, und **A enthält Iod**.

Schweflige Säure reduziert das iodhaltige Anion von **A** zu braunem Iod und anschließend zu Iodid. Umgekehrt oxidiert **A** zugesetztes Iodid zu Iod. Diese Beobachtungen weisen auf ein oxidierend wirkendes, sauerstoffhaltiges Iod-Oxoanion hin.

Die Elemente sind somit **Natrium, Iod und Sauerstoff**.

3.2 — Mögliche Verbindungen und ihre molaren Massen

Die üblichen stabilen Natriumsalze der Iod-Sauerstoffsäuren, die mit diesen Beobachtungen vereinbar sind, sind:

Verbindung	Anion	Oxidationszahl des Iods
Natriumiodat, NaIO_3	Iodat, IO_3^-	+5
Natriummetaperiodat, NaIO_4	Metaperiodat, IO_4^-	+7

Ein Iodidsalz würde weder die Bildung von Iod bei Zugabe eines Reduktionsmittels noch die Oxidation von zugesetztem Iodid erklären.

In der Aufgabenstellung sind keine Atommassen angegeben. Mit den Standardwerten

$$A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{I}) = 126.90, \quad A_r(\text{O}) = 16.00,$$

erhält man

$$M(\text{NaIO}_3) = 22.99 + 126.90 + 3(16.00) = 197.89 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NaIO}_4) = 22.99 + 126.90 + 4(16.00) = 213.89 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die SMILES der Salze in den Antworten beschreiben die Ionen, aus denen sie bestehen, nicht ihre Kristallgitter. Iodat ist trigonal-pyramidal; Metaperiodat ist tetraedisch. Diese Geometrien werden durch die SMILES nicht codiert.

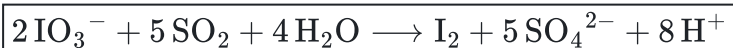
3.3 — Ausgeglichene Ionengleichungen

Schweflige Säure wird im Folgenden, wie in der Aufgabenstellung angegeben, als wässriges SO_2 geschrieben. Die Namen und SMILES der zusätzlichen Spezies sind nach den Gleichungen zusammengestellt.

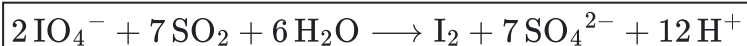
Reaktion 2): Reduktion mit schwefliger Säure

Bei einer begrenzten Menge schwefliger Säure entsteht Iod. Schwefel wird von +4 zu +6 oxidiert.

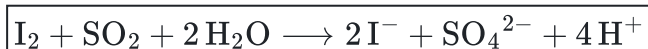
Für Iodat:



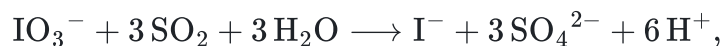
Für Periodat:



Überschüssige schweflige Säure reduziert das Iod zu farblosem Iodid:

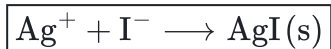


Die Gesamtreaktionen mit überschüssiger schwefliger Säure lauten somit



Reaktion 3): Fällung und Komplexbildung

Beide infrage kommenden Verbindungen ergeben nach vollständiger Reduktion Iodid, sodass beide denselben Silberiodidniederschlag ergeben:

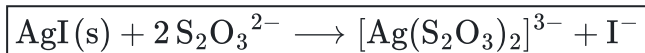


Ammoniak bewirkt unter den angegebenen Versuchsbedingungen keine nennenswerte Auflösung.

Cyanid löst den Niederschlag unter Bildung von Dicyanidoargentat(I):



Thiosulfat löst ihn unter Bildung von Bis(thiosulfato)argentat(I):



Reaktion 4): Oxidation von Iodid in saurer Lösung

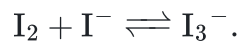
Für Iodat:



Für Periodat:

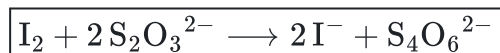


In Gegenwart von Iodid bildet Iod auch braunes Triiodid:

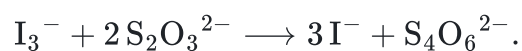


Die Entfärbung durch schweflige Säure erfolgt gemäß der bereits unter Reaktion 2) angegebenen Gleichung für die Reduktion von Iod.

Mit Thiosulfat wird Iod zu Iodid reduziert, während Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert wird:



Entsprechend gilt für Triiodid:



Die oben verwendeten zusätzlichen molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
IO_3^-	Iodat	[O-]I(=O)=O
IO_4^-	Metaperiodat	[O-]I(=O)(=O)=O
SO_2	Schwefeldioxid	O=S=O
H_2O	Wasser	O
H^+	Wasserstoffion, Kurzschreibweise für das Proton in wässriger Lösung	[H+]
SO_4^{2-}	Sulfat	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ag^+	Silber(I)-Ion	[Ag+]
NH_3	Ammoniak	N

Spezies	Name	SMILES
CN^-	Cyanid	<chem>[C-]#N</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I_3^-	Triiodid	<chem>I[I-]I</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrathionat	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanidoargentat(I)	<chem>[C-](#N)->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	Bis(thiosulfato)argentat(I)	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]->[Ag+]<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

Die SMILES der Komplexe verwenden die Schreibweise für koordinative Bindungen: Cyanid koordiniert über Kohlenstoff und Thiosulfat über sein endständiges Schwefelatom. Ihre einfachen Darstellungen mit der Koordinationszahl zwei weisen annähernd lineare Donor–Silber–Donor-Anordnungen auf. Triiodid ist ebenfalls linear; seine delokalisierte Bindung wird durch die SMILES nicht vollständig wiedergegeben.

3.4 – Identifizierung anhand der Titration

Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$\begin{aligned}
 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= cV \\
 &= (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(37.40 \times 10^{-3} \text{ L}) \\
 &= 3.740 \times 10^{-3} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

Da ein Mol Iod zwei Mol Thiosulfat verbraucht, beträgt die gesamte titrierte Iodäquivalent-Stoffmenge

$$n(\text{I}_2) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{2} = 1.870 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die Gleichungen in 3.3 ergeben die folgenden Beziehungen:

Infrage kommende Verbindung	Iodäquivalente pro Mol	Thiosulfatverbrauch pro Mol
NaIO_3	3	6
NaIO_4	4	8

Für eine Probe von 0.1000 g beträgt der erwartete Maßlösungsverbrauch

$$V = \frac{r m}{Mc},$$

wobei r das Stoffmengenverhältnis von Thiosulfat zur Verbindung ist.

Somit gilt

$$V_{\text{NaIO}_3} = \frac{6(0.1000)}{197.89(0.1000)} = 0.03032 \text{ L} = 30.32 \text{ cm}^3,$$

hingegen gilt

$$V_{\text{NaIO}_4} = \frac{8(0.1000)}{213.89(0.1000)} = 0.03740 \text{ L} = 37.40 \text{ cm}^3.$$

Nur Periodat stimmt mit dem gemessenen Maßlösungsverbrauch überein. Gleichwertig ergibt sich

$$n(A) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{8} = 4.675 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

und

$$M(A) = \frac{0.1000 \text{ g}}{4.675 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 213.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Iodid wird während der Titration regeneriert. Die Kombination der Iodfreisetzung mit seiner Reduktion durch Thiosulfat ergibt



Folglich bleibt das Verhältnis von acht zu eins auch dann gültig, wenn während der Titration weiterhin Iod gebildet wird.



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Organische Chemie, Stereochemie: eine Säure C₅H₈O₂, ihre Hydrierung und Bromierung

(Organische Chemie, Stereochemie)

Die Carbonsäure **A** mit der Summenformel C₅H₈O₂ liegt in zwei geometrischen Isomeren vor, cis (**A'**) und trans (**A''**). Bei der Hydrierung mit Pt/H₂ entsteht aus beiden Stereoisomeren dieselbe racemische Carbonsäure **B**, die in die Enantiomere (+)-**B** und (-)-**B** getrennt werden kann.

A' und **A''** reagieren in CCl₄ im Dunkeln bei 20 °C rasch mit einem Mol Brom zu **C**.

Aufgaben:

4.1 Welche Konstitution haben **A** und **B**?

4.2 Zeichnen Sie die Stereoformeln für **A'** und **A''** sowie die Fischer-Projektionsformeln für die Enantiomere von **B** (ohne Berücksichtigung der Vorzeichen (+) oder (-)).

4.3 Wie viele Stereoisomere von **C** entstehen gleichzeitig, wenn **A'** und **A''** mit Brom behandelt werden?

4.4 Begründen Sie kurz Ihre Antwort auf c).

4.5 Zeichnen Sie die Fischer-Projektionsformeln und jeweils eine Newman-Projektionsformel (Konformation) für alle Stereoisomere von **C**. Kennzeichnen Sie, welche zueinander enantiomer und welche diastereomer sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Bei den nachstehenden Bezeichnungen **A'**/**A''** bezieht sich cis/trans auf die beiden Methylgruppen.

- 4.1:** **A** ist 2-Methylbut-2-ensäure, CC=C(C)C(=O)O. **B** ist 2-Methylbutansäure, CCC(C)C(=O)O.

- **4.2:** A' ist **(E)-2-Methylbut-2-ensäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{C}$; A'' ist **(Z)-2-Methylbut-2-ensäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{C}$. Die Enantiomere von **B** sind **(R)-2-Methylbutansäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CC}$, und **(S)-2-Methylbutansäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{CC}$. Ihre Projektionen sind nachstehend angegeben.
- **4.3:** **Zwei Enantiomere aus jedem reinen Alken; insgesamt vier Stereoisomere.** Das *E*-Alken ergibt $(2R, 3S)/(2S, 3R)$, das *Z*-Alken ergibt $(2R, 3R)/(2S, 3S)$.
- **4.4:** Die Bromierung ist eine stereospezifische **anti-Addition**. Das Produkt besitzt zwei stereogene Zentren und keine meso-Form; jedes Alken ergibt ein racemisches Paar.
- **4.5:** Die vier Produkte sind Stereoisomere der **2,3-Dibrom-2-methylbutansäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Br})(\text{C})\text{C}(\text{Br})\text{C}$. Ihre stereochemischen SMILES, Fischer-Projektionen und Newman-Konformationen sind nachstehend tabellarisch aufgeführt. Die Enantiomerenpaare sind $(2R, 3S)/(2S, 3R)$ und $(2R, 3R)/(2S, 3S)$; jede Paarung zwischen diesen beiden Paaren ist diastereomer.

Lösung

4.1 — Identifizierung von A und B

Der Ungesättigtheitsgrad von **A** beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Die Carbonylgruppe der Carboxylgruppe trägt einen Ungesättigtheitsgrad bei. Die geometrische Isomerie und die rasche Bromaddition weisen im Rahmen der in dieser Aufgabe zugrunde gelegten Alkenchemie auf eine Alken-Doppelbindung als Ursache des zweiten Ungesättigtheitsgrades hin.

Die Hydrierung ergibt eine gesättigte Säure der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ihre Trennbarkeit in Enantiomere setzt ein stereogenes Zentrum voraus. Bei nur fünf Kohlenstoffatomen sind die erforderlichen vier verschiedenen Substituenten eine Carboxylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom. Somit ist **B 2-Methylbutansäure**, $\text{CCC}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:

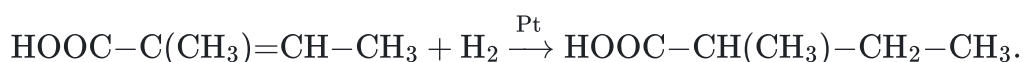


Durch Wiedereinführen einer Doppelbindung in dieses Kohlenstoffgerüst muss ein Alken entstehen, bei dem jedes der beiden Doppelbindungs-Kohlenstoffatome zwei verschiedene Substituenten trägt. Daher liegt die Doppelbindung zwischen C2 und C3:



Folglich ist **A 2-Methylbut-2-ensäure**, $\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, $[\text{H}][\text{H}]$, an Platin lautet



C3 wird zu einer Methylengruppe, sodass der ursprüngliche geometrische Unterschied verschwindet. C2 wird stereogen; die Hydrierung in einer achiralen Umgebung ergibt aus jedem der beiden Alkene gleiche Mengen der beiden Enantiomere von **B**.

4.2 — Geometrische Strukturen von A und Fischer-Projektionen von B

Bezeichnen Sie das Carboxyl-Kohlenstoffatom als C1. Um die Alkenzeichnungen eindeutig festzulegen, ordnen Sie **C2 links und C3 rechts** an, verbunden durch eine waagerechte Doppelbindung. Ordnen Sie die Substituenten darüber und darunter wie folgt an:

Form	Name und stereochemischer SMILES	Oberhalb von C2; oberhalb von C3	Unterhalb von C2; unterhalb von C3
A' , Methylgruppen cis	(E)-2-Methylbut-2-ensäure, <chem>O=C(O)/C(C)=C/C</chem>	COOH; H	CH ₃ ; CH ₃
A'' , Methylgruppen trans	(Z)-2-Methylbut-2-ensäure, <chem>O=C(O)/C(C)=C\C</chem>	COOH; CH ₃	CH ₃ ; H

Für die *E/Z*-Zuordnung ist der Substituent mit der höheren Priorität an C2 COOH und an C3 CH₃. Folglich entsprechen **cis-ständige Methylgruppen der E-Konfiguration**, während **trans-ständige Methylgruppen der Z-Konfiguration entsprechen**.

Ordnen Sie für die Fischer-Projektionen von B COOH **oben** und CH₂CH₃ **unten** an. Waagerechte Bindungen zeigen zum Betrachter hin, senkrechte Bindungen vom Betrachter weg.

Enantiomer	Linker Substituent	Rechter Substituent	Stereochemischer SMILES
(R)-2-Methylbutansäure	H	CH ₃	<chem>O=C(O)[C@H](C)CC</chem>
(S)-2-Methylbutansäure	CH ₃	H	<chem>O=C(O)[C@@H](C)CC</chem>

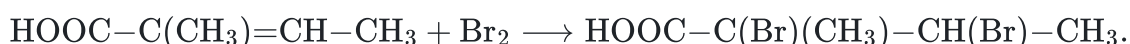
Die Prioritätsreihenfolge lautet



Diese Projektionen sind Spiegelbilder voneinander. Ihre *R/S*-Konfigurationen legen nicht fest, welches Enantiomer eine positive oder negative optische Drehung aufweist.

4.3 — Anzahl der Bromierungsprodukte

Brom, BrBr, wird in Tetrachlormethan, CCl₄, im Dunkeln bei 20 °C an die Doppelbindung addiert:



Somit verbraucht ein Mol A ein Mol Brom. Das Produkt C ist **2,3-Dibrom-2-methylbutansäure**, O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C, mit der Formel C₅H₈Br₂O₂.

Sowohl C2 als auch C3 sind stereogen. Das Produkt besitzt keine innere Symmetrie, die eine meso-Form ermöglichen würde, sodass sich für die Gesamtzahl seiner Stereoisomere ergibt:

$$2^2 = \boxed{4}.$$

Die stereospezifische anti-Addition ergibt:

Ausgangsalken	Produkte
A_E , hier A'	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>) und (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>), in gleichen Mengen
A_Z , hier A''	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>) und (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), in gleichen Mengen

Somit ergibt **jedes getrennt bromierte geometrische Isomer zwei Stereoisomere**, während die Bromierung eines Gemisches, das beide enthält, **alle vier** ergibt. Die relativen Mengen der beiden racemischen Paare hängen vom Ausgangsgemisch ab.

4.4 — Begründung des stereochemischen Ergebnisses

Unter den angegebenen Bedingungen ist die elektrophile Bromierung eine **anti-Addition**: Die beiden neuen Kohlenstoff–Brom-Bindungen entstehen auf entgegengesetzten Seiten der ursprünglichen Doppelbindung.

Für jedes der beiden planaren Alkene sind die beiden spiegelbildlichen Additionswege in der achiralen Reaktionsumgebung gleich wahrscheinlich. Sie ergeben daher gleiche Mengen zweier Enantiomere.

Der Wechsel des Ausgangsalkens von *E* zu *Z* verändert die durch anti-Addition erzeugte relative Konfiguration, sodass das andere Enantiomerenpaar entsteht. Kein Produkt ist eine meso-Verbindung, da die beiden stereogenen Zentren unterschiedliche Substituentensätze besitzen: C2 trägt eine Carboxylgruppe und eine Methylgruppe, während C3 ein Wasserstoffatom und eine Methylgruppe trägt.

4.5 — Fischer-Projektionen, Newman-Projektionen und Beziehungen

Zeichnen Sie für jede Fischer-Projektion von **C** das senkrechte Grundgerüst in dieser Reihenfolge:

COOH oben, C2, C3, CH₃ unten.

Die Tabelle gibt alle waagerecht angeordneten Substituenten an. Wie üblich zeigen waagerechte Bindungen zum Betrachter hin und senkrechte Bindungen vom Betrachter weg.

Stereoisomer der 2,3-Dibrom-2-methylbutansäure	C2: links / rechts	C3: links / rechts	Stereochemischer SMILES
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	Br / CH ₃	Br / H	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	CH ₃ / Br	H / Br	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / CH ₃	H / Br	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	CH ₃ / Br	Br / H	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>

Für die Konfigurationszuordnungen werden diese Prioritätsreihenfolgen verwendet:

C2 : Br > CH(Br)CH₃ > COOH > CH₃,

C3 : Br > C(Br)(CH₃)COOH > CH₃ > H.

An C2 hat das benachbarte bromierte Kohlenstoffatom eine höhere Priorität als das Carboxyl-Kohlenstoffatom, weil seine Liste gebundener Atome mit Brom beginnt, das eine höhere Priorität als Sauerstoff besitzt.

Blicken Sie für die **Newman-Projektionen von C2 in Richtung C3**, wobei C2 durch den vorderen Punkt und C3 durch den hinteren Kreis dargestellt wird. Verwenden Sie Uhrzeigerpositionen aus Sicht des Betrachters:

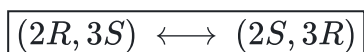
- Die vorderen Bindungen nehmen die Positionen **12, 4 und 8 Uhr** ein.
- Die hinteren Bindungen nehmen die Positionen **2, 6 und 10 Uhr** ein.

Die folgende Tabelle gibt für jedes Stereoisomer eine gestaffelte Konformation an:

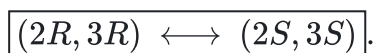
Konfiguration	Vorderes C2: 12 / 4 / 8 Uhr	Hinteres C3: 2 / 6 / 10 Uhr
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / CH ₃ / Br	Br / CH ₃ / H
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / Br / CH ₃	H / CH ₃ / Br
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / CH ₃ / Br	H / CH ₃ / Br
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / Br / CH ₃	Br / CH ₃ / H

Diese Uhrzeigerpositionen legen Konformationen fest, die in den stereochemischen SMILES nicht kodiert sind. Eine Drehung um die C2–C3-Einfachbindung verändert die Konformation, ohne die Konfiguration zu ändern; „anti-Addition“ beschreibt die Seiten, von denen aus die Addition bei der Reaktion erfolgt.

Die **Enantiomerenpaare** sind



und



Jedes Mitglied des ersten Paares ist zu jedem Mitglied des zweiten Paares **diastereomer**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Anorganische Chemie: alkalische Hydrolyse eines teilweise methylierten Disilans

(Anorganische Chemie)

Aus 20 mg eines teilweise methylierten Disilans, $\text{Si}_2\text{H}_{6-x}(\text{CH}_3)_x$, werden bei der alkalischen Hydrolyse bei 294 K und 97400 Pa 27.8 cm³ Wasserstoff freigesetzt.

5.1 Warum reagiert die Si-Si-Bindung des Disilans bei der Hydrolyse?

5.2 Warum reagieren die Si-H-Bindungen des Disilans bei der Hydrolyse?

5.3 Berechnen Sie den Substitutionsgrad x des methylierten Disilans.

5.4 Stellen Sie die vollständige Reaktionsgleichung für die Hydrolyse auf.

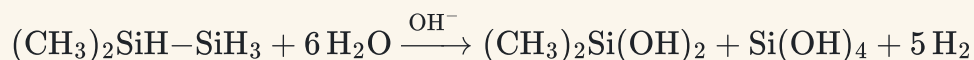
5.5 Wie viele Isomere sind für die berechnete Verbindung möglich? Geben Sie für jedes Isomer die Strukturformel an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

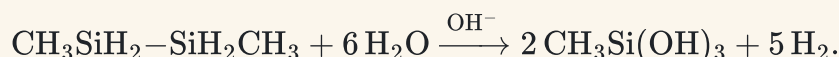
Antworten

- 5.1:** Ein nucleophiler Angriff am Silicium ermöglicht die Spaltung der Si–Si-Bindung, angetrieben durch die Bildung starker Si–O-Bindungen. Werden beide Enden dieser Bindung durch Hydroxylgruppen ersetzt, entsteht **ein Äquivalent Wasserstoff**.

- **5.2:** Die Si–H-Bindungen sind zum Wasserstoff hin polarisiert. Ihr Wasserstoff hat Hydridcharakter und verbindet sich mit protonischem Wasserstoff aus dem Wasser, wobei **ein Äquivalent Wasserstoff pro Si–H-Bindung** entsteht.
- **5.3:** $x = 2$. Die Verbindung ist Dimethyldisilan, $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, mit der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Si}_2$.
- **5.4:** Mit den primären, nicht kondensierten Silanolprodukten lauten die Gleichungen für die beiden möglichen Isomere



und



Ihre ionischen Formen im alkalischen Milieu werden weiter unten erörtert.

- **5.5:** Innerhalb der angegebenen Familie methylierter Disilane gibt es **zwei Konstitutionsisomere**:
- **1,1-Dimethyldisilan:** $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}](\text{C})[\text{SiH}_3]$.
- **1,2-Dimethyldisilan:** $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}_2][\text{SiH}_2]\text{C}$.

Lösung

5.1 — Hydrolyse der Silicium–Silicium-Bindung

Die Stammverbindung ist Disilan, Si_2H_6 , $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$. Die beteiligten kleinen chemischen Spezies sind Wasser, H_2O , O ; das Hydroxidion, OH^- , $[\text{OH}^-]$; und molekularer Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$.

Silicium kann unter Erhöhung seiner Koordinationszahl nucleophil durch Hydroxid angegriffen werden. Dies erleichtert die Spaltung der relativ schwachen Si–Si-Bindung. Die Bildung starker Si–O-Bindungen begünstigt die Gesamtumsetzung; die ursprüngliche Si–Si-Bindung muss nicht polar sein.

Für die Wasserstoffbilanz wird die Si–Si-Bindung bei der Spaltung durch je eine Hydroxylgruppe an jedem Siliciumatom ersetzt. Zwei Wassermoleküle liefern diese Hydroxylgruppen, wobei zwei Wasserstoffatome verbleiben, die ein Molekül Wasserstoff bilden.

Somit gilt:

Eine Si–Si-Bindung liefert ein H_2 .

Dies stimmt auch mit der Bilanz der Oxidationszahlen überein: Jedes Siliciumatom geht von **+III** zu **+IV** über, wobei insgesamt zwei Elektronen zur Reduktion des aus Wasser stammenden Wasserstoffs abgegeben werden.

5.2 — Hydrolyse der Silicium–Wasserstoff-Bindungen

Silicium ist weniger elektronegativer als Wasserstoff, sodass in einer Si–H-Bindung das Silicium eine positive Teilladung und der hydridische Wasserstoff eine negative Teilladung trägt.

Bei der Hydrolyse ersetzt eine Hydroxylgruppe den an Silicium gebundenen Wasserstoff. Dieser Wasserstoff verbindet sich mit einem protonischen Wasserstoffatom aus dem Wasser zu molekularem Wasserstoff. Folglich wird beim Ersetzen jeder Si–H-Bindung durch eine Si–OH-Gruppe ein Wassermolekül verbraucht und ein Wasserstoffmolekül freigesetzt.

Die Methylgruppen bleiben über ihre Si–C-Bindungen gebunden. Daher liefert ein Molekül mit $6 - x$ an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und einer Si–Si-Bindung

$$n(\text{H}_2) = (7 - x) n(\text{methyliertes Disilan}).$$

5.3 — Berechnung von x

Wird der Wasserstoff als ideales Gas behandelt, ergibt sich mit

$$V = 27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

und $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(97400 \text{ Pa})(27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(294 \text{ K})} \\ &= 1.108 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Mit den standardmäßigen molaren Atommassen von 28.085, 12.011 und 1.008 g mol^{-1} für Silicium, Kohlenstoff beziehungsweise Wasserstoff gilt

$$\begin{aligned} M(x) &= 2(28.085) + (6 - x)(1.008) + x(12.011 + 3(1.008)) \\ &= (62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Masse der Probe beträgt 0.020 g, also gilt

$$1.108 \times 10^{-3} \text{ mol} = (7 - x) \frac{0.020 \text{ g}}{(62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Das Auflösen mit ungerundeten Zwischenwerten ergibt $x \approx 2.00$. Da x die Anzahl der Methylsubstituenten angibt, gilt

$$x = 2.$$

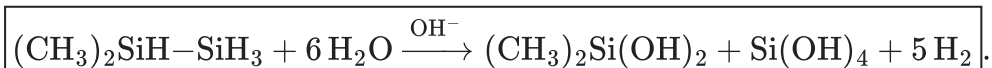
Zur Kontrolle: Die molare Masse beträgt 90.27 g mol^{-1} , woraus sich etwa $2.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$ der Verbindung ergeben. Ihre vier Si–H-Bindungen und ihre eine Si–Si-Bindung liefern fünf Äquivalente Wasserstoff, was mit dem gemessenen Volumen übereinstimmt.

5.4 — Vollständige Hydrolysegleichungen

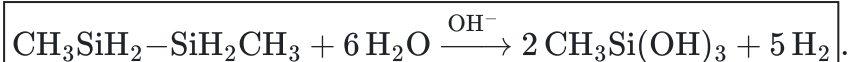
Jedes Siliciumatom erhält für jede Si–H-Bindung und für sein Ende der Si–Si-Bindung eine Hydroxylgruppe. Die primären Produkte sind:

Produkt	Name	SMILES
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	Dimethylsilandiol	<chem>C[Si](C)(O)O</chem>
$\text{Si}(\text{OH})_4$	Orthokieselsäure	<chem>O[Si](O)(O)O</chem>
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$	Methylsilantriol	<chem>C[Si](O)(O)O</chem>

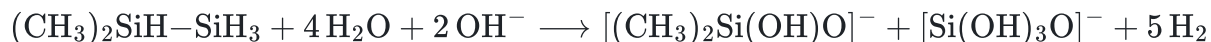
Bei **1,1-Dimethyldisilan** erhält das Siliciumatom mit den zwei Methylgruppen zwei Hydroxylgruppen; das andere Siliciumatom erhält vier:



Bei **1,2-Dimethyldisilan** erhält jedes Siliciumatom drei Hydroxylgruppen:



Diese Gleichungen beschreiben die vollständige Spaltung der hydrolysierbaren Bindungen. In alkalischer Lösung stellen sich bei den hydroxylierten Produkten Säure–Base–Gleichgewichte ein. Wenn beispielsweise **an jedem Siliciumatom eine Hydroxylgruppe deprotoniert ist**, lauten die entsprechenden ausgeglichenen Netto-Ionengleichungen



und



Die Ionen in diesen Darstellungen sind:

Ion	Name	SMILES
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}]^-$	Hydroxy(dimethyl)silanolat	<chem>C[Si](C)(O)[O-]</chem>
$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$	Trihydrogenorthosilicat	<chem>O[Si](O)(O)[O-]</chem>
$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$	Dihydroxy(methyl)silanolat	<chem>C[Si](O)(O)[O-]</chem>

Eine weitere Deprotonierung oder Kondensation hängt von den Bedingungen in der Lösung ab und ändert nichts an der Ausbeute von fünf Äquivalenten Wasserstoff.

5.5 — Aufzählung der Isomere

Die beiden Methylgruppen werden auf die beiden gleichwertigen Siliciumatome verteilt. Die unterschiedlichen Verteilungen sind



Die Verteilung (0, 2) ist nach Vertauschen der Siliciumatome mit (2, 0) identisch.

Isomer	Strukturformel	SMILES
1,1-Dimethyldisilan	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH—SiH}_3$	<chem>C[SiH](C)[SiH3]</chem>
1,2-Dimethyldisilan	$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{—SiH}_2\text{CH}_3$	<chem>C[SiH2][SiH2]C</chem>

Keine der beiden Strukturen besitzt ein stereogenes Siliciumzentrum: Jedes Siliciumatom trägt mindestens zwei identische Substituenten. Die Rotation um die Si—Si-Einfachbindung führt zu Konformationen, nicht zu weiteren Konstitutionsisomeren.

Somit beträgt die gesuchte Anzahl **2**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Organische Chemie, Synthesen: Produkte aus Benzaldehyd und Malonsäure

(Organische Chemie, Synthesen)

Benzaldehyd und Malonsäure reagierten in Pyridin bei 80 °C, wobei (unter anderem) CO_2 und die Verbindung **A** in einer Ausbeute von ca. 80 % des theoretischen Wertes entstanden. Die katalytische Hydrierung von 1.48 g **A** an Pt bei Raumtemperatur und Normaldruck ergab **B** unter

Verbrauch von 0.25 Litern Wasserstoff. Bei der Reaktion von **B** mit einer Polyphosphorsäure (unter Friedel–Crafts-Bedingungen) lässt sich die Verbindung **C** neben zwei sauren, isomeren Nebenprodukten isolieren. Die Nebenprodukte **Da** und **Db** können bei hoher Konzentration von **B** im Reaktionsmedium in größerer Menge entstehen; ihre Bildung lässt sich durch Verdünnung unterdrücken.

Die Elementaranalyse von **C** ergibt 81.8 % Kohlenstoff und 6.1 % Wasserstoff. Die entsprechenden Werte für **Da** und **Db**, die innerhalb des experimentellen Fehlers übereinstimmen, betragen 76.6 % bzw. 6.4 %. Eine Menge von jeweils 2.82 g **Da** bzw. **Db** benötigt zur Neutralisation ca. 100 cm³ 0.1 N Kaliumhydroxidlösung. **C** lässt sich durch Destillation reinigen (Sdp. 243 – 245 °C) und weist anschließend einen Schmelzpunkt von 40 °C und eine Dichte von 1.09 g/cm³ auf. Die relative Molekülmasse lässt sich massenspektrometrisch bestimmen und beträgt 132.

Lösen Sie mithilfe dieser Angaben die folgenden Aufgaben:

6.1 Die Strukturformel von **A**.

6.2 Die Strukturformel von **B**.

6.3 Die Strukturformel von **C**.

6.4 Die Strukturformeln von **Da** und **Db**.

6.5 Geben Sie einen alternativen Syntheseweg für **A** an, der von möglichst einfachen Ausgangsstoffen ausgeht und bei dem mindestens eine C–C-Bindung gebildet wird.

6.6 Geben Sie einen alternativen Syntheseweg für **B** an, der von möglichst einfachen Ausgangsstoffen ausgeht und bei dem mindestens eine C–C-Bindung gebildet wird.

6.7 Geben Sie die Strukturformeln der Produkte der folgenden Reaktionen an:

- a) **C** + hydroxylamine (with acid catalysis) →
- b) **C** + phenylmagnesium bromide (C₆H₅MgBr) and subsequent treatment under acidic conditions →
- c) **C** + benzaldehyde + C₂H₅O[−] Na⁺ →

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1 — A:** Zimtsäure, normalerweise überwiegend das *E*-Isomer: O=C(O)/C=C/c1ccccc1.
- **6.2 — B:** 3-Phenylpropansäure (Hydrozimtsäure): O=C(O)CCc1ccccc1.
- **6.3 — C:** Indan-1-on: O=C1CCc2ccccc21.
- **6.4 — Da und Db:** Bei willkürlicher Zuordnung der Bezeichnungen:
 - **Da:** 3-[2-(3-Phenylpropanoyl)phenyl]propansäure, das ortho-Isomer:
O=C(O)CCc1ccccc1C(=O)CCc1ccccc1.
 - **Db:** 3-[4-(3-Phenylpropanoyl)phenyl]propansäure, das para-Isomer:
O=C(O)CCc1ccc(C(=O)CCc2ccccc2)cc1.

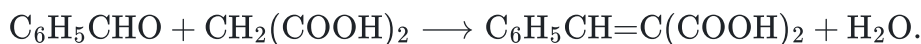
- **6.5:** Perkin-Synthese von **A** aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Natriumacetat und Erwärmen, gefolgt von Hydrolyse.
- **6.6:** Malonestersynthese von **B**: Malonsäurediethylester benzylieren, anschließend hydrolysieren und decarboxylieren.
- **6.7(a):** Indan-1-onoxim: ON=C1CCc2ccccc21; seine *E/Z*-Zusammensetzung ist nicht angegeben.
- **6.7(b):** 3-Phenyl-1H-inden: c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1, gebildet durch säurekatalysierte Dehydratisierung des zunächst entstandenen tertiären Alkohols.
- **6.7(c):** 2-Benzylidenindan-1-on, normalerweise überwiegend *E*:
O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21.

Lösung

6.1 — Identifizierung von A

Benzaldehyd O=Cc1ccccc1 und Malonsäure O=C(O)CC(=O)O gehen in Pyridin c1ccncc1 eine Knoevenagel–Doebner-Kondensation ein.

Durch Kondensation entsteht zunächst Benzylidenmalonsäure O=C(O)C(=Cc1ccccc1)C(=O)O:



Die anschließende Decarboxylierung ergibt Zimtsäure:



Die Nebenprodukte sind Wasser O und Kohlenstoffdioxid O=C=O. Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet daher



Somit ist **A** Zimtsäure, C9H8O2, mit der molaren Masse

$$M_A = 9(12) + 8(1) + 2(16) = 148 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das übliche Hauptprodukt ist das stabilere *E*-Isomer.

6.2 — Identifizierung von B

Die Stoffmenge des hydrierten **A** beträgt

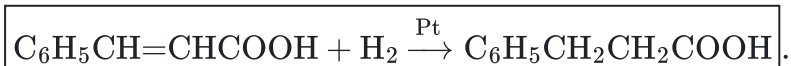
$$n_A = \frac{1.48 \text{ g}}{148 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}.$$

Wenn ein Mol molekularer Wasserstoff, [H][H], pro Mol **A** reagiert, entspricht das beobachtete Volumen einem molaren Volumen von

$$V_m = \frac{0.25 \text{ L}}{0.0100 \text{ mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1},$$

was im Rahmen der Genauigkeit der Aufgabenangaben mit einem Gas bei Raumtemperatur und Normaldruck vereinbar ist. Somit wird ungefähr ein Äquivalent Wasserstoff verbraucht.

Die Hydrierung reduziert die Doppelbindung der Seitenkette:



Daher ist **B** 3-Phenylpropansäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, mit $M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$.

6.3 – Identifizierung von C

Der prozentuale Sauerstoffanteil beträgt

$$100 - 81.8 - 6.1 = 12.1\%.$$

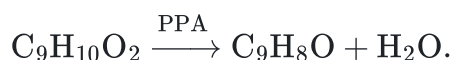
Mit $M_C = 132 \text{ g mol}^{-1}$ und den üblichen ganzzahligen Atommassen ergeben sich die Anzahlen der Atome pro Molekül:

$$N_C = \frac{0.818(132)}{12} = 9.00, \quad N_H = \frac{0.061(132)}{1} = 8.05, \quad N_O = \frac{0.121(132)}{16} = 1.00.$$

Die Summenformel lautet somit



Sie unterscheidet sich von derjenigen von **B**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, um ein Molekül Wasser:



Polyphosphorsäure aktiviert die Carboxylgruppe für eine intramolekulare Friedel–Crafts-Acylierung. Ein Kohlenstoffatom in ortho-Stellung des aromatischen Rings bildet eine Bindung zum Carboxylkohlenstoffatom, wodurch sich ein fünfgliedriger Ring schließt.

Folglich ist **C Indan-1-on**. Sein fünfgliedriger Ring enthält das Carbonylkohlenstoffatom und zwei Methylengruppen und hat mit dem Benzolring eine gemeinsame Kante. Aus seiner Summenformel ergeben sich außerdem sechs Doppelbindungsäquivalente:

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 8}{2} = 6,$$

die auf den Benzolring, den zusätzlichen Ring und die Carbonylbindung entfallen.

6.4 – Identifizierung von Da und Db

Kaliumhydroxid $[\text{K}^+]$ · $[\text{OH}^-]$ ist eine einwertige Base. Die bei der Titration eingesetzte Äquivalentmenge beträgt

$$n_{\text{eq}} = (0.100 \text{ L})(0.1 \text{ eq L}^{-1}) \simeq 0.010 \text{ eq}.$$

Somit besitzt jedes Nebenprodukt die Äquivalentmasse

$$E = \frac{2.82 \text{ g}}{0.010 \text{ eq}} \simeq 282 \text{ g eq}^{-1}.$$

Die Konzentrationsabhängigkeit deutet auf eine **intermolekulare** Reaktion hin, an der zwei Moleküle von **B** beteiligt sind. Wenn die aktivierte Carboxylgruppe eines Moleküls den aromatischen Ring eines anderen acyliert, bleibt im entstehenden Produkt eine Carboxylgruppe erhalten:



Die vorhergesagte Summenformel und molare Masse sind

$$2 \text{ C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3, \\ M_D = 2(150) - 18 = 282 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da dieses Produkt eine Carboxylgruppe besitzt, beträgt seine Äquivalentmasse ebenfalls 282 g eq^{-1} , in Übereinstimmung mit der Titration. Seine berechnete Elementarzusammensetzung ist

$$w_C = \frac{18(12)}{282} \times 100 = 76.6\%,$$

$$w_H = \frac{18(1)}{282} \times 100 = 6.38\% \approx 6.4\%.$$

Beide Werte stimmen mit den Messwerten überein.

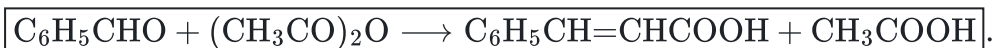
Der bereits vorhandene Substituent $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ist über ein Alkylkohlenstoffatom an den aromatischen Ring gebunden und dirigiert die elektrophile Substitution hauptsächlich in **ortho-** und **para-Stellung**. Die eintretende Gruppe ist $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Daraus ergeben sich die beiden als **Da** und **Db** aufgeführten Strukturen.

Verdünnung unterdrückt die Bildung dieser Produkte, da die intermolekulare Acylierung ein zweites Molekül von **B** erfordert, während bei der Bildung von **C** ein Ringschluss innerhalb eines Moleküls erfolgt. Die Bezeichnungen **Da** und **Db** können vertauscht werden.

6.5 — Alternative Synthese von A

Eine geeignete Alternative ist die **Perkin-Reaktion**.

Man erhitzt Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ in Gegenwart von Natriumacetat $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$ und führt anschließend eine wässrige Aufarbeitung durch. Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



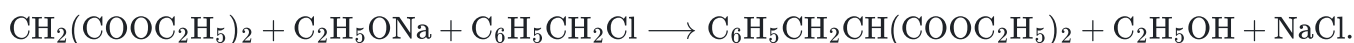
Das andere organische Produkt ist Essigsäure $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Die neue C–C-Bindung verbindet das ursprüngliche Aldehydkohlenstoffatom mit einem Methylkohlenstoffatom aus dem Essigsäureanhydrid. Kondensation und anschließende Hydrolyse ergeben **A**, normalerweise überwiegend *E*-Zimtsäure.

6.6 — Alternative Synthese von B

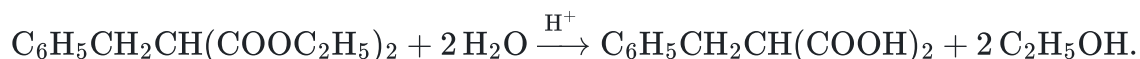
Eine gängige Alternative ist die **Malonestersynthese** unter Verwendung von Malonsäurediethylester $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ und Benzylchlorid C1Cc1ccccc1 .

Zunächst entfernt Natriumethanolat $\text{CC}[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$ ein Proton aus Malonsäurediethylester. Das entstehende Malonat-Anion, $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, greift Benzylchlorid in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an. Die zusammengefasste ausgeglichene Gleichung lautet

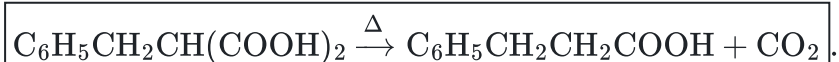


Das organische Produkt ist Benzylmalonsäurediethylester $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. Die Koppelprodukte sind Ethanol CCO und Natriumchlorid $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$.

Die Hydrolyse beider Estergruppen ergibt Benzylmalonsäure $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



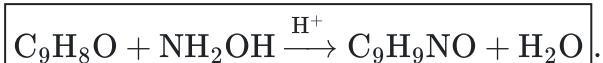
Anschließendes Erhitzen bewirkt die Decarboxylierung:



Das Produkt ist **B**. Die geforderte neue C–C-Bindung wird zwischen dem Benzylkohlenstoffatom und dem zentralen Kohlenstoffatom des Malonats gebildet.

6.7(a) — Reaktion mit Hydroxylamin

Hydroxylamin NO kondensiert unter Säurekatalyse mit der Carbonylgruppe des Ketons zu **Indan-1-onoxim**:



Die ursprüngliche C=O-Gruppe wird zur C=N–OH-Gruppe.

Die Konnektivität ist ON=C1CCc2ccccc21. Da sich die beiden an das Iminkohlenstoffatom gebundenen Ringwege unterscheiden, sind geometrische Isomere möglich:

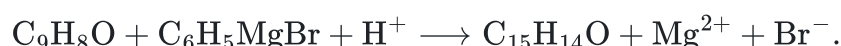
- (*E*)-Indan-1-onoxim: O/N=C1\CCc2ccccc21.
- (*Z*)-Indan-1-onoxim: O/N=C1/CCc2ccccc21.

Aus der Aufgabenstellung gehen ihre Anteile nicht hervor.

6.7(b) — Grignard-Addition und anschließende Behandlung mit Säure

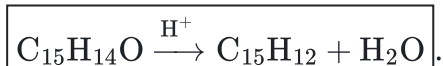
Phenylmagnesiumbromid Br[Mg]c1ccccc1 addiert eine Phenylgruppe an das Carbonylkohlenstoffatom. Diese SMILES-Darstellung gibt die formale Konnektivität wieder; Lösungsmittelkoordination und Aggregation sind darin nicht berücksichtigt.

Durch Protonierung entsteht zunächst **1-Phenylindan-1-ol**, OC1(c2ccccc2)CCc2ccccc21, als Racemat. Eine ausgeglichene Gleichung für die Addition und die saure Aufarbeitung lautet



Die bei der Aufarbeitung auftretenden Ionen sind hier das Wasserstoffion [H+], das Magnesium(II)-Ion [Mg+2] und das Bromidion [Br-].

Der tertiäre benzyliche Alkohol wird anschließend **säurekatalysiert dehydratisiert**:

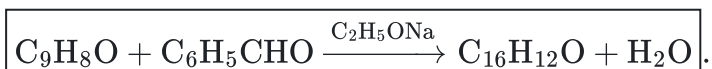


Die Protonierung der Hydroxygruppe ermöglicht die Abspaltung von Wasser. Durch Abspaltung eines Protons aus der benachbarten Methylengruppe entsteht eine Doppelbindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom.

Das Endprodukt ist daher **3-Phenyl-1H-inden**, c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1. Bei der ursprünglichen Nummerierung des Indanons verbleibt die Phenylgruppe an C1, und die neue Doppelbindung liegt zwischen C1 und C2; die Neunummerierung des Indens ergibt den oben genannten Namen.

6.7(c) — Reaktion mit Benzaldehyd und Natriumethanolat

Ethanolat entfernt ein α-Wasserstoffatom von C2 des Indan-1-ons. Das entstehende Enolat greift Benzaldehyd an, und das Aldoladditionsprodukt spaltet Wasser unter Bildung eines konjugierten Enons ab. Dies ist eine Claisen–Schmidt-Kondensation:



Das Produkt ist **2-Benzylidenindan-1-on**. Die ursprüngliche Ketoncarbonylgruppe bleibt erhalten, und C2 trägt eine exocyclische =CHC₆H₅-Gruppe.

Das normalerweise bevorzugte *E*-Produkt ist O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21; die Phenylgruppe und die carbonyltragende Seite des Rings liegen auf gegenüberliegenden Seiten der exocyclischen Doppelbindung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.