

IChO 1997

Theorieaufgaben und Lösungen · Montreal, Kanada · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1997/

Aufgabe 1: Struktur eines Trisaccharids aus Baumwollsaatmehl

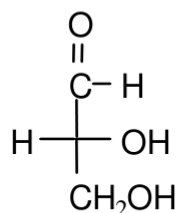
Verbindung **X** ist ein Trisaccharid, das hauptsächlich in Baumwollsaatmehl vorkommt. Verbindung **X** reagiert weder mit Benedict-Lösung noch mit Fehling-Lösung und zeigt auch keine Mutarotation.

Die säurekatalysierte Hydrolyse ergibt drei verschiedene D-Hexosen, **A**, **B** und **C**. Die Verbindungen **A** und **B** sowie Verbindung **1** (siehe unten) ergeben bei der Reaktion mit überschüssigem Phenylhydrazin im sauren Milieu alle dasselbe Osazon. Verbindung **C** reagiert mit Salpetersäure zu einer optisch inaktiven Verbindung **D**. Mithilfe der Kiliani-Fischer-Synthese wird die Konfigurationsbeziehung zwischen D-Glycerinaldehyd und **C** bestimmt. Die intermediäre Aldotetrose, die zu **C** führt, ergibt bei der Oxidation mit Salpetersäure keine meso-Verbindung. Wird **A** mit Salpetersäure behandelt, so ist die entstehende Dicarbonsäure (Aldarsäure) optisch aktiv. Sowohl **A** als auch **B** reagieren mit 5 Mol HIO_4 ; ein Mol **A** ergibt 5 Mol Methansäure (Ameisensäure) und ein Mol Methanal (Formaldehyd), während ein Mol **B** 3 Mol Methansäure (Ameisensäure), 2 Mol Methanal (Formaldehyd) und ein Mol Kohlenstoffdioxid ergibt. Sowohl **A** als auch **B** lassen sich auf dieselbe Aldotetrose zurückführen, die das Diastereomer derjenigen ist, auf die sich **C** zurückführen lässt. Die Methylierung von **X** mit anschließender Hydrolyse ergibt eine 2,3,4-Tri-O-methyl-D-hexose (**E**) (aus **A**), eine 1,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-hexose (**F**) (aus **B**) und eine 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-hexose (**G**) (aus **C**).

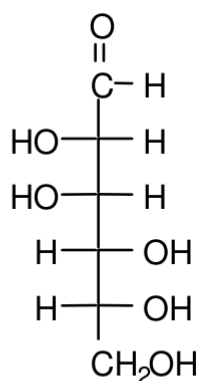
1.1 Zeichnen Sie auf dem Antwortblatt die Fischer-Projektionsformeln von **A**, **B**, **C** und **D**.

1.2 Vervollständigen Sie auf dem Antwortblatt die entsprechenden Haworth-Projektionsformeln so, dass die Ringgröße und die absolute Stereochemie von **E**, **F** und **G** eindeutig erkennbar sind. Beide anomeren Formen sind als Antwort zulässig.

1.3 Unterstreichen Sie auf dem Antwortblatt die richtige Darstellung der Verknüpfungsreihenfolge der drei Monosaccharide im Trisaccharid **X**.



D-Glyceraldehyde



Compound 1

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** Die vorgesehenen Zuordnungen sind **A = D-Glucose**, **B = D-Fructose**, **C = D-Galactose** und **D = meso-Galactarsäure (Schleimsäure)**. Ihre Fischer-Projektionen und stereochemischen SMILES sind unten angegeben.
- **1.2:** **E = 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucopyranose**, **F = 1,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-fructofuranose** und **G = 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-galactopyranose**. Explizite Darstellungen der β -Anomere und SMILES sind unten angegeben.
- **1.3:** **C – A – B**, gleichbedeutend mit **B – A – C**: **Galactose–Glucose–Fructose**, mit Glucose in der Mitte. Dies ist die Monosaccharidsequenz in Raffinose.

Lösung

1.1 – Identifizierung der Monosaccharide und Zeichnen ihrer Fischer-Projektionen

Die vorgegebene Verbindung **1** ist **D-Mannose**, deren Hydroxygruppen in der Fischer-Projektion an C2–C5 links–links–rechts–rechts angeordnet sind:

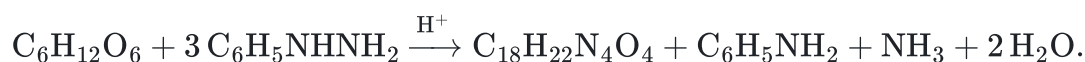


Die Osazonbildung verändert C1 und C2, während die Konfigurationen an C3, C4 und C5 erhalten bleiben. Daher ergeben D-Glucose, D-Mannose und D-Fructose dasselbe Osazon. Die dabei erhalten bleibende Abfolge der Hydroxygruppen an C3–C5 in der Fischer-Projektion lautet links–rechts–rechts.

Das gemeinsame **D-Glucosazon** hat bei nicht festgelegter Hydrazongeometrie folgenden SMILES:

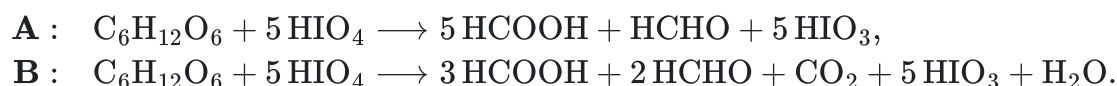


Die ausgeglichene Nettoreaktionsgleichung lautet



Dabei ist Phenylhydrazin NNc1ccccc1 , Anilin Nc1ccccc1 , Ammoniak N und Wasser O .

Die Ergebnisse der Periodatoxidation unterscheiden die Aldose **A** von der Ketose **B**. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



Periodsäure ist $\text{OI} (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$; Iodsäure ist $\text{OI} (= \text{O}) = \text{O}$. Die kohlenstoffhaltigen Produkte sind Methansäure $\text{O}=\text{C}\text{O}$, Methanal $\text{C}=\text{O}$ und Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Bei der vollständigen Spaltung werden alle fünf Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen gespalten:

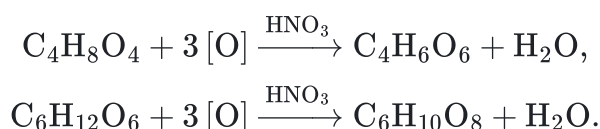
- Bei **A** ergeben das Aldehyd-Kohlenstoffatom und die vier Kohlenstoffatome mit sekundären Alkoholgruppen 5 mol Methansäure pro Mol Zucker. Die einzige endständige primäre Alkoholgruppe ergibt 1 mol Methanal.
- Bei **B** ergeben zwei endständige primäre Alkoholgruppen 2 mol Methanal, drei Kohlenstoffatome mit sekundären Alkoholgruppen ergeben 3 mol Methansäure, und das Keton-Kohlenstoffatom ergibt 1 mol Kohlenstoffdioxid.

Somit ist **B D-Fructose**. Unter der Annahme, dass die gesondert bezeichnete Verbindung **1** von **A** verschieden ist, lautet die vorgesehene Zuordnung **A = D-Glucose**.

Zur Identifizierung von **C** betrachten wir die Kettenverlängerung ausgehend von **D-Glycerinaldehyd**, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$. Die Kiliani-Fischer-Kettenverlängerung fügt am Aldehydende ein Kohlenstoffatom hinzu, wobei die vorhandenen Stereozentren erhalten bleiben. Die beiden möglichen D-Aldotetrosen verhalten sich bei der Oxidation unterschiedlich:

Aldotetrose	OH-Positionen in der Fischer-Projektion, C2–C3	SMILES	Produkt der Oxidation mit Salpetersäure
D-Erythrose	Rechts, rechts	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	meso-Weinsäure , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
D-Threose	Links, rechts	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	(2S,3S)-Weinsäure , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, die chiral ist

Salpetersäure, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O})\text{O}$, oxidiert beide endständigen Gruppen zu Carboxygruppen. Die ausgeglichenen Oxidationsgleichungen, in denen $[\text{O}]$ für ein Äquivalent oxidierenden Sauerstoffs steht, lauten



Da die zu **C** führende Tetrose eine Säure ergibt, die keine meso-Verbindung ist, muss es sich um **D-Threose** handeln. Ihre Links–rechts-Konfiguration wird zur Konfiguration an C4–C5 von **C**.

Die Aldarsäure **D** muss eine meso-Verbindung sein. Da sich an beiden Enden identische Carboxygruppen befinden, lautet die erforderliche symmetrische Abfolge der Hydroxygruppen in der Fischer-Projektion daher

C2–C5: rechts–links–links–rechts.

Damit ist **C als D-Galactose** und **D als Galactarsäure**, üblicherweise Schleimsäure genannt, identifiziert.

Die verlangten Fischer-Projektionen sind in der folgenden Tabelle vollständig festgelegt. Zeichnen Sie das Kohlenstoffgerüst senkrecht, mit C1 oben. Platzieren Sie an jedem Stereozentrum das Wasserstoffatom gegenüber der angegebenen Hydroxygruppe.

Bezeichnung und Name	Obere und untere Gruppe	OH-Positionen in der Fischer-Projektion	Stereochemischer SMILES
A: D-Glucose	Oben CHO; unten CH ₂ OH	C2 rechts; C3 links; C4 rechts; C5 rechts	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
B: D-Fructose	Oben CH ₂ OH; C2 ist C=O; unten CH ₂ OH	C3 links; C4 rechts; C5 rechts	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
C: D-Galactose	Oben CHO; unten CH ₂ OH	C2 rechts; C3 links; C4 links; C5 rechts	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D: meso-Galactarsäure (Schleimsäure)	Beide Enden COOH	C2 rechts; C3 links; C4 links; C5 rechts	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>

Zur Konsistenzprüfung: Die Oxidation von **A** ergibt chirale **D-Glucarsäure (Zuckersäure)**:



Der Abfolge ihrer Hydroxygruppen fehlt die Symmetrie von **D**. Die Konfigurationen an C4–C5 sowohl von **A** als auch von **B** entsprechen D-Erythrose, dem geforderten Diastereomer der D-Threose.

1.2 — Methylierungsanalyse und Haworth-Projektionen

Die vollständige Methylierung überführt die freien Hydroxygruppen von **X** in Methylether. Sauerstoffatome, die bereits an glycosidischen Bindungen beteiligt sind oder den Ringsauerstoff bilden, werden nicht methyliert. Durch die anschließende Hydrolyse werden an den glycosidischen Verknüpfungspositionen wieder Hydroxygruppen gebildet.

Produkt	Methylierte Positionen	Interpretation für X
E , aus A	C2, C3, C4	C5 liefert den Sauerstoff des Pyranoserings; C1 und C6 sind an glycosidischen Bindungen beteiligt
F , aus B	C1, C3, C4, C6	C5 liefert den Sauerstoff des Furanoserings; C2 ist an einer glycosidischen Bindung beteiligt
G , aus C	C2, C3, C4, C6	C5 liefert den Sauerstoff des Pyranoserings; C1 ist an einer glycosidischen Bindung beteiligt

Somit besitzen **E** und **G** sechsgliedrige Pyranoseringe, während **F** einen fünfgliedrigen Furanosering besitzt.

Für die folgenden genauen Beschreibungen der Haworth-Projektionen gilt:

- Zeichnen Sie jede Pyranose mit O5 oben rechts und C1 rechts; fahren Sie im Uhrzeigersinn über C2, C3, C4 und C5 fort.
- Zeichnen Sie die Furanose mit O5 oben und C2 rechts; fahren Sie im Uhrzeigersinn über C3, C4 und C5 fort.

- „Oben“ und „unten“ bedeuten oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene. Nicht aufgeführte Wasserstoffatome zeigen in die dem aufgeführten Substituenten entgegengesetzte Richtung.

Bei Wahl der zulässigen β -**Anomere** ergibt sich:

Produkt und Name	Substituenten oben	Substituenten unten	Stereochemischer SMILES
E: 2,3,4-Tri-O-methyl-β-D-glucopyranose	C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F: 1,3,4,6-Tetra-O-methyl-β-D-fructofuranose	C2-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃ , enthält C6	C2-CH ₂ OCH ₃ , enthält C1; C4-OMe	<chem>COC[C@@]1(O)O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
G: 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-β-D-galactopyranose	C1-OH; C3-OMe; C4-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃	C2-OMe	<chem>COC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

Hier bezeichnet OMe OCH₃. Um das entsprechende α -Anomer zu zeichnen, vertauschen Sie ausschließlich die beiden Substituenten am anomeren Kohlenstoffatom. Haworth-Projektionen geben relative Orientierungen an; sie bedeuten nicht, dass die tatsächlichen Ringe planar sind.

1.3 — Verknüpfungsreihenfolge

Das Fehlen reduzierender Eigenschaften und der Mutarotation zeigt, dass alle drei anomeren Zentren durch glycosidische Bindungen blockiert sind.

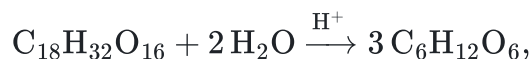
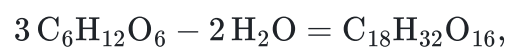
Die Methylierung weist zwei Verknüpfungspositionen an **A**, C1 und C6, nach, aber jeweils nur eine an **B** und **C**, nämlich C2 bzw. C1. Daher muss **A der zentrale Rest sein**, woraus sich ergibt:



oder, mit den Bezeichnungen der Aufgabe,



Bei der Bildung zweier glycosidischer Bindungen werden zwei Wassermoleküle abgespalten; die Summenformel und die ausgeglichene Hydrolysegleichung lauten daher



wobei die drei Produktmoleküle **A**, **B** und **C** sind.

Eine damit vereinbare Verknüpfung ist das **Verknüpfungsmuster der Raffinose**, D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-D-glucopyranosyl-(1 $\leftrightarrow$ 2)-D-fructofuranosid. Wenn ihre drei anomeren Konfigurationen bewusst nicht festgelegt werden, lautet ihr SMILES:

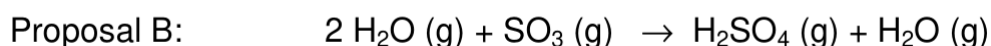
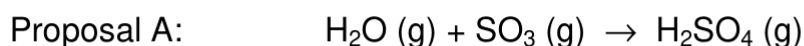
OC[C@H]1OC(OC[C@H]2OC(OC3(CO)O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@@H]3O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O

Die geforderte **Sequenz** folgt unmittelbar aus den Befunden. Die Zuordnung dieser bestimmten Paarung der Verknüpfungspositionen erfordert eine zusätzliche Identifizierung: Auch die alternative Paarung C1(**C**)–C1(**A**) und C2(**B**)–C6(**A**) ist mit denselben Methylierungsergebnissen und dem nichtreduzierenden Verhalten vereinbar.

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

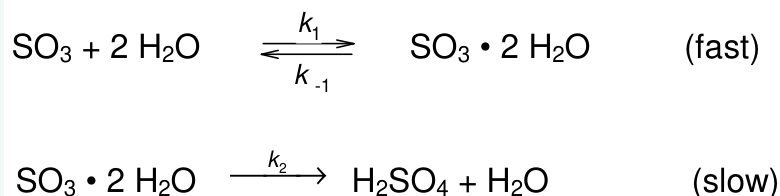
Aufgabe 2: Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre: Kinetik

Professor Molina vom Massachusetts Institute of Technology erhielt 1995 den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten zur Atmosphärenchemie. Eine Reaktion, die er eingehend untersucht hat, ist die zur Entstehung von saurem Regen beitragende Reaktion, bei der in der Atmosphäre H_2SO_4 gebildet wird. Er hat zwei mögliche stöchiometrische Reaktionen vorgeschlagen:



2.1 Welche Reaktionsordnungen wären nach der einfachen Stoßtheorie für Vorschlag A und für Vorschlag B zu erwarten?

Es wird angenommen, dass Vorschlag B nach folgendem zweistufigen Prozess abläuft:



($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist ein durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierter Komplex, und es gilt $k_2 \ll k_1$ oder k_{-1})

2.2 Leiten Sie unter Anwendung des Prinzips der Quasistationarität das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz und daraus die Reaktionsordnung des zweistufigen Mechanismus für Vorschlag B her.

2.3 Neuere quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, dass die Aktivierungsenergien der Gesamtreaktion für die beiden Vorschläge folgende Werte haben:

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag A}$$

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag B}$$

Geben Sie für jeden Vorschlag den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur (Arrhenius-Beziehung) an und sagen Sie die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten voraus.

2.4 Die Bildung von H_2SO_4 erfolgt in der oberen Atmosphäre ($T = 175 \text{ K}$) schneller als an der Erdoberfläche ($T = 300 \text{ K}$). Welcher der vorgeschlagenen Reaktionswege muss angesichts der Aktivierungsenergien aus Teil (iii) und Ihres Verständnisses der Arrhenius-Gleichung in der oberen Atmosphäre dominieren?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Vorschlag A: erste Ordnung bezüglich jedes Reaktanten, **insgesamt zweite Ordnung**. Vorschlag B: erste Ordnung bezüglich SO_3 , zweite Ordnung bezüglich H_2O , **insgesamt dritte Ordnung**.

- **2.2:**

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Der Mechanismus ist **insgesamt dritter Ordnung**.

- **2.3:**

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Mit steigender Temperatur nimmt k_A zu und k_B ab.

- **2.4: Vorschlag B** ist der dominierende Reaktionsweg, auf den die angegebene Beschleunigung bei niedrigerer Temperatur hinweist.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies sind:

Name	Formel	SMILES
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>
Schwefeltrioxid	SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>
Schwefelsäure	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Schwefeltrioxid-Komplex mit zwei Wassermolekülen	$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>O=S(=O)=O.O.O</chem>

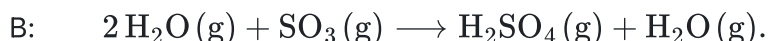
Die SMILES-Darstellung des Komplexes mit getrennten Komponenten gibt seine molekularen Bestandteile an; sie codiert weder deren Wasserstoffbrückenbindungen noch deren räumliche Anordnung.

2.1

Die ausgeglichenen vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen lauten



und



Im einfachen Stoßmodell ist die Häufigkeit eines bestimmten Zusammenstoßes proportional zum Produkt der Konzentrationen aller beteiligten Moleküle.

Bei A trifft ein Wassermolekül auf ein Schwefeltrioxidmolekül:

$$v_A = k_A [\text{H}_2\text{O}] [\text{SO}_3].$$

Die Reaktion ist bezüglich jedes Reaktanten erster Ordnung, sodass sich die Gesamtordnung $1 + 1 = \boxed{2}$ ergibt.

Bei B sind zwei Wassermoleküle und ein Schwefeltrioxidmolekül beteiligt:

$$v_B = k_B [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_3].$$

Die Reaktion ist bezüglich Wasser zweiter Ordnung und bezüglich Schwefeltrioxid erster Ordnung, sodass sich die Gesamtordnung $2 + 1 = \boxed{3}$ ergibt.

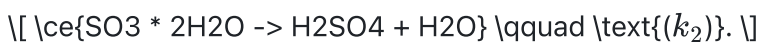
Obwohl bei B ein Wassermolekül zurückgebildet wird, sind beide Wassermoleküle an dem vorgeschlagenen Zusammenstoß beteiligt. Das Kürzen von Wasser in der Nettogleichung hebt daher seine kinetische Rolle nicht auf. Diese Reaktionsordnungen folgen aus dem angenommenen Stoßmodell; die Gesamtstöchiometrie allein bestimmt im Allgemeinen nicht die Reaktionsordnung.

2.2

Die vorgeschlagenen Elementarschritte lauten



und



Es sei $c = [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Der Komplex entsteht im Assoziationsschritt der Hinreaktion und wird sowohl durch Dissoziation als auch durch Produktbildung verbraucht:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1} c - k_2 c.$$

Die Anwendung der Quasistationaritätsnäherung,

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

ergibt

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Schwefelsäure entsteht im zweiten Schritt, daher gilt

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 c.$$

Folglich ist

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Im angegebenen Grenzfall langsamer Umsetzung, $k_2 \ll k_{-1}$, wird daraus

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Somit lautet die effektive Geschwindigkeitskonstante

$$k_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

und die Reaktion ist **erster Ordnung bezüglich Schwefeltrioxid, zweiter Ordnung bezüglich Wasser und insgesamt dritter Ordnung**.

Bei Konzentrationen in mol L^{-1} und einer Zeitangabe in Sekunden hat k_B die Einheit $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, während k_A die Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ hat.

2.3

Die Arrhenius-Gleichung lautet

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

wobei A der präexponentielle Faktor und R die Gaskonstante ist. Wird A im betrachteten Intervall als temperaturunabhängig behandelt, gilt

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Für Vorschlag A gilt

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

also

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Da $E_A > 0$, gilt $d \ln k_A / dT > 0$: k_A **nimmt mit steigender Temperatur zu**.

Für Vorschlag B gilt

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

also

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Da $E_B < 0$, gilt $d \ln k_B / dT < 0$: k_B **nimmt mit steigender Temperatur ab** beziehungsweise beim Abkühlen zu.

Der negative Wert ist eine effektive Aktivierungsenergie für den Gesamtmechanismus. Er ist damit vereinbar, dass eine niedrigere Temperatur die Bildung des durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Komplexes so stark begünstigt, dass dies die Verlangsamung seiner anschließenden Umsetzung überwiegt.

2.4

Für beide Reaktionswege liefert die Arrhenius-Gleichung

$$\frac{k(175\text{ K})}{k(300\text{ K})} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{175\text{ K}} - \frac{1}{300\text{ K}}\right)\right].$$

Die Differenz der reziproken Temperaturen beträgt

$$\frac{1}{175\text{ K}} - \frac{1}{300\text{ K}} = \frac{1}{420}\text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175\text{ K})}{k_A(300\text{ K})} = \exp\left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

während

$$\frac{k_B(175\text{ K})}{k_B(300\text{ K})} = \exp\left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

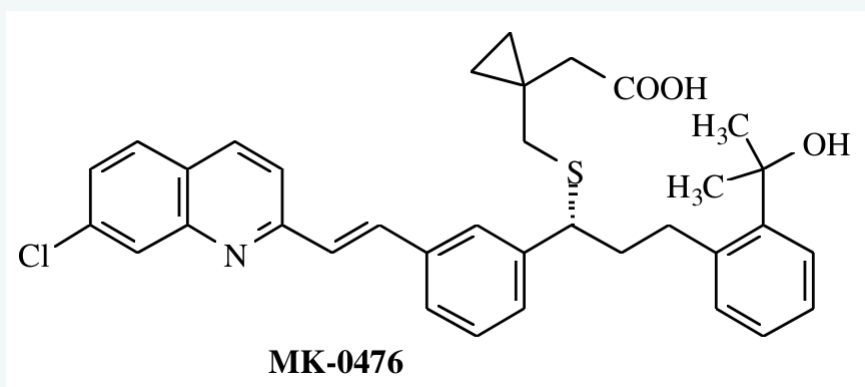
Abkühlen hemmt somit Reaktionsweg A stark, beschleunigt jedoch Reaktionsweg B. Bei dem in der Aufgabe beabsichtigten Vergleich, bei dem der Temperatureffekt bei konstanten Reaktantenkonzentrationen beurteilt wird, erfordert die schnellere Bildung bei 175 K, dass

Vorschlag B in der oberen Atmosphäre dominiert.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

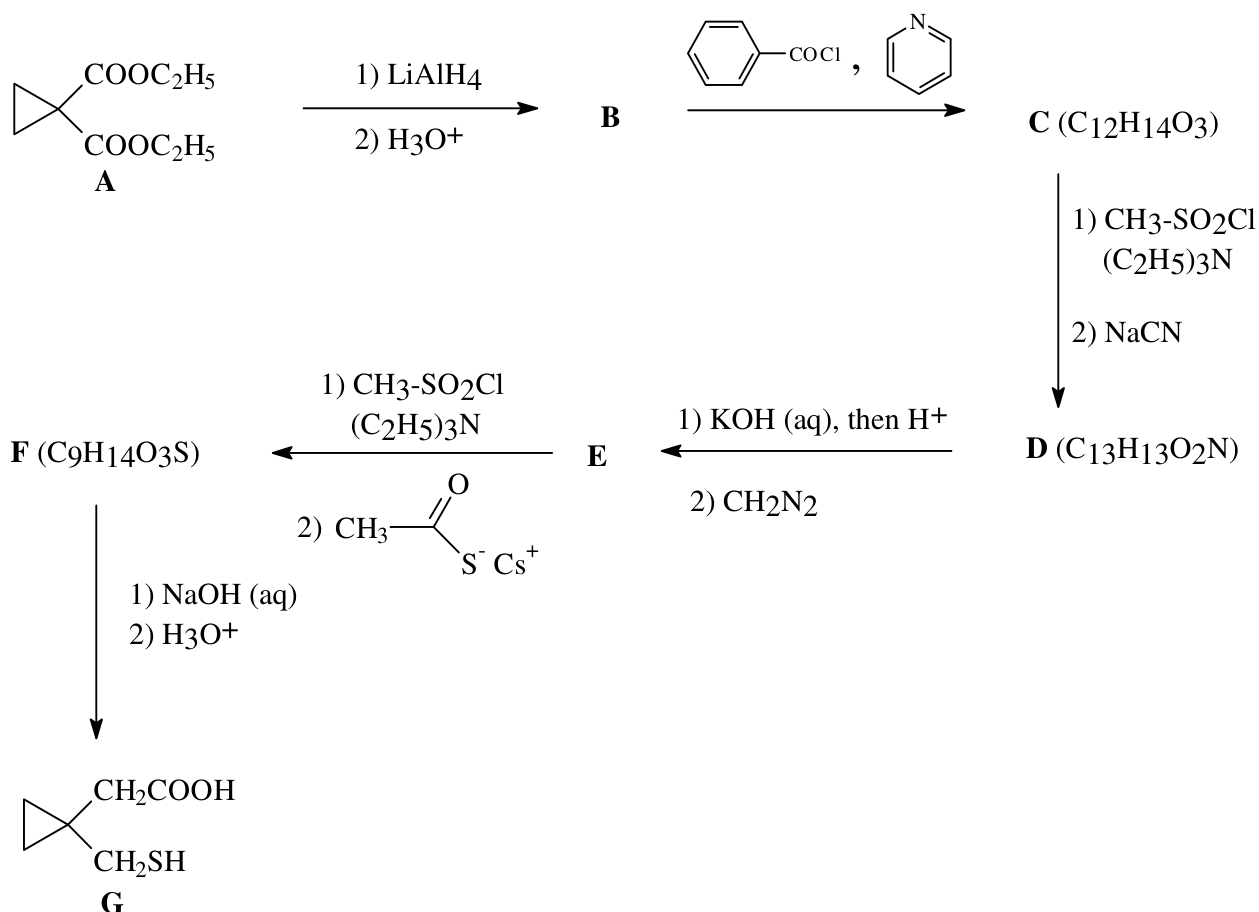
Aufgabe 3: Synthese der Thiol-Seitenkette des Antiasthmaticums MK-0476

Chemiker bei Merck Frosst Canada in Montréal haben einen vielversprechenden Wirkstoff entwickelt, der gegen Asthma wirksam ist. Die Struktur von MK-0476 ist unten dargestellt.



Im Verlauf ihrer Untersuchungen entwickelten sie ausgehend vom Diethylester **A** eine einfache und effiziente Synthese für den thiolhaltigen Teil von MK-0476, die unten dargestellt ist.

3.1 Geben Sie die Strukturen der bei dieser Synthese hergestellten Zwischenprodukte **B - F** an.



In einem der letzten Schritte der Synthese von MK-0476 wurde das Dilithiumsalz der oben gezeigten Thiolcarbonsäure (**G**) mit der Seitenkette des übrigen Moleküls gekoppelt, wie unten dargestellt.

Produkt	Name	SMILES
B	1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopropan	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>
C	[1-(Hydroxymethyl)cyclopropyl]methylbenzoat	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	[1-(Cyanmethyl)cyclopropyl]methylbenzoat	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
E	Methyl-2-[1-(hydroxymethyl)cyclopropyl]acetat	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>
F	Methyl-2-[1-[(acetylsulfanyl)methyl]cyclopropyl]acetat	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>

- **3.2.** S_N2 , eine bimolekulare nucleophile Substitution mit Inversion am reagierenden Stereozentrum: **H** besitzt die *S*-Konfiguration und MK-0476 die *R*-Konfiguration.
- **3.3.** Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt auf das **Neunfache** ihres ursprünglichen Werts.
- **3.4(a).** Der Schwefel wird ethyliert, wobei **2-[1-[(Ethylsulfanyl)methyl]cyclopropyl]acetat**, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-], entsteht. Dies ist das unmittelbar unter den basischen Bedingungen gebildete Produkt. Ansäuern ergibt **2-[1-[(Ethylsulfanyl)methyl]cyclopropyl]essigsäure**, CCSCC1(CC1)CC(=O)O.
- **3.4(b).** Der Carboxylat-Sauerstoff wird ethyliert, wobei **Ethyl-2-[1-(sulfanylmethyl)cyclopropyl]acetat**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS, entsteht.
- **3.5.** Das Produkt ist **Bis{[1-(carboxymethyl)cyclopropyl]methyl}disulfid**, O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O. Zeichnen Sie **zwei freie Elektronenpaare an jedem Schwefel- und jedem Sauerstoffatom** ein: insgesamt zwölf freie Elektronenpaare beziehungsweise vierundzwanzig nichtbindende Elektronen.

Lösung

3.1 — Identifizierung von B–F

Der Ausgangsstoff **A** ist Diethylcyclopropan-1,1-dicarboxylat, CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC. Seine beiden Estergruppen sind an dasselbe Kohlenstoffatom des Cyclopropanrings gebunden.

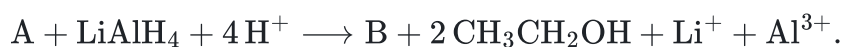
Die folgenden Gleichungen fassen aufeinanderfolgende Arbeitsschritte zusammen, wo dies zweckmäßig ist. Die Buchstaben der Verbindungen beziehen sich auf die oben identifizierten Strukturen; nicht an der Reaktion beteiligte Gegenionen werden weggelassen.

A → B: Reduktion beider Ester.

Lithiumaluminiumhydrid, $[Li^+].[AlH_4^-]$, reduziert jede Estergruppe zu einem primären Alkohol:



Somit trägt **B** zwei Hydroxymethylgruppen am selben Ringkohlenstoffatom. Aus den Ethoxygruppen entsteht Ethanol, CCO. Eine atom- und ladungsbilanzierte Nettogleichung einschließlich der sauren Aufarbeitung lautet



Die Summenformel von **B** ist C5H10O2.

B → C: Schutz eines Alkohols als Benzoat.

Benzoylchlorid, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{c1ccccc1}$, verestert eine der beiden äquivalenten Hydroxygruppen. Pyridin, n1ccccc1 , fängt das freigesetzte Proton unter Bildung von Pyridinium, c1cc[nH+]cc1 , ab:



Durch die Monobenzoylierung wird **B** um $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$ erweitert, sodass sich

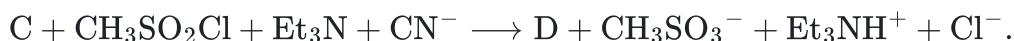


ergibt, was mit der angegebenen Summenformel von **C** übereinstimmt. Folglich enthält **C** eine freie $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe und eine geschützte $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe.

C → D: Umwandlung des freien Alkohols in ein Nitril.

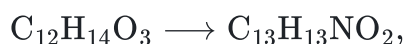
Methansulfonylchlorid, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$, und Triethylamin, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, wandeln den freien Alkohol zunächst in einen Methansulfonsäureester um. Das Cyanidion, $[\text{C}-]\#\text{N}$, greift anschließend mit seinem Kohlenstoffende das primäre Kohlenstoffatom an, ersetzt die Abgangsgruppe und bildet $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

Die zusammengefasste Nettogleichung lautet



Dabei ist Et_3NH^+ Triethylammonium, $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}$, und CH_3SO_3^- Methansulfonat, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

Bei dieser Umwandlung wird OH durch CN ersetzt, sodass



in Übereinstimmung mit der für **D** angegebenen Summenformel gilt.

D → E: Hydrolyse mit anschließender Methylesterbildung.

Wässrige Kaliumhydroxidlösung hydrolysiert beide funktionellen Gruppen:

- Das Nitril wird in ein Carboxylat umgewandelt.
- Die Benzoat-Schutzgruppe wird abgespalten, wodurch der primäre Alkohol wiederhergestellt wird.

Nach dem Ansäuern liegt als relevantes Zwischenprodukt **2-[1-**

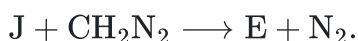
(Hydroxymethyl)cyclopropyl]essigsäure, hier als **J** bezeichnet, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CO}$, vor.

Die gesamte Hydrolyse mit saurer Aufarbeitung lässt sich wie folgt bilanzieren:



Die weiteren Produkte sind Benzoesäure, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$, und das Ammoniumion, $[\text{NH}_4^+]$.

Diazomethan, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$, wandelt anschließend die Carbonsäure in ihren Methylester um:



Dabei wird gasförmiger Stickstoff, $\text{N}\#\text{N}$, freigesetzt. Die Alkoholgruppe bleibt frei, sodass **E** der oben aufgeführte hydroxysubstituierte Methylester mit der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ ist.

E → F: Einführung des geschützten Thiols.

Durch Mesylierung wird die verbleibende Alkoholgruppe aktiviert. Anschließend verdrängt das Schwefelatom des Thioacetats die Abgangsgruppe. Als Reagenz dient Cäsiumthioacetat, $\text{CS}(=\text{O})[\text{S}^-] \cdot [\text{Cs}^+]$.

Die zusammengefasste Nettogleichung lautet



Die Seitenkette verändert sich von $-\text{CH}_2\text{OH}$ zu $-\text{CH}_2\text{SC}(=\text{O})\text{CH}_3$. Das Produkt enthält somit einen Methylester und ein *S*-acetylgeschütztes Thiol. Seine Summenformel lautet



in Übereinstimmung mit der angegebenen Summenformel von **F**.

F → G: Bestätigung durch die abschließende Hydrolyse.

Durch Hydrolyse werden sowohl der Methylester als auch die Acetylgruppe am Schwefel gespalten. Ansäuern ergibt **G**, 2-[1-(Sulfanylmethyl)cyclopropyl]essigsäure, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$.

Die ausgeglichene Nettoreaktion lautet



Die übrigen Produkte sind Methanol, CO , und Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Dabei entstehen genau die beiden für **G** gezeigten Substituenten: $-\text{CH}_2\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{SH}$ am selben Kohlenstoffatom des Cyclopropanrings.

3.2 — Mechanismus und Stereochemie

Die organische Komponente des Dilithiumsalzes ist das **Thiolat–Carboxylat–Dianion von G**, $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{C}[\text{S}^-]$, zusammen mit zwei Lithiumionen, $[\text{Li}^+]$.

Der Thiolat-Schwefel greift das stereogene Kohlenstoffatom von **H** von der der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung gegenüberliegenden Seite an. Sein freies Elektronenpaar bildet die neue Kohlenstoff–Schwefel-Bindung, während die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung gespalten wird und deren Bindungselektronenpaar auf das Sauerstoffatom des austretenden Methansulfonats übergeht.

Diese konzertierte Substitution führt zu einer **Inversion der Konfiguration**, wie sie für einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus zu erwarten ist.

Zur Verdeutlichung sind hier die vollständigen stereochemischen Strukturen angegeben:

- **H**, (1*S*)-1-{3-[(*E*)-2-(7-Chlorchinolin-2-yl)ethenyl]phenyl}-3-[2-(2-hydroxypropan-2-yl)phenyl]propylmethansulfonat:
CS(=O)(=O)O[C@H](CCc1ccccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1
- **MK-0476**, der entstehende *R*-konfigurierte Thioether:
O=C(O)CC1(CC1)CS[C@H](CCc1ccccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1

Am reagierenden Zentrum besitzen der Sauerstoff in **H** beziehungsweise der Schwefel im Produkt die höchste Priorität. Die direkt gebundene Arylgruppe hat eine höhere Priorität als die Methylenkette, und Wasserstoff hat die niedrigste Priorität. Somit entspricht die dargestellte Inversion dem Übergang $\text{S} \rightarrow \text{R}$.

Mit M sei MK-0476 bezeichnet. Einschließlich der abschließenden Protonierung seiner Carboxylatgruppe lautet die Gesamtreaktion



SMILES gibt die Konfigurationen wieder, doch der **rückseitige Angriff und die gleichzeitige Bindungsbildung und Bindungsspaltung** sind mechanistische Informationen, die durch die obige Erklärung vermittelt werden.

3.3 — Auswirkung der Verdreifachung beider Konzentrationen

Für die vorgeschlagene elementare S_N2 -Reaktion gilt

$$v = k[H][G^{2-}].$$

Nach der Verdreifachung beider Konzentrationen gilt

$$v' = k(3[H])(3[G^{2-}]) = 9k[H][G^{2-}] = 9v.$$

Die Geschwindigkeit steigt daher auf das **Neunfache**. Der Faktor ist exakt. Werden die Konzentrationen in mol L^{-1} und die Geschwindigkeit in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ angegeben, so hat k die Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.4 — Produkte mit Bromethan

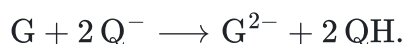
Bromethan, CCBr , liefert bei diesen Substitutionen die Ethylgruppe, und das Bromidion, $[\text{Br}^-]$, tritt aus.

Die Carbonsäuregruppe von **G** ist saurer als seine Thiolgruppe. Dementsprechend erzeugt ein Äquivalent einer starken Base das Carboxylat; zwei Äquivalente erzeugen das Thiolat–Carboxylat–Dianion.

Q^- bezeichne die nicht näher angegebene Base und QH ihre konjugierte Säure.

(a) Zwei Äquivalente Base

Beide sauren Protonen werden entfernt:



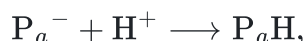
Der Thiolat-Schwefel ist gegenüber Bromethan das wirksamere Nucleophil und wird ethyliert:



Dabei ist P_a^- **2-[1-[(Ethylsulfanyl)methyl]cyclopropyl]acetat**, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]}$.

Behalten Sie für die geforderte Zeichnung den Cyclopropanring bei und ordnen Sie $-\text{CH}_2\text{COO}-$ und $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ am selben Ringkohlenstoffatom an.

Bei einer sauren Aufarbeitung gilt



wobei P_aH die entsprechende neutrale Säure, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)O}$, ist.

(b) Ein Äquivalent Base

Nur die Carbonsäure wird deprotoniert:



Dieses **Carboxylat-Monoanion von G** ist $\text{O=C}([\text{O-}])\text{CC1(CC1)CS}$. Sein Carboxylat-Sauerstoff greift Bromethan an:



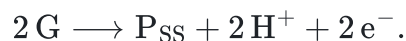
Das Produkt P_b ist **Ethyl-2-[1-(sulfanylmethyl)cyclopropyl]acetat**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS.

Ordnen Sie für die Zeichnung $-CH_2COOCH_2CH_3$ und $-CH_2SH$ am selben Kohlenstoffatom des Cyclopropanrings an.

3.5 — Oxidative Dimerisierung

Bei der Oxidation werden die Schwefelatome zweier Moleküle von **G** durch eine S—S-Einfachbindung miteinander verknüpft, wobei die beiden Thiol-Wasserstoffatome entfernt werden.

Da kein Oxidationsmittel angegeben ist, lautet die ausgeglichene Oxidationshalbreaktion



Das Produkt P_{SS} , **Bis{[1-(carboxymethyl)cyclopropyl]methyl}disulfid**, ist



und hat die Summenformel $C_{12}H_{18}O_4S_2$.

Um es präzise zu zeichnen, verbinden Sie zwei Moleküle von **G** über den Schwefel und ersetzen dabei ihre beiden S—H-Bindungen durch eine S—S-Bindung. Beide Carbonsäuregruppen bleiben erhalten.

SMILES zeigt die freien Elektronenpaare nicht ausdrücklich an. Ergänzen Sie:

- **Zwei freie Elektronenpaare an jedem Schwefelatom:** vier Paare.
- **Zwei freie Elektronenpaare an jedem der vier Sauerstoffatome:** acht Paare.

Es sind somit **zwölf freie Elektronenpaare** vorhanden, die **vierundzwanzig nichtbindende Elektronen** enthalten. Alle Atome im neutralen Disulfid haben die Formalladung null.

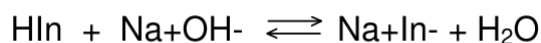
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Spektrophotometrie eines Säure-Base-Indikators

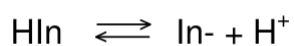
Für diese Aufgabe steht Ihnen Millimeterpapier zur Verfügung, das Sie bei Bedarf verwenden können.

Falls Sie es verwenden, tragen Sie Ihren Namen und Ihren Identifikationscode in Druckschrift in der oberen rechten Ecke des Millimeterpapiers ein.

HIn ist ein schwach saurer Indikator.



auch geschrieben als

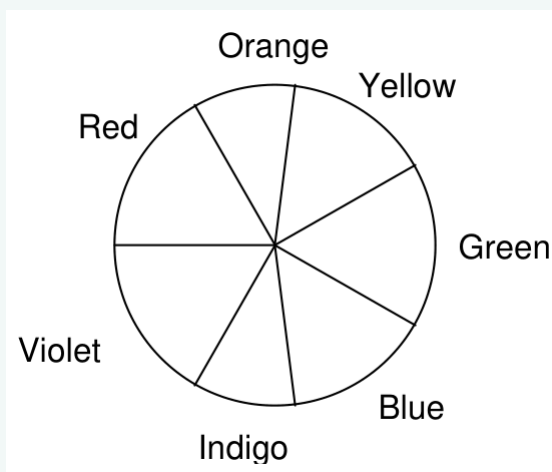


Bei normalen Temperaturen beträgt die Säuredissoziationskonstante dieses Indikators $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$.

Die Extinktionswerte (Küvetten mit 1.00 cm Schichtdicke) für $5.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ Lösungen dieses Indikators in stark saurer und stark alkalischer Lösung sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Extinktionswerte (A)

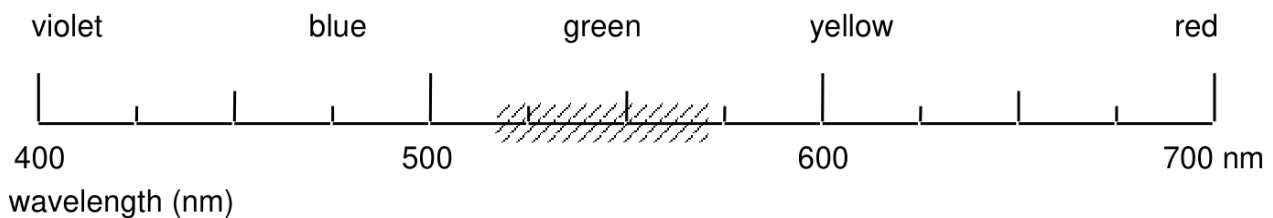
$\lambda, \text{ nm}$	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



4.1 Sagen Sie die beobachtete Farbe der a) sauren und b) basischen Form des Indikators voraus.

Schraffieren Sie auf der Wellenlängenskala des Antwortblatts mit einem „50 nm breiten Balken“ den entsprechenden Bereich, der der Farbe des Indikators bei den in der Tabelle angegebenen pH -Werten entspricht.

Wenn die beobachtete Farbe beispielsweise Grün ist, würde Ihre Antwort so aussehen:



4.2 Zwischen der Lichtquelle und der Probe befindet sich ein Filter. Welche Filterfarbe wäre für die photometrische Analyse des Indikators in einem stark sauren Medium am besten geeignet?

4.3 Welcher Wellenlängenbereich wäre für die photometrische Analyse des Indikators in einem stark basischen Medium am besten geeignet?

4.4 Welche Extinktion hätte eine $1.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ Lösung des Indikators in seiner alkalischen Form bei einer Messung bei 545 nm in einer Küvette mit 2.50 cm Schichtdicke?

4.5 Lösungen des Indikators wurden in einer stark sauren Lösung (HCl , $pH = 1$) und in einer stark basischen Lösung (NaOH , $pH = 13$) hergestellt. In beiden Medien wurden bei 490 nm bzw. 625 nm vollständig lineare Beziehungen zwischen Extinktion und Konzentration beobachtet.

Die molaren Extinktionskoeffizienten bei den beiden Wellenlängen betragen:

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 625 \text{ nm}$
HIn (HCl)	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{In}^- (\text{NaOH})$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

Berechnen Sie die Extinktion (Küvette mit 1.00 cm Schichtdicke) bei den beiden Wellenlängen für eine wässrige $1.80 \times 10^{-3} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ Lösung des Indikators HIn .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1** a) Saure Form: **orange**; schraffieren Sie einen 50 nm breiten Balken ungefähr über **600–650 nm**. b) Basische Form: **blau**; schraffieren Sie ungefähr **450–500 nm**.
- 4.2** Ein **blauer Filter**, der Licht im Bereich von **485–490 nm** durchlässt.
- 4.3** Das Absorptionsmaximum um **625 nm**, vorzugsweise ungefähr **615–635 nm**.
- 4.4** $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$, unter Verwendung linearer Interpolation.
- 4.5** $A_{490} = 1.46$, $A_{625} = 0.913$.

Die Extinktion ist dimensionslos.

Lösung

4.1

Die saure Form des Indikators, HIn , und das Anion seiner konjugierten Base, In^- , sind allgemeine Bezeichnungen: Die Aufgabe gibt keine molekulare Konstitution an, aus der sich ein spezifischer chemischer Name oder eine strukturelle SMILES-Darstellung bestimmen ließe.

Ihr Gleichgewicht lautet



wobei H^+ das Proton ist, SMILES $[\text{H}^+]$. Somit gilt

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}.$$

Bei $pH = 1.00$ gilt

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

sodass das Spektrum im Wesentlichen dem der sauren Form entspricht. Bei $pH = 13.00$ beträgt das Verhältnis 2.93×10^8 , sodass das Spektrum im Wesentlichen dem der basischen Form entspricht.

Die beobachtete Farbe entsteht durch das durchgelassene Licht und ist näherungsweise komplementär zur hauptsächlich absorbierten Farbe.

- **a) Saure Form:** Das Absorptionsmaximum liegt nahe 485 nm , im blauen Bereich. Die Absorption nimmt zu längeren Wellenlängen hin ab, wodurch die Lösung **orange** erscheint. Schraffieren Sie auf dem Antwortblatt ein 50 nm breites Intervall im orangefarbenen Bereich, ungefähr **600–650 nm**.
- **b) Basische Form:** Die Absorption ist um 625 nm , im orangefarbenen bis roten Bereich, am stärksten, während blaues Licht zu einem großen Anteil durchgelassen wird. Die Lösung erscheint daher **blau**. Schraffieren Sie ungefähr **450–500 nm**.

4.2

Das Lambert-Beer-Gesetz lautet

$$A = \epsilon bc,$$

wobei ϵ der molare Extinktionskoeffizient, b die optische Schichtdicke und c die Konzentration ist. Die Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsänderungen ist dort am größten, wo ϵ am größten ist.

Die saure Form weist bei 485 nm ihren höchsten tabellierten Extinktionswert auf:

$$A_{485} = 0.453.$$

Verwenden Sie daher einen **blauen Filter**, der Licht im Bereich von **485–490 nm** durchlässt.

4.3

Für die basische Form gilt

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

Der Bereich **615–635 nm** mit **625 nm** als Mittelpunkt verbindet eine hohe Absorption mit einem relativ flachen Maximum. Er bietet daher eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsänderungen und verringert die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Fehlern bei der Wellenlängeneinstellung.

4.4

Schätzen Sie zunächst die Extinktion bei 545 nm für die Referenzlösung ab, deren Konzentration und Schichtdicke wie folgt gegeben sind:

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

Lineare Interpolation zwischen 535 und 555 nm ergibt

$$A_{545,\text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

Bei einer festen Wellenlänge und einer unveränderten chemischen Form ist die Extinktion proportional zu bc . Daher gilt

$$\begin{aligned} A_{545} &= A_{545,\text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}} c_{\text{ref}}} \\ &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\ &= \boxed{0.128 \approx 0.13}. \end{aligned}$$

4.5

Die wässrige Lösung enthält beide Indikatorformen, da die schwache Säure teilweise dissoziiert. Es sei

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

die analytische Indikatorkonzentration. Unter Vernachlässigung des Beitrags des Wassers zur Protonenkonzentration setzen wir

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

Dann gilt

$$K_a = \frac{x^2}{C - x},$$

also

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

Die physikalisch sinnvolle Wurzel ist

$$\begin{aligned} x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\ &= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\ &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} [\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Ungefähr 12.0% des Indikators sind dissoziiert, sodass es angemessen ist, $C - x$ in der Gleichgewichtsberechnung beizubehalten.

Die Extinktionen der beiden Spezies addieren sich:

$$A_{\lambda} = b \left(\varepsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \varepsilon_{\text{In}^{-},\lambda} [\text{In}^{-}] \right).$$

Mit $b = 1.00 \text{ cm}$, den angegebenen molaren Extinktionskoeffizienten in $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und den Konzentrationen in M ergibt sich:

$$\begin{aligned} A_{490} &= (1.00) \left[(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4}) \right] \\ &= 1.45569 \\ &= \boxed{1.46}. \end{aligned}$$

Entsprechend gilt

$$\begin{aligned} A_{625} &= (1.00) \left[(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4}) \right] \\ &= 0.913278 \\ &= \boxed{0.913}. \end{aligned}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Allotrope Formen des Eisens und die Dichte von Martensit

Metallisches Eisen schmilzt bei 1811 K. Zwischen Raumtemperatur und seinem Schmelzpunkt kann metallisches Eisen in verschiedenen allotropen oder kristallinen Formen vorliegen. Von Raumtemperatur bis 1185 K liegt die Kristallstruktur des metallischen Eisens als kubisch raumzentriertes Gitter (bcc) vor, das als α -Eisen bezeichnet wird. Von 1185 K bis 1667 K wird die Struktur kubisch flächenzentriert (fcc) und als γ -Eisen bezeichnet. Oberhalb von 1667 K und bis zu seinem Schmelzpunkt nimmt Eisen wieder eine bcc-Struktur an, die derjenigen von α -Eisen ähnelt. Diese letztere Phase wird δ -Eisen genannt.

Die Dichte von reinem metallischem Eisen beträgt bei 293 K 7.874 g cm^{-3} :

5.1 Berechnen Sie den Atomradius von Eisen (angegeben in cm).

5.2 Berechnen Sie seine Dichte (angegeben in g cm^{-3}) bei 1250 K.

Hinweise: Vernachlässigen Sie die geringen Auswirkungen der Wärmeausdehnung des Metalls.

Definieren Sie alle verwendeten Symbole eindeutig, z. B. r = Atomradius von Fe.

Stahl ist eine Legierung aus Eisen und Kohlenstoff, in der einige der Zwischengitterräume („Lücken“) des Kristallgitters (Eisen) von kleinen Atomen (Kohlenstoff) besetzt sind. Sein Kohlenstoffgehalt liegt üblicherweise zwischen 0.1 % und 4.0 %. Im Hochofen wird das Schmelzen von Eisen erleichtert, wenn es einen Kohlenstoff-Massenanteil von 4.3 % enthält. Wird dieses Gemisch zu schnell abgekühlt, bleiben die Kohlenstoffatome innerhalb der α -Eisen-Phase verteilt. Dieser neue Feststoff, Martensit genannt, ist äußerst hart und spröde. Obwohl die Elementarzelle dieses Feststoffs (Martensit) leicht verzerrt ist, hat sie dieselbe Größe wie diejenige von α -Eisen (bcc).

Unter der Annahme, dass die Kohlenstoffatome gleichmäßig in der Eisenstruktur verteilt sind:

5.3 Berechnen Sie die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome pro Elementarzelle des α -Eisens in Martensit mit einem Massenanteil von 4.3 % C.

5.4 Berechnen Sie die Dichte (angegeben in g cm^{-3}) dieses Materials.

Molare Massen und Konstanten:

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** $r = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}$.
- **5.2:** $\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$ bei 1250 K.
- **5.3:** 0.42 Kohlenstoffatome pro Elementarzelle im Durchschnitt (berechneter Wert 0.4178).
- **5.4:** $\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}$.

Lösung

5.1 Atomradius von Eisen

Es seien r der Atomradius von Eisen, a_α die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle von α -Eisen und ρ_α dessen Dichte. $M(\text{Fe})$ ist die molare Masse von Eisen und N_A die Avogadro-Konstante.

Bei 293 K hat Eisen eine bcc-Struktur. Seine konventionelle Elementarzelle enthält acht Eckatome, die jeweils zu acht Zellen gehören, und ein Atom, das sich vollständig innerhalb der Zelle befindet:

$$\text{Anzahl der Eisenatome pro Zelle} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Folglich gilt

$$\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_\alpha^3},$$

also

$$a_\alpha = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_\alpha} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

In einem bcc-Gitter berühren sich die Atome entlang der Raumdiagonalen. Diese Diagonale hat die Länge $\sqrt{3} a_\alpha$ und erstreckt sich über vier Atomradien:

$$\sqrt{3} a_\alpha = 4r.$$

Daher gilt

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_\alpha = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 Dichte bei 1250 K

Da $1185 < 1250 < 1667 \text{ K}$, liegt das Metall als γ -Eisen vor und hat eine fcc-Struktur. Es seien a_γ die Kantenlänge seiner Elementarzelle und ρ_γ seine Dichte.

Eine fcc-Elementarzelle enthält acht Eckatome und sechs Atome in den Flächenmitten, wobei jedes Atom in einer Flächenmitte zu zwei Zellen gehört:

$$\text{Anzahl der Eisenatome pro Zelle} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

Die Atome berühren sich entlang einer Flächendiagonalen, sodass gilt

$$\sqrt{2} a_\gamma = 4r, \quad a_\gamma = 2\sqrt{2} r.$$

Bei Verwendung desselben Atomradius und unter Vernachlässigung der Wärmeausdehnung ergibt sich

$$a_\gamma = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Somit gilt

$$\rho_\gamma = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_\gamma^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\boxed{\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.3 Durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome pro Elementarzelle

Es seien x die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome pro Martensit-Elementarzelle und $w_C = 0.043$ der Kohlenstoff-Massenanteil.

Kohlenstoff besetzt Zwischengitterplätze, sodass die Zelle ihre beiden Eisenatome behält. Die durchschnittlichen Massen von Eisen und Kohlenstoff in der Zelle betragen daher

$$m_{\text{Fe}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(\text{C})}{N_A}.$$

Der Kohlenstoff-Massenanteil ist

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}} + m_C} = \frac{xM(\text{C})}{2M(\text{Fe}) + xM(\text{C})}.$$

Auflösen nach x ergibt

$$x = \frac{2M(\text{Fe})w_C}{M(\text{C})(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{x \approx 0.42 \text{ Kohlenstoffatome pro Elementarzelle}}.$$

Dieser nicht ganzzahlige Wert ist ein Mittelwert über viele Zellen; einzelne Zellen enthalten ganzzahlige Anzahlen von Kohlenstoffatomen.

5.4 Dichte von Martensit

Die Aufgabenstellung gibt vor, dass das Volumen der Elementarzelle a_α^3 bleibt. Auch die Eisenmasse pro Zelle bleibt unverändert, während der Kohlenstoff zusätzliche Masse beiträgt.

Da Eisen den Massenanteil $1 - w_C = 0.957$ ausmacht, beträgt die Gesamtmasse der Zelle $m_{\text{Fe}}/(1 - w_C)$. Daher gilt

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{(1 - w_C)a_\alpha^3} = \frac{\rho_\alpha}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Raffination der Platinmetalle; ein Hauptgruppenchlorid und Ammoniak

6.1 Ein großer Teil der weltweiten Versorgung mit Platingruppenmetallen stammt aus den Rückständen, die bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer und Nickel anfallen. Auf der folgenden Seite ist ein Fließschema zur Gewinnung von Platin und Palladium dargestellt.

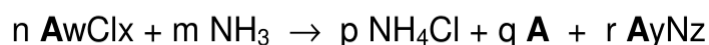
i) Zeichnen Sie deutlich die räumliche Gestalt (Geometrie) der beiden Anionen PtCl_6^{2-} und PdCl_4^{2-} .

ii) Zeichnen Sie deutlich alle möglichen stereoisomeren Strukturen von monomerem $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Kennzeichnen Sie die gezeichneten Strukturen mit ihren korrekten stereochemischen Deskriptoren.

iii) Welche Rolle spielt FeSO_4 im zweiten Schritt des Fließschemas? Geben Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Reaktion von FeSO_4 in diesem Schritt an.

iv) Geben Sie eine vollständige, ausgeglichene Gleichung für das Glühen von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ an Luft zu metallischem Pd an. Was wird bei dieser Reaktion oxidiert und was wird reduziert?

6.2 Die Reaktion eines Hauptgruppenchlorids (24.71 g) mit Ammoniak (10.90 g) ergab gemäß der folgenden Gleichung ein Produktgemisch aus NH_4Cl (25.68 g), einem festen Element **A** (2.57 g) und einem gelben kristallinen Nitrid dieses Elements (7.37 g).



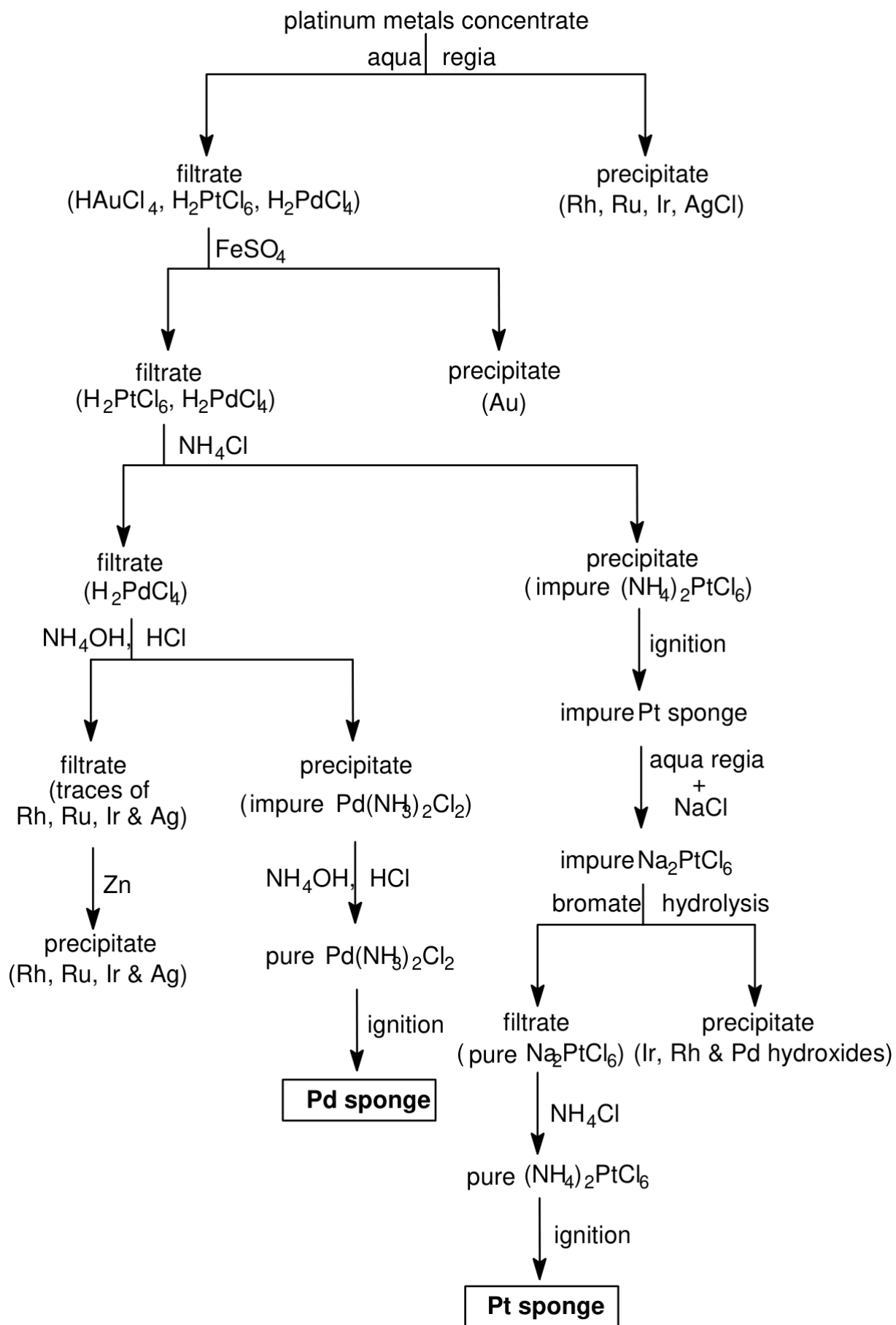
(wobei n, m, p, q, r, w, x, y und z zu bestimmende Koeffizienten sind)

Eine Probe des Nitrids explodierte heftig, als sie mit einem Hammer geschlagen wurde; beim Erhitzen polymerisierte es jedoch kontrolliert zu einem bronzefarbenen, faserigen Feststoff, der metallische Leitfähigkeit aufweist. Auch Element **A** polymerisiert beim Erhitzen zu einem hochmolekularen linearen Polymer.

Molare Massen:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

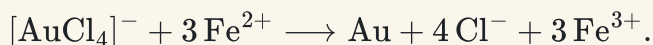
- i) Identifizieren Sie Element **A**.
- ii) Geben Sie eine vollständige, ausgeglichene Gleichung für die Reaktion des Chlorids mit Ammoniak an.
- iii) Geben Sie unter Annahme der üblichen Oxidationszahlen die ausgeglichenen Redoxteilgleichungen für diese Reaktion an.



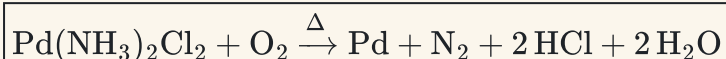
Verfahren zur Reinigung von Platin und Palladium

Antworten

- **6.1(i)** $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ist **oktaedrisch**; $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ist **quadratisch-planar**.
- **6.1(ii)** Es gibt **zwei** Stereoisomere: **cis-Diammindichloridopalladium(II)** und **trans-Diammindichloridopalladium(II)**. Gleiche Liganden besetzen im cis-Isomer benachbarte und im trans-Isomer gegenüberliegende Positionen.
- **6.1(iii)** FeSO_4 ist ein **Reduktionsmittel**, das Gold ausfällt:

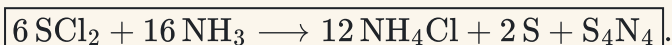


- **6.1(iv)**



Der Stickstoff der Ammoniakliganden wird oxidiert; Palladium(II) und Sauerstoff werden reduziert.

- **6.2(i)** A ist **Schwefel**.
- **6.2(ii)** Das Chlorid ist **Schwefeldichlorid**, SCl_2 , und das Nitrid ist **Tetraschwefeltetranitrid**, S_4N_4 :



Somit gilt

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- **6.2(iii)** Schwefel disproportioniert von +2 zu +3 und 0. Die ausgeglichenen Teilgleichungen lauten



und



Namen und SMILES-Darstellungen sind in den entsprechenden Lösungsteilen unten angegeben.

Lösung

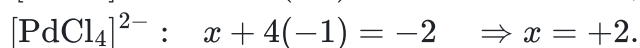
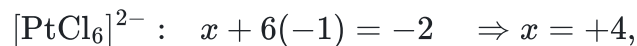
6.1(i)

Die folgenden Koordinations-SMILES verwenden Pfeile für Bindungen, bei denen die Liganden dem Metall ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Ihre räumlichen Geometrien werden ausdrücklich in Worten angegeben.

Ion	Name und SMILES	Geometrie und genaue Zeichenanleitung
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Hexachloridoplatinat(IV), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pt}+4](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])$	Oktaedrisch: Platzieren Sie Platin im Zentrum, vier Chloridoliganden an den Ecken eines äquatorialen Quadrats und zwei axiale Chloridoliganden direkt oberhalb und unterhalb des Zentrums.

Ion	Name und SMILES	Geometrie und genaue Zeichenanleitung
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Tetrachloridopalladat(II), <chem>[Cl-]>[Pd+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>	Quadratisch-planar: Platzieren Sie Palladium im Mittelpunkt eines Quadrats und die vier Chloridoliganden an dessen Ecken, alle in einer Ebene.

Die Oxidationszahlen der Metalle ergeben sich aus der Ladungsbilanz:



Dies sind die übliche oktaedrische Geometrie mit der Koordinationszahl sechs von Platin(IV), einem d^6 -Ion, und die übliche quadratisch-planare Geometrie mit der Koordinationszahl vier von Palladium(II), einem d^8 -Ion.

6.1(ii)

Der Palladium(II)-Komplex ist quadratisch-planar. Bei zwei gleichen Amminliganden und zwei gleichen Chloridoliganden unterscheiden sich nur die benachbarte und die gegenüberliegende Anordnung.

Stereoisomer	SMILES	Genaue Zeichenanleitung
cis-Diammindichloridopalladium(II)	<chem>[NH3]>[Pd@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>	Platzieren Sie Palladium im Zentrum, die Amminliganden im Norden und Osten sowie die Chloridoliganden im Süden und Westen. Jedes Paar gleicher Liganden schließt einen Winkel von 90° ein.
trans-Diammindichloridopalladium(II)	<chem>[NH3]>[Pd@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>	Platzieren Sie Palladium im Zentrum, die Amminliganden im Norden und Süden sowie die Chloridoliganden im Osten und Westen. Jedes Paar gleicher Liganden schließt einen Winkel von 180° ein.

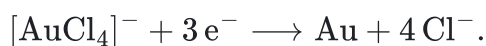
Alle vier Donoratome liegen in derselben Ebene. Für die angegebene Atomreihenfolge kennzeichnen die erweiterten SMILES-Deskriptoren @SP1 und @SP2 die cis- bzw. trans-Konfiguration. Keines der beiden Isomere ist optisch aktiv.

6.1(iii)

Eisen(II)-sulfat, FeSO_4 , SMILES [Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], liefert Eisen(II)-Ionen, die gelöstes Gold(III) zu metallischem Gold reduzieren. Dadurch wird Gold aus der Platin-Palladium-Lösung entfernt.

Der reagierende Goldkomplex ist Tetrachloridoaurat(III), $[\text{AuCl}_4]^-$, SMILES [Cl-]>[Au+3](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]).

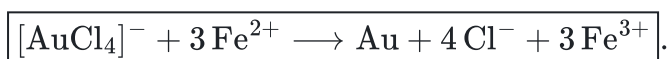
Seine Reduktionsteilgleichung lautet



Eisen(II) wird oxidiert:



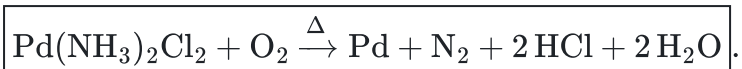
Multiplikation der zweiten Teilgleichung mit drei und anschließende Addition ergibt



Dabei ist das Eisen(II)-Ion $[\text{Fe}^{+2}]$, das Eisen(III)-Ion $[\text{Fe}^{+3}]$ und das Chloridion $[\text{Cl}^-]$. Sulfat ist ein Zuschauerion.

6.1(iv)

Das vollständige Glühen an Luft wird dargestellt durch



Der durch die Luft zugeführte molekulare Reaktant ist **Disauerstoff**, $\text{O}=\text{O}$. Die molekularen Produkte sind **Distickstoff**, $\text{N}\equiv\text{N}$; **Chlorwasserstoff**, HCl ; und **Wasser**, H_2O .

Die Änderungen der Oxidationszahlen sind:

Beteiligte Atome	Änderung	Elektronenbilanz pro Komplex
Zwei Stickstoffatome der Ammoniakliganden	$-3 \rightarrow 0$	Geben insgesamt $6e^-$ ab
Palladium	$+2 \rightarrow 0$	Nimmt $2e^-$ auf
Zwei Sauerstoffatome	$0 \rightarrow -2$	Nehmen insgesamt $4e^-$ auf

Somit wird Stickstoff oxidiert, während sowohl Palladium als auch Sauerstoff reduziert werden. Chlor verbleibt bei -1 , und Wasserstoff verbleibt bei $+1$.

6.2(i)

Die qualitativen Beobachtungen weisen auf **Schwefel** hin. Elementarer Schwefel besteht gewöhnlich aus **Cyclooctaschwefel**, S_8 , SMILES S1SSSSSSS1 . Seine kronenförmigen Ringe öffnen sich beim Erhitzen und bilden lange Schwefelketten; die SMILES-Darstellung beschreibt die Verknüpfung der Atome im Ring, nicht dessen Kronenkonformation.

Das gelbe, schlagempfindliche Nitrid ist **Tetraschwefeltetranitrid**, S_4N_4 , mit der lokalisierten Käfigdarstellung $\text{S12=NS3=NS2=NS3=N1}$. Seine tatsächliche Struktur ist ein nichtplanarer Käfig mit delokalisierten Schwefel-Stickstoff-Bindungen und schwachen transannularen Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen. Seine Umwandlung in ein leitfähiges Schwefel-Stickstoff-Material entspricht der verbleibenden Beobachtung.

Die Massenangaben ermöglichen eine quantitative Überprüfung. Aus den angegebenen molaren Massen folgt

$$\begin{aligned} M(\text{NH}_3) &= 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NH}_4\text{Cl}) &= 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol}, \\ n(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die Stickstoffatome, die nicht im Ammoniumchlorid vorliegen, müssen im Nitrid enthalten sein. Wenn bei der Rechnung zusätzliche Stellen beibehalten werden, ergibt sich

$$n(\text{N-Atome im Nitrid}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

Ihre Masse beträgt

$$m(\text{N im Nitrid}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

Daher gilt

$$m(\text{A im Nitrid}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g.}$$

Für die allgemeine Formel in der Aufgabenstellung gilt

$$\frac{y}{z}M(\text{A}) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

Aus dem Schwefel-Stickstoff-Verhältnis von 1:1 im identifizierten Nitrid ergibt sich eine abgeleitete molare Masse des Schwefels von ungefähr 32.1 g mol^{-1} , was mit Schwefel übereinstimmt.

Die zahlenmäßige Zusammensetzung schränkt die Verhältnisformel ein; die Identifizierung des molekularen Nitrids als S_4N_4 stützt sich zusätzlich auf seine beschriebenen chemischen Eigenschaften.

6.2(ii)

Das gesamte Chlor aus dem Ausgangschlorid liegt im Ammoniumchlorid vor. Somit gilt

$$n(\text{Cl-Atome}) = 0.48007 \text{ mol,}$$

und

$$m(\text{Cl}) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g.}$$

Die Schwefelmasse im Ausgangschlorid beträgt folglich

$$m(\text{S im Chlorid}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g.}$$

Mit der abgeleiteten molaren Masse des Schwefels ergibt sich

$$n(\text{S im Chlorid}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol.}$$

Daher gilt

$$\frac{n(\text{Cl-Atome})}{n(\text{S-Atome})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

Das Chlorid ist **Schwefeldichlorid**, SCl_2 , SMILES `c1sc1`.

Die übrigen Spezies sind **Ammoniak**, NH_3 , SMILES `N`, und **Ammoniumchlorid**, NH_4Cl , SMILES `[NH4+] . [Cl-]`.

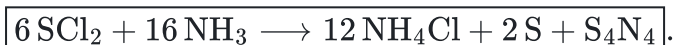
Die Stoffmengen der Produkte betragen ungefähr

$$n(\text{elementare S-Atome}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol,}$$
$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol.}$$

Division aller Stoffmengen durch ungefähr 0.0400 mol ergibt

$$n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{elementare S-Atome}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1.$$

Somit lautet die ausgeglichene Gleichung in der Schreibweise der Aufgabenstellung



Das Symbol S bezeichnet elementaren Schwefel als makroskopischen Stoff. Explizit mit S_8 geschrieben lautet dieselbe Bilanz



Die gesuchten Koeffizienten sind

$$n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4.$$

Die angegebenen Eduktmassen ergeben insgesamt 35.61 g, während die Produktmassen insgesamt 35.62 g ergeben. Diese Differenz von 0.01 g ist mit der angegebenen Genauigkeit der Massenangaben vereinbar.

6.2(iii)

In Schwefeldichlorid hat Chlor die Oxidationszahl -1 , sodass Schwefel die Oxidationszahl $+2$ hat.

In Tetraschwefeltetranitrid ergibt die übliche Zuordnung der Oxidationszahl -3 für Stickstoff

$$4x + 4(-3) = 0 \quad \Rightarrow \quad x = +3$$

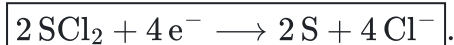
für Schwefel. Elementarer Schwefel hat die Oxidationszahl 0.

Folglich werden vier Schwefelatome von $+2$ zu $+3$ oxidiert und geben dabei vier Elektronen ab, und zwei Schwefelatome werden von $+2$ zu 0 reduziert und nehmen dabei vier Elektronen auf. Stickstoff verbleibt bei -3 .

Eine ausgeglichene Oxidationsteilgleichung lautet



Die entsprechende Reduktionsteilgleichung lautet



Das Wasserstoffion, H^+ , hat die SMILES-Darstellung $[\text{H}^+]$. Diese Protonen sind formale Zwischenprodukte der Bilanzierung: Zusätzlicher Ammoniak bindet sie unter Bildung des **Ammoniumions**, NH_4^+ , SMILES $[\text{NH}_4^+]$:



Durch Addition dieser Gleichungen und Zusammenfassung der Ammonium- und Chloridionen zu Ammoniumchlorid erhält man wieder



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Thermodynamik der Expansion von Chlor und von Nickel-Ammin-/Ethylendiamin-Komplexen

7.1 Ein Mol Cl_2 (g), für das die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen werden darf, wird ausgehend von 300 K und 1.01325×10^7 Pa gegen einen konstanten äußeren Druck von 1.01325×10^5 Pa bis zu einem Enddruck von 1.01325×10^5 Pa expandiert. Infolge der Expansion kühlt das Gas auf eine Temperatur von 239 K ab (dies ist der Normalsiedepunkt von Cl_2), und 0.100 mol Cl_2 kondensierten.

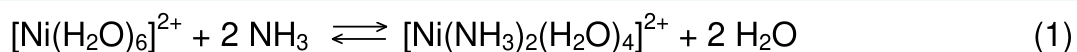
Die Verdampfungsenthalpie von Cl_2 (l) beträgt am Normalsiedepunkt $20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$, die molare Wärmekapazität von Cl_2 (g) bei konstantem Volumen beträgt $C_v = 28.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, und die Dichte von Cl_2 (l) beträgt 1.56 g cm^{-3} (bei 239 K). Nehmen Sie an, dass die molare Wärmekapazität von Cl_2 (g) bei konstantem Druck $C_p = C_v + R$ beträgt.

($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

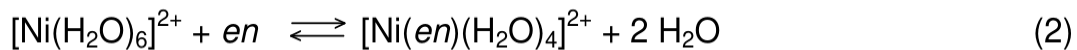
i) Zeichnen Sie entweder ein vollständiges Molekülorbital-Energieniveaudiagramm oder geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration von Cl_2 an. Sagen Sie die Bindungsordnung von Cl_2 voraus und damit, ob dieses Molekül diamagnetisch, ferromagnetisch oder paramagnetisch ist.

ii) Berechnen Sie für die oben beschriebenen Änderungen die Änderung der inneren Energie (ΔE) und die Entropieänderung (ΔS_{sys}) des Systems.

7.2 Für die folgenden Reaktionen, die bei 298 K in verdünnter wässriger Lösung ablaufen:



$\ln K_c = 11.60$ und $\Delta H^0 = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

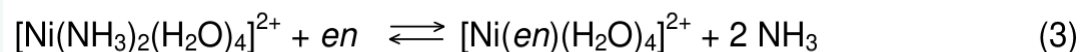


$\ln K_c = 17.78$ und $\Delta H^0 = -37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Hinweis: *en* ist Ethylendiamin (ein neutraler zweizähniger Ligand)

($R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Berechnen Sie ΔG^0 , ΔS^0 und K_c bei 298 K für die Reaktion [3], die in verdünnter wässriger Lösung abläuft:



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1(i)** Chlor, Cl_2 , SMILES ClCl, hat die unten angegebene vollständige Konfiguration der besetzten Molekülorbitale, wobei z entlang der Bindung gewählt wird. Jeder Ausdruck $(\pi n p_{x,y})^4$ bezeichnet zwei entartete Orbitale mit jeweils zwei Elektronen.

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

Seine **Bindungsordnung beträgt 1**, und es ist **diamagnetisch**.

- 7.1(ii)** Für das gesamte System:

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ J K}^{-1}}.$$

- 7.2 Für die Reaktion (3) bei 298 K:

$$\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$K_c = 4.83 \times 10^2.$$

Für die Gleichgewichtskonstante gilt die übliche Konvention mit Bezug auf die Standardkonzentration.

Lösung

7.1(i): Elektronenkonfiguration, Bindungsordnung und Magnetismus

Jedes Chloratom liefert 17 Elektronen, sodass Cl_2 34 Elektronen enthält. Die vollständige Konfiguration im Abschnitt Antworten berücksichtigt alle 34; das antibindende Orbital $\sigma_u^*(3p_z)$ ist leer.

Die 20 Rumpfelektronen besetzen gleich viele bindende und antibindende Orbitale, sodass sich ihre Beiträge zur Bindungsordnung aufheben. Von den 14 Valenzelektronen:

- Acht besetzen bindende Orbitale: zwei in $\sigma_g(3s)$, zwei in $\sigma_g(3p_z)$ und vier in den beiden $\pi_u(3p)$ -Orbitalen.
- Sechs besetzen antibindende Orbitale: zwei in $\sigma_u^*(3s)$ und vier in den beiden $\pi_g^*(3p)$ -Orbitalen.

Folglich gilt

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

Alle besetzten Orbitale sind doppelt besetzt. Es gibt keine ungepaarten Elektronen, daher ist das Molekül **diamagnetisch**.

7.1(ii): Änderungen der inneren Energie und der Entropie

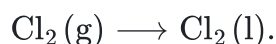
Das System enthält im Endzustand

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

bei $T_f = 239 \text{ K}$ und $P_f = 1 \text{ atm}$.

Sowohl die innere Energie als auch die Entropie sind Zustandsfunktionen. Wir können ihre Änderungen daher entlang des folgenden reversiblen Referenzwegs berechnen:

1. Die anfänglich vorliegenden 1 mol Gas werden bei 300 K isotherm von 100 atm auf 1 atm expandiert.
2. Dieses Mol Gas wird bei 1 atm von 300 K auf 239 K abgekühlt.
3. Bei 239 K und 1 atm werden 0.100 mol reversibel kondensiert:



Die benötigte molare Wärmekapazität beträgt

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Innere Energie

Für ein ideales Gas gilt beim isothermen Schritt $\Delta E_1 = 0$. Die Abkühlung liefert den Beitrag

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

Zur Umrechnung der Verdampfungsenthalpie in eine Änderung der inneren Energie verwenden wir

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

Da $P_f \bar{V}_g = RT_f$, gilt

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

Bei der Kondensation ist das Vorzeichen umgekehrt. Somit gilt

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l).$$

Für die kleine Korrektur aufgrund des Flüssigkeitsvolumens ergibt sich unter Verwendung der üblichen molaren Masse $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$:

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

Durch Zusammenfassen der Beiträge erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100)[20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

Entropie

Für die reversible isotherme Expansion gilt

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

Für die Abkühlung bei konstantem Druck gilt

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

Am Normalsiedepunkt wird bei der reversiblen Kondensation die latente Wärme bei konstanter Temperatur freigesetzt:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die Entropiezunahme durch die Expansion übersteigt die Entropieabnahmen durch Abkühlung und Kondensation. Der reversible Referenzweg liefert die Entropiedifferenz zwischen dem tatsächlichen Anfangs- und Endzustand, obwohl die tatsächliche Expansion irreversibel ist.

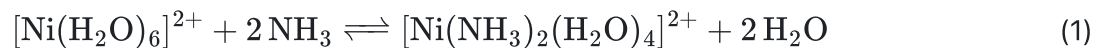
7.2: Gleichgewichte der Nickelkomplexe

Die in den Reaktionen verwendeten Spezies sind nachfolgend aufgeführt. Die Koordinations-SMILES verwenden Pfeile für Bindungen vom Donor zum Metall.

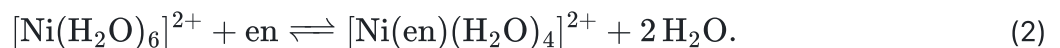
Spezies und Name	SMILES
H ₂ O, Wasser	O
NH ₃ , Ammoniak	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , Ethylendiamin (Ethan-1,2-diamin), abgekürzt <i>en</i>	NCCN
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ , Hexaaquanickel(II)-Ion	[Ni+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
[Ni(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺ , Diammintetraaquanickel(II)-Ion	[Ni+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
[Ni(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺ , Tetraaqua(ethan-1,2-diamin)nickel(II)-Ion	[Ni+2]1(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[NH2]CC[NH2]->1

Diese Komplexe weisen eine oktaedrische Koordination auf. Ethylendiamin bindet über beide Stickstoffatome an benachbarte Koordinationsstellen und bildet dabei einen fünfgliedrigen Chelatring. Die SMILES geben die Konnektivität an, ohne ein oktaedrisches Stereoisomer festzulegen; die Aufgabe unterscheidet nicht zwischen cis- und trans-Formen des Diamminkomplexes.

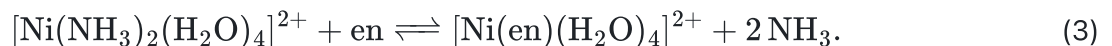
Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



und



Addiert man Reaktion (2) zur Umkehrung von Reaktion (1), kürzen sich der Hexaaquakomplex und Wasser heraus, und man erhält



Dementsprechend gilt

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

Gleichgewichtskonstante

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

also

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

Hier sind die Konzentrationen relativ zur Standardkonzentration zu verstehen, wie es für einen dimensionslosen Logarithmus erforderlich ist.

Änderung der Standard-Gibbs-Energie

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Standardentropieänderung

Zunächst gilt

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ folgt

$$\begin{aligned}\Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Daher gilt

$$\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Die günstige Entropieänderung steht im Einklang mit dem Chelateffekt: Bei der Bindung eines freien Ethylendiaminmoleküls werden zwei freie Ammoniakmoleküle freigesetzt. Der Austausch ist zudem leicht exotherm.

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 8: Elektrolytische Abscheidung von Kupfermonolagen auf Pt(100)

Ein Elektrolyt wird aus H_2SO_4 , CuSO_4 und destilliertem Wasser hergestellt; sein Volumen beträgt 100.0 cm^3 . Die Konzentrationen von H^+ und Cu^{2+} im Elektrolyten betragen $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M (mol dm}^{-3})$ bzw. $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M (mol dm}^{-3})$. Zwei würfelförmige Platinelektroden werden in den Elektrolyten eingetaucht. Beide Elektroden sind Einkristalle, bei denen jeweils nur eine (100)-Fläche dem Elektrolyten ausgesetzt ist (die anderen fünf Flächen sind durch einen im Elektrolyten beständigen Isolator physisch abgedeckt). Die freiliegende Oberfläche jeder Elektrode beträgt 1.000 cm^2 . Während einer Elektrolyse fließt zwischen Kathode und Anode eine Gesamtladung von 2.0000 C . An der Kathode laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab: die Abscheidung einer epitaktischen (lageweise wachsenden) Cu-Schicht und die Entwicklung von H_2 -Gas. An der Anode wird O_2 -Gas entwickelt. Das H_2 -Gas wird unter den folgenden Bedingungen in einem Kolben aufgefangen (nehmen Sie ideales Gasverhalten an):

$T = 273.15 \text{ K}$ und $P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$; das Volumen von H_2 beträgt 2.0000 cm^3

8.1 Geben Sie die Gleichungen der an den Elektroden ablaufenden Prozesse an.

8.2 Berechnen Sie die Stoffmenge des an der Kathode entwickelten H_2 -Gases und die Stoffmenge des auf der Elektrode abgeschiedenen Cu.

8.3 Berechnen Sie die Anzahl der auf der Pt-(100)-Kathode gebildeten Cu-Monolagen.

Beachten Sie, dass die Gitterkonstante von Pt $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$ beträgt.

Sowohl Pt als auch Cu besitzen eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc).

Molare Massen und Konstanten:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

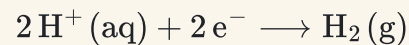
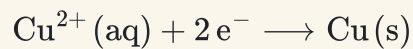
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

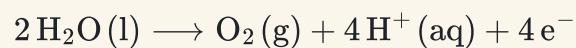
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1** Kathode:



Anode:



Die molekularen und ionischen Spezies sind das Kupfer(II)-Ion $[\text{Cu}^{2+}]$, das Wasserstoffion $[\text{H}^{+}]$, molekularer Wasserstoff $[\text{H}_2]$, Wasser H_2O und molekularer Sauerstoff O_2 .

- **8.2**

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}, \quad n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

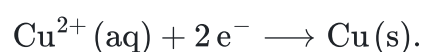
- **8.3**

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ Monolagen} \approx 668 \text{ Monolagen}.$$

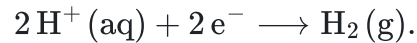
Lösung

8.1

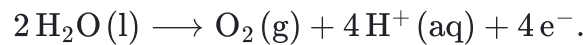
An der Kathode findet eine Reduktion statt. Kupfer(II)-Ionen nehmen pro Ion zwei Elektronen auf, wodurch sich die Oxidationszahl des Kupfers von +2 auf 0 ändert und metallisches Kupfer abgeschieden wird:



Gleichzeitig werden Wasserstoffionen zu molekularem Wasserstoff reduziert. Zwei Wasserstoffionen benötigen zwei Elektronen, um ein Molekül zu bilden:



An der Anode findet eine Oxidation statt. Der freigesetzte Sauerstoff stammt aus dem Wasser; seine Oxidationszahl ändert sich von -2 im Wasser auf 0 im molekularen Sauerstoff. Der Ausgleich der Atome und der Ladung im sauren Elektrolyten ergibt:



8.2

Der angegebene Wasserstoffdruck beträgt $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$, was 0.100000 atm entspricht. Das Gasvolumen wird in SI-Einheiten umgerechnet:

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Mit der idealen Gasgleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\ &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Dabei gilt $\text{Pa m}^3 = \text{J}$, sodass sich als Einheit Mol ergibt. Somit gilt:

$$\boxed{n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}}.$$

Für jedes Mol Wasserstoff und jedes Mol abgeschiedenes Kupfer werden zwei Mol Elektronen verbraucht. Folglich lautet die kathodische Ladungsbilanz:

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

Durch die Anode fließt dieselbe Gesamtladung; ihre Ladung stellt keinen zusätzlichen Beitrag zu dieser kathodischen Bilanz dar. Somit gilt:

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\ &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Durch Runden nach der Subtraktion erhält man:

$$\boxed{n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}}.$$

Zur Überprüfung der Konsistenz wird die anfängliche Stoffmenge an Kupfer(II)-Ionen berechnet:

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

was für diese Abscheidung mehr als ausreichend ist.

8.3

Im epitaktischen Schichtmodell der Aufgabe besetzt eine Kupfermonolage die Oberflächenplätze des Pt(100)-Gitters.

Betrachtet wird ein Quadrat mit der Seitenlänge a auf einer fcc-(100)-Fläche. Es enthält vier Eckatome, die jeweils vier solchen Quadraten gemeinsam angehören, und ein Atom im Flächenzentrum, das vollständig innerhalb des Quadrats liegt. Die Anzahl der Atome pro Quadrat beträgt daher:

$$4 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = 2.$$

Damit ergibt sich für die Flächendichte der Atome:

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

Nur auf der freiliegenden Kathodenfläche wird Kupfer abgeschieden. Für ihren Flächeninhalt $A = 1.000 \text{ cm}^2$ enthält eine vollständige Monolage:

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ Atome.}$$

Die Gesamtzahl der abgeschiedenen Kupferatome beträgt unter Verwendung des ungerundeten Ergebnisses der Stoffmengenberechnung:

$$\begin{aligned} N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\ &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ Atome.} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die abgeschiedene Menge, ausgedrückt in Monolagen, zu:

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

Somit gilt:

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ Monolagen} \approx 668 \text{ Monolagen}.$$

Das fcc-Gitter und seine (100)-Orientierung beschreiben einen ausgedehnten metallischen Kristall; molekulare SMILES codieren diese Oberflächengeometrie nicht.

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