

# IChO 1985

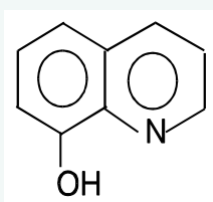
Theorieaufgaben und Lösungen · Bratislava, Tschechoslowakei · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

[eulersolve.org/icho/1985/](http://eulersolve.org/icho/1985/)

## Aufgabe 1: Bestimmung von Aluminium mit 8-Hydroxychinolin und Bromat

Aus 0.5284 g einer Probe einer aluminiumhaltigen Legierung wurde eine Lösung hergestellt. Das Aluminium wurde anschließend als Aluminium-8-hydroxychinolinat gefällt. Der Niederschlag wurde abgetrennt und in Salzsäure gelöst; das dabei gebildete 8-Hydroxychinolin wurde mit einer Kaliumbromid enthaltenden Kaliumbromat-Maßlösung titriert. Die Konzentration der Kaliumbromat-Maßlösung betrug 0.0200 M, und es wurden 17.40 cm<sup>3</sup> davon benötigt. Das entstehende Produkt ist ein Dibromderivat von 8-Hydroxychinolin.

Die Strukturformel von 8-Hydroxychinolin lautet:



Die relative Atommasse von Aluminium beträgt 26.98.

Aufgaben:

- 1.1 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion des Aluminium(III)-Ions mit 8-Hydroxychinolin auf und geben Sie dabei die Struktur der Produkte eindeutig an.
- 1.2 Geben Sie an, zu welchem Verbindungstyp die bei der Fällung gebildete Verbindung gehört.
- 1.3 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion auf, bei der Brom entsteht.
- 1.4 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Brom mit 8-Hydroxychinolin auf.
- 1.5 Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis von Aluminiumionen zu Bromationen.
- 1.6 Berechnen Sie den Massenanteil von Aluminium in der Legierung in Prozent.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

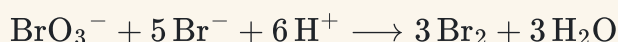
- 1.1



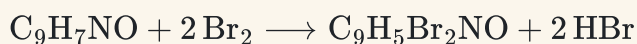
Der Niederschlag ist Aluminium-tris(chinolin-8-olat) mit drei zweizähligen Liganden, die über Sauerstoff und Stickstoff koordiniert sind; seine Struktur und sein SMILES sind unten angegeben.

- 1.2 Ein **Chelatkomplex**, genauer ein neutraler Komplex mit drei fünfgliedrigen Chelatringen.

- 1.3



- 1.4



Das organische Produkt ist **5,7-Dibromchinolin-8-ol**, SMILES

Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12.

- 1.5

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2$$

- 1.6

$$\text{Aluminiumgehalt} = 0.888\% \text{ Massenanteil}$$

## Lösung

### 1.1 — Fällung und Struktur

8-Hydroxychinolin, auch Chinolin-8-ol oder Oxin genannt, hat die Formel  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$  und den SMILES Oc1cccc2cccnc12. Durch Abgabe seines Hydroxyprotons entsteht das Chinolin-8-olat-Ion,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$ , SMILES [O-]c1cccc2cccnc12.

Jeder Ligand bindet über zwei Donoratome an Aluminium:

- das negativ geladene Phenoxid-Sauerstoffatom;
- das Chinolin-Stickstoffatom unter Nutzung seines freien Elektronenpaares.

Drei einfach negativ geladene Liganden gleichen die Ladung eines Aluminium(III)-Ions,  $\text{Al}^{3+}$ , SMILES [Al+3], aus. Daher gilt:



Dabei hat das Wasserstoffion, also das Proton, den SMILES [H+].

Das Produkt ist **Aluminium-tris(chinolin-8-olat)**, auch Aluminium-8-hydroxychinolinat genannt. Ein erweiterter SMILES, der alle sechs Donor-Metall-Bindungen ausdrücklich darstellt, lautet:

[Al+3]123(<-[O-]c4cccc5cccn->1c45)(<-[O-]c4cccc5cccn->2c45)<-[O-]c4cccc5cccn->3c45

Hier bezeichnen die Pfeile koordinative Bindungen, die vom Donoratom zum Aluminium gerichtet sind.

Um das Produkt zu zeichnen, setzen Sie Aluminium in die Mitte und umgeben Sie es mit drei Chinolin-8-olat-Liganden. Verbinden Sie sowohl das Sauerstoff- als auch das Stickstoffatom **jedes** Liganden mit demselben Aluminiumzentrum. Jeder Ligand bildet einen fünfgliedrigen Ring mit der Abfolge Aluminium–Sauerstoff–Kohlenstoff–8–Kohlenstoff–8a–Stickstoff. Die sechs Donoratome ergeben eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Es ist kein bestimmtes geometrisches oder optisches Isomer vorgegeben.

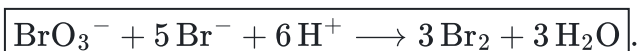
## 1.2 — Verbindungstyp

Das Produkt ist ein **Chelatkomplex**. Ein Chelatligand bindet über mindestens zwei Donoratome an dasselbe Metallion und bildet dabei einen Ring, der das Metall einschließt. Hier ist jeder Chinolin-8-olat-Ligand zweizählig, und drei solche Liganden bilden drei Chelatringe.

## 1.3 — Bildung von Brom

In saurer Lösung oxidiert Bromat Bromid zu Brom. Die beteiligten Spezies sind Bromat, SMILES [O-] [Br] (=O)=O; Bromid, [Br-]; Brom, BrBr; und Wasser, O.

Brom hat im Bromat die Oxidationszahl +5, sodass seine Reduktion zur Oxidationszahl null fünf Elektronen erfordert. Fünf Bromidionen, die jeweils zunächst die Oxidationszahl -1 haben, liefern diese Elektronen. Durch Ausgleichen von Sauerstoff mit Wasser und von Wasserstoff mit Protonen erhält man



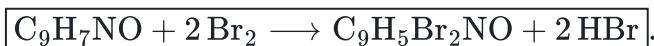
Somit **entstehen aus einem Mol Bromat drei Mol Brom**.

## 1.4 — Bromierung von 8-Hydroxychinolin

Die Hydroxygruppe aktiviert den Benzolteil des Chinolinsystems für die elektrophile Substitution. Die Bromierung erfolgt an den Positionen **7 und 5**, also in ortho- beziehungsweise para-Stellung zur Hydroxygruppe.

Das Produkt ist **5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin**, auch 5,7-Dibromchinolin-8-ol genannt, SMILES Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12. In seiner Struktur bleiben das ursprüngliche Chinolingerüst und die Hydroxygruppe an Position 8 erhalten, während Bromatome die Wasserstoffatome an den Positionen 5 und 7 ersetzen.

Bei jeder Substitution wird ein Brommolekül verbraucht und ein Bromwasserstoffmolekül, SMILES [H]Br, gebildet. Folglich gilt:



Ein Mol 8-Hydroxychinolin verbraucht daher **zwei Mol Brom**.

## 1.5 — Stoffmengenverhältnis von Aluminium zu Bromat

Beim Auflösen des Niederschlags in Säure werden pro Aluminiumion drei Moleküle 8-Hydroxychinolin freigesetzt. Stellt man den freigesetzten Liganden in seiner neutralen Form dar, ergibt sich



Jedes dieser drei Ligandenmoleküle verbraucht zwei Brommoleküle. Daher gilt:

$$n(\text{Br}_2) = 2 n(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) = 6 n(\text{Al}^{3+}).$$

Aus Teil 1.3 folgt:

$$n(\text{Br}_2) = 3 n(\text{BrO}_3^-).$$

Gleichsetzen dieser Ausdrücke ergibt

$$6 n(\text{Al}^{3+}) = 3 n(\text{BrO}_3^-),$$

also

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2.$$

### 1.6 — Massenanteil von Aluminium in Prozent

Das Volumen der Bromatlösung beträgt

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L}.$$

Die eingesetzte Stoffmenge an Bromat beträgt

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Mit dem Aluminium-zu-Bromat-Verhältnis von 1 : 2 ergibt sich

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die angegebene relative Atommasse entspricht einer molaren Masse von  $26.98 \text{ g mol}^{-1}$ . Unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern ergibt sich

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g}.$$

Daher gilt:

$$\text{Massenanteil von Aluminium in Prozent} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

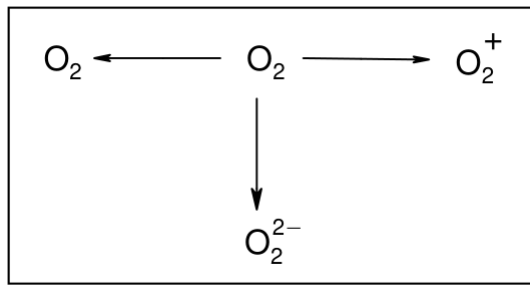
Die Bromatkonzentration ist mit drei signifikanten Stellen angegeben, sodass das Endergebnis lautet:

$$0.888\% \text{ Aluminium als Massenanteil}.$$

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: Disauerstoff-Spezies $\text{O}_2^+$ , $\text{O}_2^-$ und $\text{O}_2^{2-}$ : Bindungsordnungen, Abstände und Energien

Es ist möglich, Verbindungen herzustellen, die die Ionen  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  oder sogar  $\text{O}_2^+$  enthalten. Diese Ionen entstehen gewöhnlich bei verschiedenen Reaktionen aus Sauerstoffmolekülen, wie im folgenden Schema dargestellt:



**2.1** Geben Sie eindeutig an, welche der oben dargestellten Reaktionen einer Oxidation und welche einer Reduktion des Sauerstoffmoleküls entsprechen.

**2.2** Geben Sie für jedes Ion im Schema die Formel einer Verbindung an, die dieses Ion enthält.

**2.3** Es wurde festgestellt, dass eine der Spezies im Schema diamagnetisch ist. Um welche handelt es sich?

**2.4** Übertragen Sie die folgende Tabelle:

| Spezies           | Bindungsordnung | Kernabstand | Bindungsenergie |
|-------------------|-----------------|-------------|-----------------|
| $\text{O}_2$      |                 |             |                 |
| $\text{O}_2^+$    |                 |             |                 |
| $\text{O}_2^-$    |                 |             |                 |
| $\text{O}_2^{2-}$ |                 |             |                 |

Die Kernabstände O—O in den oben genannten Spezies betragen 112, 121, 132 und etwa 149 pm. Tragen Sie diese Werte in die entsprechende Spalte der Tabelle ein.

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}.$$

**2.5** Drei der Bindungsenergien  $E_{\text{O-O}}$  betragen ungefähr 200, 490 und  $625 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Wert für eine der Spezies ist unsicher und wird daher nicht angegeben. Tragen Sie die Werte in die entsprechenden Felder der Tabelle ein.

**2.6** Bestimmen Sie die Bindungsordnung der einzelnen Spezies und tragen Sie die Ergebnisse in die Tabelle ein.

**2.7** Ist es möglich, Verbindungen herzustellen, die das Ion  $\text{F}_2^{2-}$  enthalten? Begründen Sie Ihre Antwort.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- 2.1** Oxidation:  $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$ . Reduktion:  $\text{O}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}$ .
- 2.2** Geeignete Verbindungen sind Kaliumsuperoxid,  $\text{KO}_2$ ; Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; und Dioxygenylhexafluoroplatinat(V),  $\text{O}_2\text{PtF}_6$ . Ihre SMILES sind in der Lösung angegeben.
- 2.3** Das **Peroxid-Ion**,  $\text{O}_2^{2-}$ , ist diamagnetisch.
- 2.4** Abstände:  $\text{O}_2$ , 121 pm;  $\text{O}_2^+$ , 112 pm;  $\text{O}_2^-$ , 132 pm;  $\text{O}_2^{2-}$ , ungefähr 149 pm.

- **2.5** Bei Verwendung der unten erläuterten Zuordnung zur Peroxid-Einfachbindung:  $O_2$ , ungefähr  $490 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $O_2^+$ , ungefähr  $625 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $O_2^{2-}$ , ungefähr  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Wert für Superoxid bleibt offen.
- **2.6** Bindungsordnungen:  $O_2$ , 2;  $O_2^+$ , 2.5;  $O_2^-$ , 1.5;  $O_2^{2-}$ , 1.
- **2.7 Ein stabiles, diskretes  $F_2^{2-}$ -Ion mit einer Bindung zwischen den Atomen wird nicht vorhergesagt:** Seine Bindungsordnung ist null. Die Reduktion ergibt zwei getrennte Fluorid-Ionen.

## Lösung

### 2.1 — Oxidation und Reduktion

Die Sauerstoffspezies haben die folgenden Namen und formalen SMILES-Darstellungen:

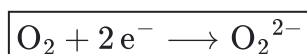
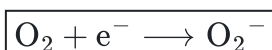
| Spezies    | Name           | SMILES                |
|------------|----------------|-----------------------|
| $O_2$      | Disauerstoff   | <chem>O=O</chem>      |
| $O_2^+$    | Dioxygenyl-Ion | <chem>[O+]=O</chem>   |
| $O_2^-$    | Superoxid-Ion  | <chem>[O-][O]</chem>  |
| $O_2^{2-}$ | Peroxid-Ion    | <chem>[O-][O-]</chem> |

Diese SMILES geben die formale Verknüpfung der Atome und die Ladung an. Sie drücken weder nichtganzzahlige Bindungsordnungen nach der Molekülorbitaltheorie noch die Verteilung der Elektronen auf die Molekülorbitale aus. Insbesondere legt O=O den Triplett-Grundzustand des Disauerstoffs nicht fest.

Oxidation ist die Abgabe von Elektronen; daher ist die Bildung des Dioxygenyl-Ions eine Oxidation:



Reduktion ist die Aufnahme von Elektronen. Die Bildung jedes der beiden negativen Ionen ist daher eine Reduktion:



In jeder Gleichung bleiben sowohl die Anzahl der Sauerstoffatome als auch die Gesamtladung erhalten.

### 2.2 — Verbindungen, die die Ionen enthalten

Je ein Beispiel für jedes Ion ist:

| Ion        | Formel der Verbindung | Name der Verbindung             | SMILES                                    |
|------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|
| $O_2^-$    | $KO_2$                | Kaliumsuperoxid                 | <chem>[K+] . [O-][O]</chem>               |
| $O_2^{2-}$ | $Na_2O_2$             | Natriumperoxid                  | <chem>[Na+] . [Na+] . [O-][O-]</chem>     |
| $O_2^+$    | $O_2PtF_6$            | Dioxygenylhexafluoroplatinat(V) | <chem>[O+]=O . F[Pt-](F)(F)(F)(F)F</chem> |

Die Ladungsbilanzen lauten entsprechend  $+1 - 1 = 0$ ,  $2(+1) - 2 = 0$  und  $+1 - 1 = 0$ .

In der letzten Verbindung ist das Gegenion Hexafluoroplatinat(V),  $[\text{PtF}_6]^-$ , dargestellt durch  $\text{F}[\text{Pt}-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ . Seine sechs Fluorliganden sind oktaedrisch um das Platin koordiniert. Die SMILES-Darstellung legt weder diese Geometrie noch das Kristallgitter fest; die Formalladung am Platin in dieser kovalenten SMILES-Darstellung ist nicht seine Oxidationsstufe.

## 2.3 — Diamagnetismus

Bei allen vier Sauerstoffspezies sind die tiefer liegenden Molekülorbitale vollständig besetzt. Ihre magnetischen Unterschiede ergeben sich aus den beiden entarteten antibindenden  $\pi_{2p}^*$ -Orbitalen.

Neutraler Disauerstoff besitzt zwei Elektronen in diesen Orbitalen. Nach der Hundschen Regel besetzen sie verschiedene Orbitale mit parallelen Spins. Die Entfernung eines Elektrons ergibt das Dioxygenyl-Ion; die Aufnahme eines beziehungsweise zweier Elektronen ergibt Superoxid beziehungsweise Peroxid:

| Spezies           | Besetzung der beiden $\pi^*$ -Orbitale     | Ungepaarte Elektronen | Magnetisches Verhalten |
|-------------------|--------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| $\text{O}_2$      | $(\uparrow)(\uparrow)$                     | 2                     | Paramagnetisch         |
| $\text{O}_2^+$    | $(\uparrow)(\text{leer})$                  | 1                     | Paramagnetisch         |
| $\text{O}_2^-$    | $(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$           | 1                     | Paramagnetisch         |
| $\text{O}_2^{2-}$ | $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$ | 0                     | Diamagnetisch          |

Somit sind nur im Peroxid-Ion alle Elektronen gepaart:

$\text{O}_2^{2-}$  ist diamagnetisch.

## 2.4 — Kernabstände

Die Entfernung eines Elektrons aus einem antibindenden Orbital verstärkt und verkürzt die Bindung. Die Aufnahme von Elektronen in antibindende Orbitale schwächt und verlängert sie. Folglich gilt:

$$r(\text{O}_2^+) < r(\text{O}_2) < r(\text{O}_2^-) < r(\text{O}_2^{2-}).$$

Die Zuordnung der angegebenen Abstände in aufsteigender Reihenfolge ergibt

$$\begin{aligned} r(\text{O}_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2) &= 121 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}. \end{aligned}$$

## 2.5 — Bindungsenergien

Die erwartete Reihenfolge der Bindungsstärken ist der Reihenfolge der Bindungslängen entgegengesetzt:

$$E(\text{O}_2^+) > E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-) > E(\text{O}_2^{2-}).$$

Die übliche Zuordnung weist der Disauerstoff-Doppelbindung ungefähr  $490 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der stärkeren Dioxygenyl-Bindung ungefähr  $625 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu. Wird der Peroxid-Einfachbindung ein Wert von ungefähr  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  zugeordnet, bleibt der Eintrag für Superoxid offen:

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Bindungsordnung bestimmt die Bindungsenergie nicht über eine exakte Proportionalität, sodass der fehlende Wert nicht durch Interpolation berechnet werden sollte.

## 2.6 — Bindungsordnungen

Für diese Sauerstoffspezies lässt sich die Elektronenkonfiguration der Valenzmolekülorbitale wie folgt schreiben:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

wobei der letzte Faktor die Gesamtbesetzung der beiden entarteten antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale bezeichnet.

Es gibt acht bindende Elektronen und  $2 + n$  antibindende Elektronen. Daher gilt:

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

Die Werte von  $n$  betragen für  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2^{2-}$  entsprechend 2, 1, 3, 4. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\text{O}_2 &: \frac{8 - 4}{2} = 2, \\ \text{O}_2^+ &: \frac{8 - 3}{2} = 2.5, \\ \text{O}_2^- &: \frac{8 - 5}{2} = 1.5, \\ \text{O}_2^{2-} &: \frac{8 - 6}{2} = 1.\end{aligned}$$

Die ausgefüllte Tabelle unter Verwendung der Energiezuordnung aus 2.5 lautet:

| Spezies           | Bindungsordnung | Kernabstand / pm | Bindungsenergie / $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------|------------------|----------------------------------------|
| $\text{O}_2$      | 2               | 121              | ungefähr 490                           |
| $\text{O}_2^+$    | 2.5             | 112              | ungefähr 625                           |
| $\text{O}_2^-$    | 1.5             | 132              | Nicht angegeben                        |
| $\text{O}_2^{2-}$ | 1               | ungefähr 149     | ungefähr 200                           |

## 2.7 — Das vorgeschlagene Difluor-Dianion

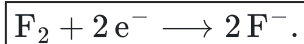
Difluor,  $\text{F}_2$ , hat die SMILES-Darstellung FF und vierzehn Valenzelektronen. Seine bindenden Orbitale enthalten acht Elektronen und seine antibindenden Orbitale sechs. Daraus ergibt sich

$$\text{Bindungsordnung von } \text{F}_2 = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

Die Aufnahme zweier Elektronen füllt das verbleibende antibindende  $\sigma_{2p_z}^*$ -Orbital. Für das hypothetische Difluor-Dianion ergäbe sich dann

$$\text{Bindungsordnung von } \text{F}_2^{2-} = \frac{8 - 8}{2} = 0.$$

Es gibt keine Nettostabilisierung durch kovalente Bindung, und die Trennung verringert außerdem die Abstoßung zwischen den negativen Ionen. Daher ist zu erwarten, dass Verbindungen einzelne Fluorid-Ionen,  $\text{F}^-$ , mit der SMILES-Darstellung [F-] enthalten, anstelle eines stabilen Difluor-Dianions mit einer Bindung zwischen den Atomen. Die ausgeglichene Gesamtreaktion der Reduktion lautet



Die geeignete Darstellung des Produkts ist  $[\text{F}^-] \cdot [\text{F}^-]$ : zwei getrennte Fluorid-Ionen ohne Bindung zwischen ihnen.

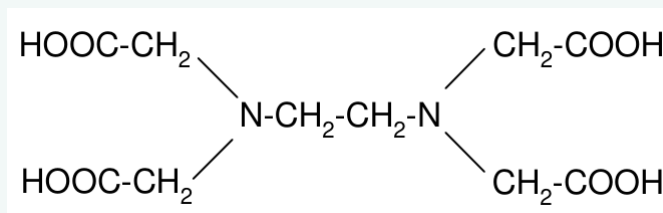
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

### Aufgabe 3: Löslichkeit von Calciumsulfat und des Calcium-EDTA-Komplexes

Calciumsulfat ist eine schwer lösliche Verbindung. Sein Löslichkeitsprodukt ist gegeben durch:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) hat die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  und die Struktur:



Das Anion dieser Säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ , bildet mit Calciumionen einen stabilen Komplex  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$ . Die Stabilitätskonstante dieses Komplexions ist gegeben durch:

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

EDTA ist in stark alkalischer Lösung vollständig dissoziiert. Die Gleichung für diese Dissoziation lautet:



Aufgaben:

**3.1** Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in einer gesättigten Calciumsulfatlösung.

**3.2** Berechnen Sie die Konzentration der freien  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in einer 0.1 M Lösung von  $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$ . Vernachlässigen Sie jegliche Protonierung des Liganden.

**3.3** Wie viele Mol Calciumsulfat lösen sich in 1 Liter einer stark alkalischen 0.1 M Lösung von  $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ ?

Welche Konzentrationen hätten die Calcium- und Sulfationen in der entstehenden Lösung?

**3.4** Schlagen Sie eine Struktur für das Komplexion  $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$  vor, unter der Annahme, dass es annähernd oktaedrisch ist.

**3.5** Ist die von Ihnen in 4) vorgeschlagene Struktur optisch aktiv?

Wenn Ihre Antwort „ja“ lautet, zeichnen Sie die Struktur des anderen optischen Isomers (Enantiomers).

**3.6** Erklären Sie, warum die vom Anion  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$  gebildeten Komplexe außergewöhnlich stabil sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- **3.1:**  $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- **3.2:**  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .
- **3.3:** Es lösen sich ungefähr 0.10 mol. Die resultierenden Konzentrationen der freien Ionen betragen  $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  und  $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ . Berücksichtigt man die geringe zusätzliche Auflösung, ergeben sich 0.100606 . . . mol und derselbe Zahlenwert für die Sulfationenkonzentration in  $\text{mol L}^{-1}$ .
- **3.4:** Im Calcium(II)–EDTA-Ion,  $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ , ist EDTA über **zwei cis-ständige Stickstoffdonoren und vier Carboxylat-Sauerstoffdonoren** gebunden und bildet einen annähernd oktaedrischen, sechszähligen Komplex. Seine stereochemische SMILES-Darstellung und eine Zeichenanleitung folgen weiter unten.
- **3.5: Ja.** Die vorgeschlagene Struktur ist chiral und besitzt ein nicht zur Deckung zu bringendes spiegelbildliches Enantiomer, das weiter unten angegeben ist. Ein racemisches Gemisch zeigt insgesamt keine optische Drehung.
- **3.6:** Seine außergewöhnliche Stabilität beruht auf dem **Chelateffekt**, sechs Donor–Metall-Wechselwirkungen, fünf fünfgliedrigen Chelatringen und der günstigen Anziehung zwischen Calcium und den negativ geladenen Sauerstoffdonoren.

## Lösung

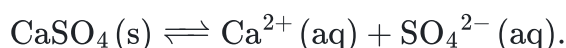
Wir bezeichnen das Ethylendiamintetraacetat-Ion mit  $\text{Y}^{4-}$  und seinen Calciumkomplex mit  $[\text{CaY}]^{2-}$ .

Die relevanten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES-Darstellungen. Der Eintrag für Calciumsulfat stellt eine ionische Formeleinheit dar, kein diskretes Molekül und auch nicht dessen Kristallgitter.

| Spezies                                          | Name                         | SMILES                                                        |
|--------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ | Ethylendiamintetraessigsäure | <chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>             |
| $\text{Y}^{4-}$                                  | Ethylendiamintetraacetat-Ion | <chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem> |
| $\text{Ca}^{2+}$                                 | Calcium(II)-Ion              | <chem>[Ca+2]</chem>                                           |
| $\text{SO}_4^{2-}$                               | Sulfat-Ion                   | <chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>                                |
| $\text{CaSO}_4$                                  | Calciumsulfat                | <chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>                         |

### 3.1 — Gesättigte Calciumsulfatlösung

Das Lösungsgleichgewicht lautet



Die molare Löslichkeit in Wasser sei  $s_0$ . Jedes gelöste Mol liefert jeweils ein Mol beider Ionen, sodass

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s_0.$$

Somit gilt

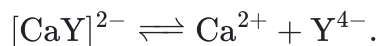
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Daher ist

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

### 3.2 – Dissoziation des Calcium–EDTA-Komplexes

Das Gleichgewicht lautet



Es sei  $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  die analytische Komplexkonzentration und  $x$  die Konzentration des dissoziierten Anteils. Unter Vernachlässigung der Protonierung des Liganden gilt

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = x, \quad [[\text{CaY}]^{2-}] = C - x.$$

Aus der gegebenen Bildungskonstante folgt

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

Da der Komplex sehr stabil ist, gilt  $x \ll C$ , woraus sich ergibt:

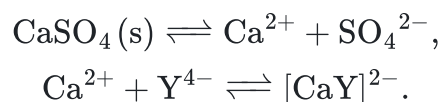
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

Hier ist  $x/C = 10^{-5}$ , sodass die Vernachlässigung von  $x$  gegenüber  $C$  gerechtfertigt ist.

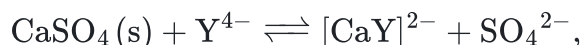
$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}}.$$

### 3.3 – Auflösung in stark alkalischer EDTA-Lösung

Auflösung und Komplexbildung laufen gemeinsam ab:



Durch Addition ergibt sich



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

Die Komplexbildung erhöht daher die gelöste Menge erheblich.

Wir nehmen an, dass Feststoff im Überschuss vorliegt und das Lösungsvolumen bei 1 L bleibt. Wir definieren

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

und bezeichnen mit  $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  die Gesamtkonzentration des Liganden.

Die Liganden- und Calciumbilanzen lauten

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

Die Gleichgewichtsgleichungen lauten

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

Die Kombination der Ligandenbilanz mit der Komplexbildung ergibt

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

Folglich lautet die exakte Gleichung für freies Calcium

$$c \left( c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

Nahezu das gesamte EDTA liegt komplexiert vor, daher setzen wir zunächst  $b \simeq C_L$ . Dann gilt

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

und somit

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Diese Näherung ist konsistent, da

$$K c \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

Tatsächlich beträgt die verbleibende Konzentration des freien Liganden nur

$$\ell = \frac{C_L}{1 + K c} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

Unter Verwendung der vollständigen Bilanzen ergeben sich die folgenden Zahlenwerte, wobei die zusätzlichen Stellen ausschließlich angegeben werden, um die kleine Korrektur zu zeigen:

$$\begin{aligned} c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ b &= 0.099999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

Die gesuchten Konzentrationen der freien Ionen sind

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &\approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &\approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Gesamtkonzentration des gelösten Calciums beträgt  $s$ , während die Konzentration des freien Calciums nur  $c$  beträgt.

### 3.4 – Struktur des Calcium–EDTA-Ions

EDTA stellt sechs Donoratome zur Verfügung:

- Die beiden Stickstoffatome der tertiären Aminogruppen, die jeweils ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen.
- Je ein Sauerstoffatom aus jeder der vier Carboxylatgruppen.

Es wirkt daher als **sechszähniger Ligand**. Im vorgegebenen oktaedrischen Modell besetzen diese sechs Donoren die sechs Ecken um das Calcium. Die Stickstoffdonoren stehen cis zueinander, sodass ihre Ethylenbrücke einen fünfgliedrigen Chelatring bilden kann.

Eine genaue Zeichnung lässt sich wie folgt festlegen. Setzen Sie Calcium in den Ursprung, wobei die  $xy$ -Ebene die Zeichenebene ist und  $+z$  zum Betrachter zeigt. Bezeichnen Sie die Stickstoffdonoren mit  $N_A, N_B$ ; bezeichnen Sie die beiden Sauerstoffdonoren der an den jeweiligen Stickstoff gebundenen Arme mit  $O_{A1}, O_{A2}$  und  $O_{B1}, O_{B2}$ .

| Donor    | Position im Enantiomer A       |
|----------|--------------------------------|
| $N_A$    | $+x$ : rechts                  |
| $N_B$    | $+y$ : oben                    |
| $O_{A1}$ | $-y$ : unten                   |
| $O_{A2}$ | $+z$ : zum Betrachter hin      |
| $O_{B1}$ | $-x$ : links                   |
| $O_{B2}$ | $-z$ : hinter der Zeichenebene |

Zeichnen Sie Bindungen vom Calcium zu allen sechs Donoren und verwenden Sie für das nach vorn gerichtete Sauerstoffatom einen ausgefüllten Keil und für das nach hinten gerichtete Sauerstoffatom einen gestrichelten Keil. Verbinden Sie die beiden Stickstoffatome über die  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Brücke. Verbinden Sie jedes Stickstoffatom über getrennte  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ -Arme mit den beiden ihm zugeordneten Sauerstoffdonoren. Das Carbonylsauerstoffatom jedes Arms ist in diesem Modell nicht koordiniert.

Das **Calcium(II)-ethyldiamintetraacetat-Ion, Enantiomer A**, hat die folgende Koordinations-SMILES-Darstellung:

```
[Ca@OH1+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

Hier bezeichnen die Pfeile koordinative Bindungen vom Donor zum Metall, und @OH1 ist ein erweiterter SMILES-Deskriptor für die oktaedrische Stereochemie. Diese Notation legt die Konnektivität und Konfiguration fest, jedoch keine exakten Bindungslängen, keine Faltung der Chelatringe und keine Abweichungen von einem regelmäßigen Oktaeder.

### 3.5 — Optische Aktivität und das andere Enantiomer

**Ja.** Die oben beschriebene Anordnung ist chiral: Ihr Spiegelbild lässt sich durch Drehung des gesamten Komplexes unter Beibehaltung der Verknüpfungen des Liganden nicht mit ihr zur Deckung bringen. Diese entgegengesetzten Koordinationskonfigurationen bilden ein  $\Delta/\Lambda$ -Enantiomerenpaar.

Um das andere Enantiomer zu zeichnen, spiegeln Sie die gesamte Struktur an der Zeichenebene:

- Belassen Sie  $N_A, N_B, O_{A1}$  und  $O_{B1}$  an ihren angegebenen Positionen.
- Platzieren Sie  $O_{A2}$  hinter der Zeichenebene bei  $-z$ .
- Platzieren Sie  $O_{B2}$  zum Betrachter hin bei  $+z$ .
- Behalten Sie alle Verknüpfungen zwischen Stickstoffatomen und Armen bei und spiegeln Sie das zugehörige Ligandengerüst.

Somit tauschen die vorderen und hinteren Sauerstoffdonoren ihre Positionen, wobei die mit ihnen verbundenen Arme entsprechend gespiegelt werden.

Das **Calcium(II)-ethyldiamintetraacetat-Ion, Enantiomer B**, hat die folgende Koordinations-SMILES-Darstellung:

[Ca@OH2+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5

Bei dieser unveränderten SMILES-Atomreihenfolge legt die Änderung von @OH1 zu @OH2 die entgegengesetzte oktaedrische Konfiguration fest. Ein racemisches Gemisch der beiden Enantiomere ist optisch inaktiv.

### 3.6 — Ursache der außergewöhnlichen Stabilität

Die wesentliche Erklärung ist der **Chelateffekt**.

Ein EDTA-Ion geht sechs Donor–Metall-Wechselwirkungen ein und bildet **fünf fünfgliedrige Chelatringe**: vier unter Beteiligung der Carboxylatarme und einen unter Beteiligung der Ethylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen. Diese Ringgrößen ermöglichen eine günstige Bindung ohne übermäßige Ringspannung.

Nachdem der erste Donor gebunden ist, werden die übrigen Donoren in der Nähe des Calciums gehalten. Ihre Bindung erfolgt daher intramolekular und vermeidet den wiederholten Verlust an Translationsentropie, der mit dem Heranführen einzelner Liganden an das Metall verbunden ist. Bei der Bindung werden außerdem koordinierte Lösungsmittelmoleküle in die umgebende Lösung freigesetzt, was einen günstigen Entropiebeitrag liefern kann.

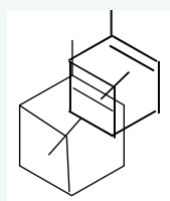
Schließlich ist Calcium eine harte Lewis-Säure und bindet günstig an die negativ geladenen Sauerstoffdonoren. Zusammen erklären diese Wechselwirkungen und der Chelateffekt die große Bildungskonstante.

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

## Aufgabe 4: Kinetik der Racemisierung von $\alpha$ -Pinen

Bei einer Temperatur um 200 °C lässt sich die Racemisierung von Pinen in der Gasphase durch Messung des optischen Drehwinkels verfolgen.

Geht man beispielsweise vom (+)-Enantiomer des  $\alpha$ -Pinsens aus,



so stellt sich allmählich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Enantiomeren (optischen Isomeren) ein. Die beiden entgegengesetzten Reaktionen sind jeweils erster Ordnung.

1927 erhielt D. F. Smith bei seiner Untersuchung der Racemisierung von  $\alpha$ -Pinen die folgenden Daten:

| $T/K$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $t/\text{min}$ |
|-------|------------|------------|----------------|
| 490.9 | 32.75      | 18.01      | 579            |
| 490.9 | 29.51      | 15.59      | 587            |

| $T/\text{K}$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $t/\text{min}$ |
|--------------|------------|------------|----------------|
| 503.9        | 30.64      | 8.74       | 371            |
| 505.4        | 12.95      | 8.05       | 120            |
| 510.1        | 23.22      | 6.15       | 216            |

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Werte des optischen Drehwinkels in Einheiten der Polarimeterskala;  $t$  ist die zwischen den beiden Messungen verstrichene Zeit.

Aufgaben:

**4.1** Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante der Racemisierung?

Welchen entsprechenden Wert hat  $\Delta_r G^\circ$  (Racemisierung)?

In welcher Beziehung stehen die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion,  $k_1$  und  $k_{-1}$ , im dynamischen Gleichgewicht zueinander?

**4.2** Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Racemisierung von Pinen an.

Leiten Sie eine Beziehung her, mit der sich die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung des (+)-Enantiomers in das (-)-Enantiomer anhand der in der Tabelle angegebenen Daten berechnen lässt.

**4.3** Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion bei den vier in der Tabelle angegebenen Temperaturen.

**4.4** Berechnen Sie den Mittelwert der Aktivierungsenergie dieser Reaktion. Bilden Sie dazu den Mittelwert der Werte bei mindestens drei Temperaturen oder verwenden Sie eine grafische Methode.

HINWEIS:

Wenn die Abnahme der Konzentration eines Stoffes dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz gehorcht:

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{Konstante})$$

dann ist die Zeitabhängigkeit der Konzentration gegeben durch:

$$\ln \frac{2c_0 - \text{Konstante}}{2c - \text{Konstante}} = 2kt$$

wobei  $c_0$  die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- 4.1:**  $K = 1$ ,  $\Delta_r G^\circ = 0$  und  $k_1 = k_{-1} \equiv k$ .
- 4.2:** Mit den Enantiomerkonzentrationen  $c_+$  und  $c_-$  sowie  $C = c_+ + c_-$  gilt

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

- **4.3:** Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung in einer Richtung sind:

| $T/\text{K}$ | $k/\text{min}^{-1}$   | $k/\text{s}^{-1}$     |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 490.9        | $5.30 \times 10^{-4}$ | $8.83 \times 10^{-6}$ |
| 503.9        | $1.69 \times 10^{-3}$ | $2.82 \times 10^{-5}$ |
| 505.4        | $1.98 \times 10^{-3}$ | $3.30 \times 10^{-5}$ |
| 510.1        | $3.08 \times 10^{-3}$ | $5.13 \times 10^{-5}$ |

Der Wert bei 490.9 K ist der Mittelwert der beiden Bestimmungen.

- **4.4:** Eine Anpassung einer Arrhenius-Geraden unter Verwendung aller vier Temperaturen ergibt

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

## Lösung

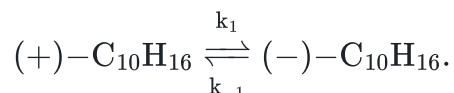
### 4.1

Die beiden Spezies sind:

- **(+)-(1R,5R)- $\alpha$ -Pinen**, bezeichnet mit  $P_+$ : CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C.
- **(-)-(1S,5S)- $\alpha$ -Pinen**, bezeichnet mit  $P_-$ : CC1=CC[C@H]2C[C@H]1C2(C)C.

Die SMILES geben die absolute Konfiguration an; die Zeichen + und – geben den gemessenen optischen Drehwinkel an, dessen Vorzeichen in SMILES nicht codiert ist.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung ihrer gegenseitigen Umwandlung lautet



Enantiomere besitzen in einer achiralen Umgebung dieselben molaren Standard-Gibbs-Energien. Folglich gilt

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

Mit

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

ergibt sich

$$K = 1.$$

Das Gleichgewichtsgemisch enthält somit gleiche Mengen der beiden Enantiomere:

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

Im dynamischen Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der entgegengesetzten Reaktionen gleich:

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

Daher gilt

$$k_1 = k_{-1} \equiv k.$$

## 4.2

Die Nettogeschwindigkeit der Abnahme der Konzentration des (+)-Enantiomers ist

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1c_+ - k_{-1}c_-.$$

Da beide Geschwindigkeitskonstanten gleich  $k$  sind, gilt

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

Die Gesamtkonzentration bleibt erhalten:

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

Damit lautet das gesuchte Geschwindigkeitsgesetz für die Konzentrationsänderung

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

Bei konstanter Temperatur und optischer Weglänge liefern die beiden Enantiomere betragsgleiche, entgegengesetzte Beiträge zum Drehwinkel. Mit einer Proportionalitätskonstanten  $\beta$  gilt daher

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

Durch Differenzieren und Einsetzen des Geschwindigkeitsgesetzes erhält man

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta\frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

Die Integration zwischen zwei Messungen, die im zeitlichen Abstand  $t$  erfolgen, ergibt

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

oder

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Der Faktor zwei ist entscheidend: Der optische Drehwinkel nimmt mit der Konstanten  $k_1 + k_{-1} = 2k$  ab, während die gesuchte Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung in einer Richtung  $k$  ist. Keine der beiden Messungen muss einem anfänglich reinen Enantiomer entsprechen.

## 4.3

Beispielsweise ergibt das erste Experiment

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

Die Anwendung desselben Ausdrucks auf jede Zeile ergibt die folgenden Zwischenwerte:

| $T/\text{K}$ | $t/\text{min}$ | $\ln(\alpha_1/\alpha_2)$ | $k/\text{min}^{-1}$      |
|--------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| 490.9        | 579            | 0.597976                 | $5.16387 \times 10^{-4}$ |
| 490.9        | 587            | 0.638100                 | $5.43526 \times 10^{-4}$ |
| 503.9        | 371            | 1.254396                 | $1.69056 \times 10^{-3}$ |
| 505.4        | 120            | 0.475424                 | $1.98093 \times 10^{-3}$ |
| 510.1        | 216            | 1.328562                 | $3.07537 \times 10^{-3}$ |

Das arithmetische Mittel der beiden Messungen bei 490.9 K ist

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die anderen drei Werte, auf drei signifikante Stellen gerundet, sind

$$\boxed{\begin{aligned}k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.\end{aligned}}$$

Durch Division durch 60 werden diese Werte in  $\text{s}^{-1}$  umgerechnet.

#### 4.4

Die Arrhenius-Gleichung lautet

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Somit sollte eine Auftragung von

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{gegen} \quad x = \frac{1}{T}$$

eine Gerade mit folgender Steigung ergeben:

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

Unter Verwendung der mittleren Geschwindigkeitskonstanten bei 490.9 K lauten die vier Punkte für die Auftragung:

| $1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | $\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$ |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0.002037075                   | -7.542716                     |
| 0.001984521                   | -6.382695                     |
| 0.001978631                   | -6.224188                     |
| 0.001960400                   | -5.784329                     |

Die Punkte liegen nahe an einer fallenden Geraden. Eine ungewichtete Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate, die die grafische Methode numerisch umsetzt, ergibt

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

Mit  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhält man

$$\begin{aligned}E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Daher gilt

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 5: Thermodynamik einer galvanischen Zink-Silbersulfat-Zelle

Die Gleichgewichtsspannung der Zelle



wurde bei mehreren Temperaturen gemessen. Die Messergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben:

| $t / ^\circ\text{C}$ | 10     | 20     | 30     |
|----------------------|--------|--------|--------|
| $E / \text{V}$       | 1.5784 | 1.5675 | 1.5566 |

Aufgaben:

**5.1** Geben Sie die Gleichung für die in dieser galvanischen Zelle ablaufende Reaktion an.

**5.2** Bestimmen Sie den Wert der Zellspannung bei der Temperatur  $T = 298 \text{ K}$ .

**5.3** Bestimmen Sie  $\Delta_r G_{298}$  der Zellreaktion.

**5.4** Bestimmen Sie  $\Delta_r H_{298}$  der Zellreaktion.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

### Antworten

- 5.1**  $\text{Zn (s)} + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag (s)}$ , gleichwertig dazu  
 $\text{Zn (s)} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) + 2 \text{Ag (s)}$ .
- 5.2**  $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$ , oder näherungsweise  $1.562 \text{ V}$ .
- 5.3**  $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 5.4**  $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

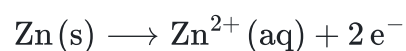
Die molaren Größen beziehen sich auf die Reaktion in der angegebenen Form, bei der ein Mol Zink verbraucht wird.

### Lösung

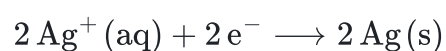
#### 5.1

Bei der angegebenen Zellschreibweise entspricht die positive Spannung einer Oxidation an der linken Zinkelektrode und einer Reduktion an der rechten Silberelektrode.

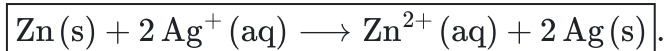
Anode:



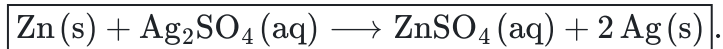
Kathode:



Durch Addition der Teilreaktionen erhält man



Die Anzahl der pro Reaktion in der angegebenen Form übertragenen Elektronen beträgt somit  $n = 2$ . Sulfat ist ein Zuschauerion, sodass die gleichwertige Reaktionsgleichung mit den Salzen lautet:



Die ionischen Spezies sind das Zink(II)-Ion  $[\text{Zn}^{2+}]$ , das Silber(I)-Ion  $[\text{Ag}^+]$  und das Sulfat-Ion  $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ . Die Salze sind Zinksulfat  $[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$  und Silber(I)-sulfat  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ . Diese SMILES mit getrennten ionischen Komponenten geben die Zusammensetzung an; sie stellen weder die Hydratation noch die Ionenassoziation in Lösung dar.

## 5.2

Die Spannung nimmt um 0.0109 V pro Intervall von 10°C ab. Daher interpolieren wir im gemessenen Bereich linear:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

Bei  $T = 298 \text{ K}$  gilt  $t = 24.85^\circ\text{C}$ . Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} E_{298} &= 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ &= 1.5622135 \text{ V}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

Verwendet man stattdessen die übliche Näherung  $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$ , erhält man 1.56205 V; beide Ergebnisse betragen näherungsweise 1.562 V.

## 5.3

Für eine reversible galvanische Zelle gilt

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Mit dem üblichen Wert der Faraday-Konstante  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -301460 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Dies ist die Gibbs-Reaktionsenergie bei den angegebenen Lösungskonzentrationen.

## 5.4

Bei konstantem Druck und fester Zusammensetzung gilt

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S.$$

Durch Differenzieren von  $\Delta_r G = -nFE$  erhält man daher

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Folglich gilt

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Mit  $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298} &= -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

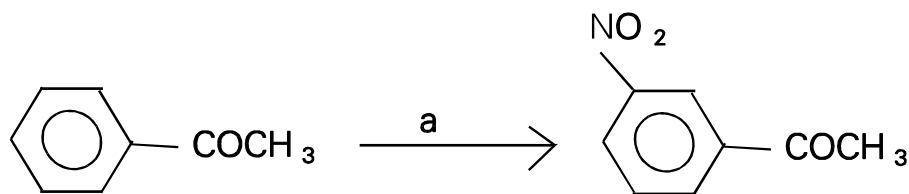
Das negative Vorzeichen zeigt, dass die Zellreaktion exotherm ist.

---

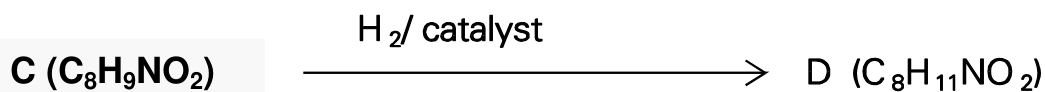
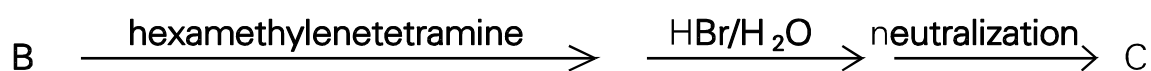
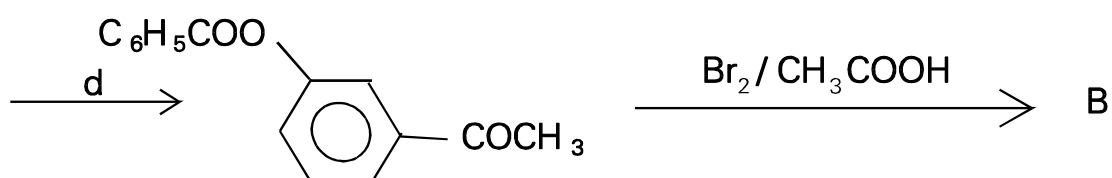
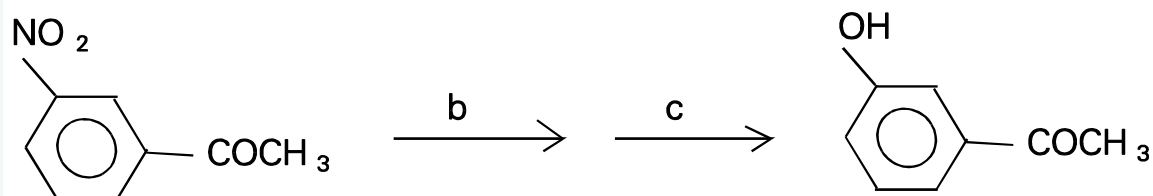
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

## Aufgabe 6: Synthese eines sympathomimetischen 2-Phenylethylamin-Derivats aus Acetophenon

Das folgende Schema beschreibt die Synthese einer Verbindung **D** (mit sympathomimetischer Wirkung), deren Grundgerüst aus 2-Phenylethylamin besteht.



A Acetophenone



Aufgaben:

6.1 Welche Reagenzien wurden in den Schritten **a**, **b**, **c** und **d** verwendet?

6.2 Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B**, **C** und **D** an.

6.3 Ist es möglich, 3-Hydroxyacetophenon durch die Reaktion von Phenol, Acetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  herzustellen? Begründen Sie Ihre Antwort.

6.4 Geben Sie die Formeln der Verbindungen an, die bei der Reaktion der Verbindung **C** mit a) 10%iger  $\text{HCl}$  und b) 10%iger  $\text{NaOH}$  entstehen.

6.5 Kennzeichnen Sie das Chiralitätszentrum in der Formel der Verbindung **D** mit einem Sternchen.

## 6.6 Geben Sie die räumliche Strukturformel des Enantiomers (R) der Verbindung **D** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

### Antworten

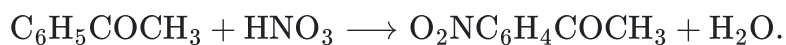
- **6.1 a:** Konzentrierte Salpetersäure  $O=[N^+](O)O$  und konzentrierte Schwefelsäure  $OS(=O)(=O)O$ . **b:** Eisen  $[Fe]$  und Salzsäure  $Cl$ . **c:** Natriumnitrit  $[Na^+].[O^-]N=O$  und Salzsäure bei  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ , anschließend Erwärmen mit Wasser  $O$ . **d:** Benzoylchlorid  $O=C(Cl)c1ccccc1$  und Natriumhydroxid  $[Na^+].[OH^-]$ .
- **6.2 B:** 3-(2-Bromacetyl)phenylbenzoat,  $O=C(CBr)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1$ , Summenformel  $C_{15}H_{11}BrO_3$ . **C:** 2-Amino-1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-on,  $NCC(=O)c1cccc(O)c1$ , Summenformel  $C_8H_9NO_2$ . **D:** 2-Amino-1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-ol (Norfenefrin),  $NCC(O)c1cccc(O)c1$ , Summenformel  $C_8H_{11}NO_2$ .
- **6.3** Nein. Die phenolische Hydroxygruppe dirigiert die Acetylierung am Ring in die **ortho- und para-**Positionen; auf diesem Weg lässt sich das erforderliche meta-Isomer nicht herstellen.
- **6.4 a:** C-Hydrochlorid,  $[NH_3^+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Cl^-]$ , Formel  $C_8H_{10}ClNO_2$ . **b:** Natrium-3-(2-aminoacetyl)phenolat,  $NCC(=O)c1cccc([O^-])c1.[Na^+]$ , Formel  $C_8H_8NNaO_2$ .
- **6.5** Das einzige Chiralitätszentrum ist das benzyliche Alkohol-Kohlenstoffatom:  
$$HO-C_6H_4-C^*H(OH)-CH_2NH_2$$
mit meta-Substitution am Ring.
- **6.6** (1R)-2-Amino-1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-ol:  $NC[C@H](O)c1cccc(O)c1$ . In einer Fischer-Projektion steht **3-Hydroxyphenyl oben, Aminomethyl unten, die Hydroxygruppe links und Wasserstoff rechts.**

### Lösung

In den folgenden Gleichungen mit kondensierten Strukturformeln stehen die beiden Substituenten an jedem  $C_6H_4$ -Ring **meta** zueinander, außer wenn ausdrücklich ortho oder para angegeben ist.

#### 6.1 — Reagenzien und Umsetzungen

**Schritt a: Nitrierung.** Acetophenon,  $CC(=O)c1ccccc1$ , wird mit konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure nitriert:



Die Acetylgruppe zieht Elektronendichte ab und ist ein deaktivierender, meta-dirigierender Substituent. Das Hauptprodukt ist daher **3-Nitroacetophenon**,  $CC(=O)c1cccc([N^+](=O)[O^-])c1$ .

**Schritt b: Reduktion der Nitrogruppe.** Eisen und Salzsäure reduzieren die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe, während die Ketogruppe erhalten bleibt. Im sauren Medium ist das Produkt **3-Aminoacetophenonhydrochlorid**, CC(=O)c1cccc([NH3+])c1.[Cl-]:



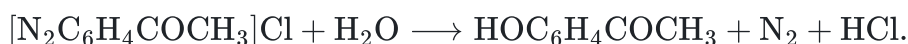
Das anorganische Reduktionsprodukt ist **Eisen(II)-chlorid**, [Fe+2].[Cl-].[Cl-].

**Schritt c: Diazotierung mit anschließender Hydrolyse.** Natriumnitrit und Salzsäure wandeln bei 0–5 °C die aromatische Aminogruppe in eine Diazoniumgruppe um:



Das Zwischenprodukt ist **3-Acetylbenzoldiazoniumchlorid**, CC(=O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-].

Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung wird die Diazoniumgruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt:



Dabei entsteht **3-Hydroxyacetophenon**, CC(=O)c1cccc(O)c1. Zu den weiteren Produkten gehören **Natriumchlorid**, [Na+].[Cl-], und **Stickstoff**, N#N.

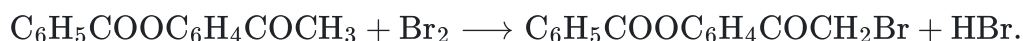
**Schritt d: Schutz durch Benzoylierung.** Benzoylchlorid und wässrige Natriumhydroxidlösung wandeln die phenolische Hydroxygruppe in einen Benzoessäureester um:



Das Produkt ist **3-Acetylphenylbenzoat**, CC(=O)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1. Die Benzoylierung schützt die phenolische Gruppe und vermindert deren starke aktivierende Wirkung auf den aromatischen Ring gegenüber der Bromierung.

## 6.2 — Identifizierung von B, C und D

**Bildung von B.** Brom, BrBr, in Essigsäure, CC(=O)O, bromiert das Keton über das Enol am alpha-Kohlenstoffatom:

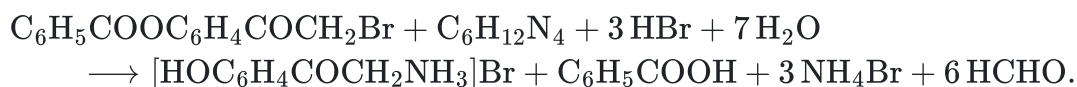


Somit ist **B** das alpha-Bromketon **3-(2-Bromacetyl)phenylbenzoat**. Als weiteres Produkt entsteht Bromwasserstoff, der in wässriger Lösung als **Bromwasserstoffsäure**, Br, vorliegt.

**Bildung von C.** Hexamethylentetramin, C1N2CN3CN1CN(C2)C3, bewirkt eine **Delépine-Synthese**: Ein Stickstoffatom der Käfigstruktur verdrängt Bromid aus der Brommethylgruppe, und die anschließende saure Hydrolyse setzt ein primäres Amin frei.

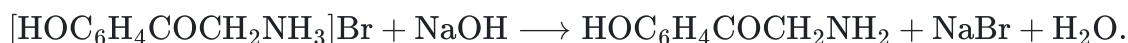
Die Behandlung mit wässriger Säure hydrolysiert auch die Benzoat-Schutzgruppe der phenolischen Gruppe. Diese Abspaltung der Schutzgruppe ist aufgrund der angegebenen Formel von C erforderlich: Die sieben Kohlenstoffatome der Benzoylgruppe fehlen.

Eine ausgeglichene Gesamtgleichung für die Reaktion mit Hexamethylentetramin und die saure Hydrolyse lautet



Das organische Salz ist **C-Hydrobromid**, [NH3+].CC(=O)c1cccc(O)c1.[Br-]. Die weiteren Hydrolyseprodukte sind **Benzoessäure**, O=C(O)c1ccccc1, **Ammoniumbromid**, [NH4+].[Br-], und **Formaldehyd**, C=O.

Die Neutralisation setzt C frei; bei Verwendung von Natriumhydroxid lautet die entsprechende Gleichung

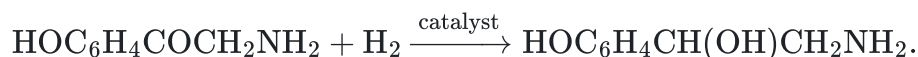


Hier ist **Natriumbromid**  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ . Folglich gilt



mit der Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ , wie angegeben.

**Bildung von D.** Die katalytische Hydrierung mit **Wasserstoff**,  $[\text{H}] [\text{H}]$ , reduziert das Keton zu einem sekundären Alkohol:



Daher gilt



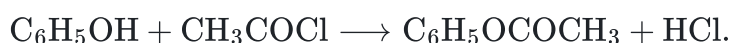
Durch die Addition von zwei Wasserstoffatomen wird aus  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$  die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , was mit der vorgegebenen Formel übereinstimmt. Mit einem achiralen Katalysator ergibt die Reduktion der planaren Carbonylgruppe ein racemisches Gemisch.

### 6.3 — Warum die direkte Acetylierung von Phenol nicht das erforderliche Isomer ergibt

Die vorgeschlagenen Reagenzien sind **Phenol**,  $\text{Oc1ccccc1}$ , **Acetylchlorid**,  $\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$ , und **Aluminiumchlorid**,  $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ .

Die phenolische Hydroxygruppe dirigiert die elektrophile aromatische Substitution in die ortho- und para-Positionen. Folglich führt diese Reaktion nicht zu der für 3-Hydroxyacetophenon erforderlichen meta-Stellung.

Zunächst kann eine O-Acetylierung stattfinden, bei der **Phenylacetat**,  $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$ , entsteht:



Aluminiumchlorid kann eine Fries-Umlagerung dieses Esters fördern:

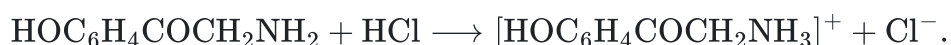


Die dabei entstehenden am Ring acetylierten Produkte sind **2-Hydroxyacetophenon**,  $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc1O}$ , und/oder **4-Hydroxyacetophenon**,  $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccc(O)cc1}$ .

Die vorgegebene Synthese stellt die meta-Stellung dagegen durch Nitrierung von Acetophenon her und wandelt anschließend den Nitrosubstituenten in eine Hydroxygruppe um.

### 6.4 — Reaktionen von C mit Säure und Base

**a) Mit 10%iger Salzsäure:** Die Aminogruppe wird protoniert, wobei **C-Hydrochlorid** entsteht:



Seine Struktur ist  $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{c1cccc(O)c1} \cdot [\text{Cl}^-]$ ; die phenolische Gruppe bleibt neutral.

**b) Mit 10%iger Natronlauge:** Die phenolische Hydroxygruppe wird deprotoniert, wobei **Natrium-3-(2-aminoacetyl)phenolat** entsteht:



Seine Struktur ist  $\text{NCC}(=\text{O})\text{c1cccc}([\text{O}^-])\text{c1} \cdot [\text{Na}^+]$ ; die Aminogruppe bleibt neutral.

## 6.5 — Chiralitätszentrum

Das durch Reduktion der Carbonylgruppe entstandene Kohlenstoffatom trägt vier verschiedene Substituenten:

- Hydroxygruppe;
- Wasserstoff;
- Aminomethyl;
- 3-Hydroxyphenyl.

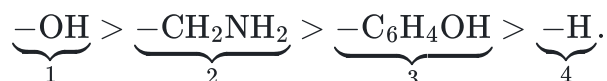
Es ist daher das einzige Chiralitätszentrum:



Setzen Sie das Sternchen an das **Kohlenstoffatom der Seitenkette, das direkt an den Benzolring und an die alkoholische Hydroxygruppe gebunden ist.**

## 6.6 — Räumliche Strukturformel des *R*-Enantiomers

Die Cahn–Ingold–Prelog–Prioritäten am Stereozentrum sind



Die beiden über Kohlenstoff gebundenen Gruppen unterscheiden sich auf der nächsten Vergleichsebene: Das Aminomethyl-Kohlenstoffatom hat die Liste (N, H, H), während das aromatische Kohlenstoffatom unter Berücksichtigung der Duplikation bei aromatischen Mehrfachbindungen die Liste (C, C, C) hat. Stickstoff hat Vorrang vor Kohlenstoff, daher erhält Aminomethyl die Priorität 2.

Ordnen Sie für eine **Fischer-Projektion** die Gruppen wie folgt an:

- die **3-Hydroxyphenylgruppe oben**;
- die **Aminomethylgruppe unten**;
- die **Hydroxygruppe links**;
- **Wasserstoff rechts**.

Die horizontalen Bindungen zeigen zum Betrachter hin, die vertikalen Bindungen von ihm weg. Die Folge  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  verläuft auf dem Blatt gegen den Uhrzeigersinn; da Wasserstoff zum Betrachter hin zeigt, ergibt die Umkehrung dieses Drehsinns *R*.

Der entsprechende stereochemische SMILES lautet **NC[C@H](O)c1cccc(O)c1** und stellt **(1R)-2-Amino-1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-ol** dar.

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

## Aufgabe 7: Aldolreaktion von Propanal: Zwischenprodukt und Geschwindigkeitsgleichung

Propanal, **A**, reagiert in einer wässrig-ethanolischen Natriumhydroxidlösung zur Verbindung **B**, die leicht unter Bildung der Verbindung **C** ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ) dehydratisiert wird.

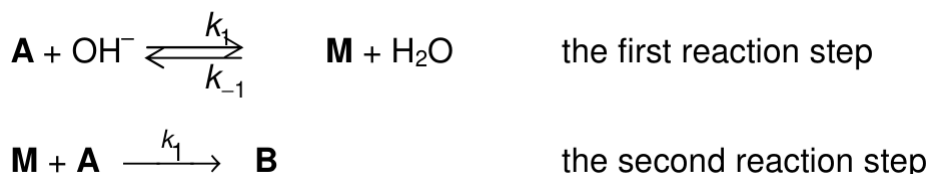
Aufgaben:

**7.1** Geben Sie die Strukturformeln der Stoffe **B** und **C** an.

**7.2** Geben Sie die Formel des Zwischenprodukts **M** an, das aus Propanal **A** durch die Einwirkung von Hydroxidionen gebildet wird.

**7.3** Geben Sie die Formeln der beiden wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen des Zwischenprodukts **M** an und kennzeichnen Sie die freien Elektronenpaare sowie die Ladungsverteilung.

**7.4** Die Reaktion von Propanal **A** mit Natriumhydroxid unter Bildung des Stoffes **B** lässt sich durch folgendes Schema beschreiben:



Die Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes **B** ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$v = k_2[\text{M}][\text{A}] \quad (1)$$

Die oben angegebenen Werte von  $k$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte.

Nehmen Sie an, dass die Konzentration des Zwischenprodukts **M** während der Reaktion klein und konstant ist, und drücken Sie dies durch eine Gleichung aus, die Terme mit den Konstanten  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$  enthält.

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

Leiten Sie aus Gleichung 2 einen Ausdruck für die Konzentration von **M** ab und setzen Sie diesen anschließend für  $[\text{M}]$  in Gleichung 1 ein. Dadurch ergibt sich Gleichung 3, die vollständige Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung des Stoffes **B**.

Unter der Annahme, dass der zweite Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt die Umformung von Gleichung 3 die Geschwindigkeitsgleichung 4.

Geben Sie die Gleichungen 2, 3 und 4 an.

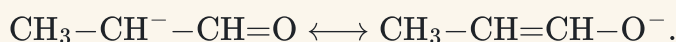
**7.5** Bestimmen Sie die Gesamtordnung der durch Gleichung 4 beschriebenen Reaktion.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- 7.1 B** ist **3-Hydroxy-2-methylpentanal**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ , SMILES `CCC(O)C(C)C=O`. **C** ist **2-Methylpent-2-enal**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ , SMILES `CCC=C(C)C=O`. Die Aufgabe legt ihre Stereochemie nicht fest.
- 7.2 M** ist das **Propanal-Enolat-Ion**,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ , dargestellt durch  $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$ , SMILES `C[CH-]C=O`.

- **7.3** Seine beiden wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen sind



Ihre SMILES lauten C[CH-]C=O bzw. CC=C[O-]. Die kohlenstoffzentrierte Grenzstruktur besitzt ein freies Elektronenpaar und die Ladung  $-1$  am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sowie zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom. Die sauerstoffzentrierte Grenzstruktur besitzt drei freie Elektronenpaare und die Ladung  $-1$  am Sauerstoffatom.

- **7.4** Bei expliziter Berücksichtigung des Lösungsmittels Wasser:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0. \quad (2)$$

Daraus folgt

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]},$$

und

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\mathbf{A}]} \quad (3)$$

Wenn  $k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ , gilt

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

Die konstante Wasserkonzentration kann stattdessen in die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion einbezogen werden.

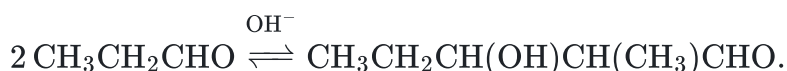
- **7.5** Die Gesamtordnung der Reaktion ist **drei**: zweite Ordnung bezüglich Propanal und erste Ordnung bezüglich Hydroxid bei konstanter Zusammensetzung des Lösungsmittels.

## Lösung

### 7.1 — Identifizierung von B und C

Propanal, **A**, ist CH3CH2CHO, SMILES CCC=O. Es enthält  $\alpha$ -Wasserstoffatome, wodurch eine basenkatalysierte Selbstaldoladdition möglich ist. Natriumhydroxid, SMILES [Na+].[OH-], liefert das Hydroxidion, SMILES [OH-].

Das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eines Propanalmoleküls bildet eine Bindung zum Carbonylkohlenstoffatom eines zweiten Moleküls. Das erste Molekül behält seine Aldehydgruppe; die Carbonylgruppe des zweiten Moleküls wird zu einer Alkoholgruppe. Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Addition lautet

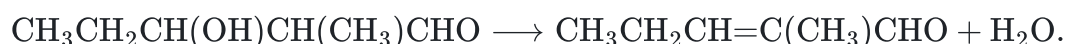


Bei Nummerierung des Produkts ausgehend von seinem Aldehydkohlenstoffatom ergibt sich



Somit ist **B 3-Hydroxy-2-methylpentanal**, SMILES CCC(O)C(C)C=O, mit der Summenformel C6H12O2.

Bei der Dehydratisierung werden die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom 3 und ein Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom 2 abgespalten, wobei eine mit der Aldehydgruppe konjugierte Doppelbindung entsteht:

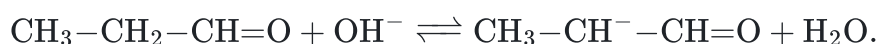


Wasser hat den SMILES `O`. Das organische Produkt **C** ist **2-Methylpent-2-enal**, SMILES `CCC=C(C)C=O`. Seine Summenformel ist  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  und stimmt mit der angegebenen Formel überein.

Die Aufgabe legt die Verknüpfung der Atome fest, bestimmt jedoch weder die Konfigurationen an den beiden stereogenen Zentren von **B** noch eine *E/Z*-Konfiguration für **C**. Diese Merkmale bleiben daher in den SMILES unbestimmt.

## 7.2 — Bildung des Zwischenprodukts M

Hydroxid abstrahiert ein Proton vom Kohlenstoffatom neben der Aldehydgruppe:



Das entstehende **Propanal-Enolat-Ion, M**, hat die Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$  und die kohlenstoffzentrierte Darstellung `C[CH-]C=O`.

Hinsichtlich der Elektronenverschiebung bildet ein freies Elektronenpaar des Hydroxidions eine Bindung zum  $\alpha$ -Wasserstoffatom, und die Elektronen der gespaltenen Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung verbleiben im konjugierten Enolatsystem.

## 7.3 — Mesomere Grenzstrukturen, freie Elektronenpaare und Ladung

Die beiden wichtigsten Grenzstrukturen des Propanal-Enolats sind



Die genaue Zuordnung der freien Elektronenpaare und Formalladungen lautet:

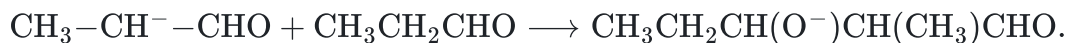
| Grenzstruktur                          | SMILES                 | Freie Elektronenpaare am $\alpha$ -Kohlenstoffatom | Freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom | Negative Formalladung           |
|----------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|
| Kohlenstoffzentriertes Propanal-Enolat | <code>C[CH-]C=O</code> | 1                                                  | 2                                       | −1 am $\alpha$ -Kohlenstoffatom |
| Sauerstoffzentriertes Propanal-Enolat  | <code>CC=C[O-]</code>  | 0                                                  | 3                                       | −1 am Sauerstoffatom            |

Alle anderen Atome haben in diesen Grenzstrukturen die Formalladung null.

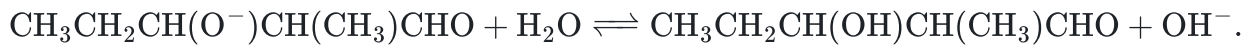
Um aus der kohlenstoffzentrierten Grenzstruktur die sauerstoffzentrierte zu erhalten, bildet das freie Elektronenpaar am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine  $\pi$ -Bindung zum Aldehydkohlenstoffatom, während die  $\pi$ -Elektronen der Carbonylgruppe auf das Sauerstoffatom verschoben werden. Der Mesomeriepfeil beschreibt ein einziges delokalisiertes Ion und kein Gleichgewicht zwischen getrennten Spezies. Die sauerstoffzentrierte Grenzstruktur ist besonders wichtig, weil Sauerstoff die negative Ladung stabilisiert.

## 7.4 — Quasistationäre Geschwindigkeitsgleichung und ihr Grenzfall

Das Reaktionsschema stellt die zur Produktbildung führende Reaktionsfolge verkürzt dar. Durch die Bildung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung entsteht zunächst das **Aldolat-Ion**, das Alkoholat des 3-Hydroxy-2-methylpentanals, SMILES CCC([O-])C(C)C=O:



Durch schnelle Protonierung mit Wasser entsteht anschließend **B**, wobei Hydroxid regeneriert wird:



Somit beschreibt die angegebene Geschwindigkeit  $v = k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}]$  den Schritt der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungsbildung mit anschließender schneller Protonierung.

Das Zwischenprodukt **M** entsteht durch Deprotonierung von **A** und wird auf zwei Wegen verbraucht: durch Rückprotonierung mit Wasser und durch Angriff auf ein weiteres Molekül von **A**. Unter der angegebenen Quasistationaritätsnäherung gilt

$$\boxed{\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0.} \quad (2)$$

Durch Umformen erhält man

$$[\mathbf{M}] (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]) = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-],$$

also

$$\boxed{[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]}.$$

Einsetzen in Gleichung (1) ergibt die vollständige quasistationäre Geschwindigkeitsgleichung:

$$\boxed{v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\mathbf{A}]}.$$

Wenn die Bildung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung im Vergleich zur Rückreaktion von **M** zu **A** langsam ist, gilt

$$k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Der erste Schritt ist dann näherungsweise ein vorgelagertes Gleichgewicht, und Gleichung (3) vereinfacht sich zu

$$\boxed{v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].} \quad (4)$$

Bei konstanter Zusammensetzung des Lösungsmittels ist  $[\text{H}_2\text{O}]$  konstant. Gleichwertig dazu definiert man die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

$$k_{-1}^* = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Mit dieser Konvention lauten dieselben Gleichungen

$$(2) \quad 0 = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}^*[\mathbf{M}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2 [\mathbf{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

Bei Konzentrationen in  $\text{mol L}^{-1}$  und der Zeit in Sekunden hat  $k_{\text{obs}}$  die Einheit  $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ , wodurch sich  $v$  in  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$  ergibt.

## 7.5 – Gesamtordnung

Gleichung (4) enthält bei konstanter Zusammensetzung des Lösungsmittels die Konzentrationsfaktoren

$$[\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]^1.$$

Folglich gilt

$$\boxed{n = 2 + 1 = 3}.$$

Wasser ist Bestandteil des Lösungsmittelmediums mit konstanter Zusammensetzung, sodass seine Konzentration bei der Zuordnung dieser Reaktionsordnung in der effektiven Geschwindigkeitskonstante enthalten ist.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 8: Glykolysegleichgewichte von Glucose-1-phosphat, Glucose-6-phosphat und Fructose-6-phosphat

Das folgende Reaktionsschema zeigt einen Teil des anaeroben Abbaus von Sacchariden, d. h. der Glykolyse, mit den Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$ :



Aufgaben:

**8.1** Geben Sie die Strukturformeln aller drei ineinander umgewandelten Reaktanten (Verbindungen) an, d. h. von  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-6-phosphat und  $\alpha$ -D-Fructose-6-phosphat.

**8.2** Zu Beginn der Reaktion enthielt das Reaktionsgemisch 1 mmol Glucose-6-phosphat. Berechnen Sie die Stoffmengen von Glucose-6-phosphat, Glucose-1-phosphat und Fructose-6-phosphat im Gemisch im Gleichgewicht. (Da die Reaktionen bei konstantem Volumen ablaufen, entspricht das Verhältnis der Stoffmengen dem ihrer Konzentrationen.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- **8.1** Die Strukturen mit vollständig protonierten Phosphatgruppen lauten:
- **$\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat**, in seiner Glucopyranoseform:  
OC[C@H]1O[C@H](OP(=O)(O)O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **$\alpha$ -D-Glucose-6-phosphat**, in seiner Glucopyranoseform:  
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **$\alpha$ -D-Fructose-6-phosphat**, in seiner Fructofuranoseform:  
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@@](O)(CO)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.2** Die Stoffmengen im Gleichgewicht, auf zwei signifikante Stellen gerundet, betragen:
- **Glucose-6-phosphat:** 0.64 mmol.
- **Glucose-1-phosphat:** 0.034 mmol.
- **Fructose-6-phosphat:** 0.32 mmol.

## Lösung

### 8.1 — Strukturen und Stereochemie

Die Phosphatestergruppe wird als  $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$  dargestellt. Damit ist die Säureform angegeben; die Aufgabe gibt weder einen pH-Wert noch einen Protonierungszustand des Phosphats vor.

Zeichnen Sie für die beiden Glucosederivate einen sechsgliedrigen **Pyranosering**. Platzieren Sie das Ringsauerstoffatom O5 rechts oben, gefolgt von C1, C2, C3, C4 und C5 im Uhrzeigersinn.

Zeichnen Sie für das Fructosederivat einen fünfgliedrigen **Furanosering**. Platzieren Sie O5 oben, gefolgt von C2, C3, C4 und C5 im Uhrzeigersinn. Hier ist C2 das anomere Kohlenstoffatom. Der Ring entsteht durch Addition der Hydroxygruppe an C5 an die Carbonylgruppe an C2; C6 trägt den Phosphatester.

Die vollständigen Orientierungen der Substituenten in der Haworth-Projektion sind:

| Verbindung                      | Substituenten unterhalb des Rings                                                 | Substituenten oberhalb des Rings                                                                                    |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat  | $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ an C1;<br>Hydroxygruppen an C2 und C4 | Hydroxygruppe an C3; $\text{CH}_2\text{OH}$ an C5                                                                   |
| $\alpha$ -D-Glucose-6-phosphat  | Hydroxygruppen an C1, C2 und C4                                                   | Hydroxygruppe an C3;<br>$\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ an C5                               |
| $\alpha$ -D-Fructose-6-phosphat | Hydroxygruppen an C2 und C4                                                       | $\text{CH}_2\text{OH}$ an C2; Hydroxygruppe an C3;<br>$\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ an C5 |

In jeder Struktur zeigt die C6 enthaltende Seitenkette nach oben über den Ring. Bei der  **$\alpha$ -Konfiguration** liegt der Sauerstoffsubstituent am anomeren Zentrum auf der gegenüberliegenden Seite: der Phosphatester an C1 bei Glucose-1-phosphat, die Hydroxygruppe an C1 bei Glucose-6-phosphat und die Hydroxygruppe an C2 bei Fructose-6-phosphat.

Die Wasserstoffatome an den übrigen stereogenen Zentren des Rings zeigen jeweils in die den aufgeführten Substituenten entgegengesetzte Richtung. Diese Haworth-Beschreibungen legen die Konfiguration fest; sie bedeuten nicht, dass die tatsächlichen Ringe planar sind.

## 8.2 — Gleichgewichtszusammensetzung

Die Stoffmengen von Glucose-1-phosphat, Glucose-6-phosphat und Fructose-6-phosphat im Gleichgewicht seien  $a$ ,  $b$  bzw.  $c$ .

Die Gleichgewichtskonstanten beziehen sich auf die im Schema dargestellten Hinreaktionen. Da das Volumen konstant ist, gilt

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

Somit gilt

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

Bei jeder Umwandlung wird ein Molekül durch ein Molekül ersetzt, sodass die Gesamtstoffmenge der drei Verbindungen erhalten bleibt:

$$a + b + c = 1 \text{ mmol}.$$

Einsetzen ergibt

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol},$$

und damit

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol}.$$

Die einzelnen Stoffmengen betragen daher

$$n(\text{Glucose-6-phosphat}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{Glucose-1-phosphat}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{Fructose-6-phosphat}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

Vor dem Runden ergeben diese Stoffmengen in der Summe 1 mmol und geben beide Gleichgewichtskonstanten exakt wieder.

---

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.