

IChO 1982

Theorieaufgaben und Lösungen · Stockholm, Schweden · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

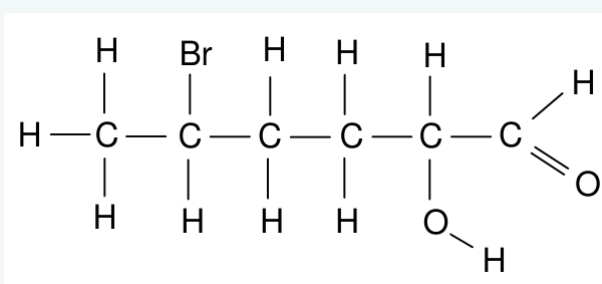
eulersolve.org/icho/1982/

Aufgabe 1: Zehn kurze Fragen A-K (überwiegend Multiple-Choice-Fragen)

A. Der IUPAC-Name der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ lautet

- a) Cobalt(II)-hexaammoniakdichlor,
- b) Cobalt(II)-hexaammoniakdichlorid,
- c) Hexaammincobalt(II)-chlorid.
- d) Hexaammindichlorocobalt(II)
- e) Cobalt(II)-chlorid-Hexaammoniak

B. Der IUPAC-Name der Verbindung



lautet:

- a) 5-Brom-1-hexansäure
- b) 5-Brom-2-hydroxy-1-hexanal
- c) 2-Brom-5-hydroxy-6-hexanal
- d) 2-Brom-2-hydroxy-1-hexanal
- e) 5-Brom-2-hydroxy-1-hexanon

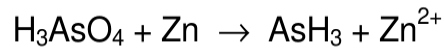
C. Welches der folgenden Säure-Base-Paare eignet sich am besten, um den pH-Wert einer wässrigen Lösung konstant bei 9 zu halten?

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$
- b) $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
- c) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
- d) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
- e) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$

D. Eine der folgenden Aussagen kann nicht richtig sein. Geben Sie an, welche.

- a) Ein wasserlöslicher Feststoff enthält Mg^{2+} , Cr^{3+} und Br^- .
 b) Ein in Natronlauge löslicher Feststoff enthält Al^{3+} , K^+ und SO_4^{2-} .
 c) Ein in wässriger Ammoniaklösung löslicher Feststoff enthält Ag^+ , Cu^{2+} und Cl^- .
 d) Ein in Salpetersäure löslicher Feststoff enthält Ba^{2+} , Fe^{2+} und CO_3^{2-} .
 e) Eine gegenüber Lackmus neutrale Lösung enthält Na^+ , Ca^{2+} und PO_4^{3-} .

E. Vervollständigen Sie die folgende Gleichung:



Die Reaktion wird in saurer Lösung durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Teilchen und gleichen Sie die Reaktionsgleichung aus.

F. Geben Sie den Protolysegrad von Essigsäure mit einer Konzentration von 0.25 mol dm^{-3} an.
 $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$.

- a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e) 8.4 %

G. Eine Lösung mit einem Volumen von 1.00 dm^3 ist mit Bleiiodid, PbI_2 , gesättigt. Die Konzentration der Iodidionen beträgt 2.7 mol dm^{-3} . Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von PbI_2 .

- a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e) 4.9×10^{-9} .

H. Folgende Standardbildungsenthalpien sind gegeben:

Verbindung	ΔH^0
Essigsäure	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
Kohlenstoffdioxid	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
Wasser	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

Die Verbrennungsenthalpie ΔH^0 von Essigsäure beträgt:

- a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c) $-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$;
 d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e) 0.20 MJ mol^{-1}

I. $\text{COCl}_2(\text{g})$ wird bei einem Druck von a in ein leeres Gefäß eingebracht. Es dissoziiert, und bei konstanter Temperatur stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



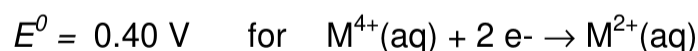
Wenn x den Partialdruck von $\text{CO}_2(\text{g})$ im Gleichgewicht bezeichnet, wie lautet dann der Gleichgewichtsdruck?

- a) $\frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p$
 b) $\frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p$
 c) $\frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p$

$$d) \frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p$$

$$e) \frac{x^3}{(a-3x)^2} = K_p$$

K. Für ein Metall M sind die folgenden Redoxdaten bekannt:



Das E^0 für $M^{4+}(\text{aq}) + 3 e^- \rightarrow M^+(\text{aq})$ beträgt dann:

a) -0.20 V b) -1.00 V c) 1.00 V d) 0.07 V e) -0.07 V

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **A. c)** Hexaammincobalt(II)-chlorid, $[NH_3] \rightarrow [Co+2] (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) \cdot [Cl-] \cdot [Cl-]$.
- **B. b)** 5-Brom-2-hydroxyhexanal, $CC(Br)CCC(O)C=O$; die Stereochemie ist nicht angegeben.
- **C. b)** Ammonium $[NH_4+]$ / Ammoniak N.
- **D. e)** Die Aussage über die gegenüber Lackmus neutrale Lösung.
- **E.** $H_3AsO_4 + 4 Zn + 8 H^+ \rightarrow AsH_3 + 4 Zn^{2+} + 4 H_2O$.
- **F. c)** $\alpha = 0.84\%$.
- **G.** Mit der gedruckten Angabe beträgt das Konzentrationsprodukt $9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$, was **keiner** der Antwortmöglichkeiten entspricht. Falls die beabsichtigte Iodidkonzentration $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ beträgt, lautet die Antwort **c)**, $9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.
- **H. b)** $\Delta_c H^\circ = -0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$.
- **I. a)** $K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2}$, unter Verwendung der Druckkonvention der Antwortmöglichkeiten.
- **K. d)** $E^\circ = +0.07 \text{ V}$.

Lösung

SMILES für Salze geben deren ionische Bestandteile und nicht deren Kristallgitter an. Die SMILES der Koordinationskomplexe verwenden die Erweiterung für koordinative Bindungen, wobei die Pfeile vom Liganden zum Metall zeigen.

A. Nomenklatur von Koordinationsverbindungen

Die beiden Chlorid-Gegenionen, Chlorid $[Cl-]$, erfordern, dass das Komplexkation die Ladung $+2$ trägt. Jeder Ammoniakligand, Ammoniak N, ist neutral, sodass Cobalt die Oxidationszahl $+2$ hat:

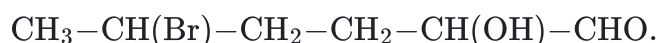
$$z_{\text{Co}} + 6(0) + 2(-1) = 0 \implies z_{\text{Co}} = +2.$$

Koordinierter Ammoniak wird als **Ammin** bezeichnet. Sechs solche Liganden ergeben **Hexaammin**; darauf folgen der Metallname und die Oxidationszahl, und zuletzt wird das Gegenion genannt. Somit lautet der Name **Hexaammincobalt(II)-chlorid**, Antwort **c**.

Die sechs Stickstoffdonoren bilden eine oktaedrische Koordinationssphäre. Die Chloridionen befinden sich außerhalb dieser Sphäre; der SMILES selbst legt deren oktaedrische Geometrie nicht fest.

B. Organische Nomenklatur

Die Struktur lautet



Die Aldehydgruppe hat Vorrang vor der Alkoholgruppe und bestimmt das Suffix **-al**. Ihr Kohlenstoffatom ist Kohlenstoff 1. Die Kette aus sechs Kohlenstoffatomen wird daher wie folgt nummeriert:

- C1: Aldehyd-Kohlenstoffatom;
- C2: Hydroxysubstituent;
- C5: Bromsubstituent.

Die Präfixe werden in alphabetischer Reihenfolge geschrieben, woraus sich **5-Brom-2-hydroxyhexanal**, CC(Br)CCC(O)C=O, ergibt.

Dies entspricht Antwort **b**, deren Formulierung den unnötigen Aldehyd-Lokanten „1“ enthält. Sowohl C2 als auch C5 sind stereogen, doch die Zeichnung legt keine der beiden Konfigurationen fest; daher gehören keine stereochemischen Kennzeichnungen in den SMILES.

C. Auswahl des Puffers

Für eine schwache Säure und ihre konjugierte Base gilt

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} \left(\frac{[\text{konjugierte Base}]}{[\text{Säure}]} \right).$$

Ein Puffer wirkt am wirksamsten, wenn beide Formen in nennenswerten Mengen vorliegen; dies ist in der Nähe von $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$ der Fall.

Unter den aufgeführten Paaren liegt der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert der Säure des Paares **Ammonium/Ammoniak** am nächsten bei pH 9. Ammoniak verbraucht zugegebene Säure, während Ammonium zugegebene Base verbraucht. Daher ist **b** die beste Wahl.

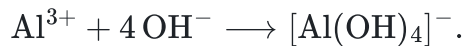
D. Verträglichkeit der angegebenen Ionen

Die beabsichtigte Antwort ist **e**, unter der in der qualitativen Analyse üblichen Annahme, dass die genannten Ionen in nennenswerten Konzentrationen vorliegen.

Die übrigen Aussagen sind chemisch möglich:

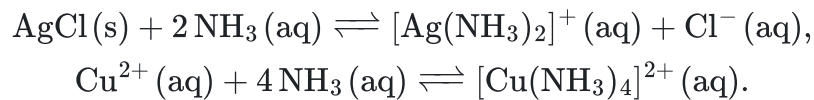
- **a)** Magnesium(II) $[\text{Mg}^{+2}]$, Chrom(III) $[\text{Cr}^{+3}]$ und Bromid $[\text{Br}^-]$ können in wasserlöslichen Bromidsalzen vorkommen.

- **b)** Aluminium(III) $[Al^{3+}]$, Kalium $[K^+]$ und Sulfat $[O^-]S(=O)(=O)[O^-]$ können gemeinsam in einem Sulfatsalz vorkommen. Bei einem Überschuss an Hydroxid, Hydroxid $[OH^-]$, bildet Aluminium lösliches Tetrahydroxoaluminat(III), $[Al(OH)_4]^-$:



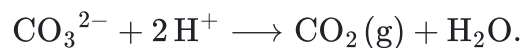
Das Aluminat-Ion weist eine tetraedrische Koordination auf.

- **c)** Silber(I) $[Ag^+]$ und Kupfer(II) $[Cu^{2+}]$ bilden in überschüssigem Ammoniak lösliche Amminkomplexe:



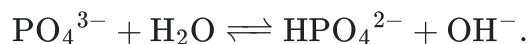
Die Komplexe sind Diamminsilber(I), $[NH_3]^- \rightarrow [Ag^+] <- [NH_3]$, und Tetraamminkupfer(II), $[NH_3]^- \rightarrow [Cu^{2+}] (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) <- [NH_3]$. Der Silberkomplex ist linear. Im wässrigen Kupferkomplex besetzen die vier Ammoniakdonoren annähernd quadratisch angeordnete äquatoriale Positionen, wobei Wasserliganden die Koordinationssphäre vervollständigen; diese Wassermoleküle werden in der verkürzten Formel und im SMILES weggelassen.

- **d)** Barium(II)- $[Ba^{2+}]$ und Eisen(II)-Carbonate $[Fe^{2+}]$ lösen sich in Säure, weil Carbonat, $[O^-]C(=O)[O^-]$, protoniert wird:

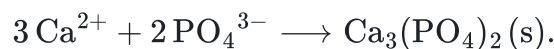


Hier steht $[H^+]$ für das Wasserstoffion, $O=C=O$ für Kohlenstoffdioxid und O für Wasser. Salpetersäure, $O=[N^+]([O^-])O$, kann außerdem Eisen(II) oxidieren, doch dies widerspricht weder der Zusammensetzung des ursprünglichen Feststoffs noch seiner Auflösung.

Bei **e** ist Natrium $[Na^+]$ ein Zuschauerion, doch Orthophosphat, $[O^-]P(=O)([O^-]) [O^-]$, hydrolysiert unter Bildung von Hydroxid:



Das Hydrogenphosphat-Ion ist $OP(=O)([O^-]) [O^-]$. Nennenswerte Mengen an Orthophosphat machen die Lösung daher alkalisch. Außerdem fällt Calcium(II), $[Ca^{2+}]$, Phosphat aus:

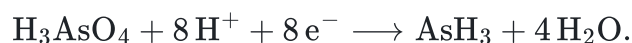


Diese Eigenschaften stehen im Widerspruch zu der beschriebenen neutralen Lösung, die nennenswerte Mengen sowohl an Calcium- als auch an Orthophosphat-Ionen enthalten soll.

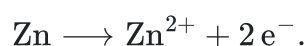
E. Ausgleichen der Redoxgleichung in saurer Lösung

Die arsenhaltigen Spezies sind Arsensäure, $O=[As](O)(O)O$, und Arsan, $[AsH_3]$.

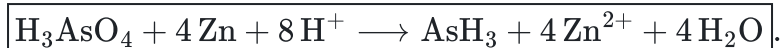
Arsen geht von der Oxidationszahl +5 in H_3AsO_4 zu -3 in AsH_3 über und nimmt dabei acht Elektronen auf. Der Ausgleich von Sauerstoff mit Wasser und von Wasserstoff mit Wasserstoffionen ergibt



Zink wird zu Zink(II), $[Zn^{2+}]$, oxidiert:



Diese Oxidationsteilgleichung wird mit vier multipliziert und addiert:



Beide Seiten enthalten ein Arsenatom, vier Zinkatome, vier Sauerstoffatome und elf Wasserstoffatome. Beide Seiten haben die Gesamtladung +8.

F. Protolysegrad von Essigsäure

Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, dissoziiert in Acetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, und Wasserstoffionen:



Es sei $c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$, und x sei die Konzentration des dissoziierten Anteils. Unter Vernachlässigung des Beitrags des Wassers zur Wasserstoffionenkonzentration gilt

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

Mit dem üblichen Konzentrationsausdruck gilt

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ergibt

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit beträgt der dissoziierte Anteil

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

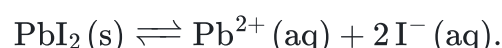
und der Prozentsatz beträgt

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

Die Antwort ist daher **c**.

G. Löslichkeitsprodukt von Bleiiodid

Blei(II)-iodid, ionischer SMILES $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$, löst sich gemäß



Die Ionen sind Blei(II), $[\text{Pb}^{2+}]$, und Iodid, $[\text{I}^-]$. Unter der Annahme, dass sie ausschließlich aus dem Lösungsvorgang stammen, gilt

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}.$$

Das konzentrationsbezogene Löslichkeitsprodukt ist daher

$$K_{\text{sp},c} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{[\text{I}^-]^3}{2}.$$

Mit der tatsächlich gedruckten Konzentration, 2.7 mol dm^{-3} , gilt

$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Keine Antwortmöglichkeit stimmt damit überein.

Falls als Konzentration beabsichtigt war: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, dann gilt

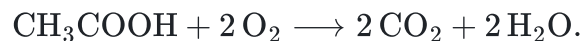
$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

was Antwort **c** entspricht.

Das angegebene Lösungsvolumen ist nicht erforderlich, da die Ionenkonzentration bereits gegeben ist. Diese Berechnungen verwenden die in der Frage implizierte Konvention des Konzentrationsprodukts; ein thermodynamisches Löslichkeitsprodukt würde stattdessen Aktivitäten verwenden.

H. Verbrennungsenthalpie

Die vollständige Verbrennung von Essigsäure lautet



Die Spezies sind Essigsäure $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Wasser O .

Nach dem Hess'schen Satz gilt

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{Produkte}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Edukte}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

Die Standardbildungsenthalpie von elementarem Sauerstoff in seinem Standardzustand ist null. Daher gilt

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Dies gilt pro Mol verbrannter Essigsäure und ergibt Antwort **b**.

I. Gleichgewichtsausdruck

Die Reaktion lautet



Die molekularen Spezies sind Phosgen (Carbonyldichlorid), $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$; Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; und Chlor, ClCl . Graphit ist ein ausgedehnter Festkörper, dessen Gitter nicht durch einen einzelnen molekularen SMILES dargestellt werden kann.

In einem Gefäß mit festem Volumen bei konstanter Temperatur folgen die Partialdruckänderungen den stöchiometrischen Stoffmengenänderungen. Da der Kohlenstoffdioxiddruck im Gleichgewicht x beträgt, gilt

Gas	Anfangspartialdruck	Änderung	Gleichgewichtspartialdruck
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

Reiner Graphit hat die Aktivität eins und erscheint nicht im Druckausdruck. Somit gilt in der Konvention der Antwortmöglichkeiten

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}(p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a - 2x)^2}.$$

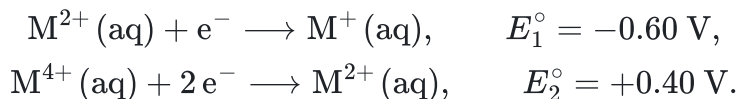
Daher gilt

$$K_p = \frac{4x^3}{(a - 2x)^2},$$

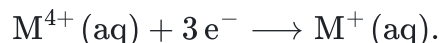
was Antwort **a** entspricht.

K. Kombination von Standardreduktionspotentialen

Die gegebenen Reduktionen lauten



Ihre Addition ergibt



Potentiale können nicht direkt addiert werden. Die additiven Größen sind die Änderungen der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Folglich gilt

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

also

$$E^\circ = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

Somit gilt

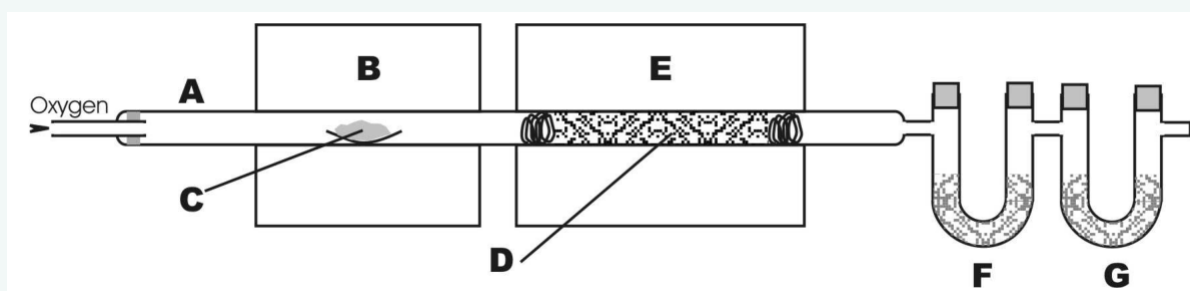
$$E^\circ \approx +0.07 \text{ V},$$

woraus sich Antwort **d** ergibt.

Da das Metall nicht näher angegeben ist, können keine elementspezifischen SMILES zugeordnet werden. Allgemeine Platzhalter für geladene Atome für die Metall(IV)-, Metall(II)- und Metall(I)-Ionen sind [*+4], [*+2] bzw. [*+]; diese codieren lediglich ein nicht näher angegebenes Atom und seine Ladung.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 2: Liebig'sche Verbrenungsanalyse und Identifizierung einer organischen Flüssigkeit C



Die quantitative Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff wurde ursprünglich mit einem Verfahren und einer Apparatur (siehe Abbildung) durchgeführt, die der berühmte Chemiker Justus Liebig im Jahr 1831 entwickelt hatte. Eine sorgfältig eingewogene Probe der organischen Verbindung (C) wird in ein Verbrennungsrohr (A) eingebracht und durch Erhitzen in einem Ofen (B) verdampft. Die Dämpfe werden von einem Sauerstoffstrom durch eine erhitzte Kupferoxidfüllung (D) und durch einen weiteren Ofen (E) geleitet, der die quantitative Oxidation von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser gewährleistet. Der Wasserdampf wird in einem gewogenen Rohr (F) mit Magnesiumperchlorat absorbiert, das Kohlenstoffdioxid in einem weiteren gewogenen Rohr (G), das mit Natriumhydroxid imprägnierten Asbest enthält.

Eine reine flüssige Probe, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, wird in ein 0.57148 g schweres Platinschiffchen eingebracht, das bei erneuter Wägung 0.61227 g wiegt. Die Probe wird entzündet, und die zuvor gewogenen Absorptionsrohre werden erneut gewogen. Die Masse des Wasserabsorptionsrohrs hat von 6.47002 g auf 6.50359 g zugenommen, und die Masse des Kohlenstoffdioxidabsorptionsrohrs ist von 5.46311 g auf 5.54466 g gestiegen.

2.1 Berechnen Sie die Massenanteile der Elemente in der Verbindung.

2.2 Geben Sie die Verhältnisformel der Verbindung an.

Zur Abschätzung der molaren Masse der Verbindung wurden 1.0045 g verdampft. Das bei einer Temperatur von 350 K und einem Druck von 35.0 kPa gemessene Volumen betrug 0.95 dm³.

2.3 Geben Sie die molare Masse und die Summenformel der Verbindung an.

2.4 Zeichnen Sie mögliche Strukturen, die der Summenformel entsprechen, unter Ausschluss cyclischer Strukturen, von Stereoisomeren, Peroxiden und ungesättigten Verbindungen. Es gibt etwa 15 Möglichkeiten. Geben Sie 10 davon an.

Beim Erhitzen der Verbindung mit Natronlauge entstehen zwei Produkte. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemischs wird eine der Substanzen gewonnen. Die andere Substanz wird nach dem Ansäuern durch Destillation gereinigt und erweist sich als Säure.

2.5 Welche Strukturen kommen für die Verbindung C infrage?

0.1005 g der Säure werden in Wasser gelöst und mit Natronlauge der Konzentration 0.1000 mol dm⁻³ titriert. Nach Zugabe von 16.75 cm³ Natronlauge schlägt der Indikator um.

2.6 Was war die ursprüngliche Substanz C?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Die Massenanteile betragen für Kohlenstoff **54.56%**, für Wasserstoff **9.21%** und für Sauerstoff **36.23%**.
- **2.2:** Verhältnisformel: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.
- **2.3:** Molare Masse: 88 g mol^{-1} ; Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
- **2.4:** Zehn zulässige Konstitutionsstrukturen sind nachstehend aufgeführt. Die Stereochemie ist nicht angegeben, da Stereoisomere bei der Zählung ausgeschlossen sind.

Name	Halbstrukturformel	SMILES
Butansäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
2-Methylpropansäure	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
Methylpropanoat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
Ethylethanoat	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
Propylmethanoat	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
Propan-2-yl-methanoat	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>
2-Hydroxybutanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	<chem>CCC(O)C=O</chem>
3-Hydroxybutanal	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-Hydroxybutan-2-on	$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-Hydroxybutan-2-on	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- **2.5:** Die vier infrage kommenden Ester sind **Methylpropanoat** CCC(=O)OC, **Ethylethanoat** CC(=O)OCC, **Propylmethanoat** CCCOC=O und **Propan-2-yl-methanoat** CC(C)OC=O.
- **2.6:** Die ursprüngliche Substanz ist **Ethylethanoat (Ethylacetat)**, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, SMILES CC(=O)OCC.

Lösung

2.1 — Massenanteile

Die Masse der Probe beträgt

$$m_{\text{Probe}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

Aus den Massenzunahmen der Absorptionsrohre ergeben sich die Massen von Wasser O und Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(\text{CO}_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

Mit den molaren Atommassen von 12.01, 1.008 und 16.00 g mol^{-1} für Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Sauerstoff ergibt sich

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

Da die Verbindung nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, ergibt sich die Sauerstoffmasse aus der Differenz:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

Damit gilt

$$\begin{aligned}w(\text{C}) &= \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%, \\w(\text{H}) &= \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%, \\w(\text{O}) &= \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%.\end{aligned}$$

2.2 — Verhältnisformel

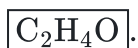
Die Stoffmengen der Atome in der Probe betragen

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\n(\text{H}) &= \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\n(\text{O}) &= \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Division durch die kleinste Stoffmenge ergibt

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

Die Verhältnisformel lautet somit



2.3 — Molare Masse und Summenformel

Wird der Dampf als ideales Gas behandelt, gilt

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das Volumen ist mit zwei signifikanten Stellen angegeben, daher wird das Ergebnis angegeben als

$$\boxed{M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Die molare Masse der Verhältnisformel beträgt

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

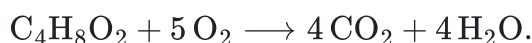
Daraus folgt

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

und die Summenformel lautet



Die ausgeglichene Gleichung ihrer vollständigen Verbrennung mit Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$ lautet



2.4 — Zehn mögliche Strukturen

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Da Ringe und Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ausgeschlossen sind, ist eine Carbonylgruppe erforderlich. Das zweite Sauerstoffatom kann in einer Carbonsäure-, Ester-, Hydroxy- oder Ethergruppe vorkommen.

Die zehn Strukturen in der Tabelle unter „Antworten“ umfassen zwei Carbonsäuren, vier Ester, zwei Hydroxyaldehyde und zwei Hydroxyketone. Jede enthält genau vier Kohlenstoffatome, acht Wasserstoffatome und zwei Sauerstoffatome, ohne Ring oder Peroxidbindung.

Für die geforderten Zeichnungen geben die Halbstrukturformeln die Verknüpfung der Atome an: Alle Bindungen sind Einfachbindungen, mit Ausnahme der angegebenen Carbonyl-Doppelbindung. Die endständige Aldehydgruppe –CHO enthält ein Carbonyl-Kohlenstoffatom, das an Wasserstoff gebunden ist. Bei den Hydroxyaldehyden beginnt die Nummerierung an diesem Aldehyd-Kohlenstoffatom; bei den Hydroxyketonen befindet sich die Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom 2. Stereoisomere werden nicht gesondert gezählt.

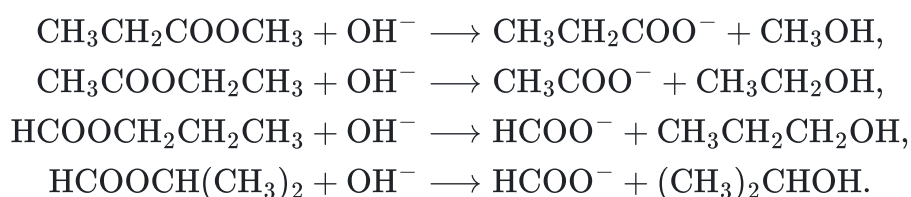
2.5 — Mit der alkalischen Hydrolyse vereinbare Strukturen

Beim Erhitzen eines Esters mit Natriumhydroxid $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ entstehen ein Alkohol und ein Natriumcarboxylat. Der neutrale Alkohol kann aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Das Carboxylat verbleibt in Lösung, bis durch Ansäuern die entsprechende Carbonsäure freigesetzt wird.

Bei einem Ester mit vier Kohlenstoffatomen kann die Verteilung auf den Säure- und den Alkoholrest $3 + 1$, $2 + 2$ oder $1 + 3$ betragen. Für den Alkoholrest mit drei Kohlenstoffatomen gibt es zwei mögliche Verknüpfungen. Daraus ergeben sich vier infrage kommende Ester:

Mögliche Verbindung C	Erhaltener Alkohol	Nach dem Ansäuern erhaltene Säure
Methylpropanoat $\text{CCC}(=\text{O})\text{OC}$	Methanol CO	Propansäure $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$
Ethylethanoat $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Ethanol CCO	Ethansäure $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
Propylmethanoat $\text{CCCOC}=\text{O}$	Propan-1-ol CCCO	Methansäure $\text{O}=\text{CO}$
Propan-2-yl-methanoat $\text{CC}(\text{C})\text{OC}=\text{O}$	Propan-2-ol $\text{CC}(\text{O})\text{C}$	Methansäure $\text{O}=\text{CO}$

Die ausgeglichenen Hydrolysegleichungen in Ionenschreibweise lauten



Die hier vorkommenden Ionen sind Hydroxid $[\text{OH}^-]$, Propanoat $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, Ethanoat $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ und Methanoat $[\text{O}^-]\text{C}=\text{O}$.

2.6 — Identifizierung der ursprünglichen Substanz

Alle drei infrage kommenden Säuren sind Monocarbonsäuren und verbrauchen ein Mol Hydroxid pro Mol Säure. Somit gilt

$$\begin{aligned}n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\ &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Die experimentell bestimmte molare Masse der Säure beträgt daher

$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Damit ist die Säure als **Ethansäure (Essigsäure)** CC(=O)O identifiziert; ihre Formel lautet CH3COOH, und ihre aus der Formel berechnete molare Masse beträgt ungefähr 60.05 g mol^{-1} .

Die Titrationsreaktion lautet

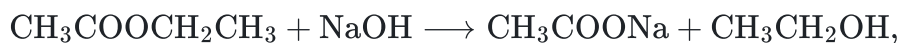


Der Ethanoatrest enthält zwei Kohlenstoffatome, sodass von den ursprünglichen vier Kohlenstoffatomen zwei für den Alkoholrest verbleiben. Dieser Alkohol ist daher Ethanol CCO, und der ursprüngliche Ester ist



mit dem SMILES-Code CC(=O)OCC.

Seine alkalische Hydrolyse lautet



wobei Natriumethanoat den SMILES-Code [Na+].CC(=O)[O-] hat. Ethanol ist das erste abdestillierte Produkt.

Beim Ansäuern wird Ethanoat protoniert; mit Oxonium [OH3+] als Darstellung der zum Ansäuern verwendeten Lösung gilt



Die entstandene Ethansäure ist das zweite isolierte Produkt.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 3: Analyse von Methanol-Formaldehyd-Lösungen mit Dichromat und Iod

In einer chemischen Fabrik, in der Formaldehyd durch Oxidation von Methanol hergestellt wird, sollen wässrige Lösungen analysiert werden, die Methanol und Formaldehyd enthalten. Zur Überprüfung des Verfahrens werden zunächst Versuche mit bekannten Mengen an Methanol und Formaldehyd durchgeführt. Folgende wässrige Lösungen werden verwendet:

Methanol, 5.00 g dm^{-3}

Formaldehyd, 5.00 g dm^{-3}

Kaliumdichromat, $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Ammonium Eisen(II)-sulfat, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

Iod, $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

Natriumthiosulfat, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$.

I. 10.00 cm^3 Methanollösung und 100.00 cm^3 Kaliumdichromatlösung werden gemischt, etwa 100 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure werden zugegeben, und die Lösung wird etwa 30 Minuten stehen gelassen. Anschließend werden die überschüssigen Dichromationen mit Eisen(II)-Ionen

titriert, wobei Diphenylaminsulfonsäure als Redoxindikator verwendet wird (Farbumschlag von Rotviolett nach Hellgrün). Das verbrauchte Volumen der Eisen(II)-Lösung beträgt 43.5 cm^3 .

II. 10.00 cm^3 Formaldehydlösung und 50.00 cm^3 Iodlösung werden gemischt. Natronlauge wird bis zur alkalischen Reaktion zugegeben, und das Gemisch wird etwa 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird Salzsäure bis zur neutralen Reaktion zugegeben und das überschüssige Iod durch Titration mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indikator bestimmt. Das benötigte Volumen der Thiosulfatlösung beträgt 33.3 cm^3 .

3.1 Berechnen Sie anhand der Analysendaten aus I und II die umgesetzten Stoffmengen und die Stoffmengenverhältnisse von Methanol zu Dichromationen und von Formaldehyd zu Iod.

3.2 Stellen Sie ausgeglichene Gleichungen für alle in den Versuchen I und II beschriebenen Reaktionen auf.

III. Es wird überprüft, dass Iod nicht mit Methanol reagiert. Einer Lösung, die sowohl Methanol als auch Formaldehyd enthält, werden zwei Proben von jeweils 10.00 cm^3 entnommen.

Eine Probe wird wie in I mit 100.00 cm^3 Kaliumdichromatlösung und konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Die überschüssigen Dichromationen verbrauchen 4.8 cm^3 Eisen(II)-Lösung.

Die andere Probe wird mit 50.00 cm^3 Iodlösung gemischt und wie in II behandelt. Das überschüssige Iod verbraucht 16.50 cm^3 Thiosulfatlösung.

3.3 Geben Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktionen an und berechnen Sie die Gehalte an Methanol und Formaldehyd in der Lösung. Geben Sie Ihr Ergebnis in g dm^{-3} an.

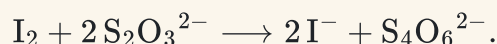
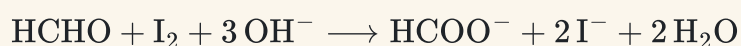
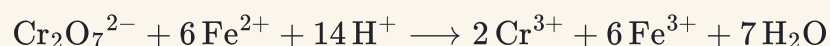
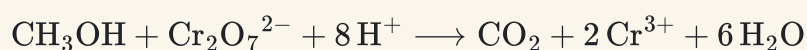
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1:** Die umgesetzten Stoffmengen sind:

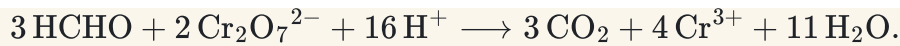
Versuch	Analyt	Verbrauchtes Oxidationsmittel	Stoffmengenverhältnis Analyt/Oxidationsmittel
I	Methanol: 1.56 mmol	Dichromat: 1.550 mmol	$1.008 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$
II	Formaldehyd: 1.67 mmol	Iod: 1.670 mmol	$0.998 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$

- 3.2:** Die wesentlichen Netto-Ionengleichungen lauten



Die Neutralisation lautet $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Die Umwandlungen von Iod in alkalischer Lösung werden in der Lösung ausführlich dargestellt.

- 3.3:** Auch Formaldehyd wird durch Dichromat in saurer Lösung vollständig oxidiert:



Die übrigen analytischen Reaktionen entsprechen denen in **3.2**. Die Konzentrationen betragen

$$\text{Methanol: } 1.94 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\text{Formaldehyd: } 10.1 \text{ g dm}^{-3}.$$

Mit der gerundeten molaren Masse von 30.0 g mol^{-1} ergibt die Berechnung für Formaldehyd vor der Rundung auf drei signifikante Stellen 10.05 g dm^{-3} .

Lösung

3.1 — Umgesetzte Stoffmengen und Stoffmengenverhältnisse

Es werden die gerundeten molaren Massen verwendet:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

In den Zwischenrechnungen werden zusätzliche Stellen beibehalten, um Rundungsfehler zu vermeiden.

Bei der Dichromat-Rücktitration nimmt jedes Dichromation sechs Elektronen auf, während jedes Eisen(II)-Ion eines abgibt. Somit gilt

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{verbleibend}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

Bei der Iod-Rücktitration reagiert ein Iodmolekül mit zwei Thiosulfationen:

$$n(\text{I}_2)_{\text{verbleibend}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

Versuch I.

Die Masse und die Stoffmenge des Methanols in der Probe betragen

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die anfängliche Dichromatstoffmenge beträgt

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bei der Rücktitration werden verbraucht:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daraus folgt

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{verbleibend}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

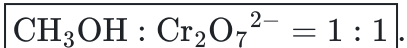
und die durch Methanol verbrauchte Stoffmenge beträgt

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{umgesetzt}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Damit ergibt sich

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{umgesetzt}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

woraus das einfache stöchiometrische Verhältnis folgt:



Versuch II.

Die Formaldehydstoffmenge beträgt

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Zu Beginn gilt

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Wird das abgedruckte Titrationsvolumen als 33.3 cm^3 interpretiert, ergibt sich

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die verbleibende Iodstoffmenge beträgt daher

$$n(\text{I}_2)_{\text{verbleibend}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

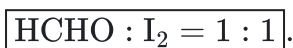
Somit gilt

$$n(\text{I}_2)_{\text{umgesetzt}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

und

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{umgesetzt}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

Daraus folgt

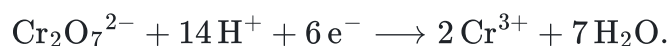


Die gemessenen Verhältnisse liegen nahe bei den einfachen ganzzahligen Verhältnissen; im Folgenden werden die exakten stöchiometrischen Verhältnisse der ausgeglichenen Reaktionsgleichungen verwendet.

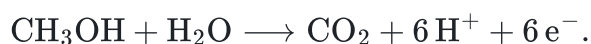
3.2 — Bestimmung der Produkte und ausgeglichene Reaktionsgleichungen

Versuch I: Oxidation von Methanol.

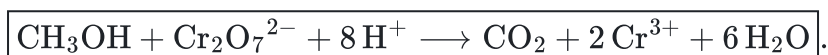
In saurer Lösung lautet die Teilgleichung der Dichromatreduktion



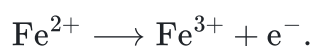
Das beobachtete Methanol/Dichromat-Verhältnis von 1 : 1 bedeutet daher, dass ein Methanolmolekül sechs Elektronen abgibt. Sein Kohlenstoffatom hat zunächst die Oxidationszahl -2 , sodass seine endgültige Oxidationszahl $+4$ beträgt. Unter diesen sauren Bedingungen ist das Produkt Kohlenstoffdioxid:



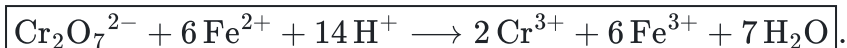
Die Addition der Teilgleichungen ergibt



Bei der Rücktitration wird Eisen(II) gemäß folgender Gleichung oxidiert:

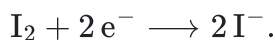


Die Addition des Sechsfachen dieser Teilgleichung zur Teilgleichung der Dichromatreduktion ergibt



Versuch II: Oxidation von Formaldehyd.

Ein Iodmolekül nimmt zwei Elektronen auf:

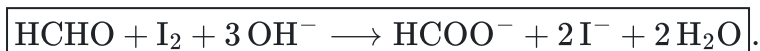


Das Formaldehyd/Iod-Verhältnis von 1 : 1 entspricht daher einer Oxidation von Formaldehyd unter Abgabe von zwei Elektronen. Die Oxidationszahl seines Kohlenstoffatoms ändert sich von 0 zu +2: Die Aldehydgruppe wird zu einer Carboxylatgruppe, sodass in der alkalischen Lösung Formiat entsteht.

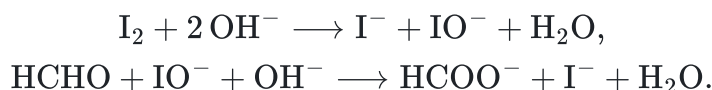
Die Oxidationsteilgleichung lautet



Die Addition der Teilgleichungen ergibt



Die Rolle von Iod in alkalischer Lösung lässt sich auch durch die Bildung von Hypoiodit mit anschließender Oxidation von Formaldehyd darstellen:



Die Summe dieser beiden Gleichungen ergibt dieselbe Nettogleichung der Oxidation.

Die Zugabe von Säure neutralisiert überschüssige Hydroxidionen,



und wandelt verbleibendes Hypoiodit in Gegenwart von Iodid wieder in Iod um:



Schließlich wird Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert:

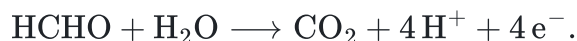


Die Addition dieser Teilgleichung zur Teilgleichung der Iodreduktion ergibt die Titrationsgleichung

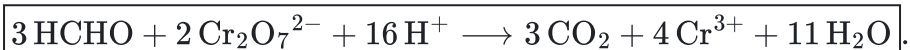


3.3 — Analyse des Gemisches

Unter den stark oxidierenden Bedingungen von Versuch I wird auch Formaldehyd vollständig zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Die Oxidationszahl seines Kohlenstoffatoms ändert sich von 0 zu +4, wobei vier Elektronen abgegeben werden:



Die Addition des Dreifachen dieser Teilgleichung zum Zweifachen der Teilgleichung der Dichromatreduktion ergibt



Somit verbraucht jedes Mol Methanol ein Mol Dichromat, während jedes Mol Formaldehyd $2/3$ Mol Dichromat verbraucht. Die Iodreaktion und die beiden Rücktitrationsreaktionen entsprechen weiterhin den in **3.2** angegebenen Reaktionen.

Zunächst wird Formaldehyd unabhängig bestimmt, da Iod nicht mit Methanol reagiert. Die nach der Behandlung der zweiten Probe verbleibende Iodstoffmenge beträgt

$$n(\text{I}_2)_{\text{verbleibend}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die Formaldehydstoffmenge in einer Probe von 10.00 cm^3 beträgt daher

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{umgesetzt}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol.}}$$

Für die erste Probe beträgt die verbleibende Dichromatstoffmenge

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{verbleibend}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Damit beträgt die insgesamt verbrauchte Dichromatstoffmenge

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{umgesetzt}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Es sei x die Methanolstoffmenge in jeder der ursprünglichen Proben von 10.00 cm^3 . Die Dichromatbilanz lautet

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{umgesetzt}} \quad .$$

Somit gilt

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol.}}$$

Die gesuchten Massenkonzentrationen beziehen sich auf das ursprüngliche Probenvolumen von 0.01000 dm^3 :

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Namen und SMILES der verwendeten Spezies

Spezies	SMILES
Methanol, CH_3OH	CO
Formaldehyd (Methanal), HCHO	C=O
Kohlenstoffdioxid, CO_2	O=C=O
Formiat-Ion (Methanoat-Ion), HCOO^-	[H]C(=O)[O-]
Dichromation, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]
Chrom(III)-Ion, Cr^{3+}	[Cr+3]
Eisen(II)-Ion, Fe^{2+}	[Fe+2]
Eisen(III)-Ion, Fe^{3+}	[Fe+3]
Iod, I_2	II
Iodidion, I^-	[I-]
Hypoiodition, IO^-	[O-]I
Thiosulfation, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]

Spezies	SMILES
Tetrathionate, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
Wasserstoffion, H^+	<chem>[H+]</chem>
Hydroxidion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>

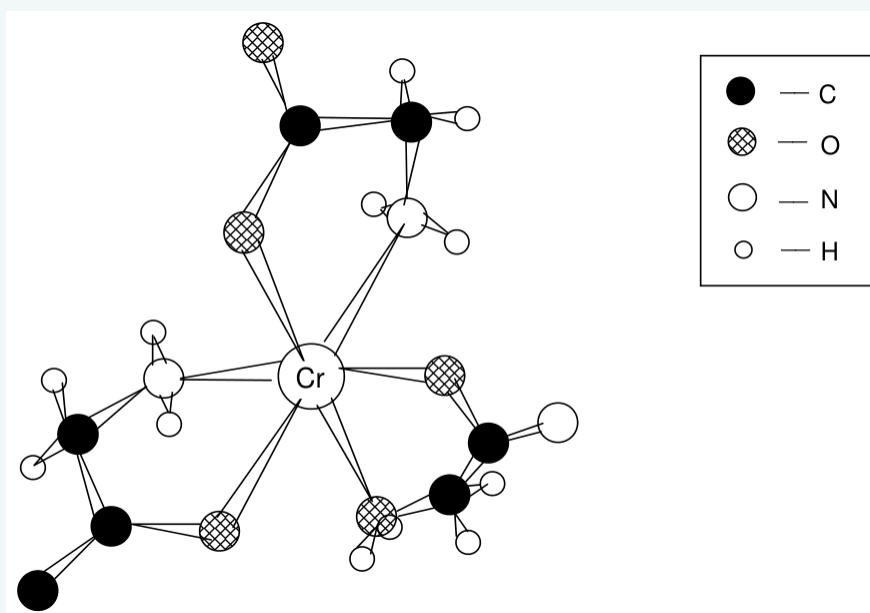
Diese SMILES geben die Verknüpfung der Atome und die Formalladungen an; die Solvatation in wässriger Lösung ist implizit enthalten. Dichromat besteht aus zwei annähernd tetraedrischen Chrom-Sauerstoff-Einheiten, die ein Sauerstoffatom gemeinsam haben; diese Geometrie wird durch seinen SMILES nicht ausdrücklich codiert. Elektronenübertragungen werden durch die obigen Teilgleichungen dargestellt.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 4: Koordinationsverbindungen des Chroms(III): Isomere des Glycinato-Komplexes und ein Chromchlorid-Hydrat

Ein Übergangsmetallatom oder -ion kann unmittelbar an mehrere Atome oder Moleküle gebunden sein, die es umgeben (Liganden) und dabei eine charakteristische Anordnung bilden. Dies ist das wesentliche Strukturmerkmal einer wichtigen Klasse sogenannter Koordinations- oder Komplexverbindungen. Bilden zwei oder mehr Atome eines einzelnen Liganden Bindungen zum selben Zentralatom aus, so spricht man davon, dass der Ligand ein Chelat bildet (griechisch chele = Krebsschere).

Das Glycinat-Ion, $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COO}^-$, ist ein zweizähniger Chelatligand, der beispielsweise Tris(glycinato)chrom(III)-Komplexe bilden kann. Die Abbildung zeigt eine mögliche Struktur eines solchen Komplexes. Sauerstoff und Stickstoff müssen benachbarte Oktaederpositionen besetzen, da die N--C--C--O -Kette zu kurz ist, um das Chromion zu „umgreifen“.



4.1 Wie viele verschiedene Konfigurationsisomere des Komplexes sind möglich, wenn optische Isomere nicht mitgezählt werden?

4.2 Welche dieser Isomere lassen sich weiter in optische Isomere auftrennen?

Eine andere Koordinationsverbindung des Chroms wurde analysiert und wies die folgende Massenzusammensetzung auf: 19.5 % Cr, 40.0 % Cl, 4.5 % H und 36.0 % O. Eine Probe von 0.533 g der Verbindung wurde in 100 cm³ Wasser gelöst, und 10 cm³ Salpetersäure (2 mol dm⁻³) wurden zugegeben. Anschließend wurde Silbernitratlösung im Überschuss zugesetzt; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Masse betrug 0.287 g.

Als eine Probe von 1.06 g in einem Strom trockener Luft schonend auf 100 °C erhitzt wurde, wurden 0.144 Wasser ausgetrieben.

Der Gefrierpunkt einer Lösung aus 1.33 g der Verbindung und 100 cm³ Wasser betrug -0.18 °C. (Die molale Gefrierpunktserniedrigung von Wasser beträgt 1.82 K kg mol⁻¹).

Verwenden Sie alle experimentellen Angaben, um die folgenden Aufgaben zu lösen:

4.3 Leiten Sie die Verhältnisformel der Verbindung her.

4.4 Leiten Sie eine Formel für die Verbindung ab, aus der die Liganden des Chromions hervorgehen. Geben Sie zur Begründung Ihres Ergebnisses Stoffmengenverhältnisse an.

4.5 Skizzieren Sie alle möglichen räumlichen Anordnungen der Liganden um das Chromion.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1:** Zwei geometrische Isomere: **fac**- und **mer**-Tris(glycinato)chrom(III).
- **4.2:** Beide bilden ein Enantiomerenpaar, dessen Mitglieder üblicherweise mit Δ und Λ bezeichnet werden. Insgesamt gibt es somit **vier Konfigurationsstereoisomere**.
- **4.3:** $\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$, üblicherweise als $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ geschrieben, Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat.
- **4.4:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, **Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid-Dihydrat**. Auf jedes Chromatom entfallen zwei koordinierte Chloridionen, vier koordinierte Wassermoleküle, ein Chlorid-Gegenion und zwei Kristallwassermoleküle.
- **4.5:** **cis**- und **trans**-Anordnungen von $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; beide sind achiral.

Im Folgenden werden Namen, Struktur-SMILES und genaue Beschreibungen der Anordnungen angegeben.

Lösung

Die nachstehenden Koordinationsstrukturen verwenden **erweiterte SMILES**, wobei die Pfeile für koordinative Bindungen zum Metall zeigen und @OH-Kennzeichnungen die oktaedrische Stereochemie angeben. Sie legen die Konnektivität und Konfiguration fest, jedoch nicht die Konformationen der Chelatringe oder die Kristallpackung.

4.1 — Geometrische Isomere des Glycinato-Komplexes

Glycinat oder 2-Aminoacetat, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, hat die SMILES-Darstellung NCC(=O)[O-]. Jeder Ligand bindet über sein Stickstoffatom und ein Carboxylat-Sauerstoffatom an benachbarten Oktaederpositionen an das Chrom(III)-Ion, Cr^{3+} , SMILES [Cr+3].

Die drei Stickstoffdonoren können nur zwei unterschiedliche Anordnungstypen einnehmen:

Isomer	Anordnung der Stickstoffdonoren	Trans-Donorpaare
fac- Tris(glycinato)chrom(III)	Alle drei besetzen eine Dreiecksfläche; jedes Stickstoffpaar steht cis zueinander.	Drei Stickstoff–Sauerstoff-Paare
mer- Tris(glycinato)chrom(III)	Zwei stehen einander gegenüber; die drei liegen in einer Ebene durch das Chromatom.	Ein Stickstoff–Stickstoff-, ein Sauerstoff–Sauerstoff- und ein Stickstoff–Sauerstoff-Paar

Drei Stickstoffdonoren können entweder kein oder ein Trans-Paar bilden. Die Berücksichtigung der Verknüpfungen innerhalb jedes Chelats ergibt keine weitere geometrische Klasse, wenn Spiegelbilder gemeinsam gezählt werden.

Die Antwort lautet daher **zwei**.

4.2 — Optische Isomerie

Bei beiden geometrischen Isomeren bilden die drei Chelatringe eine Anordnung mit einem bestimmten Drehsinn um das Chromatom. Eine Spiegelung kehrt diesen Drehsinn um, und keine Drehung bringt die entstehenden Strukturen zur Deckung, wenn die drei Stickstoff–Sauerstoff-Chelatverknüpfungen erhalten bleiben.

Somit **treten sowohl die fac- als auch die mer-Form als Δ/Λ -Enantiomerenpaare auf**. Die Donorpositionen der mer-Form allein dürfen nicht zur Beurteilung der Chiralität herangezogen werden: Es ist auch entscheidend, welches Stickstoffatom mit welchem Sauerstoffatom verbunden ist.

Die folgenden SMILES geben beide Mitglieder jedes Paares an; „erstes“ und „Spiegelbild“ weisen keine absolute Δ/Λ -Bezeichnung zu.

Konfiguration von Tris(glycinato)chrom(III)	Erweiterte stereochemische SMILES
fac, erstes Enantiomer	<chem>[Cr@OH15+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
fac, Spiegelbild	<chem>[Cr@OH5+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, erstes Enantiomer	<chem>[Cr@OH8+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, Spiegelbild	<chem>[Cr@OH10+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

Es gibt daher $2 \times 2 = \boxed{4}$ Konfigurationsstereoisomere, wobei Unterschiede in der Ringkonformation nicht berücksichtigt werden.

4.3 – Verhältnisformel

Verwendet werden die gerundeten molaren Atommassen 52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 g mol⁻¹ für Cr, Cl, H, O beziehungsweise Ag.

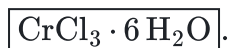
Für eine Probe von 100 g:

Element	Stoffmenge / mol	Verhältnis bezogen auf Chrom
Cr	19.5/52.0 = 0.375	1
Cl	40.0/35.5 = 1.127	3.00
H	4.5/1.0 = 4.5	12
O	36.0/16.0 = 2.25	6.00

Damit lautet die Verhältnisformel



Wasserstoff und Sauerstoff entsprechen sechs Molekülen Wasser, H₂O, SMILES o, pro Chromatom:

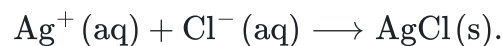


Diese Zusammensetzung allein erlaubt keine Unterscheidung zwischen koordiniertem Wasser und Kristallwasser. Die molare Masse der Formeleinheit beträgt

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = \boxed{266.5 \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.4 – Koordinationsformel

Chloridfällung. Der Niederschlag ist Silber(I)-chlorid, AgCl, mit der ionischen SMILES-Darstellung der Formeleinheit [Ag+] · [Cl-]. Silber(I)-Ionen, [Ag+], fällen freie Chloridionen, [Cl-]:



Die ausgefällte Stoffmenge beträgt

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Probe enthält

$$n(\text{Formeleinheiten}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$\frac{n(\text{fällbares Chlorid})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

Unter den vorgesehenen Fällungsbedingungen wird damit das Chlorid außerhalb der Koordinationssphäre erfasst. Daher ist **eines der drei Chloridionen ein Gegenion, und zwei sind koordiniert.**

Wasserverlust beim Erhitzen. Wird die gedruckte Angabe „0.144“ als 0.144 g interpretiert, so gilt

$$n(\text{abgegebenes Wasser}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

während

$$n(\text{Formeleinheiten}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Somit gilt

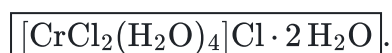
$$\frac{n(\text{abgegebenes Wasser})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

Durch schonendes Erhitzen werden daher **zwei Kristallwassermoleküle** pro Chromatom entfernt. Von den insgesamt sechs Wassermolekülen **verbleiben vier als Aqualiganden**.

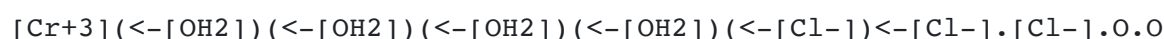
Die sich daraus ergebende oktaedrische Koordinationssphäre enthält vier Aqualiganden und zwei Chloridoliganden. Ihre Ladung beträgt

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

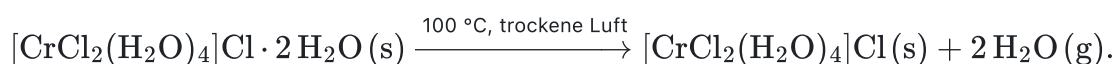
Die Verbindung ist daher **Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid-Dihydrat**:



Ihre erweiterte SMILES-Darstellung ohne Festlegung der cis/trans-Geometrie lautet:



Die entsprechende Abgabe von Gitterwasser ist



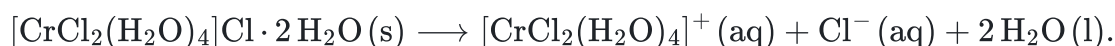
Bestätigung durch den Gefrierpunkt. Setzt man 100 cm^3 Wasser mit 0.100 kg gleich, so beträgt die analytische Molalität

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

Mit $\Delta T_f = i K_f m$ ergibt sich

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

Jede Formeleinheit liefert somit ungefähr **zwei gelöste Stoffteilchen**, in Übereinstimmung mit



Diese Teilchen sind das **Tetraaquadichloridochrom(III)-Kation** und das **Chlorid-Gegenion**. Das Gitterwasser geht in das Lösungsmittel über.

Alle drei experimentellen Verhältnisse stimmen überein:

$$\boxed{\frac{n(\text{freies Chlorid})}{n(\text{Cr})} = 1.00, \quad \frac{n(\text{Gitterwasser})}{n(\text{Cr})} = 2.01, \quad \frac{n(\text{gelöste Stoffteilchen})}{n(\text{Cr})} = 1.98.}$$

4.5 — Alle Ligandenanordnungen

Bei einem oktaedrischen Komplex mit vier identischen Aqualiganden und zwei identischen Chloridoliganden können die Chloridoliganden entweder **benachbart** oder **einander gegenüber** angeordnet sein.

Zur genauen Beschreibung der geforderten Skizzen wird das Chromatom in den Ursprung und werden die sechs Donoratome entlang $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ gesetzt.

Kation	Genaue räumliche Anordnung	Erweiterte stereochemische SMILES
cis-Tetraaquadichloridochrom(III)	Chloridoliganden bei $+y$ und $+z$, die einen Winkel von 90° bilden. Aqualiganden besetzen $+x, -x, -y, -z$.	<chem>[Cr@OH25+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>
trans-Tetraaquadichloridochrom(III)	Chloridoliganden bei $+z$ und $-z$, die einen Winkel von 180° bilden. Aqualiganden besetzen $+x, -x, +y, -y$.	<chem>[Cr@OH27+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>

Beide Anordnungen besitzen Spiegelsymmetrie und sind **achiral**. Die Analysedaten erlauben keine Unterscheidung, welches dieser beiden geometrischen Isomere vorlag.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Löslichkeit von Iod in Kaliumiodidlösungen

Iod ist in reinem Wasser in gewissem Umfang löslich. In Lösungen, die Iodidionen enthalten, ist es jedoch besser löslich. Durch Untersuchung der Gesamtlöslichkeit von Iod in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration lassen sich die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen bestimmen:

Equation	Equilibrium constants
$\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq})$	k_1 (1)
$\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$	k_2 (2)
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$	k_3 (3)

5.1 Geben Sie die Gleichgewichtsausdrücke für (1) – (3) an.

Lösungen bekannter Kaliumiodidkonzentration $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ wurden mit festem Iod ins Gleichgewicht gebracht. Eine anschließende Titration mit Natriumthiosulfatlösung diente zur Bestimmung der Gesamtlöslichkeit von Iod $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$.

Die Versuche ergaben die folgenden Ergebnisse:

$[\text{I}^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
$[\text{I}^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	5.85	10.53	15.11	19.96	24.82

5.2 Tragen Sie $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ gegen $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ in einem Diagramm auf.

5.3 Leiten Sie einen geeigneten algebraischen Ausdruck her, der $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ und $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ miteinander verknüpft.

5.4 Bestimmen Sie mithilfe des Diagramms die Werte der Gleichgewichtskonstanten k_1 , k_2 und k_3 .

Antworten

- **5.1** Bei Verwendung konzentrationsbezogener Gleichgewichtskonstanten gilt

$$k_1 = [\text{I}_2], \quad k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}, \quad k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$$

und $k_2 = k_1 k_3$.

- **5.2** Die Punkte liegen näherungsweise auf einer Geraden, wobei $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ auf der horizontalen Achse und $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ auf der vertikalen Achse aufgetragen wird:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.3**

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.4** Aus der Ausgleichsgeraden erhält man

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Dies sind näherungsweise grafisch bestimmte Werte.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten molekularen und ionischen Spezies sind:

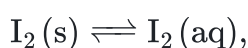
Spezies	Formel	SMILES
Iod	I_2	<chem>I I</chem>
Iodidion	I^-	<chem>[I-]</chem>
Triiodidion	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
Thiosulfation	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) [S-]</chem>
Tetrathionation	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) SSS(=O) (=O) [O-]</chem>

Triiodid ist linear. Seine SMILES-Schreibweise gibt die formale Verknüpfung der Atome wieder; sie beschreibt weder die Dreizentren-Vierelektronen-Bindung noch die Ladungsverteilung.

5.1 — Gleichgewichtsausdrücke

Es wird die in der Aufgabe vorausgesetzte Konzentrationskonvention verwendet, wobei die Lösungen als ideal betrachtet werden. Die Aktivität von reinem festem Iod ist eins, sodass der Feststoff in den Gleichgewichtsausdrücken nicht erscheint. Konzentrationen ohne Index bezeichnen im Folgenden freie Spezies in wässriger Lösung.

Für Reaktion (1) gilt

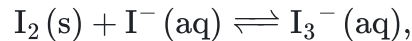


also

$$k_1 = [\text{I}_2].$$

Somit bleibt die Konzentration des freien molekularen Iods konstant, solange sich die Lösung mit festem Iod im Gleichgewicht befindet.

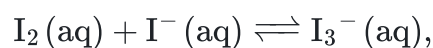
Für Reaktion (2) gilt



also

$$k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}.$$

Für Reaktion (3) gilt



also

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

Durch Addition der Reaktionen (1) und (3) erhält man Reaktion (2), sodass für ihre Konstanten gilt:

$$k_2 = k_1 k_3.$$

Werden die Konzentrationen in mol dm^{-3} angegeben, so haben diese Konzentrationskonstanten der Reihe nach die Einheit mol dm^{-3} , keine Einheit beziehungsweise die Einheit $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$.

5.2 — Beschreibung des Diagramms

Die zweite Zeile der Zahlenwerte ist entsprechend der Versuchsbeschreibung als $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ zu interpretieren.

Zeichnen Sie die horizontale Achse für $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ von 0 bis 50 mmol dm^{-3} und die vertikale Achse für $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ von 0 bis etwa 26 mmol dm^{-3} . Tragen Sie die fünf Punkte ein, wobei beide Koordinaten in mmol dm^{-3} angegeben sind:

$$(10.00, 5.85), \quad (20.00, 10.53), \quad (30.00, 15.11), \quad (40.00, 19.96), \quad (50.00, 24.82).$$

Zeichnen Sie eine Ausgleichsgerade durch die Punktgruppe und verlängern Sie sie bis zur vertikalen Achse.

Zur numerischen Überprüfung seien x und y die Zahlenwerte der Konzentrationen in mmol dm^{-3} . Dann gilt

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

und die nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmte Steigung beträgt

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

Der Achsenabschnitt beträgt

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

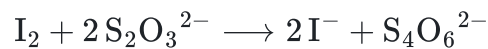
Die Gerade schneidet die vertikale Achse somit bei $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ und verläuft näherungsweise durch $(50.00, 24.73)$.

5.3 — Zusammenhang zwischen den Gesamtkonzentrationen

Jedes Triiodidion entsteht aus einem Iodmolekül und einem Iodidion. Die analytische Iodidbilanz lautet daher

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

Die Iodtitration erfasst Iodäquivalente. Die ausgeglichenen Titrationsreaktionen lauten



und



Ein Mol Iod oder Triiodid verbraucht jeweils zwei Mol Thiosulfat. Folglich trägt jedes Mol Triiodid ein Mol zur gemessenen Gesamtlöslichkeit von Iod bei:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

Aus Reaktion (2) folgt

$$[\text{I}_3^-] = k_2 [\text{I}^-].$$

Einsetzen in die Iodidbilanz ergibt

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2) [\text{I}^-],$$

also

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Da $[\text{I}_2] = k_1$, gilt

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Mit $k_2 = k_1 k_3$ erhält man den äquivalenten Ausdruck

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Dies erklärt den beobachteten geradlinigen Verlauf: Der Achsenabschnitt ist k_1 , und die Steigung ist $k_2/(1 + k_2)$.

5.4 — Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

oder näherungsweise

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Aus der Steigung folgt

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

Daher gilt

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

woraus sich ergibt:

$$k_2 \approx 0.900.$$

Schließlich gilt

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

also

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Identifizierung der organischen Verbindungen A-D anhand analytischer Daten

Eine weiße, feste organische Säure, **A**, enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Zur näherungsweisen Bestimmung der molaren Masse wurden 10.0 g der Säure in Wasser gelöst. Zerstoßenes Eis wurde zugegeben, und kräftiges Schütteln führte zu einer Temperaturabnahme auf -2.5°C . Das Eis wurde rasch entfernt. Die Masse der Lösung betrug 76.1 g, und ihr pH-Wert wurde zu 1.4 bestimmt. In einem Handbuch wurde die molare Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Wasser mit $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ angegeben. Anschließend wurde die molare Masse der Säure genauer bestimmt. 0.120 g der Säure wurden mit einer Natriumhydroxidlösung der Konzentration $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ titriert. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet; nach Zugabe von 23.4 cm^3 Hydroxidlösung färbte sich der Indikator rot.

6.1 Geben Sie die molare Masse und die Struktur der Säure **A** an.

Die Flüssigkeit **B** löst sich in Wasser bis zu einem Anteil von 10 %. Der pH-Wert der Lösung beträgt etwa 4. **B** lässt sich nicht leicht oxidieren, wird jedoch durch die Iodoformreaktion mit anschließendem Ansäuern zur Säure **A** oxidiert. 0.10 g **B** verbrauchen 1.5 g Iod.

Bei der Reaktion von **B** mit Natrium wird Wasserstoff freigesetzt, und es entsteht eine metallorganische Verbindung. Die molare Masse von **B** beträgt ungefähr 100 g mol^{-1} .

6.2 Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Iodoformreaktion und für die Reaktion mit Natrium auf. Verwenden Sie für die organischen Moleküle Strukturformeln.

Die Verbindung **C** weist in wässriger Lösung eine Leitfähigkeit auf, die sich nur sehr wenig von derjenigen reinen Wassers unterscheidet. Bei der alkalischen Hydrolyse von **C** entsteht Ammoniak. 0.120 g **C** wurden mit heißer, verdünnter Natriumhydroxidlösung behandelt, und das entstandene Gas wurde in 50.0 cm^3 Salzsäure der Konzentration $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ geleitet. Die überschüssige Säure wurde mit 10.0 cm^3 Natriumhydroxidlösung der Konzentration $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ titriert.

Bei der sauren Hydrolyse von **C** entsteht Kohlenstoffdioxid. Aus der Gefrierpunktserniedrigung wird die molare Masse von **C** auf einen Wert zwischen 40 g mol^{-1} und 70 g mol^{-1} geschätzt.

6.3 Geben Sie die Struktur von **C** an. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen sowohl für die alkalische als auch für die saure Hydrolyse auf.

Lässt man **C** in Gegenwart eines stark basischen Katalysators mit dem Ethylester der Säure **A** reagieren, entstehen Ethanol und die Verbindung **D**. Die Zusammensetzung von **D** beträgt 37.5 % C, 3.1 % H und 21.9 % N; der Rest ist Sauerstoff. Die Verbindung ist eine Säure.

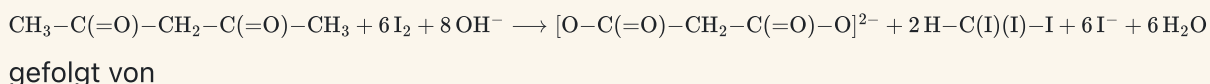
6.4 Geben Sie die Struktur von **D** an. Welches ist das „saure“ Wasserstoffatom? Markieren Sie es in der Struktur mit *.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1: A ist Malonsäure (Propandisäure)**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, mit der Struktur $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$. Die Titration ergibt $M = 103 \text{ g mol}^{-1}$; die aus der Summenformel berechnete molare Masse beträgt ungefähr 104 g mol^{-1} .

- **6.2: B ist Acetylaceton (Pentan-2,4-dion)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen in ionischer Form lauten:

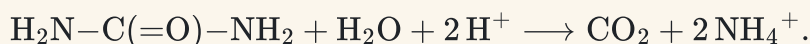


Mit Natrium:

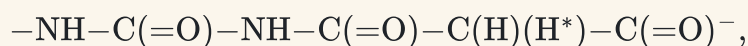


In der letzten Gleichung ist das organische Anion durch die mesomere Grenzstruktur mit der negativen Ladung am zentralen Kohlenstoffatom dargestellt.

- **6.3: C ist Harnstoff**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$, $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$:



- **6.4: D ist Barbitursäure (Malonylharnstoff)**, $\text{O}=\text{C}1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$, mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Markieren Sie eines der beiden Wasserstoffatome am **Methylenkohlenstoffatom C5** zwischen zwei Carbonylgruppen mit einem Sternchen. Eine genaue Beschreibung des Rings lautet



wobei das letzte Carbonylkohlenstoffatom wieder an das erste Stickstoffatom gebunden ist. Die beiden Methylenwasserstoffatome sind vor der Deprotonierung äquivalent.

Lösung

6.1 — Identifizierung und molare Masse von A

Die Masse des in der Lösung verbliebenen Wassers beträgt

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

Zunächst wird die Säuredissoziation bei der ausdrücklich näherungsweisen Bestimmung mittels Gefrierpunktserniedrigung vernachlässigt:

$$\Delta T_f = K_f b.$$

Damit gilt

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

und die scheinbare Stoffmenge der Säure beträgt

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

Folglich ist

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der pH-Wert entspricht näherungsweise

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Säurekonzentration liegt in der Größenordnung von 1 mol dm^{-3} , sodass die Dissoziation nur einen geringen Anteil zu den gelösten Teilchen beiträgt. Für die Abschätzung der Anzahl titrierbarer Protonen ist ihre Vernachlässigung angemessen, obwohl sich anhand der gegebenen Informationen keine exakte Korrektur berechnen lässt.

Die bei der Titration verbrauchte Stoffmenge an Hydroxid beträgt

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Wenn jedes Säuremolekül z Hydroxidionen verbraucht, beträgt seine molare Masse

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

Der Vergleich mit der kryoskopischen Abschätzung ergibt

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

Die passende ganze Zahl ist daher **zwei**: A ist zweiprotonig.

Die genauere experimentelle molare Masse beträgt somit

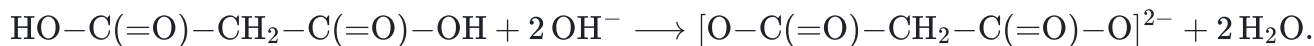
$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit wird **Malonsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, identifiziert:



Aus ihrer Summenformel $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ergibt sich ein Wert von ungefähr 104 g mol^{-1} . Die Identifizierung wird auch durch die Reaktionen von B bestätigt.

Die Neutralisationsreaktion lautet



Das organische Produkt ist das **Malonat-Dianion**, $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CC}(=\text{O})\text{O}^-$.

6.2 – Identifizierung und Reaktionen von B

Mit $M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$ erhält man

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die näherungsweise Stoffmenge von B beträgt

$$n(\text{B}) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Somit gilt

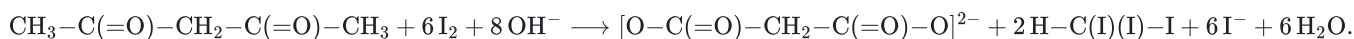
$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{B})} \approx 5.9 \approx 6.$$

Eine Methylketongruppe verbraucht bei der Iodoformreaktion drei Iodmoleküle. Sechs Iodmoleküle pro Molekül B weisen daher auf **zwei Methylketongruppen** hin. Werden beide endständigen Methylketongruppen durch Carboxylgruppen ersetzt, muss Malonsäure entstehen; B ist somit



Acetylaceton, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. Seine Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ergibt wie gefordert eine molare Masse von ungefähr 100 g mol^{-1} .

Die zweifache Iodoformreaktion lautet



Die organischen Produkte sind Malonat und **Iodoform (Triiodmethan)**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. Beim Ansäuern wird Malonat protoniert:

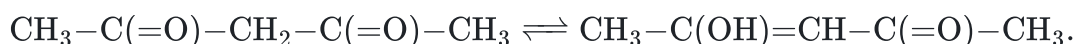


Der vorhergesagte Iodverbrauch beträgt

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

was mit den angegebenen 1.5 g übereinstimmt.

Die Diketon-Struktur erklärt die Beständigkeit gegenüber einer gewöhnlichen milden Oxidation. Die Acidität und die Reaktion mit Natrium beruhen auf den Wasserstoffatomen zwischen den beiden Carbonylgruppen und auf der Keto-Enol-Tautomerie:



Das Enol ist **4-Hydroxypent-3-en-2-on**, $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$; die Angabe der Geometrie seiner Doppelbindung ist für diese Reaktionen nicht erforderlich.

Natrium ersetzt ein saures Wasserstoffatom pro Molekül:



Das Salz ist **Natriumacetylacetonat**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{CH}^-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$. In seinem **Acetylacetonat-Anion**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}^-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$, ist die Ladung über das zentrale Kohlenstoffatom und beide Sauerstoffatome delokalisiert. Die dargestellte Struktur und die SMILES-Schreibweise geben eine mesomere Grenzstruktur wieder, nicht diese Delokalisierung.

6.3 – Identifizierung und Hydrolyse von C

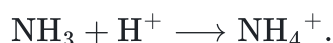
Die Salzsäure enthält anfangs

$$n_0(\text{H}^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die überschüssige Säure enthält

$$n_{\text{excess}}(\text{H}^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Ammoniak nimmt pro Molekül ein Proton auf:



Daher gilt

$$n(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

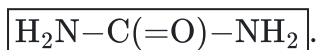
Wenn ein Mol C r Mol Ammoniak liefert, gilt

$$M(\text{C}) = \frac{0.120 r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0r \text{ g mol}^{-1}.$$

Der angegebene Bereich von $40\text{--}70 \text{ g mol}^{-1}$ lässt nur $r = 2$ zu; daraus folgt

$$\boxed{M(\text{C}) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Eine neutrale Verbindung dieser molaren Masse, die bei alkalischer Hydrolyse zwei Ammoniakmoleküle und bei saurer Hydrolyse Kohlenstoffdioxid liefert, ist **Harnstoff**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$:

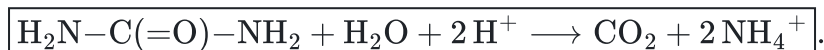


Seine neutrale Molekülstruktur steht mit der sehr geringen Leitfähigkeit im Einklang.

In alkalischer Lösung ist das kohlenstoffhaltige Produkt Carbonat:



In saurer Lösung bleibt das stickstoffhaltige Produkt als Ammonium protoniert:



6.4 – Identifizierung von D und seines sauren Wasserstoffatoms

Der prozentuale Sauerstoffanteil beträgt

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

Mit den üblichen gerundeten Atommassen ergibt sich das Atomverhältnis

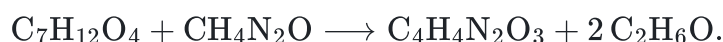
$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

Die Verhältnisformel lautet somit



Der Ester ist **Malonsäurediethylester**, CCOC(=O)CC(=O)OCC. Jede seiner beiden Estergruppen kann mit einer Aminogruppe des Harnstoffs unter Abspaltung eines Moleküls **Ethanol**, CCO, reagieren. Durch die Verknüpfung beider Enden entsteht ein sechsgliedriger Ring.

Die formale Kondensationsbilanz lautet



Folglich stimmt die Summenformel mit der Verhältnisformel überein, und D ist **Barbitursäure**, O=C1CC(=O)NC(=O)N1.

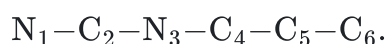
Ihre berechnete Zusammensetzung beträgt

$$M(D) = 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1},$$

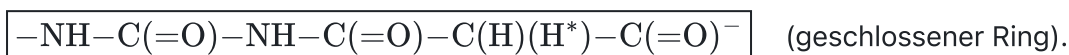
$$\%C = 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875,$$

in Übereinstimmung mit den angegebenen Prozentanteilen.

Zeichnen Sie zur Darstellung der Struktur einen sechsgliedrigen Ring mit der folgenden Atomfolge:



Bringen Sie an C2, C4 und C6 jeweils ein Carbonylsauerstoffatom, an jedem Stickstoffatom ein Wasserstoffatom und an C5 zwei Wasserstoffatome an. Markieren Sie eines der beiden Wasserstoffatome an C5 mit einem Sternchen:



Durch Abgabe dieses Protons entsteht das **Barbiturat-Anion**, O=C1[CH-]C(=O)NC(=O)N1. Seine negative Ladung wird durch die Carbonylgruppen auf beiden Seiten von C5 mesomeriestabilisiert. Dies erklärt die charakteristische Acidität des Methylenwasserstoffatoms.

Der Vollständigkeit halber sind nachfolgend die Namen und SMILES der in den Gleichungen verwendeten anorganischen Spezies aufgeführt:

Spezies	SMILES
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Wasserstoffion, H^+	<chem>[H+]</chem>
Hydroxidion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Iod, I_2	<chem>I I</chem>
Iodidion, I^-	<chem>[I-]</chem>
Natriumatom, Na	<chem>[Na]</chem>
Natriumion, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
Wasserstoff, H_2	<chem>[H][H]</chem>
Ammoniak, NH_3	<chem>N</chem>
Ammoniumion, NH_4^+	<chem>[NH4+]</chem>
Carbonation, CO_3^{2-}	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 7: Löslichkeit von Calciumoxalat und Protolyse von Oxalat

Calciumoxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist ein schwer lösliches Salz von analytischer und physiologischer Bedeutung. Das Löslichkeitsprodukt beträgt bei 25 °C 2.1×10^{-9} . Oxalat-Ionen können durch Protolyse Hydrogenoxalat-Ionen und Oxalsäure bilden. Die pK_a -Werte bei 25 °C betragen 1.23 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) und 4.28 (HC_2O_4^-). Bei 25 °C beträgt das Ionenprodukt des Wassers 1.0×10^{-14} .

7.1 Geben Sie die Ausdrücke für die Gleichgewichtsbedingungen an, die für die Berechnung der Löslichkeit von Calciumoxalat-Monohydrat von Bedeutung sind.

7.2 Geben Sie die Konzentrationsbedingungen an, die zur Berechnung der Löslichkeit s (in mol dm^{-3}) von Calciumoxalat in einer starken Säure der Konzentration C erforderlich sind.

7.3 Berechnen Sie die Löslichkeit (in g dm^{-3}) von Calciumoxalat-Monohydrat in einer Pflanzenzelle, in der das Puffersystem den pH-Wert auf 6.5 reguliert.

7.4 Berechnen Sie die Löslichkeit (in g dm^{-3}) von Calciumoxalat-Monohydrat in Salzsäure mit einer Konzentration von $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. Geben Sie die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung an.

7.5 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller anderen Spezies in Lösung d).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Wir definieren

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Die Konzentrationen werden in mol dm^{-3} angegeben.

• **7.1**

$$[\text{Ca}^{2+}]x = K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-9},$$
$$\frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

• **7.2** Für eine vollständig dissoziierte einprotonige starke Säure gilt:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = x + y + z,$$
$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

Die dazu äquivalente Protonenbilanz lautet

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

• **7.3**

$$\boxed{6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}$$

Calciumoxalat-Monohydrat.

• 7.4

$$\boxed{9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

- 7.5 Die Gleichgewichtskonzentrationen der übrigen gelösten Spezies sind:

Spezies	Konzentration / mol dm ⁻³
Ca ²⁺	6.6 × 10 ⁻⁴
C ₂ O ₄ ²⁻	3.2 × 10 ⁻⁶
HC ₂ O ₄ ⁻	5.6 × 10 ⁻⁴
H ₂ C ₂ O ₄	8.9 × 10 ⁻⁵
OH ⁻	1.1 × 10 ⁻¹²
Cl ⁻	1.0 × 10 ⁻²

Lösung

Wir verwenden das konzentrationsbasierte Gleichgewichtsmodell, das den angegebenen Konstanten zugrunde liegt, und setzen die Aktivitäten des reinen Feststoffs und des Wassers gleich eins. Gelöstes Calcium wird als freie Calcium-Ionen behandelt, und gelöstes Oxalat verteilt sich auf seine drei Protonierungsstufen.

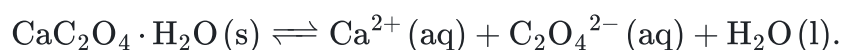
Die Spezies und ihre Strukturdarstellungen sind:

Name	Formel	SMILES
Calciumoxalat-Monohydrat	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	[Ca+2] . [O-]C(=O)C(=O)[O-] . O
Calcium-Ion	Ca ²⁺	[Ca+2]
Oxalat-Ion	C ₂ O ₄ ²⁻	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
Hydrogenoxalat-Ion	HC ₂ O ₄ ⁻	O=C(O)C(=O)[O-]
Oxalsäure	H ₂ C ₂ O ₄	O=C(O)C(=O)O
Wasserstoff-Ion (Proton)	H ⁺	[H+]
Hydroxid-Ion	OH ⁻	[OH-]
Wasser	H ₂ O	O
Chlorwasserstoff	HCl	Cl
Chlorid-Ion	Cl ⁻	[Cl-]

Die SMILES-Darstellung des Hydrats führt dessen Bestandteile auf; sie beschreibt weder das Kristallgitter noch die Koordinationsgeometrie des Calciums. In Gleichungen für wässrige Lösungen bezeichnet H⁺ hydratisierte Protonen, die üblicherweise als Oxonium-Ionen, H₃O⁺, [OH3+], dargestellt werden.

7.1 — Gleichgewichtsbedingungen

Die Auflösung des Monohydrats wird beschrieben durch



Folglich gilt

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

Die beiden Säuredissoziationsgleichgewichte lauten

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Die Rückreaktionen beschreiben die schrittweise Protonierung von Oxalat.

Schließlich ergibt die Autoprotolyse des Wassers

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}), \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}.$$

7.2 — Konzentrationsbedingungen

Jedes Mol gelöstes Salz liefert ein Mol Calcium und insgesamt ein Mol Oxalat. In Abwesenheit anderer Calcium- oder Oxalatquellen gilt daher

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = s}, \quad \boxed{x + y + z = s}.$$

Bei einer vollständig dissoziierten einprotonigen starken Säure mit der analytischen Konzentration C trägt das nicht an den betrachteten Gleichgewichten beteiligte Anion eine negative Ladungskonzentration C bei. Die Elektroneutralität erfordert daher

$$\boxed{h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x}.$$

Einsetzen von $s = x + y + z$ ergibt die äquivalente Protonenbilanz:

$$\boxed{h + y + 2z = C + [\text{OH}^-]}.$$

Dabei enthält jedes Hydrogenoxalat-Ion ein vom Oxalat aufgenommenes Proton und jedes Oxalsäuremolekül zwei.

Um einen zweckmäßigen Ausdruck für die Löslichkeit zu erhalten, verwenden wir die Säuregleichgewichte:

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

Wir definieren

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

Dann gilt

$$s = xD(h).$$

Da $sx = K_{\text{sp}}$ gilt, folgt

$$\boxed{s = \sqrt{K_{\text{sp}}D(h)}}, \quad \boxed{x = \frac{K_{\text{sp}}}{s}}.$$

Durch die Protonierung sinkt der Anteil des gelösten Oxalats, der als $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ vorliegt. Dadurch kann sich mehr Feststoff lösen, während das Löslichkeitsprodukt eingehalten wird.

7.3 — Löslichkeit bei einem gepufferten pH-Wert von 6.5

Der Puffer legt folgende Konzentration fest:

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

Die molare Löslichkeit beträgt

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit der molaren Masse des **Monohydrats**,

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

ergibt sich die Massenlöslichkeit zu

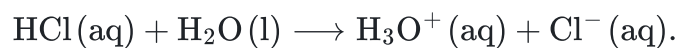
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\text{Löslichkeit} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — Löslichkeit in Salzsäure der Konzentration $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

Chlorwasserstoff dissoziiert vollständig:



Daher gilt

$$[\text{Cl}^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Konzentration der freien Wasserstoff-Ionen muss berechnet werden, da Oxalat einen Teil der zugesetzten Protonen aufnimmt. Durch Einsetzen der Gleichgewichtsausdrücke in die Protonenbilanz ergibt sich

$$h + \frac{K_{\text{sp}}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

wobei

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

Die Lösung dieser einzelnen Gleichung nach h ergibt unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

und somit

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Massenlöslichkeit beträgt

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

Auf eine angemessene Anzahl signifikanter Stellen gerundet ergibt sich

$$\boxed{\text{Löslichkeit} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.5 — Weitere Gleichgewichtskonzentrationen in der salzsauren Lösung

Mit den ungerundeten Werten aus 7.4 ergibt sich

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}, \end{aligned}$$

und

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus ergeben sich die unter **Antworten** aufgeführten gerundeten Konzentrationen. Zur Überprüfung lautet die Oxalatbilanz

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

und die Protonenbilanz lautet

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

Wasser ist das Lösungsmittel und hat in diesem Modell die Aktivität eins; unter der Annahme vollständiger Dissoziation wird keine gesonderte Konzentration an undissoziiertem Chlorwasserstoff berücksichtigt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.