

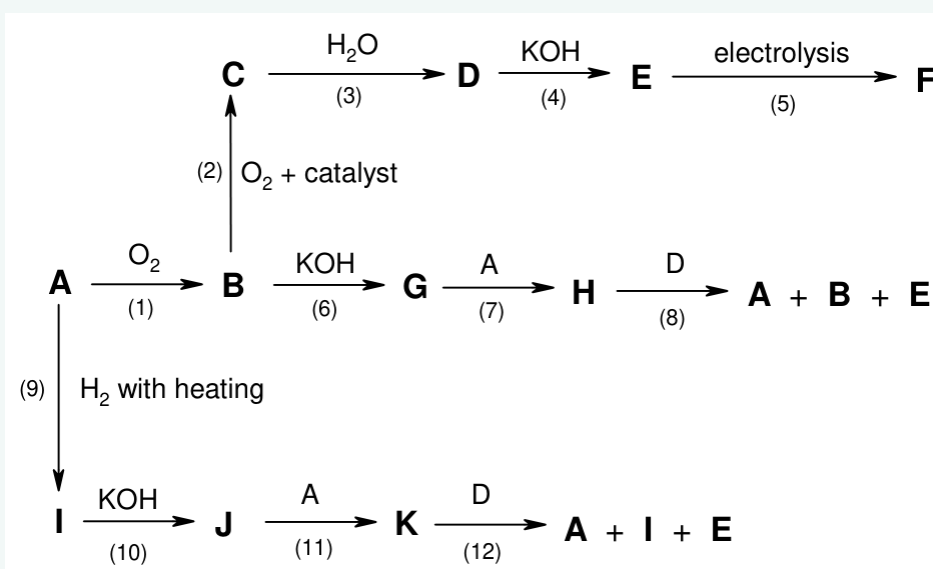
IChO 1981

Theorieaufgaben und Lösungen · Burgas, Bulgarien · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1981/

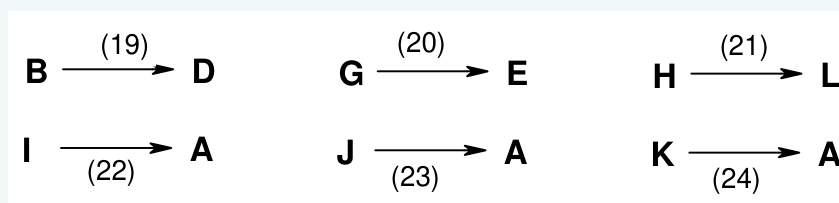
Aufgabe 1: Reaktionsschema eines Stoffes A und seiner Verbindungen (Stoffe A-L)

Die Probe **A** nimmt an den Umwandlungen in Schema 1 teil. In Schema 1 sind nur die Produkte dargestellt, die **A** enthalten.



Schema 1

- Stoff **A** ist ein Feststoff und in Wasser unlöslich.
- Die Stoffe **B** und **I** sind wasserlösliche Gase.
- Die Stoffe **E**, **F**, **J** und **K** sind fest und wasserlöslich.
- Wässrige Lösungen von **B**, **G**, **H**, **I**, **J** und **K** reagieren mit **F**, wobei in allen Fällen **E** und **D** als Produkte entstehen.
- Bei der Reaktion mit einer wässrigen Iodlösung finden die folgenden Umwandlungen statt:



Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die obigen Reaktionen auf und gleichen Sie sie aus.

Antworten

Die Stoffe werden im Folgenden identifiziert. **K ist ein Kaliumpolysulfid, K_2S_n , mit $n \geq 2$; seine genaue Kettenlänge ist nicht angegeben.**

Bezeichnung	Formel	Name und SMILES
A	S, gewöhnlich molekularer S_8	Schwefel; Cyclooctaschwefel: <chem>S1SSSSSSS1</chem>
B	SO_2	Schwefeldioxid: <chem>O=S=O</chem>
C	SO_3	Schwefeltrioxid: <chem>O=S(=O)=O</chem>
D	H_2SO_4	Schwefelsäure: <chem>OS(=O)(=O)O</chem>
E	K_2SO_4	Kaliumsulfat: <chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O)(=O) [O-]</chem>
F	$K_2S_2O_8$	Kaliumperoxodisulfat, auch Kalumpersulfat genannt: <chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O)(=O) OOS(=O)(=O) [O-]</chem>
G	K_2SO_3	Kaliumsulfit: <chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O) [O-]</chem>
H	$K_2S_2O_3$	Kaliumthiosulfat: <chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O)(=O) [S-]</chem>
I	H_2S	Schwefelwasserstoff: <chem>[SH2]</chem>
J	K_2S	Kaliumsulfid: <chem>[K+] . [K+] . [S-2]</chem>
K	K_2S_n	Kaliumpolysulfid; für $n = 2$, Kaliumdisulfid: <chem>[K+] . [K+] . [S-] [S-]</chem>
L	$K_2S_4O_6$	Kaliumtetrathionat: <chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O)(=O) SSS(=O)(=O) [O-]</chem>

Für ein allgemeines Polysulfid werden $n - 2$ neutrale s-Atome zwischen den beiden endständigen [S-]-Atomen in der SMILES-Darstellung von K eingefügt. Die SMILES-Darstellungen mit getrennten Ionen beschreiben keine Kristallgitter. Die SMILES-Darstellung des Schwefelrings legt die übliche Kronenkonformation von S_8 nicht fest.

Weitere in den Gleichungen vorkommende Spezies sind Wasser O, Disauerstoff O=O, Diwasserstoff [H] [H], Kaliumhydroxid [K+] . [OH-], Iod I I, Iodwasserstoff [H] I (Iodwasserstoffsäure in wässriger Lösung) und Kaliumiodid [K+] . [I-].

Elementarer Schwefel wird in den Gleichungen konventionell als S geschrieben, sodass seine Koeffizienten Schwefelatomäquivalente zählen.

Schema 1: Reaktionen (1)–(12)

- (1) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- (2) $2 SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2 SO_3$
- (3) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
- (4) $H_2SO_4 + 2 KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2 H_2O$
- (5) $2 K_2SO_4 + 2 H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} K_2S_2O_8 + 2 KOH + H_2$
- (6) $SO_2 + 2 KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$

- (7) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{S} \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- (8) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (9) $\text{S} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{S}$
- (10) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (11) $\text{K}_2\text{S} + (n-1)\text{S} \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_n$
- (12) $\text{K}_2\text{S}_n + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (n-1)\text{S} + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$

d): Reaktionen mit F

Die sechs Reaktionen sind im Folgenden in der angegebenen Reihenfolge **B, G, H, I, J, K** mit **(13)–(18)** nummeriert.

- (13) $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- (14) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (15) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (16) $\text{H}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (17) $\text{K}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$
- (18)



e): Reaktionen mit wässriger Iodlösung

- (19) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (20) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (21) $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KI}$
- (22) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{HI}$
- (23) $\text{K}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{KI}$
- (24) $\text{K}_2\text{S}_n + \text{I}_2 \longrightarrow n\text{S} + 2\text{KI}$

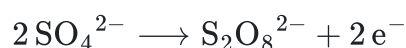
Lösung

a)–c): Identifizierung von A und seinen Verbindungen

Die Kombination aus einem unlöslichen festen Element, einem wasserlöslichen gasförmigen Oxid und einer wasserlöslichen gasförmigen Wasserstoffverbindung identifiziert **A als Schwefel**. Sein Verbrennungsprodukt **B** ist Schwefeldioxid, während sein bei der Reaktion mit Wasserstoff unter Erhitzen entstehendes Produkt **I** Schwefelwasserstoff ist.

(1)–(4). Bei der Verbrennung von Schwefel entsteht Schwefeldioxid. Die katalytische Oxidation erhöht die Oxidationszahl des Schwefels von +4 auf +6, wodurch **C als Schwefeltrioxid** identifiziert wird. Durch Hydratation entsteht anschließend **D, Schwefelsäure**. Vollständige Neutralisation mit Kaliumhydroxid ergibt **E, Kaliumsulfat**.

(5). Durch Elektrolyse können Sulfationen oxidativ gekoppelt werden, wobei **F, Kaliumperoxodisulfat**, entsteht. Unter Bedingungen, die diese anodische Reaktion begünstigen, lauten die Teilgleichungen



und für die Reduktion von Wasser an der Kathode



Hier hat das Sulfation die SMILES-Darstellung $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, das Peroxodisulfation die SMILES-Darstellung $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{OOS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ und das Hydroxidion die SMILES-Darstellung $[\text{OH}-]$.

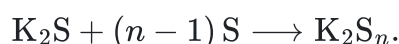
Durch Addition dieser Teilgleichungen und Wiedereinfügen der Kaliumionen, $[\text{K}+]$, erhält man Gleichung **(5)**. Wasserstoff und Kaliumhydroxid fehlen im Schema, weil sie keinen Schwefel enthalten.

(6)–(8). Die vollständige Neutralisation von Schwefeldioxid ergibt **G, Kaliumsulfid**. Sulfid verbindet sich mit elementarem Schwefel zu **H, Kaliumthiosulfat**. Bei dessen Zersetzung durch Säure entstehen Schwefel und Schwefeldioxid:



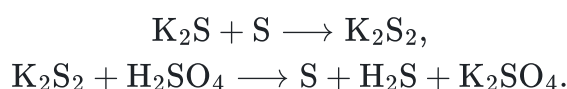
Dies erklärt genau die drei schwefelhaltigen Produkte, die in Reaktion **(8)** dargestellt sind: **A + B + E**.

(9)–(12). Wasserstoff und erhitzter Schwefel bilden **I, Schwefelwasserstoff**. Vollständige Neutralisation ergibt **J, Kaliumsulfid**. Durch Einbau von zusätzlichem Schwefel entsteht **K, Kaliumpolysulfid**:



Beim Ansäuern wird ein Äquivalent Schwefelwasserstoff freigesetzt, und die verbleibenden $n - 1$ Schwefeläquivalente bleiben als elementarer Schwefel zurück. Kalium bildet Kaliumsulfat. Somit liefert Reaktion **(12)** genau **A + I + E**.

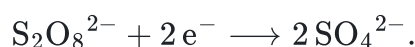
Für den einfachsten Vertreter, $n = 2$, werden die Reaktionen **(11)** und **(12)** zu



Die identifizierten Kaliumsalze stimmen mit den in **c)** angegebenen festen, wasserlöslichen Stoffen überein.

d), (13)–(18): Oxidation durch Peroxodisulfat

Peroxodisulfat enthält eine O–O-Bindung. Seine beiden Peroxidsauerstoffatome haben die Oxidationszahl -1 , während seine Schwefelatome bei $+6$ bleiben. Bei der Reduktion wird die Peroxidbindung gespalten, und es entsteht Sulfat:



Somit nimmt jede Formeleinheit von **F zwei Elektronen** auf. Der gesamte Schwefel in den reagierenden Verbindungen wird zu Sulfat oxidiert, woraus sich die folgenden Elektronenbilanzen ergeben:

Reaktion	Edukt	Anfängliche Summe der Oxidationszahlen des Schwefels	Endsumme	Abgegebene Elektronen	Erforderliche Äquivalente von F
(13)	B , SO_2	+4	+6	2	1
(14)	G , K_2SO_3	+4	+6	2	1
(15)	H , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+4	+12	8	4
(16)	I , H_2S	−2	+6	8	4

Reaktion	Edukt	Anfängliche Summe der Oxidationszahlen des Schwefels	Endsumme	Abgegebene Elektronen	Erforderliche Äquivalente von F
(17)	J, K ₂ S	−2	+6	8	4
(18)	K, K ₂ S _n	−2	+6n	6n + 2	3n + 1

Im Thiosulfat haben die beiden Schwefelatome die Oxidationszahlen +5 und −1. Bei ihrer gemeinsamen Erhöhung auf +6, +6 werden acht Elektronen abgegeben, was den Koeffizienten 4 für Peroxodisulfat in **(15)** erklärt.

Nach Festlegung des Koeffizienten des Oxidationsmittels bestimmt die Kaliumbilanz die Menge an **E**, die Schwefelbilanz die Menge an **D**, und die Wasserstoff- und Sauerstoffbilanzen bestimmen den Koeffizienten des Wassers. Zum Beispiel in **(15)**:

- Ein Thiosulfat und vier Peroxodisulfate liefern zehn Kaliumatome, sodass fünf Kaliumsulfate erforderlich sind.
- Sie liefern insgesamt zehn Schwefelatome, sodass fünf Schwefelatome für fünf Schwefelsäuremoleküle verbleiben.
- Fünf Wassermoleküle liefern die erforderlichen zehn Wasserstoffatome und vervollständigen die Sauerstoffbilanz.

Für ein allgemeines Polysulfid in **(18)** beträgt die erforderliche Menge an Oxidationsmittel

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

Die Kaliumbilanz ergibt dann $3n + 2$ Kaliumsulfate; der verbleibende Schwefel ergibt $4n$ Schwefelsäuremoleküle, wofür $4n$ Wassermoleküle erforderlich sind. Insbesondere gilt für Kaliumdisulfid:



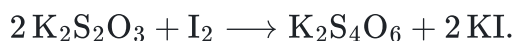
Diese Bilanzen ergeben in jedem Fall **E und D**, wie gefordert.

e), (19)–(24): Oxidation durch Iod

Jedes Iodmolekül nimmt zwei Elektronen auf und bildet zwei Iodidionen, deren SMILES-Darstellung [I−] lautet.

(19)–(20). Sowohl Schwefeldioxid als auch Sulfit enthalten Schwefel mit der Oxidationszahl +4. Bei der Oxidation zu Sulfat, in dem Schwefel die Oxidationszahl +6 hat, werden zwei Elektronen pro Schwefelatom abgegeben. Folglich verbraucht jedes ein Iodmolekül. Der Ausgleich von Wasserstoff und Sauerstoff mithilfe von Wasser ergibt die Gleichungen **(19)** und **(20)**.

(21). Iod wandelt Thiosulfat in **L, Kaliumtetrathionat**, um:



Die endständigen Schwefelatome zweier Thiosulfationen bilden eine neue Schwefel–Schwefel-Bindung. Dabei ändert sich die Oxidationszahl jedes dieser Atome von −1 auf 0, wobei insgesamt zwei Elektronen abgegeben werden. Die sauerstofftragenden Schwefelatome bleiben bei +5.

Tetrathionat besitzt daher eine Kette aus vier Schwefelatomen, wobei jedes endständige Schwefelatom an drei Sauerstoffatome gebunden ist. Diese Verknüpfung wird durch die SMILES-Darstellung von L in der Identifizierungstabelle wiedergegeben.

(22)–(23). Iod oxidiert Schwefel in Schwefelwasserstoff oder Kaliumsulfid von -2 zu elementarem Schwefel mit der Oxidationszahl 0. Jede Formeleinheit gibt zwei Elektronen ab und verbraucht daher ein Iodmolekül. Iodwasserstoff beziehungsweise Kaliumiodid bildet das entsprechende schwefelfreie Produkt.

(24). Eine Polysulfidkette hat unabhängig von ihrer Länge eine Gesamtsumme der Oxidationszahlen des Schwefels von -2 . Bei der Umwandlung aller n Schwefelatome in elementaren Schwefel werden daher nur zwei Elektronen pro Polysulfidion abgegeben. Somit ergibt ein Iodmolekül n Schwefeläquivalente:



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: Dissoziation von Maleinsäure und Auswahl von Säure-Base-Indikatoren

Maleinsäure (H_2A) ist eine schwache zweiprotonige Säure. Der Zusammenhang zwischen den relativen Anteilen von H_2A , HA^- , A^{2-} :

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(\text{HA}^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c}$$

und den pH-Werten der Lösung zeigt, dass:

a) $\alpha_0 = \alpha_1$ für $\text{pH} = 1.92$

b) $\alpha_1 = \alpha_2$ für $\text{pH} = 6.22$

Bestimmen Sie:

2.1 Die Werte der Dissoziationskonstanten der Maleinsäure für die erste (K_1) und die zweite (K_2) Dissoziationsstufe.

2.2 Die Werte von α_0 , α_1 und α_2 bei $\text{pH} = 1.92$ und $\text{pH} = 6.22$.

2.3 Welchen Wert hat der pH-Wert, wenn α_1 seinen maximalen Wert erreicht? Bestimmen Sie den maximalen Wert von α .

2.4 Welche der Säure-Base-Indikatoren in der Tabelle eignen sich zur Titration einer 0.1 M Maleinsäurelösung (als einprotonige und als zweiprotonige Säure) mit 0.1 M NaOH?

Tragen Sie die richtigen Antworten in Tabelle 1 ein.

Alle Aktivitätskoeffizienten sind als gleich 1 anzunehmen.

Indikator	pH-Bereich
Methylgrün	0.1 – 2.0
Tropäolin 00	1.4 – 3.2

Indikator	pH-Bereich
β-Dinitrophenol	2.4 – 4.0
Bromphenolblau	3.0 – 4.6
Kongorot	3.0 – 5.2
Methylrot	4.4 – 6.2
Bromphenolrot	5.0 – 6.8
Bromthymolblau	6.0 – 7.6
Phenolrot	6.8 – 8.0
Kresolrot	7.2 – 8.8
Thymolblau	8.0 – 9.6
Phenolphthalein	8.2 – 10.0
Alizarinengelb	10.1 – 12.1
Tropäolin 0	11.0 – 13.0
1,3,5-Trinitrobenzol	12.2 – 14.0

Tabelle 1

2.1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2.2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
2.3		pH =
		$\alpha_1 =$
2.4	Indikatoren für den ersten Äquivalenzpunkt	pH =
		1. 2. 3. 4.
	Indikatoren für den zweiten Äquivalenzpunkt	pH =
		1. 2. 3. 4.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.0 \times 10^{-7}$.
- 2.2:

pH	α_0	α_1	α_2
1.92	0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}
6.22	2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999

- 2.3: $\text{pH} = 4.07$, $\alpha_{1,\text{max}} = 0.986$ (98.6%).
- 2.4: Unter Verwendung der angegebenen Umschlagsbereiche:
- **Erster Äquivalenzpunkt:** $\text{pH} \approx 4.12$; **Bromphenolblau und Kongorot.** Die übliche vereinfachte Ampholytnäherung ergibt einen pH-Wert von 4.07.
- **Zweiter Äquivalenzpunkt:** $\text{pH} \approx 9.37$; **Thymolblau und Phenolphthalein.**

SMILES zur Identifizierung dieser Indikatoren sind in Lösung 2.4 angegeben.

Lösung

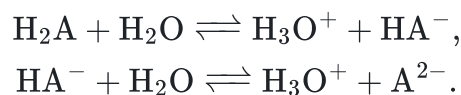
2.1 — Dissoziationskonstanten

Die Säure und ihre konjugierten Basen sind:

Symbol	Name	SMILES
H_2A	Maleinsäure, (<i>Z</i>)-But-2-endisäure	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	Hydrogenmaleat-Ion	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	Maleat-Ion	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

Diese SMILES codieren die *Z*-Konfiguration der Alkendidoppelbindung; sie legen keine bestimmte Konformation der Carboxylgruppen fest. Weitere im Folgenden verwendete Spezies sind Wasser H_2O , Oxonium $[\text{OH}_3^+]$, Hydroxid $[\text{OH}^-]$ und Natriumhydroxid $[\text{Na}^+]$. $[\text{OH}^-]$, dessen Natriumion $[\text{Na}^+]$ ein Zuschauerion ist.

Die aufeinanderfolgenden Dissoziationen lauten



Wir setzen $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Die folgenden Gleichgewichtsausdrücke verwenden Stoffmengenkonzentrationen, wobei der Standardzustand 1 mol L^{-1} implizit vorausgesetzt wird. Dann gilt

$$K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

Wenn $\alpha_0 = \alpha_1$, gilt $K_1 = h$. Folglich ist

$$pK_1 = 1.92, \quad K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}.$$

Ebenso folgt aus $\alpha_1 = \alpha_2$, dass $K_2 = h$, und damit

$$pK_2 = 6.22, \quad \boxed{K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}}.$$

2.2 – Verteilungsanteile

Die analytische Konzentration beträgt

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Aus den Gleichgewichtsverhältnissen folgt

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{h} [\text{H}_2\text{A}], \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{A}].$$

Mit der Definition $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$ ergibt sich daher

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}}.$$

Es sei

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

Bei **pH 1.92** gilt $h = K_1$, also

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

Somit gilt

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

Bei **pH 6.22** gilt $h = K_2$, also

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

Somit gilt

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 – Maximaler Hydrogenmaleat-Anteil

Der Ausdruck für α_1 lässt sich umschreiben zu

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

Für positives h ergibt die Ungleichung zwischen dem arithmetischen und dem geometrischen Mittel

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

wobei Gleichheit genau dann gilt, wenn

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

Dies minimiert den Nenner und liefert damit das globale Maximum:

$$\boxed{\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.}$$

Der maximale Anteil beträgt

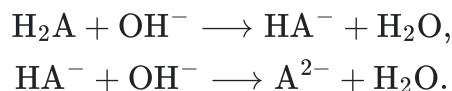
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

Bei diesem pH-Wert sind die übrigen Anteile gleich:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 – Äquivalenzpunkte und Indikatoren

Die beiden Neutralisationsstufen lauten



Das anfängliche Volumen der Säurelösung sei V_0 . Da sowohl die Säurelösung als auch die Maßlösung die Konzentration 0.1 mol L^{-1} aufweisen, werden am ersten bzw. zweiten Äquivalenzpunkt die Volumina V_0 bzw. $2V_0$ an Maßlösung benötigt.

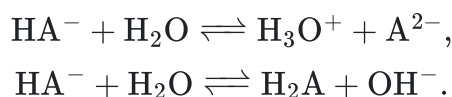
Wir verwenden den üblichen Wert $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ bei 25°C .

Erster Äquivalenzpunkt.

Durch die Verdünnung ergibt sich

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Lösung enthält überwiegend das amphiprotische Hydrogenmaleat-Ion. Seine Reaktionen als Säure und als Base lauten



Die bekannte Ampholytnäherung lautet

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

Bei der angegebenen Konzentration ist eine kleine Korrektur angebracht, da $K_1/C_1 \approx 0.24$. An diesem Äquivalenzpunkt gilt $[\text{Na}^+] = C_1$, sodass die Ladungsbilanz verlangt:

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

Unter Verwendung der Verteilungsanteile gilt

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1 K_2 - h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}.$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt

$$\text{pH}_{\text{eq},1} = 4.1174 \approx 4.12.$$

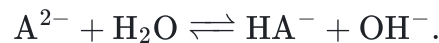
Sowohl 4.07 als auch 4.12 liegen innerhalb der angegebenen Bereiche von **Bromphenolblau** und **Kongorot**.

Zweiter Äquivalenzpunkt.

Die analytische Maleatkonzentration beträgt nun

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

Maleat hydrolysiert:



Seine Basendissoziationskonstante beträgt

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

Mit $x = [\text{OH}^-]$ ergibt die Näherung für schwache Basen

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.03333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Hier gilt $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$, was die Näherung bestätigt. Daher gilt

$$\text{pOH} = 4.6286, \quad \boxed{\text{pH}_{\text{eq},2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37.}$$

Dieser Wert liegt innerhalb der Bereiche von **Thymolblau** und **Phenolphthalein**.

Die Einträge für die Indikatoren in Tabelle 1 lauten daher:

Äquivalenzpunkt	pH	Indikator	Angegebener Umschlagsbereich
Erster	4.12, oder 4.07 in der vereinfachten Näherung	Bromphenolblau	3.0–4.6
Erster	Wie oben	Kongorot	3.0–5.2
Zweiter	9.37	Thymolblau	8.0–9.6
Zweiter	Wie oben	Phenolphthalein	8.2–10.0

Diese belegen jeweils zwei Indikatorzeilen in jedem Feld; die übrigen Zeilen können leer bleiben.

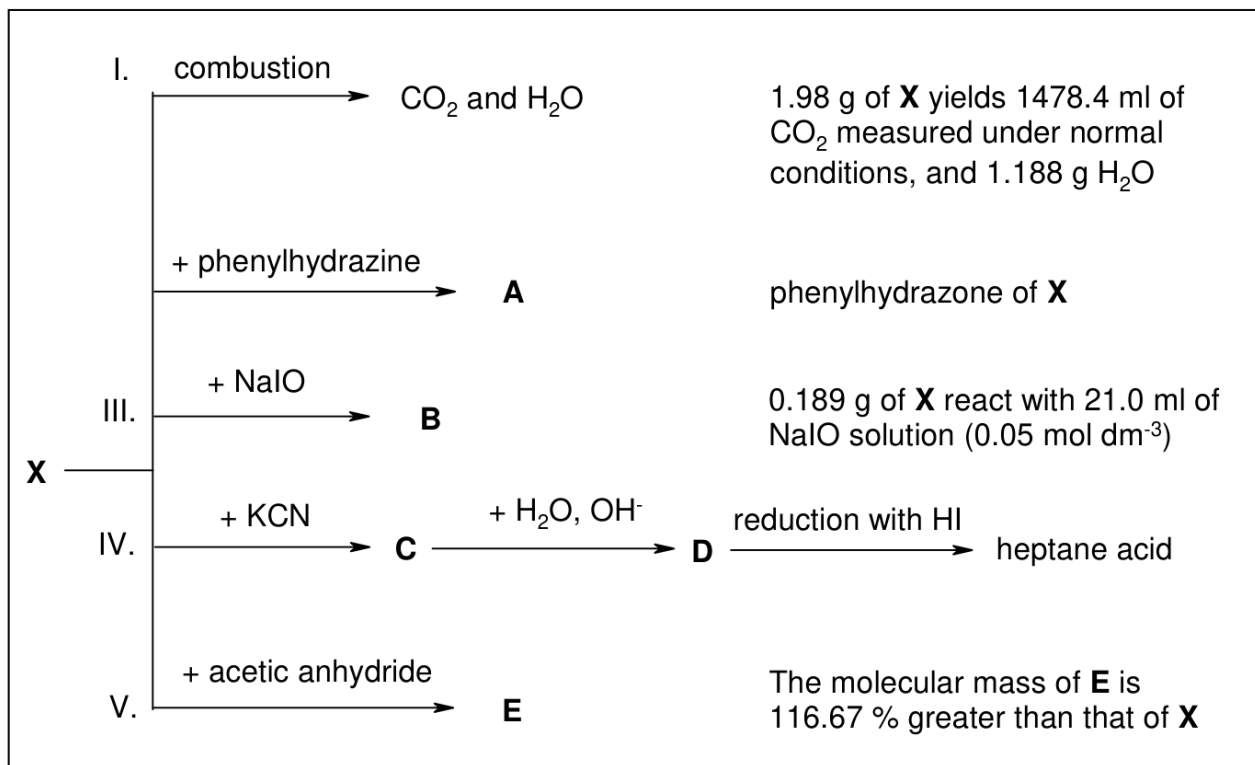
Die folgenden SMILES identifizieren die ausgewählten Verbindungen. Für die drei Phthalein-/Sulfonphthalein-Indikatoren sind neutrale Referenzformen mit geschlossenem Ring dargestellt; Kongorot ist als sein übliches Dinatriumsalz dargestellt. Ihre in Lösung vorliegenden Formen ändern sich mit dem pH-Wert.

Indikator	SMILES
Bromphenolblau (Bromphenolblau)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
Kongorot	<chem>[Na+].[Na+].Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[O-])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
Thymolblau	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>
Phenolphthalein	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Struktur einer natürlichen Verbindung X anhand ihrer Reaktionen

Die Verbindung **X** wurde aus einem neutralen Produkt isoliert. Zur Aufklärung der Struktur von **X** wurden verschiedene Reagenzien verwendet. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:



3.1 Welche Schlussfolgerungen lassen sich aus den bei jeder der oben genannten Reaktionen erhaltenen Daten über die Zusammensetzung und die Struktur von **X** ziehen? Die Schlussfolgerungen sollen möglichst knapp und klar formuliert werden. Füllen Sie die Tabelle aus, ohne zu beschreiben, wie Sie zu Ihren Schlussfolgerungen gelangt sind.

I.	
II.	
III.	
IV.	
V.	

3.2 Geben Sie die Formel der Substanz **X** anhand der in Punkt 1 erhaltenen Daten über ihre Zusammensetzung und Struktur an.

3.3 Geben Sie die Formeln der Substanzen **A**, **B**, **C**, **D**, und **E** sowie die Formel der Heptansäure an.

3.4 Welchen natürlichen Substanzen könnte diese Struktur entsprechen? Geben Sie den Namen der Substanz an und zeichnen Sie die Strukturformel, die ihre strukturellen Eigenschaften am besten beschreibt.

3.5 Nennen Sie drei Eigenschaften dieser Verbindung, die nicht mit der in Punkt 2 ermittelten Struktur übereinstimmen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 3.1

Reaktion	Schlussfolgerung
I	Verhältnisformel: CH_2O .
II	X enthält eine reaktionsfähige Carbonylgruppe.
III	X besitzt eine Aldehydgruppe; seine molare Masse beträgt 180 g mol^{-1} , woraus sich $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ergibt.
IV	X besitzt ein unverzweigtes Gerüst aus sechs Kohlenstoffatomen mit einer endständigen Carbonylgruppe.
V	X besitzt fünf acetylierbare Hydroxygruppen.

- **3.2** Die offenkettige Struktur ist eine **Aldohexose**, 2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal:



SMILES: O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. Die Konfiguration wird durch die Versuche nicht bestimmt.

- **3.3** Die Produkte sind nachstehend aufgeführt. Für **B** und **D** sind die entsprechenden neutralen Säuren dargestellt; unter alkalischen Bedingungen liegen ihre Carboxylate vor. Stereochemische Angaben, die aus den Daten nicht hervorgehen, werden bewusst weggelassen.

Produkt	Name und Summenformel	SMILES
A	Aldohexosephenylhydrazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	<chem>OCC(O)C(O)C(O)C(O)C=NNc1ccccc1</chem>
B	2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexansäure, eine Aldonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
C	Aldohexosecyanhydrin, 2,3,4,5,6,7-Hexahydroxyheptannitril, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	<chem>N#CC(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
D	2,3,4,5,6,7-Hexahydroxyheptansäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
E	Penta- <i>O</i> -acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; hier als 1,2,3,4,6-Penta- <i>O</i> -acetyl-D-glucopyranose dargestellt, ohne Festlegung des Anomers	<chem>CC(=O)OC[C@H]1OC(OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](OC(C)=O)[C@@H]1OC(C)=O</chem>
„Heptansäure“	Heptansäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	<chem>CCCCCCC(=O)O</chem>

Die vorläufige offenkettige Darstellung von **E** wird in der Lösung besprochen.

- **3.4** Zu den natürlichen Verbindungen, die mit der offenkettigen Konnektivität vereinbar sind, gehören:

Verbindung	Stereochemischer SMILES der offenkettigen Form
D-Glucose	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Mannose	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Galactose	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Wählt man **D-Glucose** als Vertreter, so sind ihre vorherrschenden Strukturen die cyclischen Halbacetale:

- **α -D-Glucopyranose:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **β -D-Glucopyranose:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

In einer konventionellen Haworth-Darstellung zeigen die Hydroxygruppen an C2, C3 und C4 **nach unten, nach oben bzw. nach unten**; die Hydroxymethylgruppe an C5 zeigt **nach oben**. Die anomere Hydroxygruppe an C1 zeigt **bei α nach unten** und **bei β nach oben**.

- **3.5** Drei Eigenschaften, die sich durch die offenkettige Formel allein nicht erklären lassen, sind: 1. Die Existenz unterschiedlicher **α - und β -Anomere**. 2. **Mutarotation** in wässriger Lösung. 3. Die Tatsache, dass Glucosepentaacetat mit **Hydroxylamin**, NO, kein Oxim bildet, was zeigt, dass es keine freie Aldehydgruppe besitzt.

Lösung

3.1 — Schlussfolgerungen aus den einzelnen Reaktionen

Verwenden Sie die üblichen Werte $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ unter Normalbedingungen und die Atommassen 12, 1, 16 für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

I. Verbrennungsanalyse

Die Stoffmengen von **Kohlenstoffdioxid**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, und **Wasser**, H_2O , betragen

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

Ihre Massen betragen

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

Wird die verbleibende Masse dem Sauerstoff zugerechnet, ergibt sich

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol.}$$

Somit gilt

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 2 : 1,$$

woraus sich die Verhältnisformel $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$ ergibt. Die Massenanteile betragen 40.0% Kohlenstoff, 6.67% Wasserstoff und 53.3% Sauerstoff.

II. Phenylhydrazonbildung

Phenylhydrazin, NNc1ccccc1, kondensiert mit der Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons, wobei unter Wasserabspaltung deren Sauerstoff durch eine Phenylhydrazongruppe ersetzt wird.

Dieser Versuch weist somit eine reaktionsfähige Carbonylgruppe nach, unterscheidet für sich allein jedoch nicht zwischen einem Aldehyd und einem Keton.

III. Oxidation mit Natriumhypoiodit

Das Reagenz ist **Natriumhypoiodit**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I}$, NaIO. Bei der vorgesehenen Aldehydoxidation oxidiert ein Mol Hypoiodit ein Mol Aldehydgruppen zu Carboxygruppen.

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Für eine Aldehydgruppe pro Molekül gilt

$$M_X = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da die molare Masse der Verhältnisformeleinheit 30 g mol^{-1} beträgt, gilt

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{X : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}.$$

Das Ergebnis der Kettenverlängerung in IV, bei der eine unverzweigte Kette entsteht, stützt unabhängig davon die Zuordnung einer endständigen Aldehydgruppe.

IV. Cyanidaddition, Hydrolyse und Reduktion

Die Cyanidaddition führt **ein zusätzliches Kohlenstoffatom** am ursprünglichen Carbonylkohlenstoff ein. Durch Hydrolyse wird der Nitrilkohlenstoff in einen Carboxylkohlenstoff umgewandelt. Die anschließende Reduktion entfernt die alkoholischen Sauerstoffatome, ohne das Kohlenstoffgerüst zu verändern.

Das Endprodukt ist unverzweigte Heptansäure mit sieben Kohlenstoffatomen. Daher besitzt **X** ein unverzweigtes Gerüst aus sechs Kohlenstoffatomen und eine endständige Carbonylgruppe. Ein Keton mit innenständiger Carbonylgruppe würde nach dieser Reaktionsfolge ein verzweigtes Carbonsäuregerüst ergeben.

V. Acetylierung

Jedes Hydroxywasserstoffatom, das durch eine Acetylgruppe ersetzt wird, erhöht die molare Masse um

$$\Delta M_{\text{pro OH}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die angegebene Zunahme beträgt 116.67%, also gilt

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Anzahl der acetylierten Hydroxygruppen beträgt daher

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

Das Reagenz, **Essigsäureanhydrid**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, wandelt **X** somit in ein Pentaacetat um.

3.2 – Struktur von X

Aus den Befunden ergibt sich insgesamt:

- Sechs Kohlenstoffatome in einer unverzweigten Kette.
- Eine endständige Aldehydgruppe.
- Fünf Hydroxygruppen.
- Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Die entsprechende übliche Polyhydroxyaldehydstruktur lautet



Dies ist die offenkettige Konnektivität einer Aldohexose. Die Konfiguration ihrer vier stereogenen Zentren wird durch die Versuche nicht festgelegt.

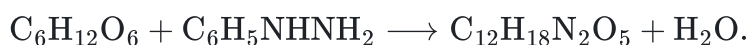
Die ausgeglichene Verbrennungsgleichung mit **Disauerstoff**, $\text{O}=\text{O}$, lautet



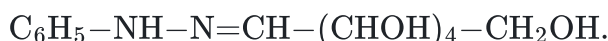
3.3 – Produkte und ausgeglichene Gleichungen

A: Phenylhydrazon

Die Kondensation erfolgt an der Aldehydgruppe:



Das Produkt besitzt die Konnektivität



Die Aufgabe nennt ausdrücklich ein Phenylhydrazon; eine weitere Reaktion mit überschüssigem Phenylhydrazin ist nicht erforderlich.

B: Aldonsäure oder Aldonat

Nur die Aldehydgruppe wird oxidiert:



Die ausgeglichene Gleichung mit der neutralen Säure als Produkt lautet



wobei **Natriumiodid** durch $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$ dargestellt wird.

Wird die Lösung alkalisch gehalten, ist das Produkt das **Aldonat-Ion**,

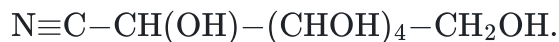
$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$, und die ausgeglichene Ionengleichung lautet



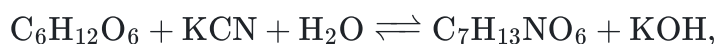
Hier haben **Hypoiodit**, **Hydroxid** und **Iodid** die SMILES $[\text{O}-]\text{I}$, $[\text{OH}-]$ bzw. $[\text{I}-]$.

C: Cyanhydrin

Das **Cyanid-Ion**, $[\text{C}-]\#\text{N}$, greift den Carbonylkohlenstoff an; durch Protonierung entsteht



Für wässriges **Kaliumcyanid**, $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$, lautet eine ausgeglichene Darstellung



wobei **Kaliumhydroxid** durch $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ dargestellt wird.

Durch die Addition entsteht am ehemaligen Aldehydkohlenstoff ein neues stereogenes Zentrum. Die Daten legen dessen Konfiguration nicht fest, sodass zwei epimere Cyanhydrine möglich sind.

D: kettenverlängerte Hydroxysäure

Die alkalische Nitrilhydrolyse liefert das **2,3,4,5,6,7-Hexahydroxyheptanoat-Ion**,

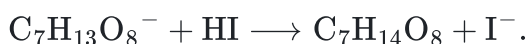
$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$, und **Ammoniak**, N :



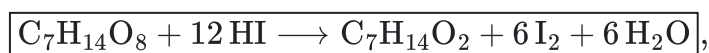
Die entsprechende neutrale Säure lautet



Bei der Behandlung mit **Iodwasserstoff**, I , wird das Carboxylat zunächst protoniert:

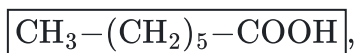


Eine energische Reduktion ersetzt alle sechs alkoholischen Hydroxygruppen durch Wasserstoff:



wobei **Iod** durch II dargestellt wird.

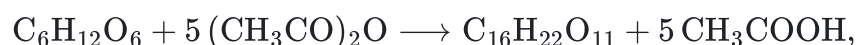
Das Produkt ist daher



Heptansäure. Dies erklärt sowohl das zusätzliche Kohlenstoffatom als auch das unverzweigte Gerüst.

E: Pentaacetat

Die ausgeglichene Acetylierungsgleichung lautet



mit **Essigsäure**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, als Koppelprodukt.

Die rein formale Acetylierung der vorläufigen offenkettigen Darstellung ergibt die **offenkettige Penta-O-acetylaldohexose**:



SMILES: $\text{O}=\text{CC}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{COC}(=\text{O})\text{C}$.

Tatsächlich liefert Glucose jedoch normalerweise ein **cyclisches Glucopyranosepentaacetat**, wie in der Antworttabelle dargestellt. Beide Darstellungen haben die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; die Massenzunahme allein erlaubt daher keine Unterscheidung zwischen ihnen.

3.4 — Natürliche Verbindungen und die geeignete Strukturdarstellung

Die Reaktionen belegen die Konnektivität einer Aldohexose, die zu D-Glucose, D-Mannose, D-Galactose und weiteren Aldohexosen passt. Sie legen keine bestimmte Konfiguration fest.

Bei **D-Glucose** als Vertreter sind in der offenkettigen Fischer-Projektion die Hydroxygruppen an C2–C5 **rechts, links, rechts, rechts** angeordnet, wobei die Aldehydgruppe oben steht.

Ihre vorherrschenden Molekülstrukturen sind sechsgliedrige cyclische Halbacetale. Der Sauerstoff der Hydroxygruppe an C5 addiert intramolekular an den Aldehydkohlenstoff C1:

- Der Sauerstoff an C5 wird zum Ringsauerstoff.
- Der ehemalige Carbonylsauerstoff wird zur Hydroxygruppe an C1.
- C1 wird zu einem neuen stereogenen Zentrum, wodurch die α - und β -Anomere entstehen.
- Bei der Halbacetalbildung wird kein Wasser abgespalten.

Platzieren Sie für die geforderte Zeichnung den Ringsauerstoff oben rechts in einem Haworth-Sechseck, gefolgt im Uhrzeigersinn von C1, C2, C3, C4 und C5. Zeichnen Sie:

Position	Richtung des Substituenten
C1	Hydroxygruppe bei α nach unten; bei β nach oben
C2	Hydroxygruppe nach unten
C3	Hydroxygruppe nach oben
C4	Hydroxygruppe nach unten
C5	Hydroxymethylgruppe nach oben

Das Wasserstoffatom an jeder Position zeigt in die entgegengesetzte Richtung.

Beide Anomere nehmen überwiegend die ${}^4C_1$ -Sesselkonformation ein. In β -D-Glucopyranose stehen alle Hydroxy- und Hydroxymethylsubstituenten äquatorial; in α -D-Glucopyranose steht die anomere Hydroxygruppe axial. Die SMILES legen die Konfiguration fest, geben aber selbst diese bevorzugte Sesselkonformation nicht an.

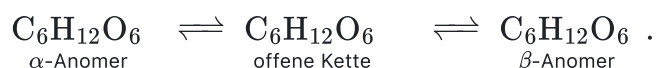
3.5 — Drei Eigenschaften, die die cyclische Struktur erfordern

1. Zwei anomere Formen.

Die α - und β -Formen haben an C2–C5 dieselben Konfigurationen, unterscheiden sich aber an C1. Der offenkettige Aldehydkohlenstoff ist planar und kann dieses zusätzliche stereogene Zentrum nicht bereitstellen. Durch Halbacetalbildung entsteht es.

2. Mutarotation.

Eine aus einem der beiden reinen Anomere hergestellte Lösung ändert ihren optischen Drehwinkel, während die Anomere über den geringen Gleichgewichtsanteil der offenkettigen Form ineinander übergehen:



Der Drehwinkel wird konstant, sobald das Gleichgewicht erreicht ist.

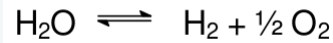
3. Das Pentaacetat bildet mit Hydroxylamin kein Oxim.

Die Acetylierung von fünf Hydroxygruppen im offenkettigen Modell würde eine Aldehydgruppe zurücklassen, die für die Oximbildung zur Verfügung stünde. Im tatsächlichen cyclischen Pentaacetat ist der anomere Kohlenstoff ein Acetalkohlenstoff, und es gibt keine freie Aldehydgruppe. Dies erklärt das Ausbleiben der Reaktion.

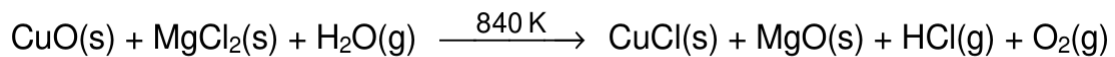
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 4: Thermochemischer Kreisprozess zur Zersetzung von Wasser bei mäßiger Temperatur

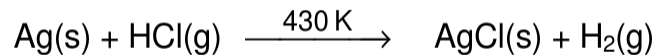
Die thermische Zersetzung von Wasser



ist bei Temperaturen über 1700 K nachweisbar ($\alpha = 10^{-3}$). Dieser Prozess lässt sich auch bei Temperaturen von 800 – 900 K durch aufeinanderfolgende Schritte verwirklichen, die in einem Kreisprozess durchgeführt werden. Schlagen Sie einen solchen Prozess auf der Grundlage der Reaktionen



und



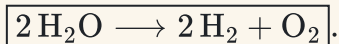
vor, der die folgenden Anforderungen erfüllt:

- Während des Prozesses soll nur Wasser verbraucht werden.
- Die einzigen Endprodukte des Prozesses sollen Sauerstoff und Wasserstoff sein.
- Zusätzlich zu den oben genannten Stoffen wird für den Kreisprozess eine 25%ige Ammoniaklösung benötigt.
- Die Temperatur darf bei keinem Schritt des Kreisprozesses 840 K überschreiten.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a)** Regenerieren Sie Kupfer(II)-oxid, Magnesiumchlorid, Silber und Ammoniak mithilfe des unten beschriebenen Kreisprozesses. Seine Nettoreaktion lautet



- b)** Die einzigen Nettoprodukte sind Wasserstoff, $[\text{H}][\text{H}]$, und Sauerstoff, $\text{O}=\text{O}$, im Stoffmengenverhältnis 2 : 1.
- c)** Wässrige Ammoniaklösung, NH_3 , ermöglicht es Kupfer(I)-chlorid, Silberchlorid zu Silber zu reduzieren, wobei ein Kupfer(II)-Amminkomplex entsteht. Durch Entfernen des Ammoniaks in Gegenwart von Magnesiumoxid werden das Kupferoxid und das Magnesiumchlorid regeneriert.
- d)** Verwenden Sie 840 K für die erste vorgegebene Reaktion und 430 K für die zweite. Die Komplexbildung und die Regenerationsschritte können unterhalb von 840 K durchgeführt werden.

Lösung

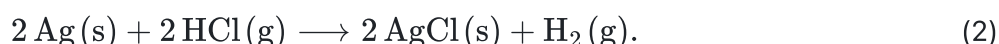
a) Aufstellen eines geschlossenen Kreisprozesses

Gleichen Sie zunächst die vorgegebene Reaktion aus, bei der Sauerstoff entsteht:



Dieser Schritt findet bei 840 K statt. Vier Kupferzentren wechseln von der Oxidationsstufe +2 zu +1 und nehmen dabei insgesamt vier Elektronen auf. Bei der Bildung eines Sauerstoffmoleküls aus Sauerstoff in der Oxidationsstufe –2 werden vier Elektronen abgegeben.

Trennen Sie den Chlorwasserstoff vom Sauerstoff ab und verwenden Sie ihn in der zweiten vorgegebenen Reaktion bei 430 K:

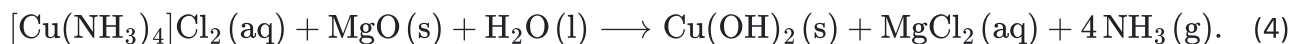


Um den Kreisprozess zu schließen, müssen aus Kupfer(I)-chlorid und Silberchlorid wieder Kupfer(II) und metallisches Silber entstehen. Ihre Reaktion in wässriger Ammoniaklösung bewirkt dies:



Hier liefert Kupfer(I) das zur Reduktion von Silber(I) benötigte Elektron; Ammoniak stabilisiert den entstehenden Kupfer(II)-Komplex.

Geben Sie als Nächstes das Magnesiumoxid aus Reaktion (1) hinzu und entfernen Sie Ammoniak durch Erwärmen. Während der Amminkomplex dissoziiert, schafft Magnesiumoxid die basischen Bedingungen, die zur Fällung von Kupfer(II)-hydroxid benötigt werden. Die Gesamtgleichung lautet

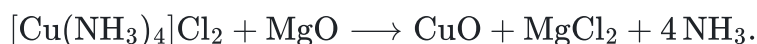


Fangen Sie den Ammoniak in zurückgeführtem Wasser auf, um die Ammoniaklösung wiederherzustellen. Beim Erwärmen entsteht aus Kupfer(II)-hydroxid Kupfer(II)-oxid:

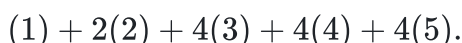


Filtrieren Sie das Kupfer(II)-oxid ab und gewinnen Sie Magnesiumchlorid aus der Lösung zurück. Um es als wasserfreien Feststoff zurückzuführen, sollte die Entwässerung in einer zirkulierenden Chlorwasserstoffatmosphäre erfolgen, um die Hydrolyse zu unterdrücken. Chlorwasserstoff ist bereits ein Zwischenprodukt des Kreisprozesses und wird zur Wiederverwendung zurückgewonnen.

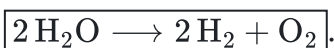
Somit regenerieren die Reaktionen (4) und (5) zusammengenommen die beiden zum Schließen des Kreisprozesses benötigten Oxide bzw. Chloride:



Addieren Sie die Reaktionen mit den folgenden Faktoren:



Nach der Ammoniakrückgewinnung und den Schritten zur Rückgewinnung des Lösungsmittels und der Phasen kürzen sich sämtliche Hilfsstoffe heraus:



Nur Wasser wird verbraucht.

b) Bestimmung der Endprodukte

Reaktion (1) setzt Sauerstoff frei; Reaktion (2) setzt Wasserstoff frei. Sammeln Sie diese Gasströme getrennt und halten Sie Chlorwasserstoff und Ammoniak im Prozess zurück.

Für jeweils 2 mol verbrauchtes Wasser gilt:

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

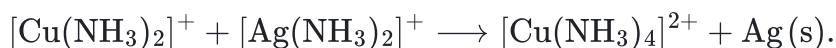
Silber, Kupferverbindungen, Magnesiumverbindungen, Chlorid und Ammoniak werden alle innerhalb des Kreisprozesses im Kreislauf geführt.

c) Erläuterung der Rolle der 25%igen Ammoniaklösung

Ammoniak löst die schwer löslichen Kupfer(I)- und Silber(I)-chloride durch Bildung von Amminkomplexen:



Die gelösten Komplexe gehen die folgende Elektronenübertragungsreaktion ein:



Das Kupferzentrum wechselt von +1 zu +2, während das Silberzentrum von +1 zu 0 wechselt. Durch Umverteilung der Liganden wird Kupfer(II) von vier Ammoniakliganden umgeben. Durch Addition der beiden Auflösungsgleichungen ergibt sich Reaktion (3).

Ammoniak ermöglicht somit die Regeneration von Silber und stabilisiert das Kupfer(II)-Zwischenprodukt. Anschließend wird es in Reaktion (4) freigesetzt, aufgefangen und wiederverwendet.

d) Einhaltung der Temperaturgrenze

Vorgang	Temperatur oder geeignete Bedingung
Sauerstoffentwicklung, Reaktion (1)	840 K, wie vorgegeben
Wasserstoffentwicklung, Reaktion (2)	430 K, wie vorgegeben
Amminkomplexbildung und Silberrückgewinnung, Reaktion (3)	Raumtemperatur
Ammoniakentfernung und Hydroxidfällung, Reaktion (4)	Erwärmen des wässrigen Gemisches
Zersetzung von Kupfer(II)-hydroxid, Reaktion (5)	Schonendes Erhitzen, problemlos unterhalb von 840 K
Magnesiumchloridrückgewinnung	Eindampfen und Entwässern unterhalb von 840 K, wobei zurückgeführter Chlorwasserstoff die Hydrolyse unterdrückt

Die Ammoniak- und Wasserdämpfe werden durch Abkühlen und Absorption zurückgewonnen. Kein Schritt erfordert eine Temperatur oberhalb des angegebenen Höchstwerts.

Die folgenden SMILES kennzeichnen die verwendeten Spezies. Bei ionischen Feststoffen geben SMILES mit nicht miteinander verbundenen Ionen die Zusammensetzung und die Formalladungen wieder, nicht das Kristallgitter.

Spezies	Name	SMILES
H ₂ O	Wasser	O

Spezies	Name	SMILES
H ₂	Wasserstoff	[H] [H]
O ₂	Sauerstoff	O=O
HCl	Chlorwasserstoff	Cl
NH ₃	Ammoniak	N
CuO	Kupfer(II)-oxid	[Cu+2] . [O-2]
CuCl	Kupfer(I)-chlorid	[Cu+] . [Cl-]
MgO	Magnesiumoxid	[Mg+2] . [O-2]
MgCl ₂	Magnesiumchlorid	[Mg+2] . [Cl-] . [Cl-]
Ag	Silber	[Ag]
AgCl	Silberchlorid	[Ag+] . [Cl-]
Cu(OH) ₂	Kupfer(II)-hydroxid	[Cu+2] . [OH-] . [OH-]
Cl ⁻	Chloridion	[Cl-]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	Diamminkupfer(I)-Ion	[NH3] -> [Cu+] <- [NH3]
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Diamminsilber(I)-Ion	[NH3] -> [Ag+] <- [NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Tetraamminkupfer(II)-Ion	[NH3] -> [Cu+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3]
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	Tetraamminkupfer(II)-chlorid	[NH3] -> [Cu+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3] . [Cl-] . [Cl-]

Die zweifach koordinierten Kupfer(I)- und Silber(I)-Amminkomplexe sind annähernd linear. In wässriger Kupfer(II)-Lösung besetzen die vier Ammoniakliganden annähernd äquatoriale Positionen, wobei die axiale Koordination von Wasser in der Kurzformel weggelassen wird. Die SMILES geben weder diese Koordinationsgeometrien noch den elektronischen Triplettgrundzustand von Sauerstoff an.

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 5: Chlorierung des Kohlenwasserstoffs A: Zwischenprodukte für Nylon und Chloroprenkautschuk

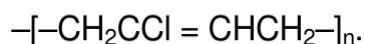
Die Verbindungen **B** und **C** sind Strukturisomere. Sie können durch die Reaktion des Kohlenwasserstoffs **A** mit Chlor erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff **A** ist ein Grundprodukt einer industriellen organischen Synthese. Er kann mit Ozon unter Bildung eines Ozonids reagieren.

Das Isomer **B** kann zur technischen Herstellung der Verbindungen **D** und **E** verwendet werden, die als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Faser Nylon dienen:



Die Verbindung **D** ist in Basen löslich, **E** in Säuren.

Die Reaktion des Isomers **C** mit einer alkoholischen Lösung einer Alkalibase liefert das Monomer **F**, das zur Herstellung von Chloroprenkautschuk (Neopren) verwendet wird



Dieses Verfahren wird technisch angewendet.

5.1 Geben Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** und ihre Namen nach der IUPAC-Nomenklatur an.

5.2 Geben Sie den Mechanismus der Reaktion zwischen dem Kohlenwasserstoff **A** und Chlor an. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich hinsichtlich des Mechanismus? Welches der beiden Isomere entsteht unter üblichen Bedingungen in größerer Menge?

5.3 Geben Sie die Reaktionsgleichungen an für:

- die Herstellung von **D** und **E** aus dem Isomer **B**,
- die Herstellung des Monomers **F** aus dem Isomer **C**,
- die Ozonolyse des Kohlenwasserstoffs **A** und die Hydrolyse des Ozonids.

5.4 Geben Sie das Reaktionsschema für eine industrielle Herstellung des Kohlenwasserstoffs **A** aus dem Kohlenwasserstoff an, der den Hauptbestandteil von Erdgas bildet.

5.5 Geben Sie für Chloroprenkautschuk die Formeln der möglichen räumlichen Formen der Wiederholungseinheit an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 5.1

Bezeichnung	Strukturformel	IUPAC-Name	SMILES
A	$CH_2=CH-CH=CH_2$	Buta-1,3-dien	<chem>C=CC=C</chem>
B	$ClCH_2-CH=CH-CH_2Cl$	1,4-Dichlorbut-2-en	<chem>ClCC=CCC1</chem>
C	$CH_2=CH-CHCl-CH_2Cl$	3,4-Dichlorbut-1-en	<chem>C=CC(Cl)CC1</chem>
D	$HOOC(CH_2)_4COOH$	Hexandisäure (Adipinsäure)	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	Hexan-1,6-diamin	<chem>NCCCCCN</chem>
F	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	2-Chlorbuta-1,3-dien (Chloropren)	<chem>C=C(Cl)C=C</chem>

- **5.2** Durch elektrophile Addition entsteht über ein delokalisiertes allylisches Zwischenprodukt **B** durch 1,4-Addition und **C** durch 1,2-Addition. **B** ist das thermodynamisch begünstigte Produkt und das unter üblichen Bedingungen erwartete Produkt im Sinne der Aufgabenstellung, vorbehaltlich der unten genannten Einschränkung.
- **5.3** Durch Substitution mit Cyanid und anschließende Hydrierung wird **B** in Hexandinitril, N#CCCCC#N, umgewandelt. Hydrolyse liefert **D**; Reduktion liefert **E**. Eine alkoholische Base wandelt **C** durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in **F** um. Vollständige Ozonolyse liefert zwei Moleküle Methanal, C=O, und eines Ethandial, O=CC=O; bei der formalen Hydrolyse des Ozonids entsteht außerdem Wasserstoffperoxid, OO.

- **5.4** Eine industrielle Synthesefolge ist Methan (C) → Ethin (C≡C) → Ethanal (CC=O) → Ethanol (CCO) → **A**, wobei der letzte Schritt das Lebedew-Verfahren ist.
- **5.5** Die angegebene 1,4-Wiederholungseinheit besitzt zwei Konfigurationen:
- **cis-1,4**, mit den Methylengruppen der Hauptkette auf derselben Seite: $*C/C(C1)=C\backslash C*$, entsprechend **E**.
- **trans-1,4**, mit diesen Gruppen auf gegenüberliegenden Seiten: $*C/C(C1)=C/C*$, entsprechend **Z**.

Lösung

5.1 — Identifizierung von A–F

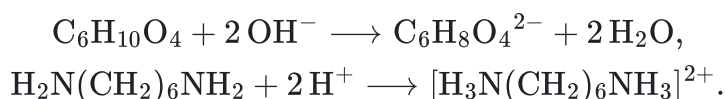
Die durch $*NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*$ dargestellte Wiederholungseinheit von Nylon-6,6 enthält ein Diaminfragment mit sechs Kohlenstoffatomen und ein Dicarbonsäurefragment mit sechs Kohlenstoffatomen. Hier und im Folgenden kennzeichnet * die Fortsetzung im Polymer.

Durch Spaltung der Amidbindungen lassen sich die beiden Monomere identifizieren:



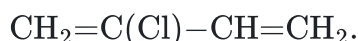
Die Säure ist **D**, Hexandisäure, da sie sich unter Salzbildung in Basen löst. Das Diamin ist **E**, Hexan-1,6-diamin, da seine Aminogruppen durch Säuren protoniert werden.

Zum Beispiel:



Die hier verwendeten Spezies sind das Hydroxidion, $[OH^-]$; Wasser, H_2O ; das Wasserstoffion, $[H^+]$; das Hexandioat, $O=C([O^-])CCCC(=O)[O^-]$; und das Hexan-1,6-diaminiumion, $[NH_3^+]CCCCC[NH_3^+]$.

Die dargestellte Wiederholungseinheit des Chloroprenkautschuks entsteht durch 1,4-Polymerisation von **F**, 2-Chlorbuta-1,3-dien:



Da **F** durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus **C** erhalten wird, ist die geeignete Vorstufe



also 3,4-Dichlorbut-1-en.

Dies ist das Produkt der 1,2-Addition von Chlor an **A**, Buta-1,3-dien. Das entsprechende 1,4-Additionsprodukt ist **B**, 1,4-Dichlorbut-2-en. Durch Substitution der beiden endständigen Chloratome in **B** durch Cyanid werden zwei zusätzliche Kohlenstoffatome eingeführt, sodass das für beide Nylonmonomere benötigte Gerüst aus sechs Kohlenstoffatomen entsteht.

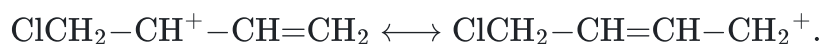
Die Namen, Halbstrukturformeln und SMILES aller sechs Verbindungen sind in der Antworttabelle angegeben.

5.2 — Chlorierungsmechanismus und bevorzugtes Produkt

Chlor, Cl_2 , reagiert durch **elektrophile Addition** mit dem konjugierten Dien.

Die Kohlenstoffatome von **A** werden fortlaufend von 1 bis 4 nummeriert. In der üblichen ionischen Darstellung:

1. Die π -Elektronen der C1=C2-Bindung greifen das elektrophile Ende des polarisierten Chlormoleküls an.
2. Die Chlor–Chlor-Bindung wird heterolytisch gespalten, wobei ein Chloridion, $[\text{Cl}^-]$, entsteht.
3. Das entstehende chlorierte Allylkation besitzt zwei wesentliche mesomere Grenzstrukturen:



Dies sind die an C2 geladene Grenzstruktur, $\text{ClC}[\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$, und die an C4 geladene Grenzstruktur, $\text{ClCC}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$, desselben delokalisierten Allylkations. Zur Darstellung der Elektronenverschiebung zwischen den mesomeren Grenzstrukturen wird das π -Elektronenpaar von C3=C4 in die C2–C3-Bindung verschoben.

Der Angriff von Chlorid an C2 liefert das **1,2-Addukt C**:



Der Angriff von Chlorid an C4 liefert das **1,4-Addukt B**:



Die innenständige, zweifach substituierte Doppelbindung von **B** ist stabiler als die endständige, einfach substituierte Doppelbindung von **C**. Daher **ist B unter thermodynamischer Kontrolle begünstigt** und wird hier als das unter üblichen Bedingungen erwartete Produkt angegeben. Unter kinetischer Kontrolle kann **C** begünstigt sein; Temperatur, Medium und Reversibilität beeinflussen das tatsächliche Verhältnis.

5.3 — Geforderte Reaktionsgleichungen

Herstellung von D und E aus B

Zunächst werden beide endständigen Chloratome durch Cyanogruppen ersetzt:



Das organische Produkt ist **Hex-3-endinitril**, $\text{N}\#\text{CCC}=\text{CCC}\#\text{N}$. Kaliumcyanid ist $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}^-]\#\text{N}$, und Kaliumchlorid ist $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Die katalytische Hydrierung seiner Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung liefert **Hexandinitril**, auch Adiponitril genannt, $\text{N}\#\text{CCCCC}\#\text{N}$:



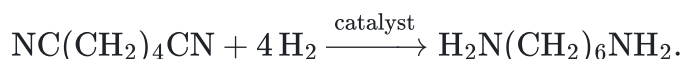
Molekularer Wasserstoff hat die SMILES-Darstellung $[\text{H}][\text{H}]$.

Die saure Hydrolyse beider Nitrilgruppen liefert **D**:



Chlorwasserstoff ist $[\text{H}]\text{Cl}$, und Ammoniumchlorid ist $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$. Durch die explizite Berücksichtigung der Säure wird das stickstoffhaltige Produkt als Ammonium statt als freies Ammoniak erfasst.

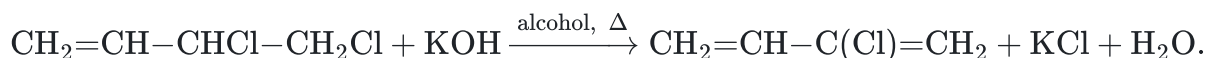
Alternativ liefert die Hydrierung beider Nitrilgruppen **E**:



Jedes Nitrilkohlenstoffatom wird zu einem endständigen Methylenkohlenstoffatom, sodass das Diamin sechs Methylengruppen enthält.

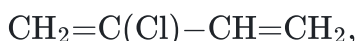
Herstellung von F aus C

Mit Kaliumhydroxid, $[K^+] \cdot [OH^-]$, in Ethanol, CCO:



Dies ist eine baseninduzierte **Dehydrochlorierung**. Bei der Nummerierung von **C** entfernt die Base Wasserstoff von C3, während Chlor C4 verlässt; die neue C3=C4-Bindung vervollständigt das konjugierte Dien.

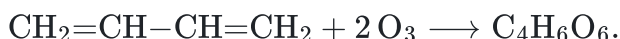
Vom gegenüberliegenden Ende aus geschrieben lautet das Produkt



also **F**, Chloropren.

Ozonolyse von A und Hydrolyse des Ozonids

Die vollständige Ozonolyse verbraucht zwei Äquivalente Ozon, $[O^-] [O^+]=O$:



Eine formale Strukturdarstellung des **Butadienbis(ozonids)** ist $O_1OC(C_2OOC_2)OC_1$. Jede ursprüngliche Doppelbindung wird in einen fünfgliedrigen 1,2,4-Trioxolanring eingebaut, und die ursprüngliche zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verbindet die beiden Ringe. Damit ist kein bestimmtes Ozonid-Stereoisomer gemeint.

Die formale Hydrolyse lautet



Die Produkte sind:

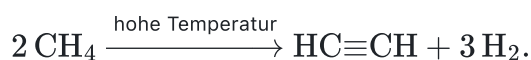
- **Methanal (Formaldehyd)**, $C=O$: ein Molekül aus jeder endständigen Methylengruppe.
- **Ethandial (Glyoxal)**, $O=CC=O$: Die beiden zentralen Kohlenstoffatome bleiben miteinander verbunden.
- **Wasserstoffperoxid**, OO .

Dies sind die primären Carbonylprodukte der Spaltung. Eine reduktive Aufarbeitung entfernt Peroxid und erhält die Aldehyde; eine oxidative Aufarbeitung kann sie weiter oxidieren.

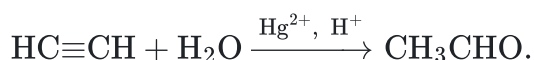
5.4 — Industrielle Synthese von A aus Methan

Der Hauptkohlenwasserstoff in Erdgas ist **Methan**, C . Ein Syntheseweg über Ethanol umfasst die folgenden ausgeglichenen Reaktionsgleichungen.

Zunächst liefert das Cracken bei hoher Temperatur **Ethin (Acetylen)**, $C\equiv C$:



Die Hydratisierung von Ethin liefert **Ethanal (Acetaldehyd)**, $CC=O$:

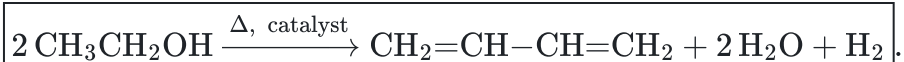


Die Katalysatorangabe bezeichnet Quecksilber(II)-Ionen, $[Hg^{2+}]$, in saurer Lösung.

Die Hydrierung liefert **Ethanol**, CCO:

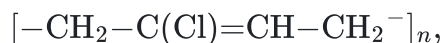


Schließlich wandelt das industrielle **Lebedew-Verfahren** unter Verwendung eines erhitzten Oxidkatalysators Ethanol in **A**, Buta-1,3-dien, um:



5.5 — Räumliche Formen der Wiederholungseinheit des Chloroprenkautschuks

Für die angegebene 1,4-Wiederholungseinheit



ermöglicht die verbleibende Doppelbindung zwei geometrische Konfigurationen.

Form	Genaue Beschreibung der Zeichnung	SMILES des Wiederholungsfragments	CIP-Konfiguration
cis-1,4	Zeichnen Sie die Doppelbindung waagrecht und beide Methylengruppen der Hauptkette darunter. Chlor und Wasserstoff liegen dann darüber.	<chem>*C/C(Cl)=C\C*</chem>	E
trans-1,4	Zeichnen Sie eine Methylengruppe der Hauptkette unterhalb der Doppelbindung und die andere oberhalb. Chlor liegt der ersten Methylengruppe gegenüber; Wasserstoff liegt der zweiten gegenüber.	<chem>*C/C(Cl)=C/C*</chem>	Z

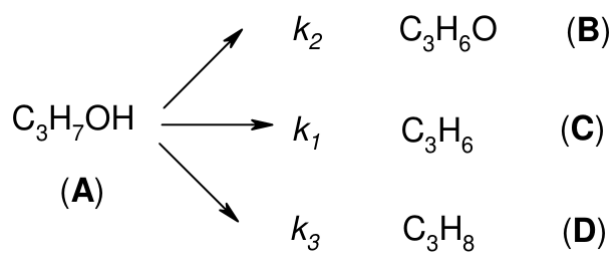
Die scheinbare Umkehrung zwischen cis/trans und E/Z ergibt sich aus den Prioritätsregeln. Am chlortragenden Alkenkohlenstoffatom hat Chlor eine höhere Priorität als der Kohlenstoff der Hauptkette. Am anderen Alkenkohlenstoffatom hat der Kohlenstoff der Hauptkette eine höhere Priorität als Wasserstoff.

Somit **ergeben cis-ständige Hauptkettengruppen E**, während **trans-ständige Hauptkettengruppen Z ergeben**. Die SMILES kodieren diese Doppelbindungskonfigurationen; sie legen nicht die Gesamtkonformation der Polymerkette fest.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Kinetik der katalytischen Zersetzung von Isopropanol an V₂O₅

Die katalytische Zersetzung von Isopropanol an der Oberfläche eines V₂O₅-Katalysators, bei der die im Schema dargestellten Produkte entstehen, folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.



Fünf Sekunden nach Beginn der Reaktion bei 590 K betragen die Konzentrationen der Komponenten im Reaktionsgemisch:

$$c_A = 28.2 \text{ mmol dm}^{-3}$$

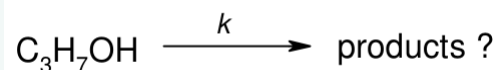
$$c_B = 7.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_C = 8.3 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c_D = 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}$$

6.1 Wie groß ist die Anfangskonzentration c_0 von $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ im System?

6.2 Welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante k für den folgenden Vorgang:



6.3 Wie groß ist die Zeitspanne ($\tau_{1/2}$), innerhalb derer die Konzentration von $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ den Wert $c = c_0/2$ erreicht?

6.4 Welche Werte haben die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 ?

6.5 Welche Werte haben die Konzentrationen c_B , c_C , c_D bei $t = \tau_{1/2}$?

Die Gleichung, die die Änderung der Konzentration von **A** mit der Zeit t für die Reaktion erster Ordnung beschreibt, hat die Form:

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

oder

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

oder

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

Tragen Sie die erhaltenen Antworten in die Tabelle ein.

1	$c_0 =$
2	$k =$
3	$\tau_{1/2}$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$c_B =$
	$c_C =$

$$c_D =$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$.
- **6.2:** $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- **6.3:** $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$, gemessen ab Reaktionsbeginn.
- **6.4:** $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **6.5:** Bei $t = \tau_{1/2}$ gilt $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ und $c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Lösung

6.1 — Anfangskonzentration

Das Substrat A ist Isopropanol (Propan-2-ol), $\text{CC}(\text{O})\text{C}$. Durch Dehydrierung dieses sekundären Alkohols entsteht das Keton B , Aceton (Propan-2-on), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; durch Dehydratisierung entsteht das Alken C , Propen, $\text{C}=\text{CC}$. Das gesättigte Produkt D , C_3H_8 , ist Propan, CCC .

Das angegebene kinetische Schema besteht aus drei parallelen, irreversiblen Reaktionswegen. Zu Beginn sind keine Produkte vorhanden. Jedes verbrauchte Molekül A liefert ein Molekül B , C oder D , wobei alle drei Kohlenstoffatome erhalten bleiben. Bei konstantem Volumen gilt somit

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

Mit den Konzentrationen bei $t = 5 \text{ s}$ ergibt sich

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

6.2 — Gesamtgeschwindigkeitskonstante

Die drei Reaktionswege tragen additiv zum Verbrauch von A bei:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

Daher gilt

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung liefert

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

Somit ergibt sich bei 590 K

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

6.3 — Halbwertszeit

Nach Ablauf der Halbwertszeit gilt $c_A = c_0/2$, also

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

Folglich gilt

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = \boxed{7.05 \text{ s}}.$$

Dies ist die seit Beginn der Reaktion verstrichene Zeit.

6.4 — Einzelne Geschwindigkeitskonstanten

Das Schema ordnet k_2 dem Produkt B , k_1 dem Produkt C und k_3 dem Produkt D zu. Ihre Bildungsgeschwindigkeiten sind daher

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

Beispielsweise ergibt die Integration der ersten Gleichung mit $c_B(0) = 0$

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

Analog gilt

$$c_C = \frac{k_1}{k} (c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k} (c_0 - c_A).$$

Die Konzentration des nach fünf Sekunden verbrauchten A beträgt

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

Die ungerundeten Werte erfüllen $k_1 + k_2 + k_3 = k$.

6.5 — Produktkonzentrationen nach Ablauf der Halbwertszeit

Bei $t = \tau_{1/2}$ beträgt die Konzentration des verbrauchten A

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Da alle drei Produkte direkt aus demselben Edukt über Reaktionswege erster Ordnung entstehen, bleiben ihre Mengenverhältnisse konstant:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

Daher gilt

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9}(23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9}(23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9}(23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

Die Summe der ungerundeten Produktkonzentrationen beträgt wie gefordert
 $23.05 \text{ mmol dm}^{-3} = c_0/2$.

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