

IChO 1988

Theorieaufgaben und Lösungen · Espoo, Finnland · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1988/

Aufgabe 1: Flatlandia: das Periodensystem einer zweidimensionalen Welt

Das Periodensystem der Elemente in unserer dreidimensionalen Welt beruht auf den vier Elektronenquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; und $s = \pm 1/2$. In Flatlandia, einer zweidimensionalen Welt, beruht das Periodensystem somit auf drei Elektronenquantenzahlen: $n = 1, 2, 3, \dots$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n - 1)$; und $s = \pm 1/2$, wobei m_l die kombinierte Rolle von l und m_l der dreidimensionalen Welt übernimmt. Die folgenden Aufgaben beziehen sich auf diese zweidimensionale Welt, in der die aus unserer Welt gewonnenen chemischen und physikalischen Erfahrungen weiterhin gelten sollen.

1.1 Zeichnen Sie die ersten vier Perioden des Periodensystems der Elemente von Flatlandia. Nummerieren Sie die Elemente entsprechend ihrer Kernladung. Verwenden Sie die Ordnungszahlen (Z) als Symbole für die jeweiligen Elemente. Geben Sie für jedes Element die Elektronenkonfiguration an.

1.2 Zeichnen Sie die Hybridorbitale der Elemente mit $n = 2$. Welches Element bildet die Grundlage der „organischen“ Chemie in Flatlandia? Finden Sie die Flatlandia-Analoga zu Ethan, Ethen und Cyclohexan. Welche Arten aromatischer Ringverbindungen sind möglich?

1.3 Welche Regeln in Flatlandia entsprechen der Oktettregel und der 18-Elektronen-Regel in der dreidimensionalen Welt?

1.4 Stellen Sie die vorhergesagten Trends der ersten Ionisierungsenergien der Elemente von Flatlandia mit $n = 2$ grafisch dar. Zeigen Sie grafisch, wie die Elektronegativitäten der Elemente im Periodensystem von Flatlandia zunehmen.

1.5 Zeichnen Sie die Molekülorbital-Energiediagramme der neutralen homonuklearen zweiatomigen Moleküle der Elemente mit $n = 2$. Welche dieser Moleküle sind in Flatlandia stabil?

1.6 Betrachten Sie einfache binäre Verbindungen der Elemente ($n = 2$) mit dem Element mit $Z = 1$. Zeichnen Sie ihre Lewis-Strukturen, sagen Sie ihre Geometrien voraus und schlagen Sie Analoga aus der dreidimensionalen Welt vor.

1.7 Betrachten Sie die Elemente mit $n \leq 3$. Schlagen Sie für jedes dieser Elemente von Flatlandia ein Analogon aus unserer Welt vor und geben Sie dessen chemisches Symbol an. Sagen Sie anhand dieser chemischen und physikalischen Analogie voraus, welche zweidimensionalen Elemente bei Normaldruck und Normaltemperatur fest, flüssig oder gasförmig sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1** Nach der üblichen Analogie zum Aufbauprinzip enthalten die ersten vier Perioden **2, 6, 6 bzw. 10 Elemente**: $Z = 1-2, 3-8, 9-14, 15-24$. Die vollständige Tabelle und die Konfigurationen sind unten angegeben.
- **1.2** Die verfügbaren Hybridorbitale sind sp , **linear mit 180°** , und sp^2 , **trigonal mit 120°** . Element **5** ist das Kohlenstoffanalogon. Bezeichnet man Element 5 mit **X** und Element 1 mit **H**, so lauten die Analoga zu Ethan, Ethen und Cyclohexan **X_2H_4, X_2H_2 und X_6H_6** . Herkömmliche aromatische Ringe vom Benzoltyp sind im idealen Hybridisierungsmodell nicht möglich; die Einschränkung dieser Schlussfolgerung wird unten erörtert.
- **1.3** Die entsprechenden Regeln sind die **Sechselektronenregel** und die **Zehnelektronenregel**.
- **1.4** Die erste Ionisierungsenergie nimmt von $Z = 3$ bis 8 im Allgemeinen zu, wobei bei **5** und **7** Einbrüche zu erwarten sind. Die Elektronegativität nimmt im Großen und Ganzen **nach rechts und nach oben** zu; Element **7** ist das elektronegativste dieser Hauptgruppenelemente.
- **1.5** Die vorhergesagten Bindungsordnungen für die Dimere von $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ sind **1, 0, 1, 2, 1, 0**. Das elementare MO-Modell sagt somit gebundene Dimere für **3, 5, 6 und 7** voraus.
- **1.6** Die einfachsten Hydride sind: Element 3, **EH** , überwiegend ionisch; Element 4, **EH_2** , als isoliertes Molekül linear; Element 5, **EH_3** , trigonal-planar; Element 6, **EH_2** , gewinkelt; Element 7, **EH** , zweiatomig. Element 8 besitzt kein gewöhnliches stabiles Hydrid.
- **1.7** Die vorgeschlagenen Analoga sind in der Reihenfolge $Z = 1$ bis 14 **H, He, Li, Be, C, O, F, Ne, Na, Mg, Si, S, Cl, Ar**. Als Feststoffe werden **3, 4, 5, 9, 10, 11, 12** vorhergesagt; als Gase **1, 2, 6, 7, 8, 13, 14**; **keines wird als flüssig vorhergesagt**.

Lösung

Die Quantenzahlen legen die Orbitalkapazitäten exakt fest. Um ein chemisches Periodensystem aufzustellen, ist eine zusätzliche Analogie erforderlich: Ich verwende die übliche Besetzungsreihenfolge nach dem Aufbauprinzip, wobei $|m_l|$ an die Stelle von l tritt, zusammen mit dem Pauli-Prinzip und der Hundschen Regel.

Schreibweise für Strukturen. Gewöhnliche SMILES können kein anderes Periodensystem codieren. Daher steht `[*:5]` im Folgenden für ein Platzhalteratom, das als **Element 5 von Flatlandia** gekennzeichnet ist, nicht für gewöhnliches Bor. Die Zahl nach dem Doppelpunkt ist nach dieser Konvention eine Kennzeichnung. `[H]` bezeichnet Element 1. Diese SMILES beschreiben die Verknüpfung der Atome und die formalen Bindungsordnungen; der begleitende Text gibt die Elektronenzahlen und die Geometrie in Flatlandia an.

1.1 — Periodensystem und Elektronenkonfigurationen

Für ein gegebenes n lauten die zulässigen Orbitalquantenzahlen

$$m_l = -(n-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, n-1.$$

Es gibt $2n-1$ räumliche Orbitale, von denen jedes zwei Elektronen aufnehmen kann. Somit gilt

$$N_n = 2(2n - 1) = 4n - 2.$$

Die ersten vier **Schalenskapazitäten** betragen folglich 2, 6, 10, 14.

Wir können die Unterschalen analog benennen:

Unterschale	Werte von m_l	Räumliche Orbitale	Elektronenkapazität
s	0	1	2
p	$-1, +1$	2	4
d	$-2, +2$	2	4
f	$-3, +3$	2	4

Das Analogon zur $n + l$ -Reihenfolge verwendet $n + |m_l|$, wobei bei gleichen Summen zuerst die Orbitale mit kleinerem n besetzt werden. Bis einschließlich der vierten Periode ergibt sich daraus

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

Insbesondere wird $3d$ in der vierten Periode besetzt. Die Schalenskapazitäten unterscheiden sich daher von den Periodenlängen.

Die verlangte Skizze des Periodensystems lautet:

Periode	s^1	s^2	d -Block 1	d -Block 2	d -Block 3	d -Block 4	p^1	p^2	p^3	p^4 , abgeschlossene Schale
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Element 2 wird trotz seiner Konfiguration $1s^2$ bei den anderen Elementen mit abgeschlossener Schale eingeordnet.

Wir definieren die abgeschlossenen Elektronenrümpfe

$$[2] = 1s^2, \quad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \quad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

Die Konfigurationen nach dem Aufbauprinzip ohne Umordnung lauten:

Z	Elektronenkonfiguration	Z	Elektronenkonfiguration
1	$1s^1$	13	$[8] 3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8] 3s^2 3p^4$
3	$[2] 2s^1$	15	$[14] 4s^1$
4	$[2] 2s^2$	16	$[14] 4s^2$
5	$[2] 2s^2 2p^1$	17	$[14] 3d^1 4s^2$
6	$[2] 2s^2 2p^2$	18	$[14] 3d^2 4s^2$
7	$[2] 2s^2 2p^3$	19	$[14] 3d^3 4s^2$
8	$[2] 2s^2 2p^4$	20	$[14] 3d^4 4s^2$
9	$[8] 3s^1$	21	$[14] 3d^4 4s^2 4p^1$
10	$[8] 3s^2$	22	$[14] 3d^4 4s^2 4p^2$

Z	Elektronenkonfiguration	Z	Elektronenkonfiguration
11	$[8] 3s^2 3p^1$	23	$[14] 3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8] 3s^2 3p^2$	24	$[14] 3d^4 4s^2 4p^4$

Hinsichtlich der Ausnahmen bei Übergangsmetallen ist eine Einschränkung erforderlich. Überträgt man die empirisch beobachtete Bevorzugung halb besetzter und vollständig besetzter d -Unterschalen, so ergeben sich als mögliche alternative Konfigurationen

$$Z = 17 : [14] 3d^2 4s^1, \quad Z = 19 : [14] 3d^4 4s^1.$$

Dies sind mögliche Analoga zu Umordnungen vom Chrom- bzw. Kupfertyp. Ob sie tatsächlich auftreten, hängt von den relativen Orbital- und Wechselwirkungsenergien ab, die nicht angegeben sind.

1.2 — Hybridorbitale und organische Analoga

Die Schale mit $n = 2$ enthält ein s -Orbital und zwei reelle p -Orbitale, die wir als p_x und p_y bezeichnen können. Beide liegen in der Ebene von Flatlandia.

Zwei Hybridisierungsmuster sind möglich:

1. sp -Hybridisierung

$$h_{\pm} = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

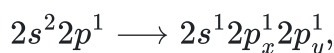
Zeichnen Sie zwei große Hybridorbitallappen, die entlang einer Geraden in entgegengesetzte Richtungen zeigen und einen Winkel von 180° bilden. Das ungenutzte p_y -Orbital besitzt zwei Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen senkrecht zu dieser Geraden, jedoch weiterhin innerhalb der Ebene. Es kann eine π -Bindung bilden.

2. sp^2 -Hybridisierung

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \theta_k p_x + \sin \theta_k p_y), \quad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

Zeichnen Sie drei große Hybridorbitallappen entlang dreier Strahlen, die jeweils einen Winkel von 120° einschließen, mit einem kleineren rückwärtigen Lappen gegenüber jedem großen Lappen. Es bleibt kein ungenutztes p -Orbital übrig.

Element 5 besitzt drei Valenzelektronen. Durch Promotion wird



möglich, sodass es drei kovalente Bindungen bilden und eine Valenzschale mit sechs Elektronen erreichen kann. Es übernimmt die Rolle des Kohlenstoffs als vielseitiges, zur Kettenbildung befähigtes Gerüstelement.

In diesem Teil bezeichne **X** Element 5 und **H** Element 1.

Gesuchtes Analogon	Formel und Name in Flatlandia	SMILES für die Verknüpfung in Flatlandia	Geometrie
Ethan, CC	X_2H_4 , Ethanalogon in Flatlandia	$[* : 5] ([H]) ([H])$ $[* : 5] ([H]) [H]$	Eine Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -Zentren; jedes Zentrum ist außerdem an

Gesuchtes Analogon	Formel und Name in Flatlandia	SMILES für die Verknüpfung in Flatlandia	Geometrie
			zwei Wasserstoffatome gebunden. Die drei Bindungsrichtungen an jedem Zentrum schließen Winkel von ungefähr 120° ein.
Ethen, C=C	X ₂ H ₂ , Ethenanalogon in Flatlandia	[H][*:5]=[*:5][H]	Jedes Zentrum ist <i>sp</i> -hybridisiert. Alle vier Kerne liegen auf einer Geraden. Die Doppelbindung besteht aus einer σ -Bindung und einer in der Ebene liegenden π -Bindung.
Cyclohexan, C1CCCCC1	X ₆ H ₆ , Cyclohexananalogon in Flatlandia	[*:5]1([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]1[H]	Ein ebenes regelmäßiges Sechseck mit Einfachbindungen im Ring, Innenwinkeln von ungefähr 120° und einem nach außen gerichteten Wasserstoffatom an jeder Ecke.

Das cyclische Analogon besitzt zwölf σ -Bindungen: sechs im Ring und sechs zu Wasserstoff. Es ist vollständig gesättigt. Dreidimensionale Sessel- und Wannenkonformationen sind nicht möglich.

Für **gewöhnliche Aromatizität vom Benzoltyp** benötigt jedes Ringatom Orbitale für sein σ -Gerüst sowie ein separates Orbital, das eine durchgehende cyclische π -Überlappung ermöglicht. Ein *sp*²-Zentrum in Flatlandia hat alle drei verfügbaren Valenzorbitale verbraucht. Ein *sp*-Zentrum behält ein *p*-Orbital, doch seine idealen σ -Bindungsrichtungen sind kollinear und können keinen spannungsfreien Ring schließen.

Somit ergibt die elementare Hybridisierungskonstruktion **keine herkömmlichen aromatischen organischen Ringe vom Benzoltyp**. Dieses Argument beweist nicht, dass jeder denkbare Cluster mit gebogenen Bindungen oder σ -Aromatizität unmöglich ist.

1.3 — Analoga zur Oktettregel und zur 18-Elektronen-Regel

Für die Bindungsbildung bei Hauptgruppenelementen stehen ein *s*- und zwei *p*-Orbitale als Valenzorbitale zur Verfügung:

$$2(1 + 2) = 6 \text{ Elektronen.}$$

Daher gilt

Oktettregel $\longrightarrow$ Sechselektronenregel.

Die erste Schale bleibt mit zwei Elektronen abgeschlossen.

Für die Bindungsbildung bei Übergangsmetallen enthält der entsprechende Satz aus *s*-, *p*- und *d*-Orbitalen

$$1 + 2 + 2 = 5$$

räumliche Orbitale. Daher gilt

$$2(1 + 2 + 2) = 10 \text{ Elektronen,}$$

und

18-Elektronen-Regel $\longrightarrow$ Zehnelektronenregel.

Wie in unserer Welt sind dies nützliche Zählregeln für abgeschlossene Schalen, aber keine Garantie dafür, dass jede stabile Verbindung sie erfüllt.

1.4 — Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten

Innerhalb der zweiten Periode werden die Valenzelektronen mit zunehmender Kernladung im Allgemeinen stärker gebunden. Zwei bekannte elektronische Effekte unterbrechen diesen Trend.

Element	Valenzkonfiguration	Erwartetes Merkmal der ersten Ionisierungsenergie
3	$2s^1$	Niedrig: Die Entfernung führt zur abgeschlossenen ersten Schale.
4	$2s^2$	Höher: Die $2s$ -Unterschale ist vollständig besetzt.
5	$2s^2 2p^1$	Ein Abfall gegenüber 4: Das entfernte Elektron befindet sich in der weniger stark in den Kernbereich eindringenden $2p$ -Unterschale.
6	$2s^2 2p^2$	Anstieg: Die beiden p -Orbitale sind jeweils einfach mit parallelen Spins besetzt.
7	$2s^2 2p^3$	Ein erwarteter Abfall gegenüber 6: Ein p -Orbital enthält nun ein Elektronenpaar; die Ionisierung verringert die Abstoßung durch die Paarung und hinterlässt die halb besetzte p -Unterschale.
8	$2s^2 2p^4$	Am höchsten innerhalb der Periode: stärkere Kernanziehung und eine vollständige Valenzschale.

Tragen Sie für das verlangte Diagramm $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ auf der waagerechten Achse und die erste Ionisierungsenergie auf der senkrechten Achse auf. Zeichnen Sie eine insgesamt ansteigende Folge mit lokalen Abfällen bei 5 und 7:

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

Damit ist eine qualitative Kurve festgelegt; die Aufgabe liefert keine Zahlenwerte für die Ionisierungsenergien.

Zeichnen Sie für die Elektronegativität Pfeile in das Periodensystem ein:

Zunahme innerhalb einer Hauptgruppenperiode: $\longrightarrow$

Zunahme innerhalb einer Gruppe nach oben: $\uparrow$

Die allgemeine Richtung der Zunahme verläuft somit nach rechts oben, wobei die Spalte mit abgeschlossenen Schalen in der üblichen elementaren Betrachtung ausgenommen wird. Element 7, dem ein Elektron zum Sextett fehlt, nimmt die fluorähnliche Position ein.

1.5 — Molekülorbitaldiagramme und stabile Dimere

Wählen Sie die Kernverbindungsachse als x -Achse.

- Die beiden $2s$ -Orbitale ergeben σ_s und σ_s^* .
- Die beiden $2p_x$ -Orbitale ergeben σ_p und σ_p^* .
- Die beiden $2p_y$ -Orbitale ergeben π_p und π_p^* .

Es gibt **nur ein bindendes π -Orbital und ein antibindendes π -Orbital**. Die aus drei Dimensionen bekannte zweifache π -Entartung entfällt.

Eine übliche Reihenfolge bei relativ schwacher s - p -Mischung lautet

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Zeichnen Sie für jedes Diagramm diese sechs waagerechten Niveaus mit zunehmender Energie. Besetzen Sie jedes besetzte Niveau entsprechend der folgenden Tabelle mit einem Paar aus einem Aufwärts- und einem Abwärtspfeil. Die besetzten Rumpfniveaus $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ sind allen Molekülen gemeinsam und heben sich bei der Berechnung der Bindungsordnung auf.

Jedes Atom trägt $Z - 2$ Valenzelektronen bei, sodass das Dimer $2(Z - 2)$ enthält.

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Dimer	Valenzelektronen	Valenz-MO-Konfiguration	Bindungsordnung	Elementare Vorhersage
Dimer von Element 3	2	σ_s^2	1	Gebunden
Dimer von Element 4	4	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2$	0	Keine kovalente Nettobindung
Dimer von Element 5	6	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2$	1	Gebunden
Dimer von Element 6	8	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2 \pi_p^2$	2	Gebunden
Dimer von Element 7	10	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2 \pi_p^2 (\pi_p^*)^2$	1	Gebunden
Dimer von Element 8	12	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2 \pi_p^2 (\pi_p^*)^2 (\sigma_p^*)^2$	0	Keine kovalente Nettobindung

Die entsprechenden Darstellungen der Verknüpfung lauten:

Spezies oder vorhergesagte Dissoziationsgrenze	SMILES
Dimer von Element 3	[*:3][*:3]
Zwei getrennte Atome von Element 4	[*:4].[*:4]
Dimer von Element 5	[*:5][*:5]
Dimer von Element 6	[*:6]=[*:6]
Dimer von Element 7	[*:7][*:7]
Zwei getrennte Atome von Element 8	[*:8].[*:8]

Eine stärkere s - p -Mischung kann die Reihenfolge der beiden bindenden, aus p -Orbitalen hervorgegangenen Niveaus umkehren:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Setzen Sie bei dieser Alternative das letzte Elektronenpaar des Dimers von Element 5 in π_p statt in σ_p . Alle aufgeführten Bindungsordnungen und Schlussfolgerungen zur Stabilität bleiben unverändert.

Alle besetzten Niveaus in diesen elementaren Diagrammen enthalten gepaarte Elektronen. Insbesondere wird für das Dimer von Element 6 Diamagnetismus vorhergesagt.

Hier bedeutet „ungebunden“ **keine kovalente Nettostabilisierung in diesem elementaren MO-Modell**; eine formale Bindungsordnung von null schließt für sich genommen weder schwache Wechselwirkungen noch eine durch Korrelation hervorgerufene Bindung aus.

1.6 — Hydride, Lewis-Strukturen und Geometrien

In der folgenden Tabelle bezeichnet Z das in der Spalte Z angegebene Element. Jede gewöhnliche kovalente Bindung enthält zwei Elektronen, und Wasserstoff benötigt ein Duett.

Z	Hydrid in Flatlandia und SMILES	Lewis-Struktur und Geometrie	Vorgeschlagenes dreidimensionales Analogon
3	Hydrid von Element 3, EH , $[\text{H}^+ \text{E}^-]$.	Überwiegend ein Kation von Element 3 und ein Hydridanion. Zeichnen Sie ein Elektronenpaar am Hydridion ein. Der Stoff ist in kondensierter Form ionisch; eine isolierte Spezies mit zwei Kernen ist linear.	Lithiumhydrid, LiH , $[\text{Li}^+][\text{H}^-]$
4	Dihydrid von Element 4, EH_2 , $[\text{H}][\text{E}][\text{H}]$	Zwei Einfachbindungen, kein freies Elektronenpaar am Zentralatom. Das isolierte Molekül ist unter Verwendung von sp -Hybridorbitalen linear, mit 180° . Es besitzt nur vier Elektronen um das Zentralatom und ist elektronenarm.	Berylliumhydrid, BeH_2 , $[\text{H}][\text{Be}][\text{H}]$
5	Trihydrid von Element 5, EH_3 , $[\text{H}][\text{E}](\text{H})(\text{H})$	Drei Einfachbindungen und kein freies Elektronenpaar am Zentralatom. Trigonal-planar, mit ungefähr 120° , und mit vollständigem Sextett.	Methan, CH_4 , c
6	Dihydrid von Element 6, EH_2 , $[\text{H}][\text{E}](\text{H})$	Zwei Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar am Zentralatom. Drei Elektronenpaaromänen ergeben ein gewinkelt Molekül: idealisierter Winkel 120° , durch die stärkere Abstoßung des freien Elektronenpaares verkleinert.	Wasser, H_2O , o
7	Hydrid von Element 7, EH , $[\text{H}][\text{E}]$	Eine Einfachbindung und zwei freie Elektronenpaare an Element 7. Es ist von einem vollständigen Sextett umgeben. Das Molekül ist zweiatomig und daher linear.	Fluorwasserstoff, HF , $[\text{H}]\text{F}$
8	Kein gewöhnliches stabiles einfaches Hydrid	Die Valenzschale ist bereits abgeschlossen.	Neon besitzt kein gewöhnliches stabiles Hydrid.

Die Elektronenzahlen am Zentralatom in den drei kovalenten Hydriden, die die Sextettregel erfüllen, lauten

$Z = 5$: 3 bindende Elektronenpaare = 6 Elektronen,

$Z = 6$: 2 bindende Elektronenpaare + 1 freies Elektronenpaar = 6 Elektronen,

$Z = 7$: 1 bindendes Elektronenpaar + 2 freie Elektronenpaare = 6 Elektronen.

Das Hydrid von Element 4 bildet die elektronenarme Ausnahme. Wie bei gewöhnlichem Berylliumhydrid könnten Brückenbildung oder Polymerisation die Koordination in der kondensierten Phase erhöhen; die Vorhersage einer linearen Geometrie bezieht sich auf sein isoliertes Monomer.

Diese Analogien betreffen die chemische Rolle und die Tendenz zur Bindungsbildung. Sie bedeuten nicht, dass die Koordinationszahlen oder die Anzahlen freier Elektronenpaare in beiden Welten identisch sind.

1.7 — Analoge Elemente und Aggregatzustände

Wählen Sie für die ersten drei Perioden Analoga anhand der folgenden Kriterien:

- Die erste abgeschlossene Schale und die Positionen im s -Block entsprechen einander unmittelbar.
- Element 5 übernimmt mit seiner halb besetzten Valenzschale die gerüstbildende Rolle des Kohlenstoffs.
- Die Elemente 6 und 7 benötigen zwei bzw. ein zusätzliches Elektron zur Vervollständigung ihrer Valenzschalen, wodurch sie sauerstoffähnliche bzw. fluorähnliche Rollen einnehmen.
- In der nächsten Periode wiederholen sich diese Beziehungen.

Z in Flatlandia	Vorgeschlagenes Analogon	Begründung der Analogie	Vorhergesagter Aggregatzustand
1	H	Ein Elektron; duettbildende Chemie der ersten Schale	Gasförmig
2	He	Abgeschlossene erste Schale	Gasförmig
3	Li	s^1 -Metall der zweiten Periode	Fest
4	Be	s^2 -Metall der zweiten Periode	Fest
5	C	Kovalentes Gerüstelement mit Fähigkeit zur Kettenbildung	Fest
6	O	Zwei Elektronen fehlen zur abgeschlossenen Schale; zweiwertige kovalente Chemie	Gasförmig
7	F	Ein Elektron fehlt zur abgeschlossenen Schale; halogenähnliche Chemie	Gasförmig
8	Ne	Abgeschlossene zweite Valenzschale	Gasförmig
9	Na	s^1 -Metall der dritten Periode	Fest
10	Mg	s^2 -Metall der dritten Periode	Fest
11	Si	Schwereres Homologes des gerüstbildenden Elements 5	Fest
12	S	Schwereres, zweiwertiges Homologes von Element 6	Fest
13	Cl	Schwereres halogenähnliches Homologes von Element 7	Gasförmig
14	Ar	Abgeschlossene Valenzschale der dritten Periode	Gasförmig

Somit gilt

Feststoffe: 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12

Gase: 1, 2, 6, 7, 8, 13, 14

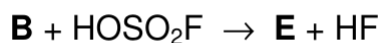
Flüssigkeiten: keines dieser Elemente.

Diese Zuordnungen der Aggregatzustände sind die verlangten Vorhersagen aus chemischer Analogie und keine Folgerungen allein aus der Abzählung anhand der Quantenzahlen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Fluoride eines Elements A und die Elektronendichtekarten der Verbindung E

Beim Erhitzen eines Gemisches aus **A** und Fluor (Stoffmengenverhältnis 1 : 9, Druck etwa 1 MPa) auf 900 °C entstehen drei Verbindungen (**B**, **C** und **D**). Alle drei Produkte sind bei Umgebungstemperatur kristalline Feststoffe mit Schmelzpunkten unter 150 °C. Der Fluorgehalt von **C** beträgt 36.7 % und der von **D** 46.5 % (Massenanteile). Wird **B** bei -75 °C mit wasserfreiem HOSO_2F behandelt, entsteht eine Verbindung **E**:



E ist ein Feststoff, der bei 0 °C wochenlang stabil ist, sich bei Raumtemperatur jedoch innerhalb von Tagen zersetzt. Die durch Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelte Elektronendichteverteilung von **E** ist in zwei einander schneidenden, zueinander senkrechten Ebenen dargestellt (siehe Abb. 1).

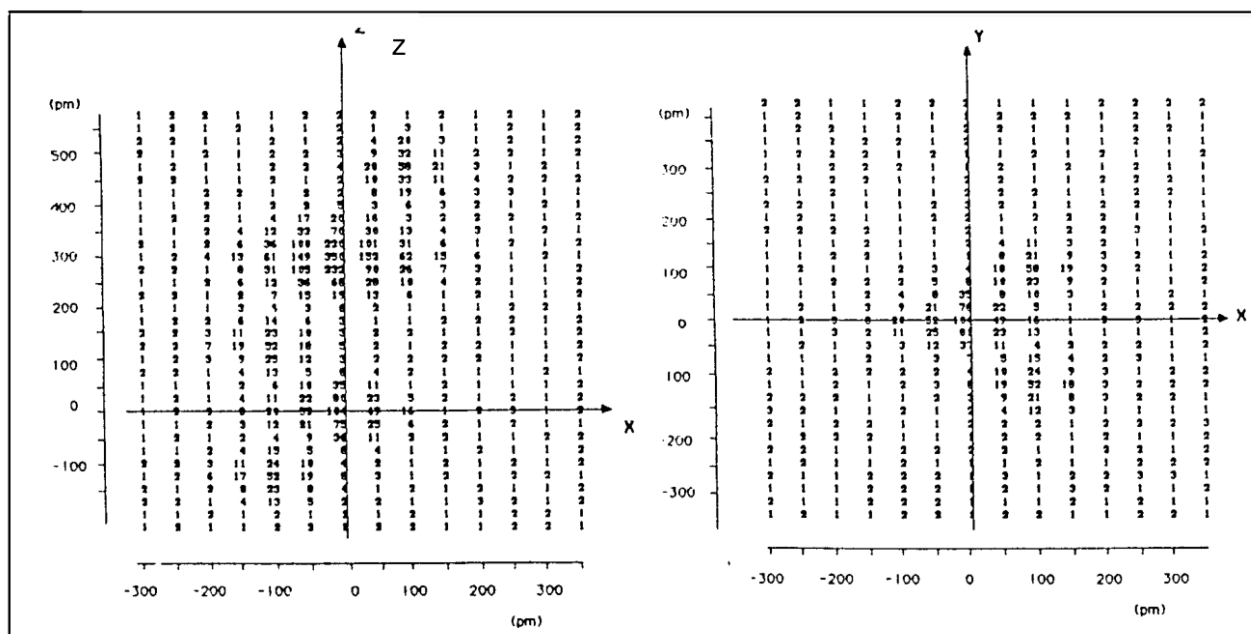


Abb. 1

Die in den Karten angegebenen Zahlen geben die Elektronendichte in der Umgebung der Atome von **E** als Funktion der Raumkoordinaten an. Die in diesen Karten auftretenden Maxima fallen mit den Positionen der Atome zusammen, und ihre Werte sind annähernd proportional zur Anzahl der Elektronen im jeweiligen Atom.

2.1 Kennzeichnen Sie die Lage der Maxima, indem Sie um die Maxima Konturlinien zeichnen, die Punkte gleicher Elektronendichte verbinden. Beschriften Sie jedes Maximum mit dem zugehörigen Atom in **E**.

2.2 Bei der Behandlung von 450.0 mg **C** mit einem Überschuss an Quecksilber wurden bei einem Druck von 101.0 kPa und einer Temperatur von 25 °C 53.25 ml **A** freigesetzt. Berechnen Sie die relative Atommasse von **A**.

2.3 Identifizieren Sie **A**, **B**, **C**, **D** und **E**.

2.4 Schlagen Sie mithilfe des Elektronenpaarabstoßungsmodells der Valenzschale (VSEPR) Elektronenpaargeometrien für **B** und **C** vor. Skizzieren Sie anhand der beiden Elektronendichtekarten die Molekülgeometrie von **E**.

Das ursprüngliche Gemisch wurde in Wasser hydrolysiert. **B** reagiert zu **A**, wobei Sauerstoff freigesetzt wird und eine wässrige Fluorwasserstofflösung entsteht. Die Hydrolyse von **C** führt zu **A** und Sauerstoff (im Stoffmengenverhältnis 4 : 3) und liefert eine wässrige Lösung von AO_3 und Fluorwasserstoff. **D** hydrolysiert zu einer wässrigen Lösung von AO_3 und Fluorwasserstoff.

2.5 Stellen Sie die Gleichungen für die drei Hydrolysereaktionen auf.

2.6 Die quantitative Hydrolyse eines Gemisches aus **B**, **C** und **D** liefert 60.2 ml Gas (gemessen bei 290 K und 100 kPa). Der Sauerstoffgehalt dieses Gases beträgt 40.0% (Volumenanteil). Die in Wasser gelöste Menge an AO_3 wird mit einer wässrigen 0.1-molaren FeSO_4 -Lösung titriert, wobei 36.0 ml verbraucht werden. Während der Titration wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert und AO_3 zu **A** reduziert. Berechnen Sie die Zusammensetzung (Stoffmengenanteile in %) des ursprünglichen Gemisches aus **B**, **C** und **D**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

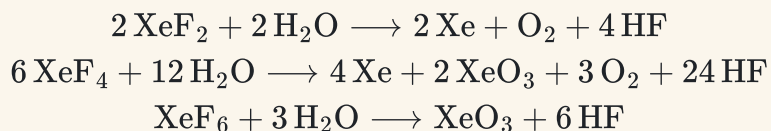
Antworten

- 2.1:** Beschriften Sie in der xz -Karte die Maxima vom höchsten zum niedrigsten z -Wert mit **F**, **Xe**, **O**, **S**, **O**. Beschriften Sie in der xy -Karte das gemeinsame zentrale Maximum mit **S**, das Maximum bei positivem y mit **F** und das Maximum bei negativem y mit **O**. Insbesondere ist das Maximum von **52** bei $(-100, -125)$ in der xz -Karte **O**, und das Maximum von **58** bei $(+100, +100)$ in der xy -Karte ist **F**.
- 2.2:** $A_r(\text{A}) \approx 131.3$, dimensionslos.
- 2.3:**

Bezeichnung	Identität	SMILES
A	Xenon, Xe	[Xe]
B	Xenondifluorid, XeF_2	F[Xe]F
C	Xenontetrafluorid, XeF_4	F[Xe](F)(F)F
D	Xenonhexafluorid, XeF_6	F[Xe](F)(F)(F)(F)F
E	Xenon(II)-fluorid-fluorosulfat, FXeOSO_2F	F[Xe]OS(=O)(=O)F

- **2.4:** **B** hat eine trigonal-bipyramidale Elektronenpaargeometrie und eine lineare Molekülgeometrie. **C** hat eine oktaedrische Elektronenpaargeometrie und eine quadratisch-planare Molekülgeometrie. **E** weist eine annähernd lineare F—Xe—O-Einheit, eine gewinkelte Xe—O—S-Verknüpfung und eine annähernd tetraedrische Koordination um Schwefel auf. Sein an Schwefel gebundenes Fluoratom liegt in der xy -Karte bei positivem y .

- **2.5:**



- **2.6:** Das ursprüngliche Gemisch enthält, bezogen auf die Stoffmenge,

$\text{XeF}_2 : 23.8\%$,	$\text{XeF}_4 : 71.4\%$,	$\text{XeF}_6 : 4.8\%$.
---------------------------	---------------------------	--------------------------

Lösung

2.1 — Elektronendichtemaxima

Die Maxima geben die Positionen der Atomzentren an. Anhand ihrer Höhen lässt sich das schwere Xenonatom von Schwefel sowie von den leichteren Sauerstoff- und Fluoratomen unterscheiden. Die maßgeblichen Elektronenzahlen sind

$$Z(\text{Xe}) = 54, \quad Z(\text{S}) = 16, \quad Z(\text{F}) = 9, \quad Z(\text{O}) = 8.$$

Die Identifizierung als Xenon wird unabhängig davon durch die Berechnung der Atommasse in 2.2 bestätigt.

Die Konturzeichnung sollte ineinanderliegende geschlossene innere Kurven um die folgenden Zentren enthalten. Die Koordinaten sind in pm angegeben; abgesehen von den beiden beschrifteten Maximalwerten (52 und 58) handelt es sich um Näherungswerte, die aus der Karte abgelesen wurden.

Karte	Position	Atom und strukturelle Rolle
$xz, y = 0$	Oberstes kleines Maximum, etwa bei (+100, +475)	F , an Xe gebunden
$xz, y = 0$	Sehr großes Maximum nahe (0, +300)	Xe
$xz, y = 0$	Maximum nahe (−100, +125), zwischen Xe und S	O , verbrückt Xe und S
$xz, y = 0$	Zentrales Maximum nahe (0, 0)	S
$xz, y = 0$	(−100, −125), Maximalwert 52	O , terminaler Sauerstoff an S
$xy, z = 0$	Zentrales Maximum nahe (0, 0)	S , dasselbe Atom wie in der anderen Karte
$xy, z = 0$	(+100, +100), Maximalwert 58	F , an S gebunden
$xy, z = 0$	Maximum rechts unten, etwa bei (+100, −125)	O , der andere terminale Sauerstoff an S

Konturlinien verbinden Punkte gleicher Elektronendichte, wobei die Werte zum jeweiligen Zentrum hin zunehmen; zwischen den eingezeichneten Gitterpunkten ist eine Interpolation angemessen.

Beispielsweise kann eine Konturlinie bei der Dichte 55 das Fluormaximum von 58 umschließen, nicht jedoch das Sauerstoffmaximum von 52.

Die Unterscheidung dieser beiden Maxima steht im Einklang mit

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

dem Verhältnis der Elektronenzahlen von Fluor und Sauerstoff.

Zählt man das gemeinsame Schwefelatom nur einmal, erhält man ein Xe-, ein S-, drei O- und zwei F-Atome.

2.2 — Relative Atommasse von A

Quecksilber entfernt das Fluor aus **C**, wobei elementares **A** freigesetzt wird. Die nicht auf Fluor entfallende Masse in der Probe beträgt

$$m(\text{A}) = (450.0 \text{ mg})(1 - 0.367) = 284.85 \text{ mg} = 0.28485 \text{ g}.$$

Mit $T = 298.15 \text{ K}$ und $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gilt

$$n(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0 \text{ kPa})(0.05325 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Das gasförmige Element ist einatomiges Xenon, was mit dem großen Elektronendichtemaximum übereinstimmt. Daher gilt

$$M(\text{A}) = \frac{0.28485 \text{ g}}{2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 131.2865 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit ist

$$\boxed{A_r(\text{A}) \approx 131.3.}$$

2.3 — Identifizierung von A–E

Die Atommasse und die Elektronendichtekarte identifizieren **A** als Xenon.

Für ein Fluorid XeF_n erfüllt der Fluormassenanteil w_{F} die Gleichung

$$w_{\text{F}} = \frac{nM(\text{F})}{M(\text{Xe}) + nM(\text{F})}.$$

Daraus folgt mit $M(\text{F}) = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$

$$n = \frac{w_{\text{F}}}{1 - w_{\text{F}}} \frac{M(\text{Xe})}{M(\text{F})}.$$

Für **C** gilt

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

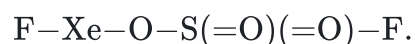
also ist **C** Xenontetrafluorid, XeF_4 .

Für **D** gilt

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

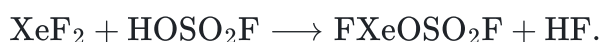
also ist **D** Xenonhexafluorid, XeF_6 .

Aus den Karten ergibt sich für **E** die Bindungsverknüpfung



Somit ist **E** Xenon(II)-fluorid-fluorosulfat. Die konventionellen Doppelbindungen stellen die beiden terminalen Schwefel–Sauerstoff-Bindungen dar.

Fluorschwefelsäure, HOSO_2F , hat den SMILES-Code $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{F}$; Fluorwasserstoff, HF , hat den SMILES-Code $[\text{H}]\text{F}$. Die Reaktion lautet



Dabei wird ein an Xenon gebundenes Fluoratom durch eine über Sauerstoff gebundene Fluorosulfatgruppe ersetzt. Daher ist **B** Xenondifluorid, XeF_2 .

2.4 — Elektronenpaar- und Molekülgeometrien

In **B**, XeF_2 , besitzt Xenon zwei bindende und drei freie Elektronenpaare: AX_2E_3 . Fünf Elektronendomänen ergeben eine **trigonal-bipyramidale Elektronenpaaranordnung**. Die drei freien Elektronenpaare besetzen äquatoriale Positionen, sodass die Fluoratome die beiden axialen Positionen einnehmen. Folglich ist das Molekül **linear**, mit einem Bindungswinkel von 180° .

In **C**, XeF_4 , besitzt Xenon vier bindende und zwei freie Elektronenpaare: AX_4E_2 . Sechs Elektronendomänen ergeben eine **oktaedrische Elektronenpaaranordnung**. Die freien Elektronenpaare besetzen einander gegenüberliegende Positionen, sodass die vier Fluoratome in einer Ebene liegen. Folglich ist das Molekül **quadratisch-planar**, mit Winkeln von 90° zwischen benachbarten Bindungen.

Für **E** lässt sich die geforderte Skizze wie folgt beschreiben:

1. Platzieren Sie Schwefel am gemeinsamen zentralen Maximum der beiden Karten.
2. Zeichnen Sie in der xz -Ebene den verbrückenden Sauerstoff oberhalb und links von S ein. Gehen Sie von diesem Sauerstoff aus nach oben und rechts zu Xe und anschließend weiter nach oben und rechts zum terminalen, an Xe gebundenen F. Die $\text{O}—\text{Xe}—\text{F}$ -Einheit ist annähernd geradlinig.
3. Zeichnen Sie eine terminale Schwefel–Sauerstoff-Bindung in der xz -Ebene nach unten und links zum Sauerstoffmaximum von 52.
4. Zeichnen Sie die beiden übrigen Schwefelbindungen in der xy -Ebene: Das an Schwefel gebundene **F** liegt bei positivem x und positivem y , der andere terminale **O** bei positivem x und negativem y .

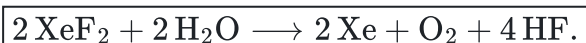
Schwefel weist daher eine annähernd **tetraedrische Koordination** durch drei Sauerstoffatome und ein Fluoratom auf. Die verbrückende $\text{S}—\text{O}—\text{Xe}$ -Einheit ist **gewinkelt**, während $\text{F}—\text{Xe}—\text{O}$ annähernd **linear** ist.

Die in 2.3 angegebenen SMILES-Codes beschreiben die Bindungsverknüpfung; sie codieren weder diese Koordinationsgeometrien des Xenons noch die Orientierung des Moleküls in den dargestellten Ebenen.

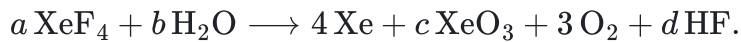
2.5 — Hydrolyisereaktionen

Die zusätzlichen molekularen Spezies sind Wasser, H_2O , o ; Sauerstoff, O_2 , $\text{o}=\text{o}$; und Xenontrioxid, XeO_3 , $\text{o}=[\text{Xe}](=\text{o})=\text{o}$. Fluorwasserstoff wurde in 2.3 angegeben.

Für **B** ergibt das Ausgleichen zunächst von Fluor und Wasserstoff und anschließend von Sauerstoff



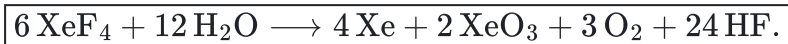
Für **C** wird das vorgegebene Verhältnis von Xenon zu Sauerstoff von 4 : 3 verwendet. Man setzt an:



Die Elementbilanzen ergeben

$$a = 4 + c, \quad d = 4a, \quad b = 2a, \quad b = 3c + 6.$$

Daher sind $a = 6$, $b = 12$, $c = 2$ und $d = 24$:



Für **D** wird das gesamte Xenon zu Xenontrioxid umgesetzt:



2.6 – Zusammensetzung des Fluoridgemisches

Die anfänglichen Stoffmengen von XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 seien x , y beziehungsweise z mol.

Die gesamte Stoffmenge des bei der Hydrolyse aufgefangenen Gases beträgt

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.0602 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(290 \text{ K})} = 2.496827 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Unter diesen Bedingungen sind Volumenanteile gleich Stoffmengenanteilen, also gilt

$$n(\text{O}_2) = 0.400N, \quad n(\text{Xe}) = 0.600N.$$

Aus den Hydrolysegleichungen folgt

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

und

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

Somit gilt

$$x + y = 0.800N,$$

und Subtraktion ergibt

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

Folglich ist

$$y = 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$x = 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Zur Bestimmung von z wird die Titration herangezogen. Eisen(II)-sulfat, FeSO_4 , hat den ionischen SMILES-Code `[Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]`. Seine Eisen(II)-Ionen, Fe^{2+} , `[Fe+2]`, werden zu Eisen(III)-Ionen, Fe^{3+} , `[Fe+3]`, oxidiert.

Xenon hat in XeO_3 die Oxidationszahl +6, sodass die Reduktion zu Xenon sechs Elektronen pro Xenonatom erfordert. Die ausgeglichene Titrationsgleichung in saurer Lösung lautet



wobei das Wasserstoffion, H^+ , den SMILES-Code `[H+]` hat.

Daher gilt

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0360 \text{ L}) = 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

und

$$n(\text{XeO}_3) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Bei der Hydrolyse entstehen aus **C** $y/3$ mol Xenontrioxid und aus **D** z mol:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

Daraus folgt

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die gesamte anfängliche Stoffmenge beträgt

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Verbindung	Anfängliche Stoffmenge / mmol	Stoffmengenanteil in Prozent
B , XeF_2	0.4994	23.8%
C , XeF_4	1.4981	71.4%
D , XeF_6	0.1006	4.8%

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Verbrennung in einem Automotor und katalytische Oxidation von CO

Ein typischer Familienwagen hat vier Zylinder mit einem Gesamtzylindervolumen von 1600 cm^3 und einen Kraftstoffverbrauch von 7.0 l pro 100 km bei einer Fahrgeschwindigkeit von 90 km/h . Innerhalb einer Sekunde durchläuft jeder Zylinder 25 Verbrennungszyklen und verbraucht 0.4 g Kraftstoff. Nehmen Sie an, dass der Kraftstoff aus 2,2,4-Trimethylpentan, C_8H_{18} , besteht. Das Verdichtungsverhältnis des Zylinders beträgt 1:8.

3.1 Berechnen Sie den angesaugten Luftvolumenstrom des Motors (m^3/s). Der verdampfte Kraftstoff und die Luft werden bei maximalem Zylindervolumen in den Zylinder eingeleitet, bis der Druck 101.0 kPa beträgt. Sowohl die einströmende Luft als auch der Kraftstoff haben eine Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Luft enthält 21.0% (Volumenanteil) O_2 und 79.0% N_2 . Es wird angenommen, dass 10.0% des Kohlenstoffs bei der Verbrennung CO bilden und dass Stickstoff inert bleibt.

3.2 Der verdampfte Kraftstoff und die Luft werden verdichtet, bis das Volumen im Zylinder minimal ist, und anschließend gezündet. Berechnen Sie die Zusammensetzung (in Volumen-%) und die Temperatur der Abgase unmittelbar nach der Verbrennung (die Abgase haben noch nicht begonnen, sich auszudehnen). Folgende Daten sind gegeben:

Verbindung	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
O_2 (g)	0.0	29.36
N_2 (g)	0.0	29.13
CO (g)	-110.53	29.14

Verbindung	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
CO ₂ (g)	-395.51	37.11
H ₂ O (g)	-241.82	33.58
2,2,4-Trimethylpentan	-187.82	

3.3 Berechnen Sie die Endtemperatur der austretenden Gase unter der Annahme, dass sich der Kolben so bewegt hat, dass die Gase auf das maximale Zylindervolumen expandiert sind, und dass der Enddruck des Gases im Zylinder 200 kPa beträgt.

3.4 Zur Umwandlung von CO (g) in CO₂ (g) werden die Abgase durch ein Katalysatorbett geleitet, dessen Wirkungsweise durch folgende Funktion beschrieben wird:

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1}{4} k \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_1 v e^{-T/T_0}$$

Dabei ist $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_1$ das Stoffmengenverhältnis vor dem Katalysator, v der Stoffmengenstrom in mol/s und T die Temperatur der in den Katalysator eintretenden Gase (gleich der Temperatur der austretenden Abgase). T_0 ist eine Referenztemperatur (373 K), und k beträgt 3.141 s/mol. Berechnen Sie die Zusammensetzung (in Volumen-%) der aus dem Katalysator austretenden Abgase.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1:** Angesaugter Luftvolumenstrom = $3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, bei 101.0 kPa und 100 °C.
- 3.2:** Die Zusammensetzung ist unten angegeben. Die Wärmebilanz bei konstantem Druck ergibt $T \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}$, unter Annahme einer Anfangstemperatur von 373 K und der unten erläuterten Enthalpiekonvention.
- 3.3:** $T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ °C}$.
- 3.4:** Die Zusammensetzung ist unten angegeben; etwa 82.6% des eintretenden Kohlenstoffmonoxids werden oxidiert.

Beide Zusammensetzungen schließen Wasserdampf ein.

Gas: Name, Formel und SMILES	3.2: Nach der Verbrennung, Vol.-%	3.4: Nach dem Katalysator, Vol.-%
Stickstoff, N ₂ , N#N	75.00	75.25
Sauerstoff, O ₂ , O=O	7.43	7.11
Kohlenstoffmonoxid, CO, [C-]#[O+]	0.83	0.14
Kohlenstoffdioxid, CO ₂ , O=C=O	7.44	8.16
Wasser, H ₂ O, O	9.31	9.34

Kleine Abweichungen von 100% ergeben sich durch Rundung.

Lösung

Wir behandeln die Gase als ideal und verwenden

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{in}} \approx 373 \text{ K}.$$

Der Kraftstoff ist **2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CC}(\text{C})\text{C}$, mit der molaren Masse

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 114.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

3.1 — Angesaugter Luftvolumenstrom

Wenn 1600 cm^3 als Summe der maximalen Zylindervolumina interpretiert werden, gilt für jeden Zylinder

$$V_{\text{max}} = \frac{1600}{4} = 400 \text{ cm}^3.$$

Der Motor durchläuft $4(25) = 100$ Verbrennungszyklen pro Sekunde. Somit beträgt der gesamte einströmende Volumenstrom aus **Kraftstoffdampf und Luft**

$$\dot{V}_{\text{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Der entsprechende Stoffmengenstrom beträgt

$$\dot{n}_{\text{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\text{mix}}}{RT_{\text{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275 \text{ mol s}^{-1}.$$

Der angegebene Kraftstoffverbrauch beträgt $0.4 \text{ g pro Sekunde und Zylinder}$, also

$$\dot{m}_f = 4(0.4) = 1.6 \text{ g s}^{-1},$$

$$\dot{n}_f = \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351 \text{ mol s}^{-1}.$$

Nach Abzug des Kraftstoffdampfes ergibt sich

$$\dot{n}_{\text{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872 \text{ mol s}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\dot{V}_{\text{air}} = \frac{\dot{n}_{\text{air}}RT_{\text{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

3.2 — Verbrennungsprodukte und Temperatur

Ein Mol Kraftstoff enthält acht Mol Kohlenstoffatome. Da 10.0% Kohlenstoffmonoxid bilden, enthalten die Produkte

$$n(\text{CO}) = 0.800 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = 7.200 \text{ mol}$$

pro Mol Kraftstoff. Die achtzehn Wasserstoffatome ergeben neun Wassermoleküle.

Der Sauerstoffbedarf beträgt folglich

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

Mol Sauerstoff pro Mol Kraftstoff. Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die einströmenden Stoffmengenströme von Sauerstoff und Stickstoff betragen

$$\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{in}} = 0.210(1.28872) = 0.270631 \text{ mol s}^{-1},$$

$$\dot{n}(\text{N}_2)_{\text{in}} = 0.790(1.28872) = 1.01809 \text{ mol s}^{-1}.$$

Bei der Verbrennung werden

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825 \text{ mol s}^{-1}$$

Sauerstoff verbraucht, sodass ein Überschuss verbleibt.

Produkt	Berechnung des Stoffmengenstroms	Stoffmengenstrom, mol s^{-1}
CO_2	$7.2\dot{n}_f$	0.101053
CO	$0.8\dot{n}_f$	0.0112281
H_2O	$9\dot{n}_f$	0.126316
O_2	$0.210\dot{n}_{\text{air}} - 12.1\dot{n}_f$	0.100806
N_2	$0.790\dot{n}_{\text{air}}$	1.01809
Gesamt		1.35749

Bei idealen Gasen sind die Volumenanteile gleich den Stoffmengenanteilen:

$$\text{Vol.}\% \text{ der Spezies } i = 100 \frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

Dies ergibt die Zusammensetzung in der Tabelle im Abschnitt Antworten.

Zur Berechnung der Temperatur behandeln wir die Verbrennung als einen Vorgang bei **konstantem Druck**, wie es die angegebenen C_p -Daten und die Reaktionsenthalpie nahelegen, und verwenden C_p . Wir nehmen an, dass keine Wärmeverluste auftreten und die Wärmekapazitäten konstant sind. Um einen Zahlenwert für die Temperatur zu erhalten, setzen wir zusätzlich 373 K als Temperatur vor der Verbrennung an und behandeln die angegebene Reaktionsenthalpie als bei dieser Referenztemperatur gültig.

Unter Verwendung der tabellierten Bildungsenthalpien genau wie abgedruckt beträgt die Reaktionsenthalpie pro Mol Kraftstoff

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82) \\ &= -4924.656 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Somit beträgt die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärme

$$-\dot{n}_f \Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118 \text{ kJ s}^{-1}.$$

Der Wärmekapazitätsstrom aller Produkte, einschließlich des überschüssigen Sauerstoffs und des inerten Stickstoffs, beträgt

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\text{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14) \\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36) \\ &\quad + 1.01809(29.13) \\ &= 40.9355 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Enthalpiebilanz lautet

$$\dot{C}_{p,\text{products}}(T_{\text{comb}} - 373) = -\dot{n}_f \Delta_r H.$$

Daher gilt

$$T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5 \text{ K} \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}.$$

Dieser Wert setzt voraus, dass das verdichtete Gemisch vor der Zündung eine Temperatur von 373 K hat, und vernachlässigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie; die Aufgabenstellung enthält hierzu keine näheren Angaben.

3.3 — Temperatur nach der Expansion

Im gesamten Motor finden 100 Verbrennungszyklen pro Sekunde statt, sodass die Stoffmenge des Abgases in einem Zylinder nach einem Verbrennungsvorgang wie folgt beträgt:

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749 \text{ mol.}$$

Am Ende der Expansion beträgt das Zylindervolumen 400 cm^3 und der Druck 200 kPa. Somit gilt

$$\begin{aligned} T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\text{max}}}{n_{\text{cycle}} R} \\ &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\ &= 708.83 \text{ K.} \end{aligned}$$

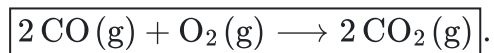
Also

$$\boxed{T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436^\circ \text{C}}.$$

Das Verdichtungsverhältnis ergibt $V_{\text{min}} = 400/8 = 50 \text{ cm}^3$, doch dieses Zwischenvolumen wird hier nicht benötigt: Der angegebene Enddruck, das maximale Volumen und die Stoffmenge des Gases bestimmen die Endtemperatur unmittelbar.

3.4 — Zusammensetzung nach der katalytischen Oxidation

Der Katalysator fördert die Reaktion



Vor dem Katalysator gilt

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

Der gesamte eintretende Stoffmengenstrom und die Temperatur betragen

$$v = 1.35749 \text{ mol s}^{-1}, \quad T = 708.83 \text{ K.}$$

Die vorgegebene Funktion zur Beschreibung der Katalysatorwirkung ergibt für das Verhältnis am Austritt

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{1}{4}(3.141) \left(\frac{1}{9} \right) (1.35749) e^{-708.83/373} \\ &= 0.0177088. \end{aligned}$$

Sei x der Stoffmengenstrom des oxidierten Kohlenstoffmonoxids in mol s^{-1} . Dann gilt

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

also

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431 \text{ mol s}^{-1}.$$

Dies entspricht folgendem Umsatz des Kohlenstoffmonoxids:

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

Der Sauerstoffverbrauch beträgt $x/2$. Die austretenden Stoffmengenströme betragen daher:

Gas	Stoffmengenstrom am Austritt, mol s^{-1}
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
CO ₂	$0.101053 + x = 0.110327$
O ₂	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
H ₂ O	0.126316
N ₂	1.01809

Die Oxidation verringert die Gesamtstoffmenge des Gases, da aus drei Eduktmolekülen zwei Produktmoleküle entstehen. Folglich gilt

$$\dot{n}_{\text{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285 \text{ mol s}^{-1}.$$

Die Normierung auf diese **neue Gesamtstoffmenge** ergibt

N ₂ : 75.25%,	O ₂ : 7.11%,
CO ₂ : 8.16%,	CO : 0.14%,
H ₂ O : 9.34%.	

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Photolyse von AgCl bei der Chloridbestimmung, pH-Wert eines Gemisches schwacher Säuren und bedingte Konstanten

Chloridionen werden analytisch bestimmt, indem sie mit Silbernitrat gefällt werden. Der Niederschlag zersetzt sich unter Lichteinwirkung und bildet elementares Silber und Chlor. In wässriger Lösung disproportioniert Letzteres zu Chlorat(V) und Chlorid. Bei einem Überschuss an Silberionen werden die gebildeten Chloridionen gefällt, die Chlorat(V)-Ionen hingegen nicht.

4.1 Stellen Sie die ausgeglichenen Gleichungen der oben genannten Reaktionen auf.

4.2 Bei der gravimetrischen Bestimmung wurde ein Niederschlag erhalten, von dem 12 % der Masse durch Licht zersetzt wurden. Bestimmen Sie den Betrag und die Richtung des durch diese Zersetzung verursachten Fehlers.

4.3 Betrachten Sie eine Lösung, die zwei schwache Säuren HA und HL in Konzentrationen von 0.020 molar bzw. 0.010 molar enthält. Die Säurekonstanten betragen 1×10^{-4} für HA und 1×10^{-7} für HL. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

4.4 M bildet mit der Säure H₂L einen Komplex ML mit der Bildungskonstante K_1 . Die Lösung enthält ein weiteres Metallion N, das mit der Säure H₂L einen Komplex NHL bildet. Bestimmen Sie die bedingte Gleichgewichtskonstante K'_1 für den Komplex ML in Abhängigkeit von $[\text{H}^+]$ und den K -Werten.

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$K'_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'][\text{L}]}$$

$[\text{M}']$ = Gesamtkonzentration von M, das nicht in ML gebunden ist

$[\text{L}']$ = Summe der Konzentrationen aller Spezies, die L enthalten, mit Ausnahme von ML

Neben K_1 sind die Säurekonstanten K_{a1} und K_{a2} von H_2L sowie die Bildungskonstante K_{NHL} von NHL bekannt.

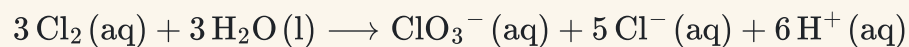
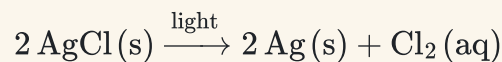
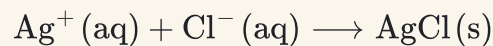
$$K_{\text{NHL}} = \frac{[\text{NHL}]}{[\text{N}][\text{L}][\text{H}^+]}$$

Sie dürfen annehmen, dass auch die Gleichgewichtskonzentrationen $[\text{H}^+]$ und $[\text{N}]$ bekannt sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1



Das gebildete Chlorid durchläuft erneut die erste Reaktion.

- 4.2 Die Chloridbestimmung weist einen **positiven relativen Fehler von etwa 7.0%** auf.

- 4.3

$$\boxed{\text{pH} \approx 2.86}$$

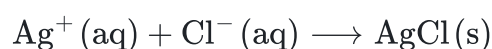
- 4.4

$$\boxed{K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}}$$

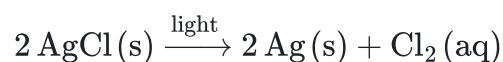
Lösung

4.1 — Fällung, Photolyse und Disproportionierung

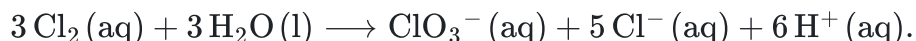
Silberniträt liefert Silber(I)-Ionen, die Chlorid als Silberchlorid fällen:



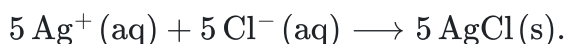
Nitrat ist ein Zuschauerion. Licht bewirkt die Reduktion von Silber(I) zu metallischem Silber und die Oxidation von Chlorid zu Chlor:



Bei der vorgegebenen Disproportionierung geht Chlor von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +5 im Chlorat(V) und in die Oxidationsstufe –1 im Chlorid über. Ein Chloratom, das oxidiert wird, liefert daher die Elektronen, die zur Reduktion von fünf Chloratomen benötigt werden. Das Ausgleichen von Sauerstoff, Wasserstoff und Ladung ergibt



Die fünf Chloridionen werden anschließend erneut gefällt:



Somit entstehen aus jeweils **sechs Mol photolytisch zersetztem Silberchlorid** sechs Mol metallisches Silber und anschließend fünf Mol neu gefälltes Silberchlorid.

Die Namen und SMILES der angegebenen Stoffe lauten:

Spezies	SMILES
Silber(I)-Ion, Ag^+	[Ag+]
Chloridion, Cl^-	[Cl-]
Silbernitrat, AgNO_3	[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]
Nitration, NO_3^-	[O-] [N+] (=O) [O-]
Silberchlorid, AgCl	[Ag+] . [Cl-]
Elementares Silber, Ag	[Ag]
Chlor, Cl_2	ClCl
Wasser, H_2O	O
Chlorat(V)-Ion, ClO_3^-	[O-] [Cl] (=O)=O
Wasserstoffion, H^+	[H+]

Die SMILES der Salze geben die ionische Zusammensetzung wieder, nicht die Kristallgitter; [Ag] steht für ein Silberatom, nicht für das Metallgitter. Auch die Solvation in wässriger Lösung und die Mittelung über mesomere Grenzstrukturen sind nicht dargestellt.

4.2 – Gravimetrischer Fehler

Wir gehen von 100 g des ursprünglichen Silberchloridniederschlags aus. Durch Photolyse werden 12 g zersetzt, sodass 88 g unverändert bleiben.

Mit den üblichen molaren Massen

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

ergibt sich für das entstandene metallische Silber die Masse

$$m(\text{Ag}) = 12 \text{ g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032 \text{ g}.$$

Nach 4.1 werden fünf Sechstel des durch Photolyse freigesetzten Chlorids wieder als Silberchlorid gefällt. Folglich gilt

$$m(\text{neues AgCl}) = \frac{5}{6}(12 \text{ g}) = 10 \text{ g}.$$

Der Feststoff hat am Ende somit die Masse

$$m_{\text{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032 \text{ g}.$$

Bei der gravimetrischen Berechnung wird diese gesamte Masse als Silberchlorid behandelt. Da auf die ursprüngliche und die endgültige Masse derselbe gravimetrische Umrechnungsfaktor angewendet wird, gilt

$$\begin{aligned}\text{relativer Fehler} &= \frac{m_{\text{Cl,found}} - m_{\text{Cl,true}}}{m_{\text{Cl,true}}} \times 100\% \\ &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\ &= +7.032\%.\end{aligned}$$

Somit gilt

Die Überschätzung des Chloridgehalts beträgt etwa 7.0%.

Die Masse nimmt zu, weil bei der erneuten Fällung zusätzliche Silberionen aus der Lösung in den Feststoff eingebaut werden.

4.3 — pH-Wert des Gemisches schwacher Säuren

Die Gleichgewichte lauten



Es sei $h = [\text{H}^+]$. Die Kombination des Dissoziationsgleichgewichts jeder Säure mit ihrer Stoffbilanz ergibt

$$[\text{A}^-] = \frac{0.020K_{a,\text{HA}}}{h + K_{a,\text{HA}}}, \quad [\text{L}^-] = \frac{0.010K_{a,\text{HL}}}{h + K_{a,\text{HL}}}.$$

Unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers erfordert die Elektroneutralität

$$h = [\text{A}^-] + [\text{L}^-].$$

Werden die Konzentrationen in mol L^{-1} eingesetzt, lautet die zu lösende Gleichung daher

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

Die stärkere Säure dominiert. Vernachlässigt man zunächst die schwächere Säure, erhält man die quadratische Gleichung

$$h^2 + 10^{-4}h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

deren positive Lösung lautet

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Lösung der Gleichung unter Berücksichtigung beider Säuren ergibt

$$h = 1.36548 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Bei dieser Konzentration gilt

$$[\text{A}^-] = 1.36474 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{L}^-] = 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

was bestätigt, dass die schwächere Säure nur sehr wenige zusätzliche Wasserstoffionen liefert.

Mit der üblichen Konzentrationsnäherung für verdünnte Lösungen folgt daher

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.$$

4.4 — Bedingte Bildungskonstante

Wir verwenden die Ligandenschreibweise der Aufgabenstellung, bei der die Ladungen weggelassen werden, und setzen $h = [\text{H}^+]$. Die beiden Säuredissoziationskonstanten lauten

$$K_{a1} = \frac{h[\text{HL}]}{[\text{H}_2\text{L}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{L}]}{[\text{HL}]}.$$

Somit gilt

$$[\text{HL}] = \frac{h}{K_{a2}}[\text{L}], \quad [\text{H}_2\text{L}] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}[\text{L}].$$

Aus der gegebenen Bildungskonstante des konkurrierenden Komplexes folgt

$$[\text{NHL}] = K_{\text{NHL}}[\text{N}]h[\text{L}].$$

Alle ligandhaltigen Spezies mit Ausnahme von ML müssen in $[\text{L}']$ berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} &= [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{NHL}] \\ &= [\text{L}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}]h \right). \end{aligned}$$

Es sind keine weiteren Spezies angegeben, die M enthalten, daher gilt

$$[\text{M}'] = [\text{M}].$$

Einsetzen in die Definition der bedingten Konstante ergibt

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'][\text{L}']} \\ &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \frac{[\text{L}]}{[\text{L}']}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}. \quad \boxed{\phantom{K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}}}$$

Sowohl die Protonierung als auch die Bildung von NHL verringern den Anteil des verfügbaren Liganden, der als freies L vorliegt.

Die Säuren, konjugierten Basen, Metalle und Komplexe in 4.3–4.4 sind allgemeine Symbole und bezeichnen keine konkret festgelegten chemischen Stoffe. Anhand der gegebenen Informationen lassen sich ihnen keine eindeutigen chemischen Namen und SMILES zuordnen; auch die Koordinationsgeometrien von ML und NHL sind nicht angegeben.

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

Aufgabe 5: Synthese eines sekundären Alkohols G aus Phenol und das Massenspektrum von D

Eine gängige Verbindung **A** wird aus Phenol hergestellt und zur Verbindung **B** oxidiert. Die Dehydratisierung von **A** mit H_2SO_4 führt zur Verbindung **C**, und die Umsetzung von **A** mit PBr_3 ergibt **D**. Im Massenspektrum von **D** gibt es einen sehr starken Peak bei $m/e = 83$ (Basispeak) und zwei Molekülionenpeaks bei m/e 162 und 164. Das Intensitätsverhältnis der Peaks 162 und 164 beträgt 1.02. Die Verbindung **D** kann in eine Organomagnesiumverbindung **E** überführt werden, die mit einer Carbonylverbindung **F** in wasserfreiem Ether reagiert und nach Hydrolyse **G** ergibt. **G** ist ein sekundärer Alkohol mit der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

5.1 Skizzieren Sie alle Schritte der Synthese von **G** und zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A – G**.

5.2 Welche der Produkte **A – G** liegen als Paare von Konfigurationsisomeren vor?

5.3 Identifizieren Sie die drei Ionen im Massenspektrum unter Berücksichtigung der im Text angegebenen Isotopenhäufigkeiten.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1** Die Verbindungen sind:

Verbindung	Name	SMILES
A	Cyclohexanol	<chem>OC1CCCCC1</chem>
B	Cyclohexanon	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
C	Cyclohexen	<chem>C1=CCCCC1</chem>
D	Bromcyclohexan	<chem>BrC1CCCCC1</chem>
E	Cyclohexylmagnesiumbromid	<chem>Br[Mg]C1CCCCC1</chem>
F	Ethanal (Acetaldehyd)	<chem>CC=O</chem>
G	1-Cyclohexylethan-1-ol	<chem>CC(O)C1CCCCC1</chem>

Die Synthese verläuft über Phenol $\rightarrow$ **A** $\rightarrow$ **D** $\rightarrow$ **E**, gefolgt von der Addition an **F** und der Hydrolyse zu **G**. Die Oxidation bzw. Dehydratisierung von **A** ergibt **B** bzw. **C**.

- 5.2** Nur **G** bildet ein Paar von Konfigurationsisomeren. Es wird als racemisches Gemisch aus folgenden Verbindungen erhalten:

(*R*)-1-Cyclohexylethan-1-ol, C[C@H](O)C1CCCCC1, und
(*S*)-1-Cyclohexylethan-1-ol, C[C@@H](O)C1CCCCC1.

- 5.3** Die drei Ionen sind:

m/e	Ion und Name	SMILES
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, Cyclohexylkation	<chem>[CH+]1CCCCC1</chem>
162	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}$, Brom-79-haltiges Molekülradikalkation von Bromcyclohexan	<chem>[79Br+]C1CCCCC1</chem>
164	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}$, Brom-81-haltiges Molekülradikalkation von Bromcyclohexan	<chem>[81Br+]C1CCCCC1</chem>

In den SMILES der Molekülionen sind die formale positive Ladung und das Radikal am Brom lokalisiert; jedes Molekülion ist eine Spezies mit einer ungeraden Elektronenzahl.

Lösung

5.1

Die um zwei Masseneinheiten getrennten Molekülionenpeaks mit nahezu gleichen Intensitäten weisen auf ein Bromatom hin: Die beiden Isotopologe enthalten ^{79}Br und ^{81}Br . Subtrahiert man ihre nominalen Isotopenmassen, erhält man dieselbe verbleibende Masse:

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

Eine Cyclohexylgruppe, C_6H_{11} , hat die Nominalmasse

$$6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}.$$

Diese Zuordnung erklärt auch den Basispeak durch die Abspaltung eines Bromatoms. Zusammen mit der Herstellung aus Phenol und der Umsetzung eines Alkohols mit PBr_3 identifiziert sie **D** als Bromcyclohexan und **A** als Cyclohexanol.

Die Oxidation dieses sekundären Alkohols ergibt Cyclohexanon **B**, während die Dehydratisierung Cyclohexen **C** ergibt. Die Insertion von Magnesium in die Kohlenstoff–Brom-Bindung ergibt Cyclohexylmagnesiumbromid **E**.

Ein Grignard-Reagenz ergibt bei der Addition an einen anderen Aldehyd als Methanal einen sekundären Alkohol. Da **E** sechs Kohlenstoffatome liefert und **G** acht enthält, muss **F** der Aldehyd mit zwei Kohlenstoffatomen, Ethanal, sein. Das Produkt weist daher die folgende Verknüpfung der Atome auf:

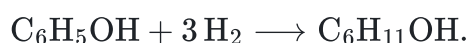


woraus sich die geforderte Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ ergibt.

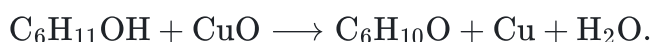
Die geforderten Strukturzeichnungen lassen sich wie folgt präzise beschreiben: **A–E** enthalten jeweils einen sechsgliedrigen Kohlenstoffring. **A** trägt einen Hydroxylsubstituenten; **B** besitzt ein Sauerstoffatom, das über eine Doppelbindung an ein Ringkohlenstoffatom gebunden ist; **C** besitzt eine Doppelbindung innerhalb des Rings; **D** trägt einen Bromsubstituenten; und **E** besitzt ein Ringkohlenstoffatom, das direkt an Magnesium gebunden ist, welches außerdem an Brom gebunden ist. **F** ist CH_3-CHO . **G** besitzt einen Cyclohexanring, der an das hydroxyltragende Kohlenstoffatom einer $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ -Seitenkette gebunden ist.

Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten:

- Hydrierung von Phenol zu A.** Phenol Oc1ccccc1 wird mit Wasserstoff [H][H] an Nickel [Ni] unter Erwärmung und Druck hydriert:

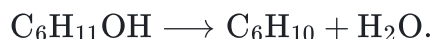


2. **Oxidation von A zu B.** Ein geeignetes Oxidationsmittel ist erhitztes Kupfer(II)-oxid $[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$:



Die weiteren Produkte sind Kupfer $[\text{Cu}]$ und Wasser O .

3. **Dehydratisierung von A zu C.** Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure $\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$ wird Wasser abgespalten:

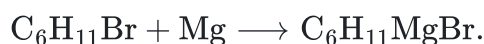


4. **Umwandlung von A in D.** Phosphortribromid $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$ ersetzt die Hydroxylgruppe durch Brom:



Das phosphorhaltige Produkt ist phosphorige Säure $\text{O}=[\text{PH}](\text{O})\text{O}$.

5. **Bildung von E.** Setzen Sie **D** mit Magnesium $[\text{Mg}]$ in wasserfreiem Diethylether CCOCC um:



Der SMILES für **E** stellt die formale Kohlenstoff–Magnesium–Brom-Verknüpfung dar. Die Etherkoordination und die Aggregation des Grignard-Reagenzes werden durch diese Darstellung nicht spezifiziert.

6. **Addition von E an F.** In wasserfreiem Ether bindet die Cyclohexylgruppe an das Carbonylkohlenstoffatom des Ethanal, und der Carbonylsauerstoff wird zu einem Alkoholat:



Das Zwischenprodukt ist 1-Cyclohexylethoxymagnesiumbromid, $\text{CC}(\text{O}[\text{Mg}]\text{Br})\text{C1CCCCC1}$.

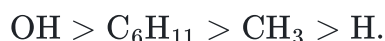
7. **Hydrolyse zu G.** Bei der wässrig-sauren Aufarbeitung wird das Alkoholat protoniert. Eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet:



Dabei ist das Oxoniumion $[\text{OH}_3^+]$, das Magnesium(II)-Ion $[\text{Mg}^{+2}]$ und das Bromidion $[\text{Br}^-]$.

5.2

Nur **G** besitzt ein stereogenes Kohlenstoffatom. Sein hydroxyltragendes Kohlenstoffatom ist an vier verschiedene Substituenten gebunden: Hydroxyl, Cyclohexyl, Methyl und Wasserstoff. Ihre CIP-Prioritätsreihenfolge lautet



Folglich besitzt **G** die beiden im Abschnitt Antworten angegebenen Enantiomere. Die planare Carbonylgruppe von **F** kann von beiden Seiten angegriffen werden. Bei achiralen Reagenzien und Bedingungen entstehen die beiden Enantiomere in gleichen Mengen.

Die substituierten Ringkohlenstoffatome von **A**, **D** und **E** sind nicht stereogen, da die beiden Richtungen entlang des jeweiligen Rings äquivalent sind. Axiale und äquatoriale Formen sind ineinander übergehende Konformationen, keine Konfigurationsisomere. **B** und **F** besitzen keine stereogenen

Elemente, und gewöhnliches Cyclohexen **C** bildet unter diesen Bedingungen kein Paar von Konfigurationsisomeren.

5.3

Alle drei zugeordneten Ionen sind einfach geladen. Ihre Nominalmassen betragen

$$\begin{aligned}m_{\text{nom}}(\text{C}_6\text{H}_{11}^+) &= 6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}, \\m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 79 \text{ u} = 162 \text{ u}, \\m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 81 \text{ u} = 164 \text{ u}.\end{aligned}$$

Der Basispeak wird dem Cyclohexylkation zugeordnet, das durch Spaltung der Kohlenstoff–Brom-Bindung entsteht:



Die abgespaltenen neutralen Radikale sind Brom-79-Atome [^{79}Br] oder Brom-81-Atome [^{81}Br]. Beide molekularen Isotopologe erzeugen daher dasselbe Fragment bei $m/e = 83$.

Verwendet man das angegebene Intensitätsverhältnis als Verhältnis der Bromisotopenhäufigkeiten,

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \quad x_{79} + x_{81} = 1,$$

ergibt sich

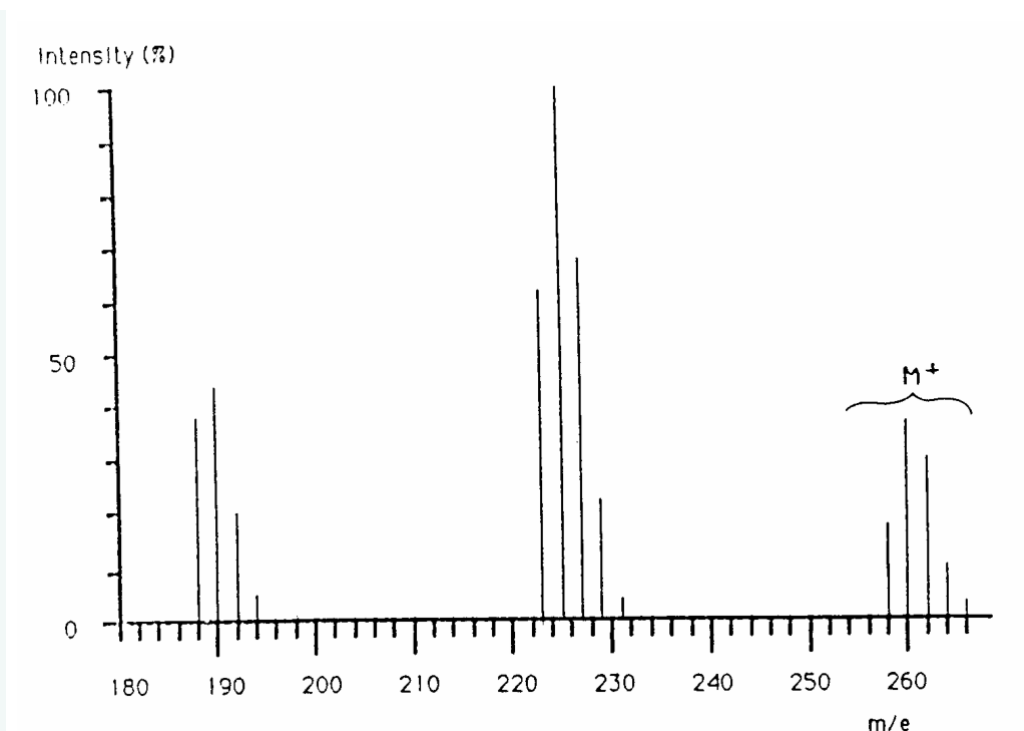
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \quad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

Somit enthält der etwas stärkere Molekülionenpeak bei 162 ^{79}Br , und der Peak bei 164 enthält ^{81}Br .

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Identifizierung eines bioakkumulierten Schadstoffs X anhand seines Massenspektrums

Bei der Untersuchung von Meeresmuscheln wurde mittels Massenspektrometrie, gekoppelt mit Gaschromatographie, ein neuer bioakkumulierter Schadstoff **X** nachgewiesen. Das Massenspektrum ist in der Abbildung dargestellt. Bestimmen Sie die Strukturformel von **X** unter der Annahme, dass es aus synthetischem Kautschuk entsteht, der als Isoliermaterial in Elektrolysezellen zur Herstellung von Chlor verwendet wird. Geben Sie den Namen der Verbindung **X** an. Die Isotopenhäufigkeiten der relevanten Elemente sind in der Abbildung und der nachstehenden Tabelle angegeben. Die Intensitäten der Ionen mit $m/e = 196$, 233, 268 und 270 sind sehr gering und daher nicht dargestellt. Die Peaks der ^{13}C -haltigen Ionen wurden der Einfachheit halber weggelassen.

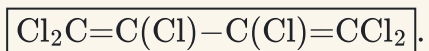


Element	Masse	Norm. Häufigkeit	Masse	Norm. Häufigkeit	Masse	Norm. Häufigkeit
H	1	100.0	2	0.015		
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- Aufgabe 6: X ist Hexachlorbutadien**, mit dem systematischen Namen **1,1,2,3,4,4-Hexachlorbuta-1,3-dien**, der Summenformel C_4Cl_6 und der Strukturformel



SMILES: ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl.

Lösung

Aufgabe 6

Die Molekülionen-Peakgruppe beginnt bei $m/e = 258$, wobei aufeinanderfolgende Peaks einen Abstand von 2 aufweisen. Dies ist charakteristisch für den Austausch von ^{35}Cl gegen ^{37}Cl . Aus den angegebenen relativen Häufigkeiten ergibt sich

$$r = \frac{\text{Häufigkeit von } ^{37}\text{Cl}}{\text{Häufigkeit von } ^{35}\text{Cl}} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

Für eine Spezies mit n Chloratomen beträgt die Intensität des Peaks mit k schweren Chloratomen relativ zum Peak mit ausschließlich leichten Chloratomen

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

Insbesondere gilt

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

Die ersten beiden Molekülionenpeaks weisen ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 1 : 2 auf. Für sechs Chloratome wird $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$ vorhergesagt, was mit der Abbildung übereinstimmt. Die vollständig vorhergesagte Intensitätsverteilung lautet:

m/e	Intensität relativ zu $I_{258} = 100$
258	100
260	195
262	158.4
264	68.7
266	16.7
268	2.18
270	0.118

Dies erklärt auch, weshalb die Peaks bei 268 und 270 sehr schwach sind. Somit **enthält X sechs Chloratome**.

Unter Verwendung der angegebenen ganzzahligen Isotopenmassen verbleibt nach Berücksichtigung von sechs leichten Chloratomen die Masse

$$258 \text{ u} - 6(35 \text{ u}) = 48 \text{ u}.$$

Für das aus dem Kautschuk stammende Kohlenstoffgerüst gilt

$$N_{\text{C}} = \frac{48 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 4.$$

Für Wasserstoff verbleibt keine Masse, sodass sich folgende Summenformel ergibt:



Die Fragment-Peakgruppen ermöglichen eine unabhängige Konsistenzprüfung. Ihre Peaks mit der jeweils niedrigsten Masse liegen bei

$$223 = 258 - 35, \quad 188 = 258 - 2(35),$$

was der Abspaltung eines Chloratoms beziehungsweise der Nettoabspaltung zweier Chloratome entspricht. Die zugehörigen Isotopenmuster passen zu fünf beziehungsweise vier verbleibenden Chloratomen:

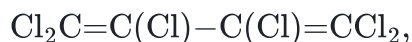
Peakgruppe beginnt bei m/e	Chloratome	Vorhergesagtes Intensitätsverhältnis des ersten zum zweiten Peak	Peak mit der höchsten Masse
223	5	1 : 1.625	$48 + 5(37) = 233$
188	4	1 : 1.300	$48 + 4(37) = 196$

Die Peaks mit der höchsten Masse setzen voraus, dass jedes verbleibende Chloratom ^{37}Cl ist. Dies erklärt die beiden anderen schwachen, weggelassenen Peaks.

Zählt man jedes Halogenatom als Wasserstoffatom, beträgt der Ungesättigtheitsgrad

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

Die Herkunft aus synthetischem Kautschuk deutet auf ein Diengerüst mit vier Kohlenstoffatomen hin. Buta-1,3-dien, auch 1,3-Butadien genannt, hat den SMILES-Code C=CC=C. Ersetzt man alle sechs Wasserstoffatome dieses Gerüsts durch Chlor, erhält man



das genau zwei Doppelbindungen sowie die erforderliche Summenformel und das erforderliche Massenspektrum aufweist.

Somit ist **X Hexachlorbutadien**, oder **1,1,2,3,4,4-Hexachlorbuta-1,3-dien**, SMILES:

ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl. Keine der beiden Doppelbindungen weist eine *E/Z*-Stereochemie auf, da jedes endständige Kohlenstoffatom zwei identische Chloratome trägt.

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