

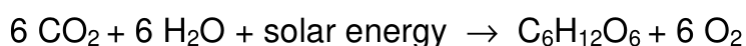
IChO 1992

Theorieaufgaben und Lösungen · Pittsburgh, USA · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1992/

Aufgabe 1: Kieselalgen, Wale und der Kohlenstoffkreislauf

Kieselalgen sind mikroskopisch kleine Organismen und eine reichlich vorhandene Nahrungsquelle in den Ozeanen. Sie erzeugen durch Photosynthese Kohlenhydrate aus Kohlenstoffdioxid und Wasser:



1.1 In den ersten fünf Lebensjahren nehmen Blauwale täglich 75 kg an Masse zu, indem sie sich von Krill ernähren. Ein Wal muss jeden Tag die zehnfache Menge dieser Masse an Krill aufnehmen. Der Krill muss 10.0 kg Kieselalgen aufnehmen, um 1.0 kg Krill zu bilden. Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Massenzunahme in den ersten Lebensjahren eines Wals auf der Aufnahme von Kohlenhydraten ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) beruht, das Volumen an CO_2 unter Standardbedingungen (STP: 0 °C, 101 kPa), das die Kieselalgen benötigen, um die von einem Blauwal in seinen ersten fünf Lebensjahren aufgenommenen Kohlenhydrate zu erzeugen.

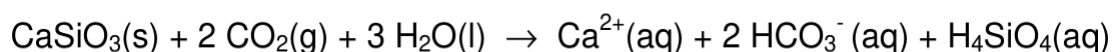
1.2 Pro Liter Meerwasser sind $0.23 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ gelöst (bei 24 °C und 101 kPa).

i) Wenn Kieselalgen dem von ihnen verarbeiteten Wasser das Kohlenstoffdioxid vollständig entziehen können, welches Wasservolumen würden sie verarbeiten, um die Kohlenhydrate zu erzeugen, die ein Blauwal in seinen ersten fünf Lebensjahren benötigt?

ii) Welcher Anteil des Gesamtvolumens der Ozeane wird benötigt, um das Kohlenstoffdioxid für die ersten fünf Wachstumsjahre von 1000 Blauwalen bereitzustellen? Das Volumen der Ozeane beträgt $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$.

1.3 Drei Prozent der Masse eines ausgewachsenen Wals von $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ bestehen aus Stickstoff. Wenn ein Blauwal von $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ stirbt, welche Masse an NH_4^+ kann anderen Meeresorganismen höchstens zur Verfügung stehen?

1.4 Achtzehn Prozent der Masse eines Wals von $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ bestehen aus Kohlenstoff. Kohlenstoff kann als CO_2 in die Atmosphäre zurückgelangen und ihr anschließend durch die Verwitterung von Gesteinen, die Calciumsilicat enthalten, wieder entzogen werden.



Wie viele Gramm CaSiO_3 können höchstens durch das Kohlenstoffdioxid verwittert werden, das bei der Zersetzung von 1000 Blauwalen entsteht? Dies entspricht der geschätzten Anzahl jährlich sterbender Blauwale.

Antworten

- **1.1:** $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ Kohlenstoffdioxid unter Standardbedingungen (STP), entsprechend $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$.
- **1.2 i):** $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ Meerwasser, entsprechend $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$.
- **1.2 ii):** 3.5×10^{-5} des Ozeanvolumens, also ungefähr 0.0035%.
- **1.3:** $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ Ammoniumionen, NH_4^+ .
- **1.4:** $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ Calciumsilicat, CaSiO_3 .

Lösung

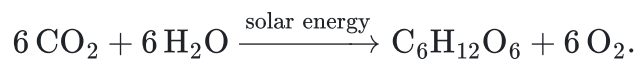
Ein Jahr wird mit 365 Tagen angesetzt; Schalttage werden vernachlässigt. Es wird die ideale Gasgleichung verwendet, mit

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Bei den Zwischenwerten werden zusätzliche Stellen beibehalten; die Endergebnisse werden auf etwa zwei signifikante Stellen gerundet.

1.1 — Für die Photosynthese benötigtes Kohlenstoffdioxid

Die ausgeglichene Photosynthesegleichung lautet



Die beteiligten Spezies sind Kohlenstoffdioxid ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), Wasser (H_2O), ein Kohlenhydrat aus der Gruppe der Hexosen wie Glucose (SMILES der offenkettigen Konnektivität: $\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$) und Disauerstoff ($\text{O}=\text{O}$). Die Stereochemie des Kohlenhydrats ist nicht festgelegt und hat keinen Einfluss auf diese Berechnung.

Die tägliche Krillaufnahme des Wals beträgt

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

Zur Bildung dieser Krillmenge werden

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}$$

benötigt.

Unter der in der Aufgabe getroffenen Annahme für die Massenbilanz der Kohlenhydrate beträgt die über fünf Jahre benötigte Kohlenhydratmasse daher

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

Mit $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$ und sechs Mol Kohlenstoffdioxid pro Mol Kohlenhydrat ergibt sich

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol}.$$

Bei $T = 273.15 \text{ K}$ und $P = 101 \text{ kPa}$ gilt

$$\begin{aligned} V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\ &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L}. \end{aligned}$$

Somit ist

$$\boxed{V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3}.$$

1.2 i) — Verarbeitetes Meerwasser

Der Gehalt an gelöstem Kohlenstoffdioxid ist als Gasvolumen bei 24°C angegeben. Daher muss das benötigte Kohlenstoffdioxidvolumen zunächst auf diese Temperatur umgerechnet werden. Bei unverändertem Druck gilt

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

Daraus folgt

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

Jeder Liter Meerwasser liefert unter diesen Bedingungen 0.23 cm^3 Kohlenstoffdioxid. Bei vollständiger Entnahme wird daher folgendes Volumen benötigt:

$$\begin{aligned} V_{\text{Meerwasser}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\ &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\ &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Somit ist

$$\boxed{V_{\text{Meerwasser}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3}.$$

1.2 ii) — Anteil der Ozeane für 1000 Wale

Mit dem ungerundeten Wasservolumen aus Teil i) ergibt sich

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

Damit gilt

$$\boxed{f \approx 3.5 \times 10^{-5}},$$

was ungefähr 0.0035% des Ozeanvolumens entspricht.

1.3 — Maximale Ammoniummasse

Das Ammoniumion ist NH_4^+ , SMILES $[\text{NH}_4^+]$.

Der Wal enthält

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

Stickstoff.

Das Maximum wird erreicht, wenn dieser gesamte Stickstoff in Ammonium übergeht. Jedes Ammoniumion enthält ein Stickstoffatom, sodass

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

Mit $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

Der in das Ammonium eingebaute Wasserstoff liefert die zusätzliche Masse. Somit ist

$$m_{\max}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — Maximale verwitterte Calciumsilicatmenge

Die ausgeglichene Verwitterungsreaktion lautet



Die in Wasser gelösten Produkte sind Calcium(II)-Ionen ($[\text{Ca}+2]$), Hydrogencarbonat- oder Bicarbonationen ($\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$) und Orthokieselsäure ($\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}$). Calciumsilicat hat für seine Formeleinheit die formale SMILES-Darstellung $[\text{Ca}+2].[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$; diese gibt seine Zusammensetzung wieder, nicht sein ausgedehntes Kristallgitter oder seine Koordinationsgeometrie.

Die Kohlenstoffmasse in 1000 Wale beträgt

$$\begin{aligned} m(\text{C}) &= 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ &= 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Für das Maximum wird der gesamte Kohlenstoff der Wale in Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Jedes Mol Kohlenstoff liefert ein Mol Kohlenstoffdioxid:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

Nach der Verwitterungsgleichung werden zwei Mol Kohlenstoffdioxid pro Mol Calciumsilicat verbraucht:

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

Mit

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

beträgt die maximal verwitterte Masse

$$\begin{aligned} m(\text{CaSiO}_3) &= (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.917 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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: Saure Grubenwässer: Oxidation von Pyrit

Viele Bäche entwässern Gebiete, in denen Kohle oder Metallerze abgebaut werden. Diese Bäche sind sauer geworden und enthalten hohe Konzentrationen an gelöstem Eisen und Sulfat, weil schwefelhaltige Erze der Atmosphäre oder sauerstoffhaltigem Wasser ausgesetzt werden. Das häufigste schwefelhaltige Mineral ist Pyrit, FeS_2 , in dem Eisen die Oxidationszahl +2 hat. Wenn sich die eisenreichen Bäche mit anderen Gewässern mischen, fällt das gelöste Eisen als Goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$, aus, der den Bachgrund überzieht, während das Wasser sauer bleibt.

2.1 Zeichnen Sie die Elektronenpunktformel, die die Bindungsverhältnisse im Ion S_2^{2-} veranschaulicht, und zeigen Sie dabei alle Valenzelektronen.

2.2 Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung auf, die zeigt, wie bei der Oxidation von Pyrit unter Bildung einer Lösung von Eisen(II)- und Sulfat-Ionen Wasserstoff-Ionen (H^+) entstehen.

2.3 Stellen Sie eine ausgeglichene Gleichung auf, die zeigt, wie viele zusätzliche Mol Wasserstoff bei der Oxidation von Eisen(II)-Ionen unter Bildung des Minerals Goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$, entstehen.

2.4 Berechnen Sie, wie viele Mol Pyrit erforderlich wären, um 1.0 dm^3 reines Wasser auf einen pH-Wert von 3.0 zu bringen, wenn der Pyrit vollständig zu $\text{FeO}(\text{OH})$ und H^+ -Ionen umgesetzt würde. Vernachlässigen Sie die Bildung von HSO_4^- .

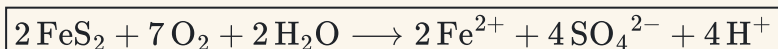
2.5 Die Konzentration von Eisen in Form von $\text{Fe}(\text{II})$ in einem Bach beträgt 0.00835 M . An einer sehr engen Stelle mündet der Bach mit einem Volumenstrom von 20.0 l pro Minute in einen großen Teich. Das Wasser dieses Bachs ist ausreichend belüftet, sodass 75 % des $\text{Fe}(\text{II})$ zu $\text{Fe}(\text{III})$ oxidiert werden. Der pH-Wert des Teichs ist hoch genug (> 7), dass das Eisen(III) sofort als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt, das bei der Alterung in Fe_2O_3 übergeht. Welche Masse an Fe_2O_3 lagert sich innerhalb von zwei Jahren auf dem Grund des Teichs ab?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

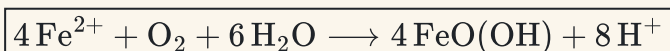
- **2.1** Das **Disulfid-Ion**, $[\text{S}-][\text{S}-]$, besitzt eine Einfachbindung zwischen den Schwefelatomen und **drei freie Elektronenpaare an jedem Schwefelatom**. Jedes Schwefelatom hat die Formalladung -1 ; insgesamt sind **14 Valenzelektronen** vorhanden.

- **2.2**



Dabei entstehen **2 mol Wasserstoff-Ionen pro Mol Pyrit**.

- **2.3**



Dabei entstehen **2 zusätzliche mol Wasserstoff-Ionen pro Mol Eisen(II)**.

- **2.4**

$$n(\text{FeS}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- 2.5 Ungefähr

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

oder 11 t, auf zwei signifikante Stellen gerundet.

Lösung

Die folgenden Namen und SMILES kennzeichnen die nachstehend verwendeten Spezies. Bei den ausgedehnten Festkörperstrukturen beschreiben die SMILES mit unverbundenen Komponenten **ausschließlich ionische Formeleinheiten**; sie stellen weder die Kristallgitter noch die Koordinationsgeometrien des Eisens dar.

Spezies	SMILES
Disulfid-Ion, S_2^{2-}	[S-][S-]
Disauerstoff, O_2	O=O
Wasser, H_2O	O
Wasserstoff-Ion (Proton), H^+	[H+]
Eisen(II)-Ion, Fe^{2+}	[Fe+2]
Eisen(III)-Ion, Fe^{3+}	[Fe+3]
Sulfat-Ion, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Hydroxid-Ion, OH^-	[OH-]
Pyrit, FeS_2	[Fe+2].[S-][S-]
Goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$	[Fe+3].[O-2].[OH-]
Eisen(III)-hydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Eisen(III)-oxid, Fe_2O_3	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]

2.1

Jedes Schwefelatom steuert sechs Valenzelektronen bei, und die zweifach negative Ladung liefert zwei weitere:

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

Eine Einfachbindung beansprucht zwei Elektronen. Die verbleibenden zwölf Elektronen bilden sechs freie Elektronenpaare, drei an jedem Schwefelatom, wodurch beide Atome vollständige Oktette erhalten.

Die Formalladung an jedem Schwefelatom beträgt

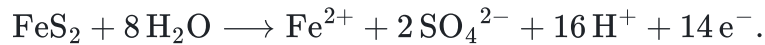
$$\text{FC} = 6 - \left(6 + \frac{2}{2} \right) = -1.$$

Um die Elektronenpunktformel zu zeichnen, setzen Sie zwei Schwefelsymbole nebeneinander und zeichnen Sie **ein gemeinsames Punktepaa zwischen ihnen**. Ordnen Sie um jedes Schwefelatom drei freie Elektronenpaare an: eines oberhalb, eines unterhalb und eines an seiner Außenseite. Setzen Sie die gesamte Struktur in eckige Klammern und versehen Sie diese mit der Ladungsangabe $2-$. Der SMILES gibt die Bindung und die Ladungen wieder; die freien Elektronenpaare müssen in der Zeichnung ausdrücklich dargestellt werden.

2.2

Da Eisen in Pyrit die Oxidationszahl $+2$ hat, beträgt die Summe der Oxidationszahlen des Schwefelpaars -2 , sodass jedes Schwefelatom die Oxidationszahl -1 hat. In Sulfat hat Schwefel die Oxidationszahl $+6$. Somit gibt jedes Schwefelatom sieben Elektronen ab, und jede Formeleinheit Pyrit setzt vierzehn Elektronen frei. Eisen behält die Oxidationszahl $+2$.

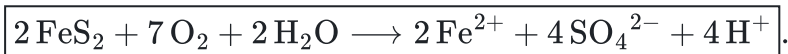
Die Oxidations-Halbreaktion lautet



Sauerstoff wird gemäß folgender Gleichung reduziert:



Multipliziert man die erste Halbreaktion mit 2 und die zweite mit 7, addiert sie anschließend und kürzt, erhält man



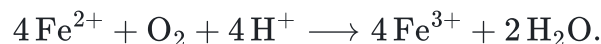
Daher gilt

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

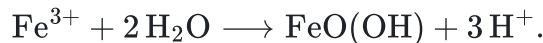
2.3

Goethit enthält pro Eisenatom ein Oxid-Ion und ein Hydroxid-Ion, sodass sein Eisen die Oxidationszahl $+3$ hat.

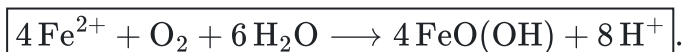
Die Oxidation von Eisen(II) durch Sauerstoff lautet



Bei der Bildung von Goethit aus Eisen(III) werden Wasserstoff-Ionen freigesetzt:



Multipliziert man die zweite Gleichung mit 4 und kombiniert beide Gleichungen, erhält man



Die Oxidation verbraucht ein Wasserstoff-Ion pro Eisenatom, während die Goethitbildung drei freisetzt. Netto entstehen daher **zwei zusätzliche Wasserstoff-Ionen pro Eisenatom**, also 2 mol pro Mol des ursprünglichen Pyrits.

2.4

Durch Kombination der Reaktionen aus 2.2 und 2.3 erhält man die Gesamtumsetzung:



Somit entstehen bei vollständiger Umsetzung **vier Mol Wasserstoff-Ionen pro Mol Pyrit**.

Mit der Näherung für verdünnte Lösungen gilt

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

In 1.0 dm^3 beträgt die erforderliche Stoffmenge

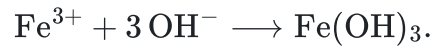
$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Autoprotolyse des Wassers ist bei diesem pH-Wert vernachlässigbar, und die Protonierung von Sulfat wird gemäß der Aufgabenstellung vernachlässigt. Daher gilt

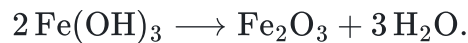
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

Das oxidierte Eisen fällt als Eisen(III)-hydroxid aus:



Bei der Alterung gilt



Folglich entsteht aus jeweils zwei Mol ausgefälltem Eisen ein Mol Eisen(III)-oxid.

Setzt man für ein Jahr 365 Tage an, beträgt die verstrichene Zeit

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

Die Stoffmenge des in den Teich gelangenden Eisens beträgt

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe, in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Nur 75% werden oxidiert und ausgefällt, daher gilt

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe, in}} = 65\,831.4 \text{ mol}.$$

Mit den üblichen atomaren molaren Massen von 55.85 g mol^{-1} für Eisen und 16.00 g mol^{-1} für Sauerstoff gilt

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

Das Runden auf die zwei signifikanten Stellen der angegebenen 75% ergibt $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$, also 11 t.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Coniferylalkohol: Struktur und Stereoisomere seines Dibromids

Coniferylalkohol hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Er wird aus Kiefern isoliert. Coniferylalkohol ist weder in Wasser noch in wässrigem NaHCO_3 löslich. Eine Lösung von Br_2 in CCl_4 wird bei Zugabe zu Coniferylalkohol unter Bildung von **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$) entfärbt. Bei der reduktiven Ozonolyse liefert Coniferylalkohol Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd) und **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Coniferylalkohol reagiert mit Benzoylchlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) in Gegenwart einer Base zu **C** ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$). Dieses Produkt entfärbt KMnO_4 (aq) rasch und ist in verdünnter NaOH unlöslich.

Coniferylalkohol reagiert mit kaltem HBr zu **D** ($C_{10}H_{11}O_2Br$). Heißes HI wandelt ArOR in ArOH und RI um. Coniferylalkohol reagiert mit überschüssigem heißem HI zu **E** ($C_9H_9O_2I$) und CH_3I . CH_3I reagiert in wässriger Base mit Coniferylalkohol zu **F** ($C_{11}H_{14}O_3$), das in einer starken Base nicht löslich ist, aber eine Br_2/CCl_4 -Lösung entfärbt.

3.1 Zeichnen Sie die Strukturen von Coniferylalkohol und den Verbindungen **A - F**.

3.2 Von Verbindung **A** gibt es mehrere Stereoisomere. Zeichnen Sie die Struktur von Verbindung **A**. Kennzeichnen Sie jedes Chiralitätszentrum in Verbindung **A** mit einem Sternchen (*). Zeichnen Sie für alle Stereoisomere die Fischer-Projektionen und kennzeichnen Sie jedes Chiralitätszentrum mit der entsprechenden Bezeichnung *R* oder *S*, die die absolute Konfiguration am Chiralitätszentrum angibt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1.** Die Strukturen sind nachstehend angegeben. Die Geometrie der Doppelbindung bleibt offen, da sie durch die angegebenen Experimente nicht bestimmt wird.

Verbindung	Name	SMILES
Coniferylalkohol	3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-Dibrom-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-ol	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	2-Hydroxyethanal, auch Glycolaldehyd genannt	<chem>O=CCO</chem>
C	Coniferylalkoholdibenzoat: 3-[4-(Benzoyloxy)-3-methoxyphenyl]prop-2-en-1-ylbenzoat	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-Bromprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-Iodprop-1-en-1-yl)benzol-1,2-diol	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-Dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

- 3.2.** Nummerieren Sie die Seitenkette vom Alkoholende aus: C1 ist das Kohlenstoffatom der Hydroxymethylgruppe, C2 das mittlere Kohlenstoffatom, und C3 ist an den aromatischen Ring gebunden. **C2 und C3 sind die beiden Chiralitätszentren. Es gibt vier Stereoisomere und keine meso-Form.**

Die folgende Tabelle legt ihre Fischer-Projektionen eindeutig fest. Ordnen Sie die **4-Hydroxy-3-methoxyphenylgruppe oben** an, darunter **C3**, dann **C2** und schließlich **CH₂OH** unten. Horizontale Bindungen zeigen zum Betrachter hin; vertikale Bindungen zeigen von ihm weg.

Stereoisomer von A	C3: links / rechts	C2: links / rechts	Isomere SMILES
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	H / Br	<chem>OC[C@@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

Lösung

3.1. Identifizierung von Coniferylalkohol und A–F

Der Doppelbindungsäquivalentwert von Coniferylalkohol beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

Auf einen Benzolring entfallen vier Doppelbindungsäquivalente, sodass eine weitere Doppelbindung verbleibt.

Vanillin ist **4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1. Seine Bildung durch reduktive Ozonolyse weist ein aromatisches Fragment mit Hydroxy- und Methoxygruppen in den Positionen 4 und 3 relativ zur Seitenkette nach. Die ursprüngliche Seitenkette enthält daher eine **Ar–CH=**-Einheit, wobei **Ar** die 4-Hydroxy-3-methoxyphenylgruppe bezeichnet.

Die Benzoylierung liefert die andere entscheidende Bedingung. Der Ersatz eines **O–H**-Wasserstoffatoms durch eine Benzoylgruppe erhöht die Zusammensetzung netto um **C₇H₄O**. Die beobachtete Änderung der Summenformel lautet

$$\Delta = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = 2 \times \text{C}_7\text{H}_4\text{O}.$$

Somit **werden zwei Hydroxygruppen benzoyliert**. Eine davon ist die durch Vanillin identifizierte phenolische Hydroxygruppe; die andere muss eine alkoholische Hydroxygruppe sein. Zusammen mit dem Ozonolysefragment mit zwei Kohlenstoffatomen legt dies die Struktur der Ausgangsverbindung fest:



Die fehlende Löslichkeit in Hydrogencarbonatlösung ist mit einem Phenol vereinbar, dessen Acidität für die übliche Reaktion von Carbonsäuren mit Hydrogencarbonat nicht ausreicht.

Bildung von A: Bromaddition.

Brom wird an die Doppelbindung der Seitenkette addiert:



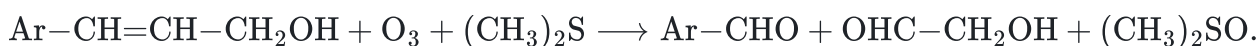
Dabei entsteht **A**, wobei alle zwölf Wasserstoffatome erhalten bleiben und zwei Bromatome hinzukommen, genau wie es die Formel $C_{10}H_{12}O_3Br_2$ erfordert.

Bildung von B: reduktive Ozonolyse.

Die Spaltung der Doppelbindung ergibt am aromatischen Ende Vanillin und am Alkoholende Glycolaldehyd:



Für eine explizit ausgeglichene Nettogleichung kann Dimethylsulfid, CS_2 , als Reagenz für die reduktive Aufarbeitung gewählt werden; sein Oxidationsprodukt ist Dimethylsulfoxid, $CS_2 \rightarrow DMSO$:



Das zweite organische Produkt ist daher **B**, Glycolaldehyd, $C_2H_4O_2$.

Bildung von C: Benzoylierung beider Hydroxygruppen.

Sowohl die phenolische Hydroxygruppe als auch die Hydroxygruppe des primären Alkohols bilden Benzoessäureester. Mit Natriumhydroxid als Base ergibt sich die ausgeglichene Gleichung



In **C** ist der Ringsubstituent $-OH$ zu $-OCOC_6H_5$ geworden und das Seitenkettenende $-CH_2OH$ zu $-CH_2OCOC_6H_5$. Die Methoxygruppe und die Alkenfunktion bleiben erhalten.

Das Fehlen einer freien phenolischen Hydroxygruppe erklärt die Unlöslichkeit in verdünnter Natronlauge. Die erhaltene Alkenfunktion erklärt die rasche Entfärbung von Permanganat. Unter den üblichen milden alkalischen Nachweisbedingungen lautet eine repräsentative ausgeglichene Reaktionsgleichung



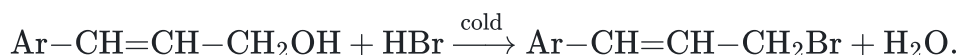
Das organische Produkt ist hier **2,3-Dihydroxy-3-[4-(benzoyloxy)-3-**

methoxyphenyl]propylbenzoat, $O=C(OCC(O)C(OC)c1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1$.

Die Aufgabe gibt lediglich die beobachtete Entfärbung an; zur Identifizierung von **C** wird daher kein bestimmtes isoliertes Oxidationsprodukt benötigt.

Bildung von D: Ersatz der alkoholischen Hydroxygruppe durch Brom.

Die Änderung der Summenformel entspricht dem Verlust von OH und der Einführung von Br :



Somit ist **D** das allylische Bromid. Bei einer einfachen Addition von Bromwasserstoff an die Alkenfunktion blieben alle drei Sauerstoffatome erhalten, was nicht mit der angegebenen Summenformel übereinstimmen würde.

Bildung von E: Etherspaltung und Substitution der alkoholischen Hydroxygruppe.

Überschüssiger heißer Iodwasserstoff bewirkt zwei Umwandlungen:

1. Die aromatische Methoxygruppe wird unter Freisetzung von **Iodmethan (Methyliodid)**, CI , zu einer Hydroxygruppe.
2. Die alkoholische Hydroxygruppe der Seitenkette wird durch Iod ersetzt.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Damit besitzt **E** benachbarte phenolische Hydroxygruppen und die Seitenkette $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$. Seine Summenformel erfordert, dass die Alkenfunktion erhalten bleibt.

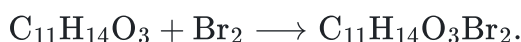
Bildung von F: Methylierung der phenolischen Hydroxygruppe.

In wässriger Base wird die phenolische Hydroxygruppe bevorzugt deprotoniert und methyliert. Die ausgeglichene Nettogleichung lautet



Das Produkt **F** besitzt daher zwei aromatische Methoxygruppen und behält seine primäre Alkoholgruppe. Da es keine freie phenolische Hydroxygruppe besitzt, erhält es nicht die übliche, durch Phenolatbildung vermittelte Löslichkeit in einer wässrigen starken Base.

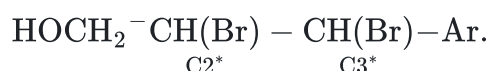
Seine verbleibende Doppelbindung verbraucht Brom:



Das Additionsprodukt ist **2,3-Dibrom-3-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-ol**,
OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(OC)cc1.

3.2. Chiralitätszentren, Fischer-Projektionen und absolute Konfigurationen

Die mit Sternchen gekennzeichneten Kohlenstoffatome in **A** sind



Jedes besitzt vier verschiedene Substituenten. Das Kohlenstoffatom der Hydroxymethylgruppe ist nicht chiral, da es zwei Wasserstoffatome trägt.

Die Cahn–Ingold–Prelog-Prioritäten lauten:

- **An C2:**



Die beiden Kohlenstoffliganden werden anhand der jeweils als Nächstes gebundenen Atome unterschieden: (Br, C, H) hat eine höhere Priorität als (O, H, H).

- **An C3:**



Das Kohlenstoffatom der Seitenkette weist in seiner nächsten Vergleichssphäre Brom auf und hat daher eine höhere Priorität als das aromatische Kohlenstoffatom.

Aus diesen Prioritäten ergeben sich die in der Tabelle unter Antworten angegebenen Fischer-Projektionen. In jeder aufgeführten Projektion liegt Wasserstoff an einer horizontalen Bindung und zeigt zum Betrachter hin, sodass die scheinbar im oder gegen den Uhrzeigersinn verlaufende Reihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ umgekehrt werden muss.

Es gibt

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

Konfigurationsstereoisomere. Die unterschiedlichen aromatischen und Hydroxymethyl-Endgruppen verhindern, dass ein inneres Symmetrieelement eine meso-Form ermöglicht. Die Enantiomerenpaare sind



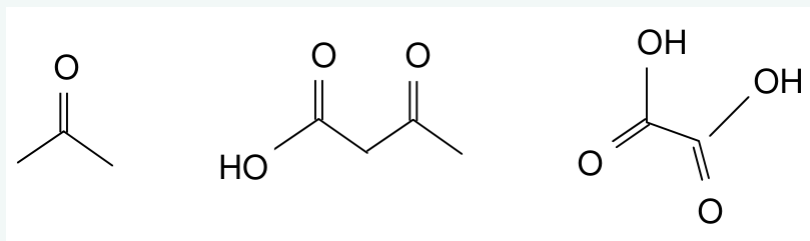
Mitglieder verschiedener Paare sind Diastereomere. Die anti-Bromierung eines einzelnen geometrischen Alkenisomers liefert gewöhnlich ein Enantiomerenpaar; die Frage verlangt **alle** Stereoisomere des Dibromids.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Geraniol aus Rosenöl

Rosenöl ist ein ätherisches Öl, das durch Wasserdampfdestillation von Pflanzenmaterial von Rosen gewonnen wird. Es enthält eine Reihe von Terpenen, darunter Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ (**A**). Bei der Oxidation kann Geraniol entweder einen Aldehyd mit zehn Kohlenstoffatomen oder eine Carbonsäure mit zehn Kohlenstoffatomen ergeben. Die Reaktion mit zwei Mol Brom ergibt ein Tetrabromid ($C_{10}H_{18}OBr_4$) (**B**). Geraniol reagiert mit HBr zu zwei Bromiden mit der Formel $C_{10}H_{17}Br$.

Bei der Oxidation von Geraniol unter drastischen Bedingungen entstehen drei Produkte:



4.1 Geben Sie die Struktur von Geraniol **A** an.

4.2 Geben Sie die Struktur der Verbindung **B** an.

4.3 Geben Sie die Strukturen der beiden Bromide mit der Formel $C_{10}H_{17}Br$ an.

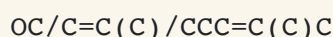
4.4 Geben Sie an, welches der beiden Bromide in größerem Anteil gebildet wird.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

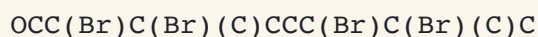
Antworten

Die folgenden Antworten sind die für Geraniol vorgesehenen Antworten. **Die Zeichnung des mittleren Oxidationsprodukts weist eine Unstimmigkeit bei der Anzahl der Kohlenstoffatome auf**, die weiter unten erläutert wird.

- 4.1 Geraniol**, (2*E*)-3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ol:



- 4.2 B**, 2,3,6,7-Tetrabrom-3,7-dimethyloctan-1-ol:



Diese Verknüpfung der Atome steht für ein Gemisch von Stereoisomeren.



- **4.3** Die beiden konstitutionsisomeren Substitutionsprodukte sind:
- **Geranyl bromid**, (2*E*)-1-Brom-3,7-dimethylocta-2,6-dien:
BrC/C=C(C)/CCC=C(C)C
- **Linalyl bromid**, racemisches 3-Brom-3,7-dimethylocta-1,6-dien:
C=CC(Br)(C)CCC=C(C)C
- **4.4 Linalyl bromid** ist das erwartete Hauptprodukt nach dem in der Aufgabenstellung vorgesehenen Modell eines allylischen Carbokations.

Lösung

4.1 — Identifizierung von Geraniol

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

Die Addition von zwei Äquivalenten Brom lässt sich durch zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen erklären, die beide Ungesättigtheitsgrade ausschöpfen.

Die Oxidation entweder zu einem Aldehyd oder zu einer Carbonsäure unter Erhalt aller zehn Kohlenstoffatome weist auf einen **primären Alkohol**, $-\text{CH}_2\text{OH}$, hin.

Das abgedruckte Abbauschema weist ein Problem auf:

Position in der Abbildung	Tatsächlich gezeichnetes Produkt	SMILES	Kohlenstoffatome
Links	Propan-2-on, Aceton	<chem>CC(=O)C</chem>	3
Mitte	3-Oxobutansäure, Acetessigsäure	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	4
Rechts	Ethandisäure, Oxalsäure	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	2

Diese Fragmente enthalten $3 + 4 + 2 = 9$ Kohlenstoffatome. Bei der üblichen oxidativen Spaltung von Geraniol mit zehn Kohlenstoffatomen muss das mittlere Produkt stattdessen **4-Oxopentansäure, Lävulinsäure**, CC(=O)CCC(=O)O, sein. Ihre Struktur enthält eine zusätzliche CH_2 -Gruppe.

Mit dieser ausdrücklich vorgenommenen Korrektur lässt sich das Molekül aus den Fragmenten rekonstruieren:

- **Aceton** weist auf ein Alkenende der Form $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ hin: Ein Alken-Kohlenstoffatom ohne Wasserstoff ergibt ein Keton.
- **Oxalsäure** weist auf das alkoholhaltige Ende $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{}$ hin. Der primäre Alkohol wird zu einer Carboxylgruppe, während die oxidative Spaltung am wasserstofftragenden Alken-Kohlenstoffatom die andere erzeugt.
- **Lävulinsäure**, CH_3COCH_2CH_2COOH, weist auf den dazwischenliegenden Abschnitt $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ hin.

Das Zusammenfügen dieser Teile ergibt

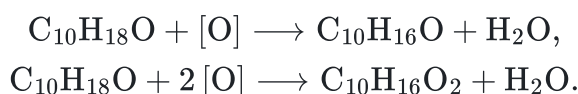


Der Name **Geraniol** legt die *E*-Konfiguration an der C2=C3-Doppelbindung fest. Somit liegen die CH₂OH-Gruppe und die weiterführende Kohlenstoffkette auf entgegengesetzten Seiten dieser Doppelbindung. Die C6=C7-Bindung besitzt keine *E/Z*-Konfiguration, da C7 zwei identische Methylgruppen trägt.

Die Produkte der milden Oxidation sind:

- **Geranial**, (2*E*)-3,7-Dimethylocta-2,6-dienal:
O=C/C=C(C)/CCC=C(C)C
- **Geraniumsäure**, (2*E*)-3,7-Dimethylocta-2,6-diensäure:
O=C(O)/C=C(C)/CCC=C(C)C

Wenn [O] für ein Sauerstoffatom-Äquivalent steht, das vom nicht näher angegebenen Oxidationsmittel bereitgestellt wird, lauten die ausgeglichenen Gleichungen



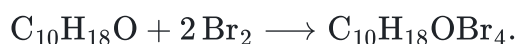
Dabei hat Wasser den SMILES-Code o.

Die ausgeglichene Gleichung für die Oxidation unter drastischen Bedingungen lautet **mit dem korrigierten mittleren Produkt**

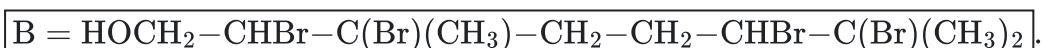


4.2 — Bildung des Tetrabromids

Brom, BrBr, addiert sich an jede Doppelbindung, wobei an jedes ehemalige Alken-Kohlenstoffatom ein Bromatom gebunden wird:

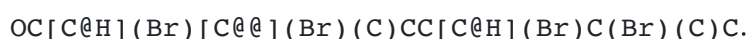


Folglich gilt



Die gewöhnliche elektrophile Bromierung verläuft über Bromoniumionen, gefolgt vom Angriff eines Bromidions, [Br⁻], von der gegenüberliegenden Seite. Die Addition erfolgt daher **anti**.

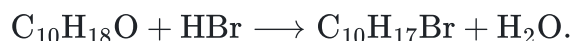
Das Produkt besitzt stereogene Zentren an C2, C3 und C6; C7 ist nicht stereogen, da es zwei Methylgruppen trägt. Ein mögliches Stereoisomer von **B** wird dargestellt durch



Zusammen mit seinem Spiegelbild und den entsprechenden C6-Epimeren ergeben sich vier mögliche Stereoisomere, die zwei Enantiomerenpaare bilden. Die Aufgabe gibt ihre relativen Anteile nicht an.

4.3 — Bildung der beiden Bromide

Die Produktformel weist auf die Substitution der Hydroxygruppe durch Brom unter Abspaltung von Wasser hin. Für beide konstitutionsisomeren Produkte lautet die ausgeglichene Nettogleichung mit Bromwasserstoff, [H]Br,



Durch Protonierung entsteht **protoniertes Geraniol**,



Das bindende Elektronenpaar der C–O-Bindung wird anschließend mit dem Wasser abgespalten, wodurch ein allylisches Carbokation entsteht. Seine beiden mesomeren Grenzstrukturen werden dargestellt durch:

- **Geranylkation-Grenzstruktur**, mit der Ladung an C1:
 $[CH_2^+] / C=C(C) / CCC=C(C)C$
- **Linalylkation-Grenzstruktur**, mit der Ladung an C3:
 $C=C[CH^+](C)CCC=C(C)C$

Dies sind zwei Darstellungen desselben delokalisierten Ions. Die Verschiebung des π -Elektronenpaares von C2=C3 in Richtung C1 bildet C1=C2 und verlagert die positive Ladung auf C3.

Ein freies Elektronenpaar am Bromid kann an einem der beiden Enden dieses allylischen Systems angreifen:

1. **Angriff an C1** ergibt **Geranylbromid**:



2. **Angriff an C3** ergibt **Linalylbromid**, wobei die erste Doppelbindung nach C1=C2 verschoben ist:



Der Angriff am planaren C3-Zentrum kann von beiden Seiten erfolgen. In einem achiralen Medium ist Linalylbromid daher racemisch; die SMILES-Codes seiner beiden Enantiomere lauten

C=C[C@](Br)(C)CCC=C(C)C und

C=C[C@@](Br)(C)CCC=C(C)C.

4.4 — Hauptsächlich gebildetes Bromid

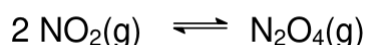
In der Grenzstruktur mit positiver Ladung an C3 sitzt die Ladung an einem **tertiären** Kohlenstoffatom; in der C1-Grenzstruktur sitzt sie an einem **primären** Kohlenstoffatom. Die tertiäre Grenzstruktur wird durch die umgebenden Alkylgruppen besser stabilisiert.

Die vorgesehene qualitative Argumentation sagt daher einen bevorzugten Angriff von Bromid an C3 voraus, wodurch **Linalylbromid als Hauptprodukt** entsteht. Aus den gegebenen Informationen lässt sich kein zahlenmäßiges Produktverhältnis bestimmen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Stickstoffdioxid-Distickstofftetroxid-Gleichgewicht und Kinetik

Stickstoffdioxid NO_2 ist eines von mehreren Stickstoffoxiden, die in unserer Atmosphäre vorkommen. Es kann zu $N_2O_4(g)$ dimerisieren:

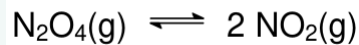


5.1 Stellen Sie die Bindungen in $NO_2(g)$ in einem Diagramm dar und verwenden Sie dabei, falls erforderlich, das Mesomeriekonzept. Stickstoffdioxid, NO_2 , ist paramagnetisch.

5.2 Zeigen Sie anhand von Bindungsdiagrammen, wie sich zwei Moleküle $\text{NO}_2(\text{g})$ zu einem Molekül $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ verbinden, das nicht paramagnetisch ist.

5.3 Bei 298 K beträgt die freie Standardbildungsenthalpie ΔG° von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 98.28 kJ, diejenige von $\text{NO}_2(\text{g})$ hingegen 51.84 kJ. Berechnen Sie ausgehend von einem Mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ bei 1.0 atm und 298 K, welcher Anteil zerfällt, wenn der Gesamtdruck konstant bei 1.0 atm und die Temperatur bei 298 K gehalten werden.

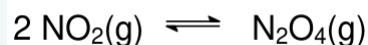
5.4 Wenn ΔH° für die Reaktion



58.03 kJ beträgt, bei welcher Temperatur wäre der zerfallene Anteil von N_2O_4 doppelt so groß wie der in Teil 5.3 berechnete?

5.5 Die Dissoziation von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ zu $\text{NO}_2(\text{g})$ ist ein Prozess erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei 298 K. Wie viele Sekunden würde es bei einer Anfangskonzentration von 0.10 M dauern, bis 20 % des ursprünglichen N_2O_4 zerfallen sind?

5.6 Die Assoziation von $\text{NO}_2(\text{g})$ zu $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ist ein Prozess zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 298 K. Berechnen Sie die konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante K_c bei 298 K für die Reaktion



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1** Stickstoffdioxid, $[\text{O}-] [\text{N}+]=\text{O}$, ist ein gewinkeltes Radikal mit einem ungepaarten Elektron. Zwei gleichwertige mesomere Grenzstrukturen ergeben gleichwertige $\text{N}-\text{O}$ -Bindungen mit einer formalen mittleren Bindungsordnung von 1.5.
- **5.2** Distickstofftetroxid, $[\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$, bildet durch Paarung der ungepaarten Elektronen der beiden Radikale eine $\text{N}-\text{N}$ -Einfachbindung. Alle Elektronen sind gepaart, daher ist es diamagnetisch.
- **5.3** Der zerfallene Anteil beträgt 0.166 , also ungefähr 16.6% .
- **5.4** $T \approx 318 \text{ K}$, wobei der Druck bei 1.0 atm gehalten wird.
- **5.5** $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$, unter Verwendung des Geschwindigkeitsgesetzes für die Dissoziation erster Ordnung und unter Vernachlässigung der erneuten Assoziation.
- **5.6** $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf zwei signifikante Stellen; der berechnete Wert beträgt $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Lösung

5.1

Stickstoffdioxid besitzt

$$5 + 2(6) = 17$$

Valenzelektronen. Die ungerade Elektronenzahl erfordert ein ungepaartes Elektron, was seinen Paramagnetismus erklärt.

Die beiden wichtigsten mesomeren Lewis-Grenzstrukturen sind



So werden sie präzise gezeichnet:

- Zeichnen Sie ein gewinkeltes O–N–O-Gerüst.
- Zeichnen Sie in der ersten Grenzstruktur eine N=O-Doppelbindung und eine N–O[−]-Einfachbindung. Tragen Sie am Stickstoff eine positive Formalladung und einen Punkt für das ungepaarte Elektron ein.
- Geben Sie dem doppelt gebundenen Sauerstoff zwei freie Elektronenpaare und dem einfach gebundenen Sauerstoff drei freie Elektronenpaare.
- Vertauschen Sie in der zweiten Grenzstruktur die Einfach- und Doppelbindung sowie die entsprechenden Formalladungen der Sauerstoffatome.

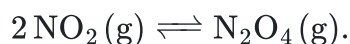
Das tatsächliche Molekül ist ein Mesomeriehybrid: Seine beiden N–O-Bindungen sind gleichwertig und besitzen die formale mittlere Bindungsordnung

$$\frac{2 + 1}{2} = 1.5.$$

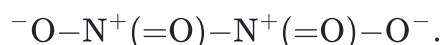
Die SMILES-Zeichenfolge [O-][N+]=O stellt eine ladungsgetrennte Grenzstruktur dar. Sie bildet weder die gewinkelte Geometrie noch die durch Mesomerie delokalisierte Elektronenverteilung ab.

5.2

Die ausgeglichene Dimerisierungsreaktion lautet



Jedes Radikal steuert sein ungepaartes Elektron zu einer neuen N–N-Sigma-Bindung mit zwei Elektronen bei. Eine Lewis-Grenzstruktur des Produkts ist



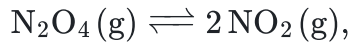
Zeichnen Sie für das Bindungsdiagramm eine zentrale N–N-Einfachbindung. Verbinden Sie mit jedem Stickstoffatom zwei Sauerstoffatome, eines über eine Doppelbindung und eines über eine Einfachbindung. Jedes Stickstoffatom hat die Formalladung +1, und jedes einfach gebundene Sauerstoffatom hat die Formalladung −1. Jedes Stickstoffatom besitzt nun ein Oktett.

Durch Vertauschen der N–O-Einfach- und Doppelbindungen innerhalb der beiden Gruppen ergeben sich insgesamt vier mesomere Grenzstrukturen. Alle Elektronen sind gepaart, sodass das Produkt diamagnetisch ist.

Distickstofftetroxid besitzt eine planare Gleichgewichtsstruktur mit annähernd trigonal-planarer Koordination um jedes Stickstoffatom. Seine SMILES-Zeichenfolge [O-][N+](=O)[N+](=O)[O-] legt diese Konformation nicht fest.

5.3

Für die Dissoziation



beträgt die freie Standardreaktionsenthalpie

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

Es sei α der Anteil des anfänglichen Mols, der dissoziiert. Im Gleichgewicht gilt

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

also

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

Beim Gesamtdruck P gilt

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P.$$

Mit dem Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ergibt sich

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^\circ}.$$

Hier ist $P/p^\circ = 1$, daher gilt

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

Somit gilt

$\alpha \approx 0.166,$	$16.6\% \text{ zerfallen.}$
-------------------------	-----------------------------

5.4

Es wird angenommen, dass der Gesamtdruck bei 1.0 atm bleibt und dass $\Delta_r H^\circ$ über das Temperaturintervall konstant ist.

Der erforderliche Dissoziationsgrad beträgt

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

Daher beträgt die erforderliche Gleichgewichtskonstante

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

Die integrierte van-'t-Hoff-Gleichung ergibt

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Einsetzen liefert

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln\left(\frac{0.49429}{0.11309}\right),$$

und damit

$$T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K}.$$

Der Temperaturanstieg steht im Einklang damit, dass die Dissoziation endotherm ist.

5.5

Für die angegebene Berechnung der Dissoziation erster Ordnung gilt

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

mit der integrierten Form

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t} \right) = k_d t.$$

Nach einem Zerfall von 20% gilt

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit ist

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

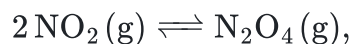
Daher gilt

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

Die Anfangskonzentration kürzt sich heraus, da die Zeit bis zu einem festgelegten Umsatzgrad bei einem Prozess erster Ordnung nur von k_d abhängt.

5.6

Für die Assoziation



gelten die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

Im Gleichgewicht gleichen sich Bildung und Dissoziation des Dimers aus:

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\ &= \frac{k_a}{k_d} \\ &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich auf zwei signifikante Stellen

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Es gibt keinen zusätzlichen Faktor zwei: r_a erfasst die Bildung des Dimers. Die entsprechende Verbrauchsgeschwindigkeit des Monomers beträgt $2r_a$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre und im Wasser

Die Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre ist im Laufe dieses Jahrhunderts erheblich gestiegen und wird voraussichtlich weiter zunehmen. Für das Jahr 2020 wird eine $[\text{CO}_2]$ von etwa 440 ppm ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$) erwartet.

6.1 Berechnen Sie die Konzentration (in mol dm^{-3}) von CO_2 , das in destilliertem Wasser gelöst ist, welches sich im Jahr 2020 im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet.

6.2 Berechnen Sie den pH -Wert der Lösung aus 6.1.

6.3 Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie der Reaktion zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und H_2O .

6.4 Wenn die Temperatur einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung von CO_2 erhöht und die Konzentration des gelösten Kohlenstoffdioxids konstant gehalten wird, kann sich der pH der Lösung ändern. Sagen Sie voraus, ob der pH steigt oder sinkt.

Daten:

Henry-Konstante für CO_2 bei 298 K: $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Die thermodynamischen Werte in kJ/mol bei 298 K sind:

	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386.2	-412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.2	-285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587.1	-691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.00	0.00

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

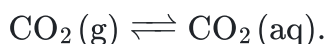
- **6.1:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ bei 298 K.
- **6.2:** $pH = 5.59$.
- **6.3:** $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; die Reaktion ist endotherm.
- **6.4:** Der pH sinkt.

Lösung

Die beteiligten Spezies sind Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; Wasser, H_2O , O ; Hydrogencarbonat (Bicarbonat), HCO_3^- , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; und das Wasserstoffion, H^+ , $[\text{H}^+]$. In Wasser ist das Wasserstoffion solvatisiert; seine Hydratation wird durch $[\text{H}^+]$ nicht dargestellt.

6.1

Das Lösungsgleichgewicht lautet



Nach dem Henry-Gesetz gilt

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_H p_{\text{CO}_2}.$$

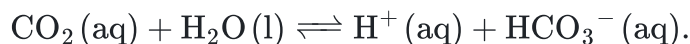
Für diese Gleichung wird die angegebene numerische Konstante als $k_H = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ interpretiert. Somit gilt

$$\begin{aligned} &= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm}) \\ &= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Dies ist die Konzentration des molekular gelösten Kohlenstoffdioxids. Durch die Gleichgewichtseinstellung mit der Atmosphäre bleibt diese Konzentration erhalten, während ein Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids mit Wasser reagiert.

6.2

Die angegebenen thermodynamischen Daten beschreiben die Nettoreaktion der Säuredissoziation:



Ihre Änderung der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen beträgt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{Edukte}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ und $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

Setzt man die Aktivität des Wassers gleich eins und behandelt die Lösung als ideal, so gilt

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers und der weiteren Dissoziation von Hydrogencarbonat folgt aus der Elektroneutralität

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}
 x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\
 &= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\
 &= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59.$$

6.3

Für dieselbe ausgeglichene Reaktion



ergibt sich nach dem Satz von Hess

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{Edukte}) \\
 &= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\
 &= +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Die Bildung von Wasserstoffionen und Hydrogencarbonat aus gelöstem Kohlenstoffdioxid und Wasser ist daher **endotherm**.

6.4

Die van-'t-Hoff-Gleichung liefert

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

Eine Temperaturerhöhung vergrößert somit die Gleichgewichtskonstante der endothermen Reaktion. Da die Konzentration des gelösten Kohlenstoffdioxids konstant gehalten wird, steigt

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

mit zunehmendem K . Folglich **sinkt der pH-Wert**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Bestimmung von Chlorid im Wasser der Chesapeake Bay

Wenn die Süßwasserflüsse, die in die Chesapeake Bay münden, nach starken Regenfällen im Frühjahr Hochwasser führen, bewirkt die Zunahme des Süßwasseranteils in der Bucht eine Abnahme des Salzgehalts in den Gebieten, in denen Austern wachsen. Die für ein normales Wachstum in Austernbänken erforderliche Mindestkonzentration an Chloridionen beträgt 8 ppm (8 mg dm⁻³).

Nach einer Woche mit starken Regenfällen wird Wasser aus der Bucht wie folgt analysiert. Zu einer 50.00 cm³-Probe des Wassers aus der Bucht werden einige Tropfen einer K₂CrO₄-Lösung gegeben. Anschließend wird die Probe mit 16.16 cm³ einer 0.00164 M AgNO₃-Lösung titriert.

Nach der Zugabe der AgNO_3 -Lösung zur Probe bildet sich ein leuchtend rotorangefarbener Niederschlag.

7.1 Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration von Chlorid in der Probe?

7.2 Enthält das Wasser ausreichend Chlorid für das normale Wachstum von Austern? Zeigen Sie Ihre Berechnung.

7.3 Geben Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Reaktion des Analyten mit dem Titrationsmittel an.

7.4 Geben Sie eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für die Reaktion an, die für den Farbumschlag am Endpunkt der Titration verantwortlich ist. Welche Verbindung erzeugt die ziegelrote Farbe?

7.5 Die Chromatkonzentration am Endpunkt beträgt 0.020 M. Berechnen Sie die Konzentration der Chloridionen in der Lösung zum Zeitpunkt der Bildung des roten Niederschlags.

7.6 Damit diese Titration optimal funktioniert, muss die zu titrierende Lösung neutral oder leicht basisch sein. Geben Sie eine ausgeglichene Gleichung für die konkurrierende Reaktion an, die in saurem Medium auftreten und den beobachteten Endpunkt dieser Titration beeinflussen würde.

Ist die ursprüngliche Probe sauer, wird der zu titrierenden Lösung üblicherweise ein Puffer zugesetzt, um den pH-Wert zu kontrollieren. Angenommen, der pH-Wert der Wasserprobe aus der Bucht betrug 5.10; sie war damit zu sauer, um die Analyse genau durchführen zu können.

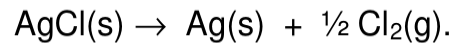
7.7 Wählen Sie aus der Liste einen Puffer aus, mit dem Sie in wässrigem Medium einen pH-Wert von 7.20 einstellen und aufrechterhalten können. Zeigen Sie die Berechnungen, die zu Ihrer Wahl führen.

	Puffersysteme	K_a der schwachen Säure
1.	0.10 M Milchsäure / 0.10 M Natriumlactat	1.4×10^{-4}
2.	0.10 M Essigsäure / 0.10 M Natriumacetat	1.8×10^{-5}
3.	0.10 M Natriumdihydrogenphosphat / / 0.10 M Natriumhydrogenphosphat	6.2×10^{-8}
4.	0.10 M Ammoniumchlorid / 0.10 M Ammoniak	5.6×10^{-10}

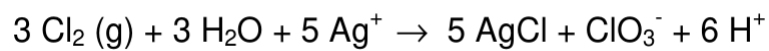
7.8 Berechnen Sie für das ausgewählte Puffersystem die Massen (in g) der schwachen Säure und der konjugierten Base, die Sie in destilliertem Wasser lösen müssten, um 500 cm^3 einer auf einen pH-Wert von 7.2 gepufferten Stammlösung herzustellen.

7.9 Die Chloridkonzentration in einer weiteren 50.00 cm^3 -Probe des Wassers aus der Bucht wurde nach der Volhard-Methode bestimmt. Bei dieser Methode wird der Probe ein Überschuss an AgNO_3 zugesetzt. Das überschüssige Ag^+ wird mit einer eingestellten KSCN -Maßlösung titriert, wobei sich ein Niederschlag von AgSCN bildet. Der Endpunkt wird durch die Bildung des rotbraunen FeSCN^{2+} -Komplexes angezeigt, der entsteht, wenn Ag^+ verbraucht ist. Wenn zur Titration des überschüssigen Ag^+ nach der Zugabe von 50.00 cm^3 0.00129 M AgNO_3 zur Wasserprobe 27.46 cm^3 einer $1.41 \cdot 10^{-3}$ M KSCN -Lösung benötigt wurden, berechnen Sie die Chloridkonzentration in der Wasserprobe aus der Bucht.

In natürlichen Gewässern mit wesentlich höherer Cl^- -Konzentration kann Cl^- gravimetrisch bestimmt werden, indem es als AgCl gefällt wird. Eine Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, dass AgCl zur photochemischen Zersetzung neigt, wie die folgende Reaktion zeigt:



Findet diese photochemische Zersetzung in Gegenwart von überschüssigem Ag^+ statt, läuft außerdem die folgende Reaktion ab:



Wenn 0.010 g einer 3.000 g schweren, mit überschüssigem Ag^+ verunreinigten AgCl -Probe gemäß den obigen Gleichungen photochemisch zersetzt werden,

7.10 wird die scheinbare Masse von AgCl zu hoch oder zu niedrig sein? Erläutern Sie Ihre Antwort und zeigen Sie, um wie viele Gramm sich die beiden Werte unterscheiden.

Gegebene Daten:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1** $[\text{Cl}^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, unter Verwendung der üblichen Näherung eines stöchiometrischen Endpunkts.
- **7.2 Ja.** Die Chloridkonzentration beträgt 18.8 mg dm^{-3} und liegt damit über 8 mg dm^{-3} .
- **7.3** $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl(s)}$.
- **7.4** $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$. **Silberchromat** erzeugt die ziegelrote Farbe.
- **7.5** $[\text{Cl}^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **7.6** $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$.
- **7.7 Puffer 3**, das Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Paar:

$$pK_a = 7.208, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.983.$$

- **7.8** Bei Verwendung wasserfreier Salze und Festlegung der Säurekomponente auf 0.100 M werden etwa $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ und $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ eingesetzt und auf 500 cm^3 verdünnt. Die nominelle Rezeptur mit gleichen Konzentrationen von jeweils 0.10 M verwendet 6.00 g bzw. 7.10 g und ergibt einen pH-Wert von $7.208 \approx 7.2$.
- **7.9** $[\text{Cl}^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, entsprechend 18.3 mg dm^{-3} .

- **7.10** Die scheinbare Masse ist um 0.0059 g **zu hoch**; der gewogene Feststoff hat eine Masse von etwa 3.006 g .

Lösung

Die unten angegebenen, durch Punkte getrennten SMILES beschreiben die ionische Zusammensetzung von Salzen. Ihre Kristallgitter werden durch diese Zeichenfolgen nicht dargestellt. Die SMILES der Oxoanionen geben jeweils eine formale Darstellung der Bindungen und Ladungen wieder; die tatsächlichen Bindungsverhältnisse umfassen eine mesomere Delokalisierung.

7.1

Das Chloridion, $[\text{Cl}^-]$, reagiert mit dem Silber(I)-Ion, $[\text{Ag}^+]$, im Stoffmengenverhältnis 1 : 1. Unter der üblichen Näherung, dass der beobachtete Endpunkt der stöchiometrischen Äquivalenz entspricht, gilt

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= n(\text{Ag}^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Das ursprüngliche Probenvolumen beträgt $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$, daher gilt

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

7.2

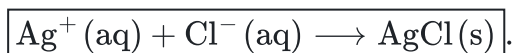
Mit $M(\text{Cl}) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho(\text{Cl}^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= 18.8 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Da $18.8 > 8$ ist, enthält die Probe nach dem in der Aufgabe angegebenen Kriterium ausreichend Chlorid für ein normales Austernwachstum.

7.3

Der Analyt ist Chlorid, und die reagierende Spezies des Titrationsmittels ist Silber(I). Sie bilden schwerlösliches Silberchlorid, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:

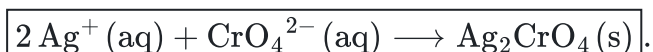


Diese Netto-Ionengleichung gilt unabhängig von den Gegenionen, die ursprünglich zusammen mit Chlorid in der Probe vorliegen.

7.4

Der Indikator liefert Chromationen, $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Im Chromat sind die Sauerstoffatome annähernd tetraedrisch um das Chromatom angeordnet.

Mit steigender Konzentration an freiem Silber(I) fällt Silberchromat aus:



Der ziegelrote Feststoff ist **Silberchromat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

7.5

Beim Einsetzen der Silberchromatfällung gilt

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Daraus folgt

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Da auch festes Silberchlorid vorliegt, muss gemäß seinem Löslichkeitsgleichgewicht gelten

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

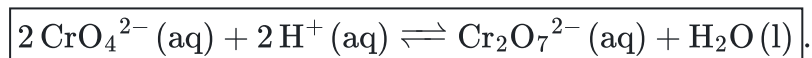
Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} &= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Dies ist die Konzentration des gelösten Chlorids im Titrationsgemisch, wenn sich der rote Niederschlag erstmals bildet.

7.6

Säure wandelt Chromat in Dichromat um:



Die hier eingeführten Spezies sind das Wasserstoffion (Proton), $[\text{H}^+]$; Wasser, O; und das Dichromation, $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Dichromat besteht aus zwei Chrom-Sauerstoff-Tetraedern, die ein Sauerstoffatom gemeinsam haben.

Eine zunehmende Acidität verschiebt dieses Gleichgewicht nach rechts und verringert dadurch die Chromatkonzentration. Da die Fällung die Bedingung

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} ,$$

erfordert, bedeutet weniger Chromat, dass eine höhere Silber(I)-Konzentration benötigt wird, um den Indikatorniederschlag zu erzeugen. Der Endpunkt wird daher verzögert erreicht.

7.7

Ein Puffer wirkt am besten, wenn die Konzentrationen seiner Säure und seiner konjugierten Base vergleichbar sind; sein pK_a -Wert sollte daher nahe beim gewünschten pH-Wert liegen.

Aus $pK_a = -\log_{10} K_a$ ergibt sich:

Puffernummer	pK_a	Erforderliches Base/Säure-Verhältnis bei pH 7.20
1	3.854	2.22×10^3
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983

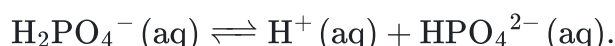
Puffernummer	pK_a	Erforderliches Base/Säure-Verhältnis bei pH 7.20
4	9.252	8.88×10^{-3}

Die Verhältnisse ergeben sich aus der Henderson–Hasselbalch-Gleichung,

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{konjugierte Base}]}{[\text{schwache Säure}]}.$$

Daher wird **Puffer 3** gewählt. Seine schwache Säure ist das Dihydrogenphosphation, $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, und seine konjugierte Base ist das Hydrogenphosphation, $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])([\text{O}^-])$. Bei beiden ist die Koordination um das Phosphoratom annähernd tetraedrisch.

Ihr Gleichgewicht lautet



Bei pH 7.20 gilt

$$\begin{aligned} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983}. \end{aligned}$$

Die nahezu gleichen Mengen sorgen für eine wirksame Pufferung. Die Basenkomponente neutralisiert zugesetzte Säure gemäß



7.8

Es werden wasserfreie Salze angenommen:

- Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , $[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, mit $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$.
- Dinatriumhydrogenphosphat, Na_2HPO_4 , $[\text{Na}^+]\cdot[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])([\text{O}^-])$, mit $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$.

Die Säurekonzentration wird entsprechend der nominellen Konzentration in der Tabelle auf $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ festgelegt. Für $500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$ gilt

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

Die erforderliche Stoffmenge der Base beträgt

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) &= (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}}, \\ m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) &= (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}. \end{aligned}$$

Beide Salze werden in destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung wird auf ein **Endvolumen** von 500 cm^3 aufgefüllt.

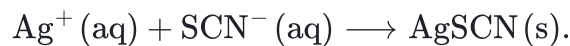
Wird die in der Tabelle angegebene Zusammensetzung 0.10 M/0.10 M direkt verwendet, werden von jeder Komponente 0.0500 mol benötigt. Die entsprechenden Massen betragen 6.00 g und 7.10 g, und es gilt

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

Somit entspricht auch diese nominelle Rezeptur dem in 7.8 mit einer Nachkommastelle angegebenen pH-Wert.

7.9

Das Thiocyanation, $[\text{S-}]\text{C}\equiv\text{N}$, fällt überschüssiges Silber(I) als Silberthiocyanat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S-}]\text{C}\equiv\text{N}$:



Sowohl die Chloridfällung als auch diese Rücktitration weisen eine 1 : 1-Stöchiometrie auf. Daher gilt

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{zugesetztes Silber}) - n(\text{verbleibendes Silber}).$$

Die Stoffmenge des zugesetzten Silbers beträgt

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Mit der Thiocyanattitration wird folgende Stoffmenge bestimmt:

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Daraus folgt

$$n(\text{Cl}^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Mit dem ursprünglichen Volumen der Wasserprobe ergibt sich

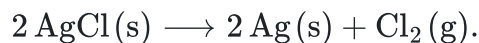
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Die entsprechende Massenkonzentration beträgt

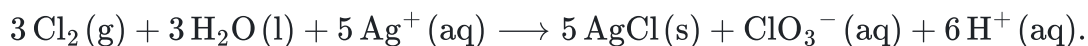
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

Bei der photochemischen Zersetzung entstehen metallisches Silber, atomar als $[\text{Ag}]$ dargestellt, und Chlor, ClCl :



Das Chlor reagiert anschließend mit überschüssigem Silber(I):



Das lösliche chlorhaltige Produkt ist das Chloration, $[\text{O-}][\text{Cl}](=\text{O})=\text{O}$.

Für jeweils sechs Mol photochemisch zersetztes Silberchlorid entstehen drei Mol Chlor. Diese erzeugen fünf Mol neues Silberchlorid. Die zusammengefasste Bilanzgleichung lautet



Sowohl das metallische Silber als auch das neu gefällte Silberchlorid verbleiben im gewogenen Feststoff.

Mit

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

beträgt die ursprünglich photochemisch zersetzte Stoffmenge

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Das zurückbleibende metallische Silber hat die Masse

$$m(\text{Ag}) = \frac{0.010}{143.32} (107.87) = 0.00753 \text{ g.}$$

Das neu gebildete Silberchlorid hat die Masse

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g.}$$

Somit beträgt die Massenänderung

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g.} \end{aligned}$$

Die scheinbare Masse ist daher **um etwa 0.0059 g zu hoch**:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

Die Zunahme entsteht dadurch, dass zusätzliches Silber aus der Lösung in den gesammelten Feststoff eingebaut wird.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Pourbaix-Diagramme von Wasser, Stickstoff und Mangan

Die Pourbaix-Diagramme für Wasser, Stickstoff und Mangan sind in Abb. 1 dargestellt.

8.1 Geben Sie die Formel der Stickstoffspezies an, die vorherrscht

- i) in O_2 -reichen Seen mit $\text{pH} \approx 6$,
- ii) in stark O_2 -armen Seen, die stark durch sauren Regen belastet sind ($\text{pH} \approx 3$),

8.2 Welche Manganspezies herrscht vor

- i) in O_2 -reichen Seen mit $\text{pH} \approx 6$,
- ii) in stark O_2 -armen Seen, die stark mit Basen verunreinigt sind ($\text{pH} \approx 12$)?

8.3 Häufig wird beobachtet, dass klares, leicht saures ($\text{pH} \approx 5$) Brunnenwasser beim Stehen in Toilettenschüsseln einen schwarzen, manganhaltigen Feststoff abscheidet.

- i) Geben Sie die chemische Formel des schwarzen Feststoffs an.
- ii) Geben Sie die Formel der Manganspezies an, die im Brunnenwasser vorliegt, solange es sich noch unter der Erde befindet.

8.4 Gemäß den Pourbaix-Diagrammen sollten zwei Stickstoffspezies Mn(s) zu $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ oxidieren.

- i) Geben Sie die Formeln dieser beiden Stickstoffspezies an.

ii) Welche der beiden Stickstoffspezies oxidiert Mn (s) bei Raumtemperatur (in der Praxis) nicht?

8.5 Gemäß den Pourbaix-Diagrammen sollten einige der chemischen Formen von Mangan $\text{NH}_3 \text{ (aq)}$ oder $\text{NH}_4^+ \text{ (aq)}$ zu $\text{N}_2 \text{ (g)}$ oxidieren.

Wählen Sie aus der folgenden Liste die Formen von Mn aus, die dazu in der Lage sein sollten:



8.6 Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4 , ist ein wohlbekanntes Salz, während Ammoniummanganat, $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$, ein wenig bekanntes Salz ist.

i) Ist zu erwarten, dass NH_4MnO_4 thermodynamisch stabil ist? (JA oder NEIN)

ii) Ist zu erwarten, dass $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ thermodynamisch stabil ist? (JA oder NEIN)

iii) Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Zersetzung von NH_4MnO_4 zu MnO_2 und N_2 auf.

iv) Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ zu Mn und N_2 auf.

8.7 Ist es gemäß den Pourbaix-Diagrammen gefährlich, die folgenden Stoffe gemeinsam mit einem Pistill im Mörser zu verreiben:

i) Kaliumnitrat und metallisches Mangan,

ii) Kaliumnitrat und Mangandioxid?

8.8 Das Standardreduktionspotential E^0 für die Reduktion von MnO_4^- zu MnO_2 beträgt 1.692 V. Berechnen Sie mithilfe der Nernst-Gleichung das Reduktionspotential E für die Reduktion einer 0.00100 M MnO_4^- -Lösung bei einem $\text{pH} = 4.0$.

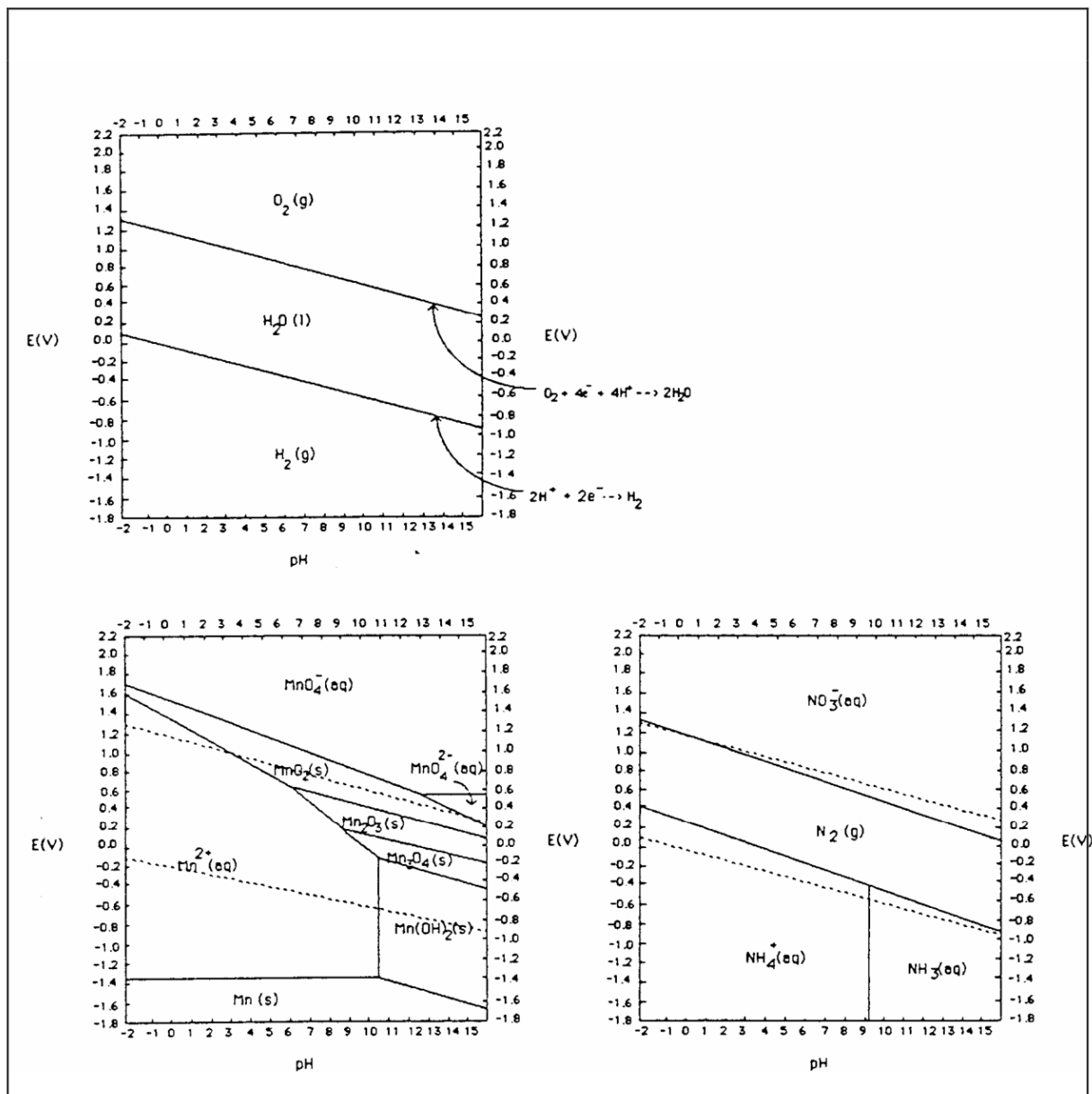


Abbildung 1

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

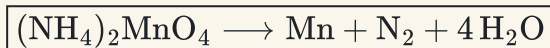
Namen und SMILES werden bei der ersten Identifizierung angegeben. Die Manganoxide, Manganhydroxid und metallisches Mangan sind Feststoffe mit ausgedehnten Strukturen; daher gibt es für sie keine diskreten molekularen SMILES, die ihre Festkörperstrukturen wiedergeben.

- **8.1(i):** Nitrat-Ion, NO_3^- , $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)(\text{O}^-)$.
- **8.1(ii):** Ammonium-Ion, NH_4^+ , $[\text{NH}_4^+]$.
- **8.2(i):** Mangan(IV)-oxid (Mangandioxid), $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.2(ii):** Mangan(II)-hydroxid, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- **8.3(i):** Mangandioxid, $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.3(ii):** Mangan(II)-Ion, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Mn}^{2+}]$.

- **8.4(i):** Nitrat-Ion, NO_3^- , und Distickstoff, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$.
- **8.4(ii):** Distickstoff, N_2 .
- **8.5:** Mangan(II,III)-oxid, Mn_3O_4 ; Mangan(III)-oxid, Mn_2O_3 ; Mangandioxid, MnO_2 ; Manganat(VI)-Ion, MnO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; und Permanganat-Ion, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **8.6(i):** NEIN.
- **8.6(ii):** NEIN.
- **8.6(iii):**



- **8.6(iv):**



- **8.7(i):** Ja.
- **8.7(ii):** Nein, gemäß dem Redoxkriterium der Diagramme.
- **8.8:** $E \approx 1.32 \text{ V}$ gegen die Standardwasserstoffelektrode, unter der Annahme von 25°C .

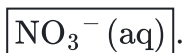
Lösung

Ein Pourbaix-Diagramm zeigt die thermodynamisch vorherrschende Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Reduktionspotential. Höhere Potentiale begünstigen oxidierte Formen; niedrigere Potentiale begünstigen reduzierte Formen. Bei den Fragen zu Seen werden sauerstoffreiche Bedingungen nahe der oberen Grenze des Stabilitätsbereichs von Wasser abgelesen, während stark sauerstoffarme Bedingungen als stark reduzierend, nahe der unteren Grenze, aufgefasst werden.

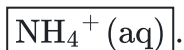
Wasser ist H_2O , SMILES o, und Disauerstoff ist O_2 , SMILES o=o. Die oben angegebenen SMILES der Mangan-Oxoanionen beschreiben die formale Verknüpfung der Atome und die Ladungen; beide Oxoanionen weisen eine tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome auf, die durch diese Zeichenfolgen nicht räumlich dargestellt wird.

8.1

i) Bei $\text{pH} \approx 6$ liegt die Sauerstoff/Wasser-Grenzlinie im Nitratbereich des Stickstoffdiagramms. Somit ist die unter sauerstoffreichen Bedingungen vorherrschende Stickstoffspezies

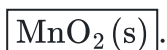


ii) Bei $\text{pH} \approx 3$ liegen stark reduzierende Bedingungen unterhalb der Grenzlinie zwischen Stickstoffgas und Ammonium. Die saure Lösung begünstigt zudem Ammonium gegenüber Ammoniak. Daher gilt:



8.2

i) Bei $\text{pH} \approx 6$ liegt das zu sauerstoffreichem Wasser gehörende Potential im Stabilitätsbereich von Mangandioxid:



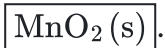
ii) Bei $\text{pH} \approx 12$ liegt der stark reduzierende Teil des Stabilitätsbereichs von Wasser im Gebiet von Mangan(II)-hydroxid:



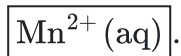
Obwohl metallisches Mangan bei noch niedrigeren Potentialen stabil ist, liegt sein Gebiet unterhalb der unteren Grenze des Stabilitätsbereichs von Wasser.

8.3

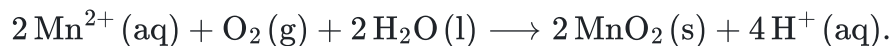
i) Wenn das Brunnenwasser an der Luft steht, erhöht gelöster Sauerstoff sein Redoxpotential. Bei $\text{pH} \approx 5$ begünstigt dies unlösliches, schwarzes Mangandioxid:



ii) Unter der Erde ist das Wasser sauerstoffarm und hat ein niedrigeres Redoxpotential. Bei diesem pH-Wert liegt gelöstes Mangan überwiegend in folgender Form vor:



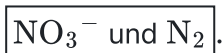
Die Fällung bei Luftzufuhr lässt sich wie folgt darstellen:



Hier ist H^+ das Wasserstoff-Ion, SMILES `[H+]`; in Wasser steht es für ein solvatisiertes Proton.

8.4

i) Eine Spezies kann metallisches Mangan thermodynamisch oxidieren, wenn ihr Reduktionspotential bei demselben pH-Wert oberhalb der Mn^{2+}/Mn -Grenzlinie liegt. Sowohl Nitrat als auch Stickstoffgas erfüllen diese Bedingung:



Nitrat kann Elektronen aufnehmen, indem es zu einer niedrigeren Oxidationsstufe des Stickstoffs reduziert wird. Stickstoffgas kann durch Reduktion zu Ammonium Elektronen aufnehmen; die entsprechende thermodynamische Reaktion mit Mangan lautet beispielsweise:



ii) Die Spezies, die Mangan bei Raumtemperatur nicht in nennenswertem Umfang oxidiert, ist

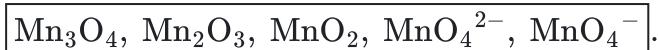


Die Reduktion von Stickstoff erfordert die Aktivierung seiner starken Dreifachbindung und weist eine hohe kinetische Barriere auf. Das Pourbaix-Diagramm sagt die thermodynamische Begünstigung voraus, nicht die Reaktionsgeschwindigkeit.

8.5

Stickstoff hat sowohl in Ammoniak, NH_3 , SMILES `N`, als auch in Ammonium die Oxidationszahl -3 . Bei der Umwandlung zu N_2 , in dem Stickstoff die Oxidationszahl 0 hat, werden drei Elektronen pro Stickstoffatom abgegeben.

Die Manganspezies muss daher bei einem Potential oberhalb der Stickstoff/Ammoniak- oder Stickstoff/Ammonium-Grenzlinie Elektronen aufnehmen. Aus dem Vergleich der Diagramme ergeben sich



Diese Spezies enthalten Mangan zumindest teilweise in einer Oxidationsstufe oberhalb von +2:

Spezies	Oxidationsstufe des Mangans
Mn_3O_4	Ein Mn(II) und zwei Mn(III) pro Formeleinheit
Mn_2O_3	+3
MnO_2	+4
MnO_4^{2-}	+6
MnO_4^-	+7

Ihre maßgeblichen Reduktionsgrenzlinien liegen oberhalb der Stickstoff/N(−III)–Grenzlinie.

Die übrigen Kandidaten kommen nicht infrage. Metallisches Mangan ist die reduzierte Form, während die Reduktion von Mn^{2+} oder $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zum Metall Potentiale unterhalb der Stickstoff/Ammoniak–Ammonium–Grenzlinie erfordert.

8.6

Die SMILES der konstituierenden Ionen von Ammoniumpermanganat lauten $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$. Die SMILES der konstituierenden Ionen von Ammoniummanganat lauten $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}^-]$. Diese SMILES mit unverbundenen Komponenten beschreiben die ionische Zusammensetzung, nicht die Kristallpackung.

i) NEIN. Die Stabilitätsbereiche von Ammonium und Permanganat überlappen sich nicht. Ammonium kann oxidiert werden, während Permanganat reduziert wird, sodass eine interne Redoxzersetzung thermodynamisch begünstigt ist.

ii) NEIN. Ammonium und Manganat haben ebenfalls keinen gemeinsamen Stabilitätsbereich und sind thermodynamisch unverträglich.

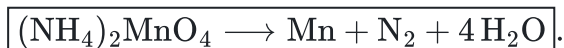
Die Existenz eines isolierbaren Salzes belegt keine thermodynamische Stabilität: Eine Aktivierungsbarriere kann die Zersetzung verzögern.

iii) In Ammoniumpermanganat geht Stickstoff von −3 zu 0 über und gibt dabei drei Elektronen pro Stickstoffatom ab. Mangan geht von +7 zu +4 über und nimmt dabei drei Elektronen pro Manganatom auf. Zwei Formeleinheiten liefern die beiden Stickstoffatome, die für ein Stickstoffmolekül benötigt werden:



Beide Seiten enthalten zwei Stickstoffatome, acht Wasserstoffatome, zwei Manganatome und acht Sauerstoffatome.

iv) In Ammoniummanganat geben zwei Stickstoffatome jeweils drei Elektronen ab. Das Manganatom nimmt alle sechs Elektronen auf und geht dabei von +6 zu 0 über. Mit den in der Aufgabenstellung vorgegebenen Produkten ergibt sich:



Beide Seiten enthalten zwei Stickstoffatome, acht Wasserstoffatome, ein Manganatom und vier Sauerstoffatome.

8.7

Die SMILES der konstituierenden Ionen von Kaliumnitrat, KNO_3 , lauten $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$.

i) **Ja.** Nitrat ist ein Oxidationsmittel und metallisches Mangan ein Reduktionsmittel. Ihre weit auseinanderliegenden Redoxgrenzlinien zeigen eine begünstigte Redoxreaktion an. Durch das Verreiben kommen sie in engen Kontakt, was die Einleitung der Reaktion erleichtern kann.

ii) **Nein, gemäß den Diagrammen.** Die Oxidation von Mangandioxid zu Manganat oder Permanganat erfordert ein höheres Potential, als die Nitratreduktion bei demselben pH-Wert bereitstellt. Daher sagen die Diagramme keine begünstigte Redoxreaktion zwischen Kaliumnitrat und Mangandioxid voraus.

8.8

Zunächst wird die Reduktionshalbreaktion ausgeglichen:



Somit ist $n = 3$. Setzt man die Aktivitäten von festem Mangandioxid und flüssigem Wasser gleich eins, ergibt sich:

$$Q = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4}.$$

Mit der Konzentrationsnäherung für Permanganat und der Definition des pH-Werts gilt:

$$a_{\text{MnO}_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-4.0}.$$

Daher gilt:

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

Die Nernst-Gleichung bei 25°C lautet:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

Einsetzen ergibt:

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Genauigkeit des angegebenen pH-Werts ergibt sich:

$$\boxed{E \approx 1.32 \text{ V}}.$$

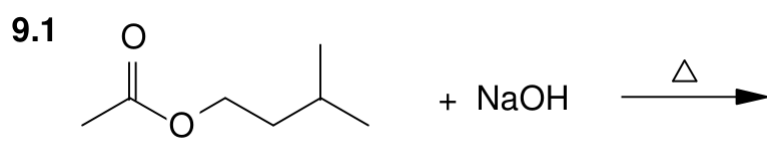
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 9: Reaktionen von Insektenpheromonen

Pheromone sind chemische Stoffe oder Gemische bestimmter chemischer Stoffe, die von Insekten und einigen anderen Tieren zur Kommunikation abgegeben werden. Sie lösen bei einem anderen Individuum derselben Art bestimmte Reaktionen aus. In der folgenden Aufgabe finden Sie eine Reihe von Pheromonen, die Reaktionen eingehen, welche zur Bestimmung ihrer Strukturen

verwendet wurden. Geben Sie jeweils die Struktur oder Strukturen der entstehenden Produkte an. Stellen Sie gegebenenfalls geometrische (cis/trans-)Isomere dar (in Teil (9.5)). Andere Formen der Stereoisomerie können Sie außer Acht lassen.

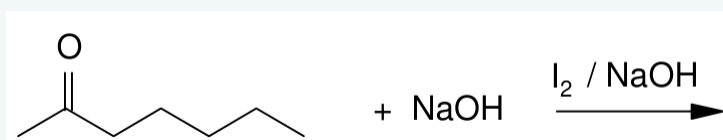
9.1



Isoamylacetat,
Alarmpheromon der Biene

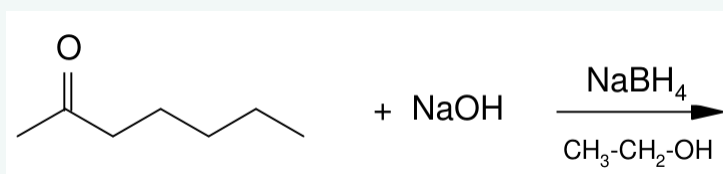
9.2

i)

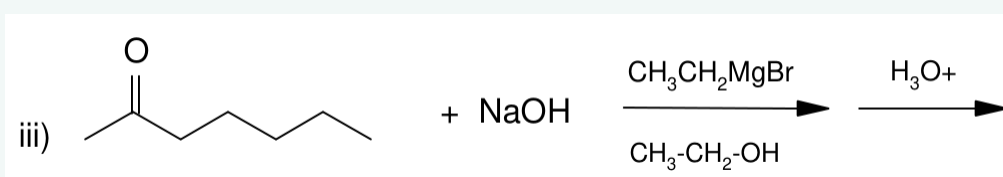


2-Heptanon
Alarmpheromon der Ameise

ii)

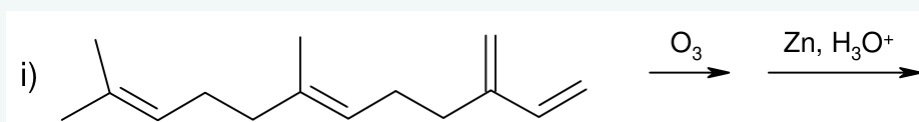


iii)



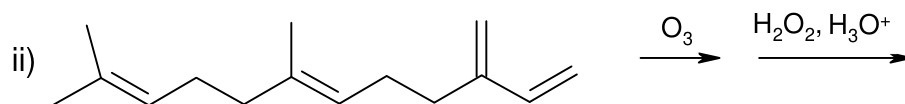
9.3

i)



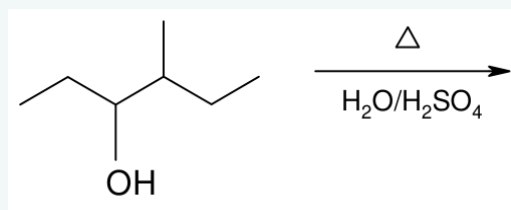
Pheromon der Grünen
Pfirsichblattlaus

ii)

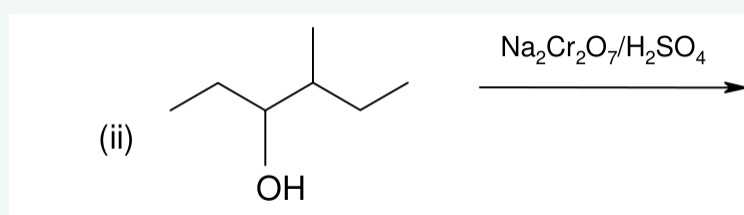


9.4

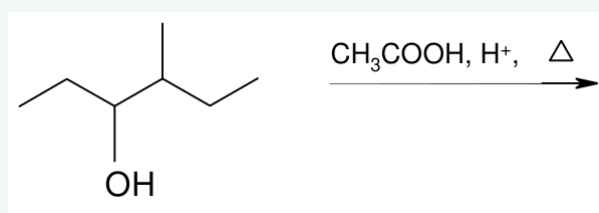
(i)



(ii)

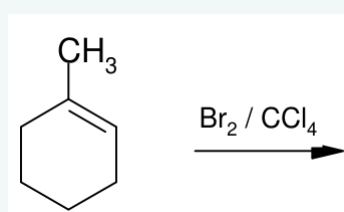


(iii)

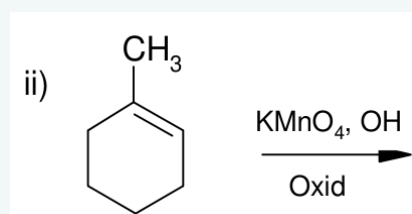


9.5

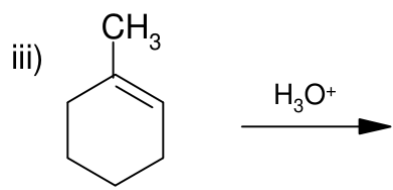
i)



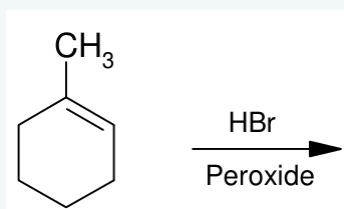
ii)



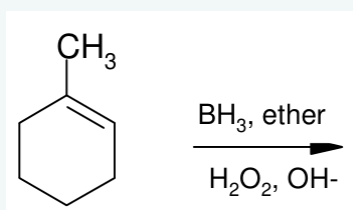
iii)



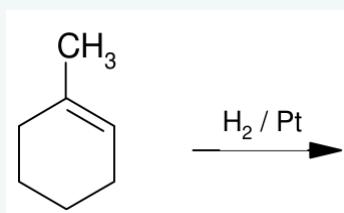
iv)



v)



vi)



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Wo stereochemische SMILES angegeben sind, wird jeweils ein Vertreter jeder erforderlichen relativen Konfiguration gezeigt; sein Spiegelbild muss nicht gesondert aufgeführt werden.

- **9.1:** Natriummethanoat (Natriumacetat), CC(=O)[O-].[Na+], und 3-Methylbutan-1-ol (Isoamylalkohol), CC(C)CCO.
- **9.2(i):** Natriumhexanoat, CCCCCC(=O)[O-].[Na+], und Triiodmethan (Iodoform), IC(I)I.
- **9.2(ii):** Heptan-2-ol, CC(O)CCCC.
- **9.2(iii):** **Wie abgedruckt** wird das Grignard-Reagenz durch Ethanol unter Bildung von Ethan, CC, abgefangen, während Heptan-2-on, CC(=O)CCCC, erhalten bleibt. **Falls die üblichen Grignard-Bedingungen in wasserfreiem Ether** mit anschließender saurer Aufarbeitung **gemeint waren**, ist das Produkt **3-Methyloctan-3-ol**, CCC(C)(O)CCCC.
- **9.3(i):** Pro Molekül des Pheromons:

- ein Molekül Propan-2-on (Aceton), CC(=O)C;
- ein Molekül 4-Oxopentanal, CC(=O)CCC=O;
- ein Molekül 2-Oxopentandial, O=CC(=O)CCC=O;
- zwei Moleküle Methanal (Formaldehyd), C=O.
- **9.3(ii):** Beim üblichen Endpunkt der Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren:
 - ein Molekül Propan-2-on, CC(=O)C;
 - ein Molekül 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure), CC(=O)CCC(=O)O;
 - ein Molekül 2-Oxopentandisäure (α -Ketoglutarinsäure), O=C(O)C(=O)CCC(=O)O;
 - zwei Moleküle Methansäure (Ameisensäure), O=CO.

Weitere Oxidation kann die Produkte mit einem Kohlenstoffatom in Kohlenstoffdioxid, O=C=O, überführen; eine zusätzliche Oxidation durch Peroxid wird weiter unten erörtert.

- **9.4(i):** Direkte Dehydratisierung ergibt:
 - 3-Methylhex-3-en: *E* CC/C(C)=C/CC; *Z* CC/C(C)=C\CC;
 - 4-Methylhex-2-en: *E* C/C=C/C(C)CC; *Z* C/C=C\C(C)CC.

Eine begünstigte Hydridumlagerung ermöglicht außerdem die Bildung von: - 3-Methylhex-2-en: *E* C/C=C(C)/CCC; *Z* C/C=C(C)\CCC; - 2-Ethylpent-1-en, C=C(CC)CCC.

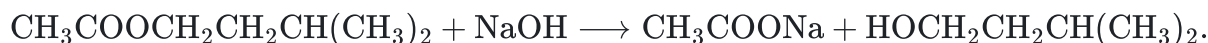
- **9.4(ii):** 4-Methylhexan-3-on, CCC(=O)C(C)CC.
- **9.4(iii):** 4-Methylhexan-3-ylethanoat (Acetat), CC(=O)OC(CC)C(C)CC.
- **9.5(i): trans-1,2-Dibrom-1-methylcyclohexan**, C[C@]1(Br)[C@H](Br)CCCC1. Die Bromatome befinden sich auf entgegengesetzten Seiten des Rings.
- **9.5(ii): cis-1-Methylcyclohexan-1,2-diol**, C[C@]1(O)[C@@H](O)CCCC1. Die Hydroxygruppen befinden sich auf derselben Seite des Rings.
- **9.5(iii): 1-Methylcyclohexan-1-ol**, CC1(O)CCCCC1.
- **9.5(iv):** Sowohl **cis-1-Brom-2-methylcyclohexan**, C[C@H]1[C@@H](Br)CCCC1, als auch **trans-1-Brom-2-methylcyclohexan**, C[C@H]1[C@H](Br)CCCC1. Hier beschreibt cis/trans die Lage von Brom relativ zur Methylgruppe.
- **9.5(v): trans-2-Methylcyclohexan-1-ol**, C[C@H]1[C@H](O)CCCC1. Die Hydroxy- und die Methylgruppe befinden sich auf entgegengesetzten Seiten des Rings.
- **9.5(vi): Methylcyclohexan**, CC1CCCCC1.

Lösung

Die folgenden Gleichungen geben ausgeglichene molekulare Reaktionsgleichungen oder Netto-Ionengleichungen wieder. Häufig vorkommende Spezies sind Wasser, O; das Wasserstoffion, [H+]; das Hydroxidion, [OH-]; und das Oxoniumion, [OH3+]. Metalle und feste Metalloxide werden durch ihre chemischen Formeln dargestellt.

9.1

Das Substrat ist 3-Methylbutylethanoat, üblicherweise Isoamylacetat genannt, $\text{CC}(=\text{O})\text{OCCC}(\text{C})\text{C}$. Erhitzen mit Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, führt zur Verseifung des Esters:



Das Hydroxidion greift das Carbonylkohlenstoffatom des Esters an. Der Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts und eine Protonenübertragung ergeben den Alkohol und das mesomeriestabilisierte Acetation. Im basischen Medium liegt das Carbonsäureprodukt als Natriumsalz vor.

9.2(i)

Heptan-2-on, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCCCC}$, enthält die Methylketongruppe CH_3CO^- und geht daher die Iodoformreaktion ein:



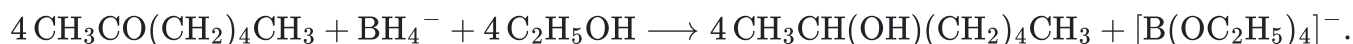
Iod wird durch II dargestellt, und das als Produkt entstehende anorganische Salz ist Natriumiodid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

Die drei Wasserstoffatome der zur Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe werden nacheinander durch Iod ersetzt. Anschließend bewirkt das Hydroxidion die Spaltung der Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem Carbonylkohlenstoffatom. Aus dem Methylkohlenstoffatom entsteht Iodoform; aus dem verbleibenden Fragment mit sechs Kohlenstoffatomen entsteht Hexanoat.

9.2(ii)

Natriumborhydrid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, reduziert die Carbonylgruppe des Ketons zu einem sekundären Alkohol. Ethanol, CCO , liefert ein Proton für das zunächst gebildete Alkoholat.

Eine idealisierte ausgeglichene Gleichung in Ethanol lautet



Hier wird das borhaltige Restprodukt als Tetraethoxyborat, $[\text{B}^-](\text{OCC})(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$, dargestellt; welche Spezies tatsächlich vorliegen, hängt vom Wassergehalt ab.

Hydrid addiert an das Carbonylkohlenstoffatom, und durch Protonierung des Sauerstoffatoms entsteht Heptan-2-ol. Die Konfiguration seines neu gebildeten Stereozentrums muss nicht angegeben werden.

9.2(iii)

Im abgedruckten Schema liegt eine wesentliche Unvereinbarkeit vor: Ethylmagnesiumbromid, $\text{CC}[\text{Mg}]\text{Br}$, ist in Ethanol angegeben.

Ein Grignard-Reagenz reagiert mit Ethanol rasch unter Protonenübertragung:



Die Produkte sind Ethan und Ethoxymagnesiumbromid, dargestellt durch $\text{CCO}[\text{Mg}]\text{Br}$. Dieser SMILES-Ausdruck für die Organomagnesiumverbindung gibt die Konnektivität an; er beschreibt weder die Koordination von Lösungsmittelmolekülen noch die Aggregation.

Bei der anschließenden sauren Aufarbeitung wird das Magnesiummethanolat hydrolysiert:

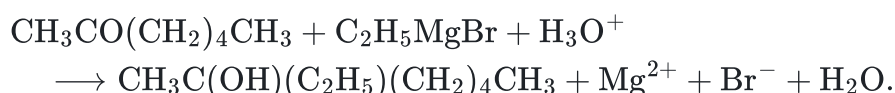


Das Magnesium(II)-Ion wird durch $[Mg^{+2}]$ und das Bromidion durch $[Br^-]$ dargestellt. Das im Schema angegebene Hydroxid wird ebenfalls neutralisiert:



Die Bedingungen in der abgedruckten Form ermöglichen somit nicht die übliche Grignard-Addition.

Falls wasserfreie etherische Bedingungen gemeint waren – beispielsweise Diethylether, $CCOCC$, ohne das im Schema angegebene Hydroxid –, addiert die Ethylgruppe an die Carbonylgruppe des Ketons. Die anschließende saure Aufarbeitung ergibt den tertiären Alkohol. Die zusammengefasste Bilanz dieser **nacheinander durchgeführten** Schritte lautet

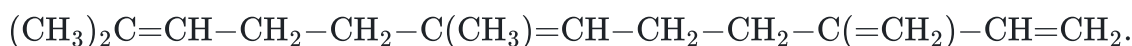


Die längste Kette, die das hydroxygruppentragende Kohlenstoffatom enthält, umfasst acht Kohlenstoffatome. Sowohl die Hydroxy- als auch die Methylgruppe befinden sich an Kohlenstoffatom 3; daraus ergibt sich **3-Methyloctan-3-ol**.

9.3(i)

Das Substrat ist (*E*)- β -Farnesen, systematisch (6*E*)-7,11-Dimethyl-3-methylen-dodeca-1,6,10-trien, $CC(C)=CCC/C(C)=C/CCC(=C)C=C$.

Seine Konnektivität lässt sich wie folgt schreiben:

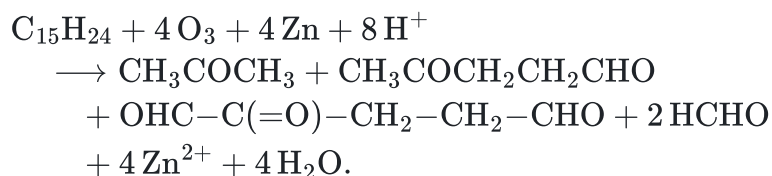


Ozon, $[O^-][O^+]=O$, spaltet alle vier Doppelbindungen. Bei reduktiver Aufarbeitung mit Zink gilt:

- Ein Alkenkohlenstoffatom ohne Wasserstoffatom wird zum Carbonylkohlenstoffatom eines Ketons;
- ein Alkenkohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom wird zum Carbonylkohlenstoffatom eines Aldehyds;
- ein endständiges $=CH_2$ -Kohlenstoffatom wird zu Formaldehyd.

Liest man die Fragmente entlang des ursprünglichen Gerüsts ab, erhält man Aceton, 4-Oxopentanal, 2-Oxopentandial und zwei Formaldehydmoleküle.

Eine ausgeglichene Gleichung lautet



Das Zink(II)-Ion wird durch $[Zn^{+2}]$ dargestellt.

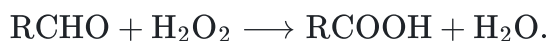
Die Kontrolle der Kohlenstoffbilanz ergibt

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

Insgesamt liegen acht Carbonylgruppen vor, wie bei der Spaltung von vier Doppelbindungen zu erwarten ist.

9.3(ii)

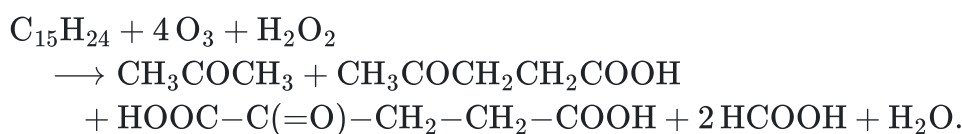
Wasserstoffperoxid, O_2 , bewirkt eine oxidative Aufarbeitung. Beim üblichen Endpunkt der Carbonsäurebildung wird jede Aldehydgruppe gemäß folgender Gleichung oxidiert:



Die Ketoncarbonylgruppen bleiben in den formalen Spaltprodukten erhalten. Folglich gilt:

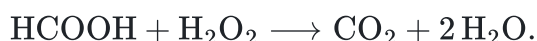
- Aceton bleibt Aceton;
- 4-Oxopentanal wird zu 4-Oxopentansäure;
- beide Aldehydgruppen des 2-Oxopentandials werden zu Carboxygruppen, wodurch 2-Oxopentandisäure entsteht;
- jedes Formaldehydmolekül wird zu Ameisensäure.

Eine ausgeglichene Gesamtgleichung für diesen Endpunkt lautet

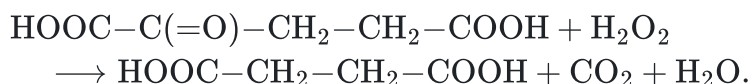


Dies ist eine Nettobilanz; sie gibt den im Labor verwendeten Überschuss an Oxidationsmittel nicht an.

Bei weiterer Oxidation muss die Angabe des Endpunkts eingeschränkt werden. Ameisensäure kann zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden:



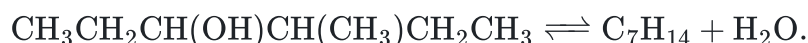
Die α -Ketosäure kann außerdem eine durch Peroxid vermittelte oxidative Decarboxylierung eingehen, wobei Butandisäure (Bernsteinsäure), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, entsteht:



Die Säureliste unter **Antworten** ist daher die konventionelle Antwort für die Spaltung anhand der funktionellen Gruppen; ein Endpunkt bei vollständiger weitergehender Oxidation erfordert zusätzliche Annahmen zur Aufarbeitung.

9.4(i)

Der Ausgangsalkohol ist 4-Methylhexan-3-ol, $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$. Schwefelsäure, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, und Wärme fördern die Dehydratisierung. Jeder Reaktionsweg zur Alkenbildung hat die Bilanz



Die Protonierung der Hydroxygruppe mit anschließender Wasserabspaltung ergibt das sekundäre 4-Methylhexan-3-yl-Carbeniumion, $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$.

Die Abspaltung eines β -Wasserstoffatoms von einem der beiden benachbarten Kohlenstoffatome ergibt die beiden direkten Eliminierungsprodukte:

- Abspaltung von Kohlenstoffatom 2 ergibt **4-Methylhex-2-en**;
- Abspaltung von Kohlenstoffatom 4 ergibt nach Neunummerierung **3-Methylhex-3-en**.

Von diesen ist 3-Methylhex-3-en das höher substituierte Alken, also das Saytzeff-Produkt.

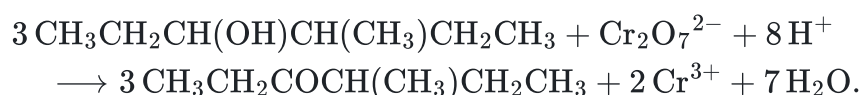
Eine 1,2-Hydridverschiebung vom benachbarten Methinkohlenstoffatom erzeugt das stabilere tertiäre 3-Methylhexan-3-yl-Carbeniumion, $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$. Die Eliminierung ausgehend von seinen drei benachbarten Kohlenstoffgruppen ergibt:

- erneut 3-Methylhex-3-en;
- **3-Methylhex-2-en**;
- **2-Ethylpent-1-en**.

Alle drei Konstitutionsisomere mit interner Doppelbindung weisen *E/Z*-Isomerie auf; ihre expliziten SMILES stehen unter **Antworten**. Das Produkt mit endständiger Methylengruppe besitzt kein *E/Z*-Isomerenpaar. Die abgedruckten Bedingungen legen weder die Produktanteile noch das Ausmaß der anschließenden Gleichgewichtseinstellung zwischen den Alkenen fest.

9.4(ii)

Dichromat oxidiert in saurer Lösung einen sekundären Alkohol zu einem Keton. Das Kohlenstoffgerüst bleibt erhalten:

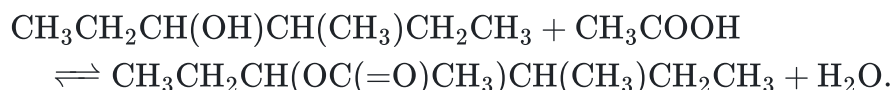


Das Reagenzionsmittel ist Dichromat, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; die reduzierte Chromspezies ist Chrom(III), $[\text{Cr}+3]$.

Jedes Alkoholmolekül verliert zwei Wasserstoffatome, wodurch **4-Methylhexan-3-on** entsteht.

9.4(iii)

Ethansäure (Essigsäure), $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, reagiert mit dem Alkohol durch säurekatalysierte Fischer-Veresterung:



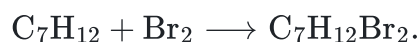
Die Protonierung der Carbonylgruppe erleichtert den Angriff des Alkoholsauerstoffatoms; Protonenübertragungen und Wasserabspaltung führen zu **4-Methylhexan-3-ylacetat**. Die Reaktion ist reversibel.

9.5

Jedes Substrat in diesem Teil ist **1-Methylcyclohex-1-en**, CC1=CCCCC1 . Zur Beschreibung der Addition wird das methylgruppentragende Alkenkohlenstoffatom als C1 und das benachbarte Alkenkohlenstoffatom als C2 bezeichnet.

9.5(i)

Brom, BrBr , addiert in Tetrachlormethan, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, an die Doppelbindung:

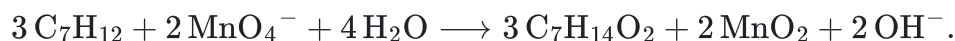


Ein verbrücktes Bromonium-Zwischenprodukt wird durch Bromid von der entgegengesetzten Seite geöffnet, sodass eine **anti-Addition** erfolgt. Das Produkt ist daher **trans-1,2-Dibrom-1-methylcyclohexan**.

Zeichnen Sie dafür die Bindung zu einem Bromatom als ausgefüllten Keil und die Bindung zum benachbarten Bromatom als gestrichelten Keil.

9.5(ii)

Unter den üblichen milden alkalischen Bedingungen bewirkt Permanganat, $[O-][Mn](=O)(=O)=O$, eine **syn-Dihydroxylierung**:



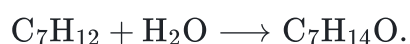
Der anorganische Niederschlag ist Mangan(IV)-oxid, MnO_2 .

Beide Sauerstoffatome werden über ein cyclisches Zwischenprodukt von derselben Seite an das Alken addiert. Das Produkt ist **cis-1-Methylcyclohexan-1,2-diol**.

Zeichnen Sie die Bindungen zu beiden Hydroxygruppen als ausgefüllte Keile oder beide als gestrichelte Keile.

9.5(iii)

Die säurekatalysierte Hydratisierung hat die Nettobilanz

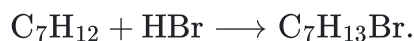


Eine Protonierung, bei der das Carbeniumion am methylgruppentragenden Kohlenstoffatom entsteht, ergibt das stabilere tertiäre Carbeniumion. Wasser greift dieses Kohlenstoffatom an, und die Deprotonierung ergibt das Markownikow-Produkt, **1-Methylcyclohexan-1-ol**.

Zeichnen Sie die Methyl- und die Hydroxygruppe am selben Ringkohlenstoffatom. Für dieses Produkt gibt es kein unterscheidbares cis/trans-Isomerenpaar.

9.5(iv)

Bromwasserstoff, $[H]Br$, addiert in Gegenwart von Peroxid nach einem radikalischen Kettenmechanismus:



Ein Bromradikal, $[Br]$, addiert an C2, wobei das höher substituierte Radikal an C1 entsteht. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem weiteren Bromwasserstoffmolekül vervollständigt anschließend die Anti-Markownikow-Addition.

Diese radikalische Reaktionsfolge ist nicht stereospezifisch. Es entstehen beide Isomere:

- **cis-1-Brom-2-methylcyclohexan**, mit Methylgruppe und Brom auf derselben Seite;
- **trans-1-Brom-2-methylcyclohexan**, mit Methylgruppe und Brom auf entgegengesetzten Seiten.

9.5(v)

Boran, $[BH_3]$, geht eine konzertierte **syn-Addition** ein: Bor bindet an das weniger substituierte Kohlenstoffatom C2, während Wasserstoff an C1 bindet. Durch Oxidation wird die Kohlenstoff-Bor-Bindung unter Erhalt der Konfiguration durch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ersetzt.

Eine ausgeglichene Gesamtgleichung in basischer Lösung lautet



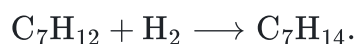
Das borhaltige Produkt ist Tetrahydroxyborat, $[B-](O)(O)(O)O$.

Das neu addierte Wasserstoffatom an C1 und die Hydroxygruppe an C2 stehen **syn** zueinander. Da die ursprüngliche Methylgruppe an C1 diesem neu addierten Wasserstoffatom gegenüberliegt, stehen **Methyl- und Hydroxygruppe trans** zueinander.

Das Produkt ist daher **trans-2-Methylcyclohexan-1-ol**. Zeichnen Sie die Bindung zur Methylgruppe als ausgefüllten Keil und die Bindung zur Hydroxygruppe als gestrichelten Keil oder die spiegelbildliche Anordnung.

9.5(vi)

Wasserstoff, [H][H], addiert an einem Platinkatalysator:



Die Hydrierung beseitigt die Doppelbindung und ergibt **Methylcyclohexan**. Obwohl die Hydrierung an der Oberfläche den Wasserstoff syn addiert, besitzt das Produkt keine unterscheidbaren cis/trans-Isomere.

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