

IChO 2008

Theorieaufgaben und Lösungen · Budapest, Ungarn · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2008/

Aufgabe 1: Eine Säurelösung mit beschädigtem Etikett

Das Etikett einer Flasche mit einer verdünnten wässrigen Lösung einer Säure wurde beschädigt. Nur die Konzentration war noch lesbar. Ein pH -Meter befand sich in der Nähe, und eine schnelle Messung ergab, dass die Wasserstoffionenkonzentration dem Wert auf dem Etikett entspricht.

1.1 Geben Sie die Formeln von vier Säuren an, die in der Lösung enthalten gewesen sein könnten, wenn sich der pH nach einer zehnfachen Verdünnung um eine Einheit änderte.

1.2 Könnte die verdünnte Lösung Schwefelsäure enthalten haben?

Schwefelsäure: $pK_{a2} = 1.99$

☐ Ja ☐ Nein

Falls ja, berechnen Sie den pH (oder versuchen Sie zumindest, ihn abzuschätzen) und geben Sie Ihren Rechenweg an.

1.3 Könnte die Lösung Essigsäure enthalten haben?

Essigsäure: $pK_a = 4.76$

☐ Ja ☐ Nein

Falls ja, berechnen Sie den pH (oder versuchen Sie zumindest, ihn abzuschätzen) und geben Sie Ihren Rechenweg an.

1.4 Könnte die Lösung EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) enthalten haben? Sie dürfen sinnvolle Näherungen verwenden.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ Ja ☐ Nein

Falls ja, berechnen Sie die Konzentration.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1** Vier geeignete Beispiele sind Salzsäure, HCl , Cl ; Bromwasserstoffsäure, HBr , Br ; Iodwasserstoffsäure, HI , I ; und Salpetersäure, HNO_3 , $O=[N^+]([O^-])O$. Der pH **steigt um eine Einheit**.
- 1.2** **Nein**, bei verdünnter Schwefelsäure.

- **1.3 Ja.** Bei 25°C gilt $pH \approx 6.25$.
- **1.4 Ja.** $c(\text{EDTA}) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, entsprechend $pH \approx 2.15$.

Lösung

Es sei C die analytische Konzentration der Säure und $h = [\text{H}^+]$. Aus dem Etikett und der Messung folgt

$$h = C.$$

Die zusätzliche Verdünnungsbedingung gehört zu **1.1**. In den Teilen **1.2–1.4** wird die ursprüngliche Gleichheit geprüft.

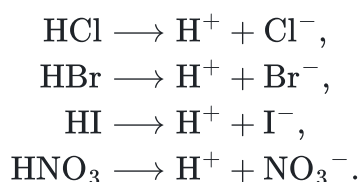
Wir verwenden die Gleichgewichtsbeziehungen für ideale verdünnte Lösungen und für numerische Berechnungen unter Einbeziehung von Wasser den Standardwert bei 25°C ,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Hier hat das Wasserstoffion, H^+ , den SMILES-Code $[\text{H}^+]$; das Hydroxidion, OH^- , $[\text{OH}^-]$; und Wasser, H_2O , o. Die Schreibweise H^+ steht für das Proton in wässriger Lösung; diese SMILES-Codes stellen seine Hydratation nicht dar.

1.1 — Vier geeignete Säuren

Eine starke einprotonige Säure dissoziiert praktisch vollständig. Die vier Beispiele aus der Antwort reagieren gemäß



Die konjugierten Basen sind Chlorid, $[\text{Cl}^-]$; Bromid, $[\text{Br}^-]$; Iodid, $[\text{I}^-]$; und Nitrat, $[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$.

Sofern der Beitrag des Wassers sowohl vor als auch nach der Verdünnung vernachlässigbar ist, gilt

$$[\text{H}^+] \approx C, \quad [\text{H}^+]_{\text{verdünnt}} \approx \frac{C}{10}.$$

Folglich ist

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{verdünnt}}}{[\text{H}^+]_{\text{anfänglich}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

Somit erfüllen alle vier Säuren die Beobachtungen im Rahmen der üblichen Näherung für starke Säuren.

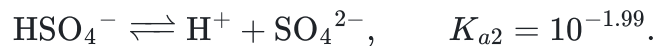
1.2 — Schwefelsäure

Schwefelsäure, H_2SO_4 , hat den SMILES-Code $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$. Ihre Ionen sind Hydrogensulfat, HSO_4^- , $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, und Sulfat, SO_4^{2-} , $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

In einer verdünnten Lösung ist die erste Dissoziation praktisch vollständig:



Auch die zweite Dissoziation erzeugt Wasserstoffionen:



Unter Vernachlässigung undissoziierter Schwefelsäure lautet die Stoffbilanz

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}],$$

während die Elektroneutralität verlangt, dass

$$h = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Durch Subtraktion ergibt sich

$$h - C = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] > 0.$$

Insbesondere erzeugt die in endlichem Ausmaß stattfindende zweite Dissoziation Sulfat und zusätzliche Wasserstoffionen. Daher kann $h = C$ in diesem Modell einer verdünnten Lösung nicht gelten.

Nein

1.3 — Essigsäure

Essigsäure, CH_3COOH , hat den SMILES-Code `CC(=O)O`; Acetat, CH_3COO^- , hat den SMILES-Code `CC(=O)[O-]`.

Die relevanten Gleichgewichte sind



und



Hier muss die Autoprotolyse des Wassers unbedingt berücksichtigt werden. Die Stoff- und Ladungsbilanzen lauten

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

und

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-].$$

Mit der Bedingung $C = h$ ergibt sich

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

und somit

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = h - \frac{K_w}{h}.$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck für die Säuredissoziationskonstante,

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

erhalten wir

$$\boxed{h^3 - K_w h - K_a K_w = 0}.$$

Mit $K_a = 10^{-4.76}$ ist die positive, physikalisch sinnvolle Lösung

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

also

$$pH \approx 6.25.$$

Eine brauchbare Abschätzung erhält man, indem man $K_w h$ in der kubischen Gleichung vernachlässigt:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

woraus folgt:

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

Die numerische Lösung ergibt außerdem

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &\approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

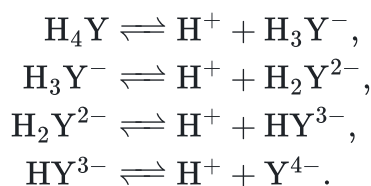
Die Konzentration der undissoziierten Säure stimmt somit genau mit der Hydroxidkonzentration überein, wodurch die gesamte Wasserstoffionenkonzentration gleich der analytischen Säurekonzentration sein kann.

Ja

1.4 — EDTA

Wir schreiben Ethylendiamintetraessigsäure als H_4Y . Der SMILES-Code ihrer üblichen neutralen Struktur lautet O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O.

Die aufeinanderfolgenden Gleichgewichte sind



Die Namen und repräsentativen SMILES-Codes der Ionen sind:

Ion	Name	Repräsentativer SMILES-Code
H_3Y^-	Trihydrogenedetat	<chem>O=C(O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Dihydrogenedetat	<chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
HY^{3-}	Hydrogenedetat	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Y^{4-}	Edetat	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>

EDTA besitzt zwitterionische Protonierungsmikrozustände. Die Symbole in den Gleichgewichten bezeichnen die Gesamtkonzentration jeder Protonierungsstufe; die angegebenen makroskopischen pK_a -Werte legen keine eindeutige Anordnung der Protonen fest.

Zunächst vernachlässigen wir die dritte und vierte Dissoziation sowie die Autoprotolyse des Wassers; diese Näherungen werden weiter unten überprüft. Die Stoffbilanz lautet dann

$$C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

und die Ladungsbilanz ist

$$h = [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

Da $h = C$ gilt, ergibt die Subtraktion

$$\boxed{[\text{H}_4\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}.$$

Für die ersten beiden Dissoziationskonstanten gilt

$$K_{a1} = \frac{h[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}.$$

Durch Multiplikation und Anwendung der obigen Gleichheit ergibt sich

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = h^2.$$

Daher gilt

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

Da $C = h$, gilt

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Die vernachlässigten Dissoziationen sind tatsächlich nur von geringem Ausmaß:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$
$$\frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

Außerdem gilt

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

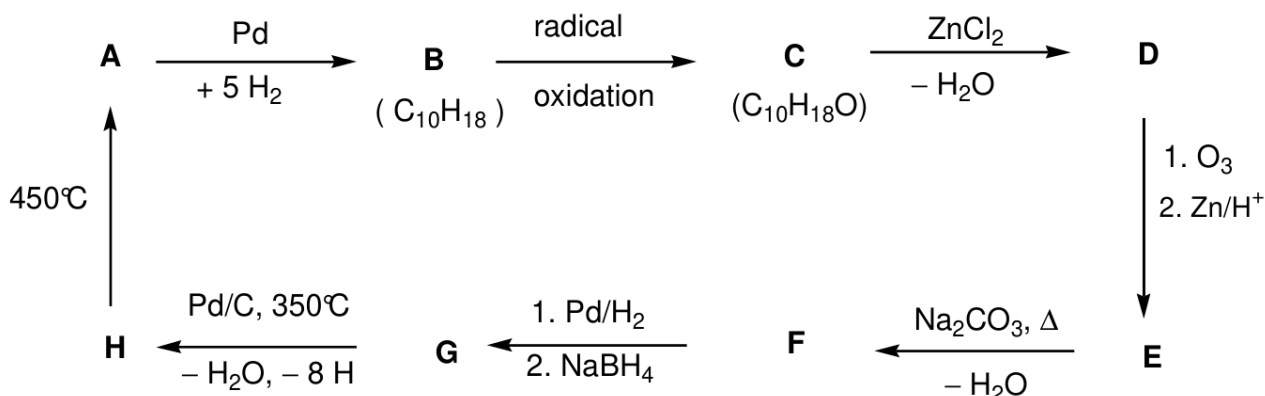
was vernachlässigbar ist. Die Näherung ist daher völlig ausreichend.

☐ Ja

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Von einem aromatischen Kohlenwasserstoff zu den Verbindungen A-H

Bestimmen Sie anhand der Angaben im folgenden Reaktionsschema die Strukturen der Verbindungen **A - H** (die Angabe der Stereochemie wird nicht erwartet):



Hinweise:

- **A** ist ein bekannter aromatischer Kohlenwasserstoff.
- Eine Lösung von **C** in Hexan reagiert mit Natrium (eine Gasentwicklung ist zu beobachten), aber **C** reagiert nicht mit Chromsäure.
- Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt, dass **D** und **E** nur zwei Arten von CH_2 -Gruppen enthalten.
- Wird eine Lösung von **E** mit Natriumcarbonat erhitzt, bildet sich zunächst ein instabiles Zwischenprodukt, das durch Wasserabspaltung **F** ergibt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Aufgabe 2 — Strukturen A–H:

- **A**: Naphthalin — c1ccc2ccccc2c1
- **B**: Decalin (Bicyclo[4.4.0]decan) — C1CCC2CCCCC2C1
- **C**: Bicyclo[4.4.0]decan-1-ol — OC12CCCCC1CCCC2
- **D**: Bicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en — C1CCCC2=C1CCCC2
- **E**: Cyclodecan-1,6-dion — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- **F**: Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on — O=C1CCCCC2=C1CCCC2
- **G**: Bicyclo[5.3.0]decan-2-ol — OC1CCCCC2C1CCC2
- **H**: Azulen — C1=CC=C2C=CC=C2C=C1

Die Stereochemie wird wie gefordert weggelassen. Der SMILES für **H** gibt eine Kekulé-Darstellung seiner aromatischen Struktur wieder.

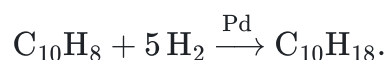
Lösung

A und B — aromatischer Kohlenwasserstoff und vollständige Hydrierung

Die Addition von fünf Äquivalenten Wasserstoff ergibt $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, also hat **A** die Summenformel C_{10}H_8 . Sein Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

Bei Naphthalin ergeben sich diese sieben Einheiten aus zwei Ringen und fünf Doppelbindungen. Die vollständige Hydrierung ergibt **B**, Decalin, wobei die beiden anellierten Sechsringe erhalten bleiben:



Die nachfolgend erläuterten Hinweise aus der NMR-Spektroskopie und der Ozonolyse bestätigen diese Wahl des Kohlenstoffgerüsts; die Summenformel allein würde Naphthalin nicht eindeutig identifizieren.

C — Oxidation an einem Brückenkopf

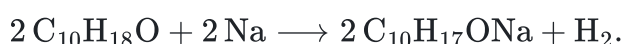
Die Reaktion mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung weist auf einen Alkohol hin. Die Beständigkeit gegenüber Chromsäure kennzeichnet ihn als **tertiären Alkohol**, dessen hydroxylgruppentragendes Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom besitzt, das für die übliche Alkoholorxidation zur Verfügung steht.

Die einzigen tertiären Kohlenstoffatome im Decalin sind seine beiden äquivalenten Brückenkopf-Atome. Folglich ist **C** Bicyclo[4.4.0]decan-1-ol, dessen Hydroxylgruppe an einem Brückenkopf sitzt.

Verwendet man [O] für ein Sauerstoffatom-Äquivalent, das vom nicht näher angegebenen radikalischen Oxidationsmittel geliefert wird, lautet die Umsetzung



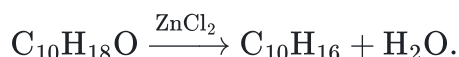
Seine Reaktion mit Natrium lautet



Das organische Produkt ist Natriumbicyclo[4.4.0]decan-1-olat, [Na+].[O-]C12CCCCC1CCCC2; das Gas ist Wasserstoff, [H][H].

D — Wasserabspaltung und der Hinweis auf die Symmetrie

Zinkchlorid fördert die Wasserabspaltung:



Durch Abspaltung der Hydroxylgruppe von einem Brückenkopf und eines Wasserstoffatoms vom anderen entsteht eine Doppelbindung **entlang der gemeinsamen Bindung der beiden Sechsringe**. Somit ist **D** Bicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en.

Diese Lage erklärt die NMR-Beobachtung. Seine acht Methylen-Kohlenstoffatome lassen sich in genau zwei Gruppen jeweils äquivalenter Atome einteilen:

- Vier Methylen-Kohlenstoffatome, die unmittelbar an ein Alken-Kohlenstoffatom angrenzen.
- Vier übrige Methylen-Kohlenstoffatome, die eine Position weiter entfernt sind.

Eine Doppelbindung zwischen einem Brückenkopfatom und einem benachbarten Kohlenstoffatom, das kein Brückenkopfatom ist, würde diese Symmetrie aufheben.

E — reduktive Ozonolyse

Die Ozonolyse spaltet die gemeinsame Doppelbindung von **D**. Keines der beiden Alken-Kohlenstoffatome trägt ein Wasserstoffatom, sodass beide zu Keton-Carbonylgruppen werden.

Nach dem Spalten der gemeinsamen Bindung bleibt der äußere Umfang aus zehn Kohlenstoffatomen als ein Ring erhalten. Die Carbonylgruppen befinden sich an den Positionen 1 und 6, wodurch **E** als Cyclodecan-1,6-dion identifiziert wird.

Unter Einbeziehung der Aufarbeitung mit Zink im sauren Milieu lautet eine ausgeglichene Nettogleichung



Der NMR-Hinweis ist erneut erfüllt: Die vier Methylen-Gruppen neben den Carbonylgruppen sind äquivalent, und die übrigen vier bilden eine zweite Gruppe äquivalenter Gruppen.

F — intramolekulare Aldolkondensation

Nummerieren wir den Ring von **E** so, dass seine Carbonyl-Kohlenstoffatome C1 und C6 sind. Unter den basischen Bedingungen ermöglicht die Enolatbildung an C2 diesem Kohlenstoffatom, das Carbonyl-Kohlenstoffatom C6 anzugreifen. Die π -Elektronen der Carbonylgruppe werden auf den Sauerstoff verschoben, und durch Protonierung entsteht eine Hydroxylgruppe.

Die neue C2–C6-Bindung erzeugt:

- Einen Fünfring: C2–C3–C4–C5–C6.
- Einen Siebenring: C2–C1–C10–C9–C8–C7–C6.

Das instabile Aldol-Zwischenprodukt ist daher **7-Hydroxybicyclo[5.3.0]decan-2-on**, O=C1CCCCC2(O)C1CCC2.

Bei der Wasserabspaltung werden die Hydroxylgruppe an C6 und ein Wasserstoffatom an C2 entfernt, wobei die ursprüngliche Nummerierung von **E** verwendet wird. Dadurch entsteht C2=C6, konjugiert mit der verbleibenden Carbonylgruppe. Das entstehende Enon ist **F**, Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on.

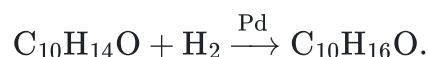
Die Gesamtbilanz der Kondensation lautet



Somit liegt die Doppelbindung von **F** entlang der gemeinsamen Kante seines Fünf- und Siebenrings, und die Carbonylgruppe liegt im Siebenring neben dieser Kante.

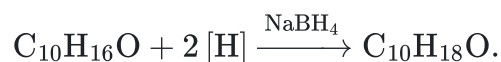
G — Hydrierung mit anschließender Carbonylreduktion

Die palladiumkatalysierte Hydrierung reduziert die Alken-Doppelbindung von **F**:



Das Zwischenprodukt ist **Bicyclo[5.3.0]decan-2-on**, O=C1CCCCC2C1CCC2.

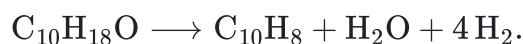
Natriumborhydrid reduziert anschließend das Keton zu einem sekundären Alkohol, wodurch **G**, Bicyclo[5.3.0]decan-2-ol, entsteht. Mit [H] als Bezeichnung für ein formales Wasserstoffatom-Reduktionsäquivalent gilt



Das Kohlenstoffgerüst aus anelliertem Fünf- und Siebenring bleibt bei beiden Schritten erhalten.

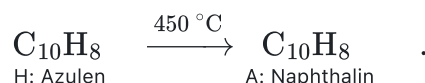
H — Aromatisierung und Rückkehr zu A

Beim Erhitzen von **G** über Palladium auf Kohlenstoff werden Wasser und acht Wasserstoffatome, entsprechend vier Wasserstoffmolekülen, abgespalten:



Das Produkt behält den anellierte Fünf- und Siebenring bei und enthält fünf Doppelbindungen. Es ist daher **H**, Azulen, ein nichtbenzoider aromatischer Kohlenwasserstoff mit einem delokalisierten Zehn- π -Elektronensystem.

Schließlich führt das Erhitzen von Azulen auf 450 °C zu einer Umlagerung seines Kohlenstoffgerüsts in die beiden anellierte Sechsringe des Naphthalins:

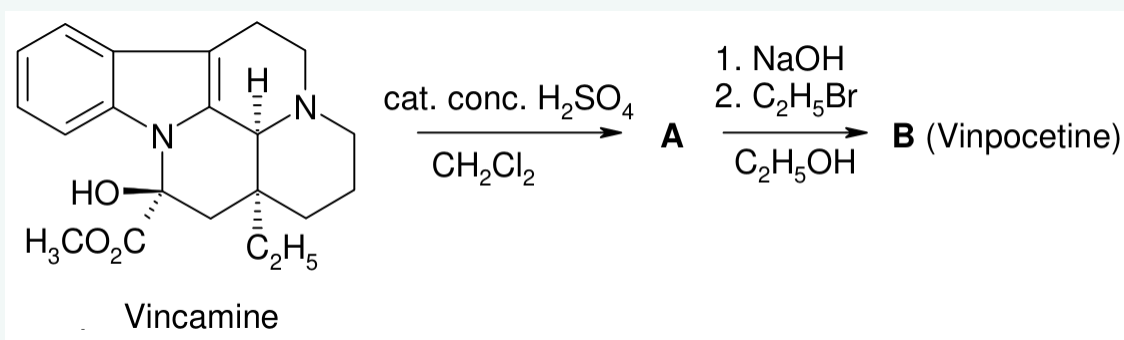


Damit schließt sich die Reaktionsfolge, und die Zuordnungen werden bestätigt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Vinpocetin und seine Metaboliten

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) ist eines der meistverkauften Originalarzneimittel, die in Ungarn entwickelt wurden. Seine Herstellung beruht auf einer natürlichen Vorstufe, (+)-Vincamin ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$), das aus der rankenden Pflanze *vinca minor* isoliert wird. Die Umwandlung von (+)-Vincamin in Vinpocetin erfolgt in den beiden unten dargestellten Schritten.



Alle Verbindungen (**A** bis **F**) sind enantiomerenrein.

- Die Elementzusammensetzung von **A** ist: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B** besitzt 3 weitere Stereoisomere.

3.1 Schlagen Sie Strukturen für das Zwischenprodukt **A** und Vinpocetin (**B**) vor.

Die Untersuchung des Stoffwechsels eines Arzneimittels ist ein wesentlicher Bestandteil seiner Dokumentation. Es gibt vier Hauptmetaboliten, die jeweils aus Vinpocetin (**B**) entstehen: **C** und **D** entstehen durch Hydrolyse- oder Hydratisierungsreaktionen, während **E** und **F** Oxidationsprodukte sind.

Hinweise:

- Die Acidität der Metaboliten nimmt in der Reihenfolge **C** >> **E** >> **D** ab. **F** enthält kein acides Wasserstoffatom.
- C** und **E** besitzen jeweils 3 weitere Stereoisomere, während **D** und **F** jeweils 7 weitere Stereoisomere besitzen.
- F** ist ein pentacyclisches Zwitterion und hat dieselbe Elementaranalyse wie **E**:
C 72.11 %, H 7.15 %, N 7.64 %, O 13.10 %.

- Die Bildung von **E** aus **B** verläuft nach einem elektrophilen Reaktionsmuster.
- Die Bildung von **D** aus **B** ist sowohl regio- als auch stereoselektiv.

3.2 Schlagen Sie für jeden der Metaboliten **C**, **D**, **E** und **F** eine mögliche Struktur vor!

3.3 Zeichnen Sie eine mesomere Grenzstruktur für **B**, die die regioselektive Bildung von **D** und insbesondere das Ausbleiben des anderen Regioisomers erklärt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die folgenden SMILES bewahren die beiden erhalten gebliebenen Kohlenstoff-Stereozentren der vorgegebenen Vincaminstruktur.

• 3.1

A — Apovincaminsäuremethylester (Apovincamin), $C_{21}H_{24}N_2O_2$:

COC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

B — Vinpocetin (Apovincaminsäureethylester), $C_{22}H_{26}N_2O_2$:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.2

C — Apovincaminsäure, $C_{20}H_{22}N_2O_2$:

O=C(O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

D — Vincaminsäureethylester, $C_{22}H_{28}N_2O_3$, mit der für das Ausgangs-Vincamin gezeigten Konfiguration am alkoholtragenden Kohlenstoffatom:

CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

E — 10-Hydroxyvinpocetin, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, ein mögliches phenolisches Oxidationsprodukt:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccc(O)cc41

F — Vinpocetin-N-oxid, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, unter Wahl einer Konfiguration am oxidierten tertiären Aminstickstoff:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCC[N+](=O)3([O-])CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.3

Ladungsgetrennte Enamin-Grenzstruktur von Vinpocetin:

CCOC(=O)C1[CH-][C@]2(CC)CCCN3CCC4=C([C@@H]32)[N+]=1c1cccc14

Zeichnen Sie die Bindung zwischen dem Indolstickstoff und dem estertragenden Alken-Kohlenstoffatom als Doppelbindung und die ursprüngliche Alkenbindung als Einfachbindung. Ordnen Sie diesem Stickstoffatom eine positive Ladung und dem anderen Alken-Kohlenstoffatom eine negative Ladung zu. Behalten Sie das übrige Gerüst und die Stereochemie der Kohlenstoffatome bei.

Lösung

3.1 — Identifizierung von A und B

Mit den üblichen atomaren molaren Massen 12.011, 1.008, 14.007, 15.999 g mol⁻¹ für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff beziehungsweise Sauerstoff ergibt eine 100.00 g-Probe von **A** das Atomzahlenverhältnis

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} : n_{\text{O}} &= \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ &= 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2. \end{aligned}$$

Somit hat **A** die Summenformel C₂₁H₂₄N₂O₂ und eine molare Masse von ungefähr 336.44 g mol⁻¹. Gegenüber Vincamin hat es ein Molekül Wasser verloren:



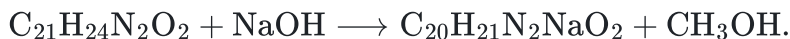
Das als Ausgangsstoff verwendete (+)-Vincamin wird dargestellt durch

COC(=O)[C@H]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41.

Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung werden die Hydroxygruppe vom Kohlenstoffatom, das die Methylestergruppe trägt, und ein Wasserstoffatom vom benachbarten Methylen-Kohlenstoffatom abgespalten. Die entstehende Doppelbindung liegt zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen. Dadurch entsteht **A**, Apovincaminsäuremethylester.

Das hydroxygruppentragende Stereozentrum verschwindet bei der Bildung des Alkens. Die beiden anderen Kohlenstoff-Stereozentren behalten ihre Konfigurationen bei.

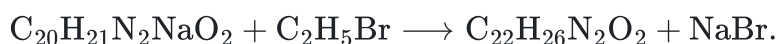
Anschließend hydrolysiert Natriumhydroxid den Methylester:



Das Zwischenprodukt ist **Natriumapovincaminat**:

[Na+].[O-]C(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41.

Sein Carboxylat-Sauerstoffatom wird durch Reaktion mit Bromethan alkyliert, wobei der Ethylester **B** entsteht:



Folglich ist **B** **Vinpocetin**, **Apovincaminsäureethylester**. Seine beiden Kohlenstoff-Stereozentren ergeben

$$2^2 = 4$$

Stereoisomere, also drei weitere neben dem angegebenen Enantiomer. Die endocyclische Doppelbindung im sechsgliedrigen Ring führt nicht zu einem unabhängigen Paar geometrischer Isomere.

Behalten Sie für eine Zeichnung die ursprünglichen gestrichelten Bindungen zum Brückenkopf-Wasserstoffatom und zur Ethylgruppe bei, ersetzen Sie den alkoholhaltigen Abschnitt durch das Alken und ändern Sie für **B** die Methylgruppe des Esters in eine Ethylgruppe.

Die hier verwendeten kleinen Spezies sind Wasser O, Natriumhydroxid [Na+].[OH-], Methanol CO, Bromethan CCB_r und Natriumbromid [Na+].[Br-]. Der angegebene Katalysator und die Lösungsmittel sind Schwefelsäure OS(=O)(=O)O, Dichlormethan ClCCl und Ethanol CCO.

3.2 — Identifizierung von C, D, E und F

Die gemeinsame Elementaranalyse von **E** und **F** ergibt

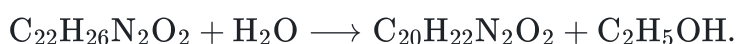
$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

Damit gilt

$$\boxed{\mathbf{E, F : C_{22}H_{26}N_2O_3}}, \quad M \approx 366.46 \text{ g mol}^{-1}.$$

Beide entstehen durch Hinzufügen eines Sauerstoffatoms zu **B**, ohne dass sich die Gesamtzahl seiner Wasserstoffatome ändert.

C: Esterhydrolyse. Die Hydrolyse des Ethylesters liefert Apovincaminsäure:



Die Carbonsäuregruppe erklärt, warum **C** der sauerste Metabolit ist. Die Hydrolyse lässt die beiden Kohlenstoff-Stereozentren unverändert, sodass insgesamt vier Stereoisomere vorliegen.

D: Hydratisierung des Alkens. Die Addition von Wasser ergibt



Die Hydroxygruppe muss an das Alken-Kohlenstoffatom gebunden werden, das bereits mit dem Indolstickstoff und der Estergruppe verbunden ist. Das benachbarte Alken-Kohlenstoffatom wird zu einer Methylengruppe. Dadurch entsteht **ein** neues Kohlenstoff-Stereozentrum, sodass insgesamt drei und damit acht Stereoisomere vorliegen.

Das gewählte **D** ist Vincaminsäureethylester. Zeichnen Sie es wie das ursprüngliche Vincamin, wobei ein Ethylester den Methylester ersetzt: Die Bindung zur Hydroxygruppe zeigt zum Betrachter, und die Bindung zur Estergruppe zeigt hinter die Ebene.

Würde die Hydroxygruppe am anderen Alken-Kohlenstoffatom eingeführt, würden **beide** ehemaligen Alken-Kohlenstoffatome stereogen. Diese Alternative hätte vier Kohlenstoff-Stereozentren, was mit den angegebenen acht Stereoisomeren unvereinbar ist.

E: aromatische Hydroxylierung. Seine mittlere Acidität deutet auf ein Phenol hin. Durch elektrophile aromatische Hydroxylierung wird ein Sauerstoffatom eingeführt, indem ein aromatisches Wasserstoffatom durch eine Hydroxygruppe ersetzt wird; die Gesamtzahl der Wasserstoffatome bleibt unverändert.

Eine mögliche Struktur ist **10-Hydroxyvinpocetin**. Bringen Sie in der vorgegebenen Zeichnung die Hydroxygruppe am oberen linken Benzol-Kohlenstoffatom an, in para-Stellung zu dem an der Ringverknüpfung beteiligten Benzol-Kohlenstoffatom, das direkt an den Indolstickstoff gebunden ist. Dadurch entsteht kein neues Stereozentrum, sodass **E** vier Stereoisomere besitzt.

F: Oxidation des tertiären Amins. Die Oxidation des gesättigten tertiären Aminstickstoffs ergibt das Aminoxid, das die formal geladene Bindungseinheit $\text{N}^+ - \text{O}^-$ enthält.

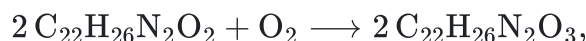
Diese Zuordnung erklärt alle seine Eigenschaften:

- Ein Sauerstoffatom wird hinzugefügt, ohne dass sich die Anzahl der Wasserstoffatome ändert.
- Alle fünf Ringe bleiben erhalten.
- Es handelt sich um ein Zwitterion mit der Nettoladung null.

- Es wird weder eine Hydroxygruppe noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom eingeführt.
- Das tetraedrische Aminoxid-Stickstoffatom besitzt vier unterscheidbare Substituenten und wird zu einem konfigurationsstabilen Stereozentrum.

Somit besitzt **F** zwei Kohlenstoff-Stereozentren und ein Stickstoff-Stereozentrum, woraus sich acht Stereoisomere ergeben. Die oben angegebene SMILES-Darstellung legt an diesem Stickstoffatom die *S*-Konfiguration fest.

Für beide Oxidationen lautet eine hinsichtlich der Atome ausgeglichene formale Gleichung



wobei das Produkt jeweils **E** beziehungsweise **F** ist. Dies drückt die Nettoänderung der Elementzusammensetzung aus; die Aufgabe gibt das biologische Oxidationsmittel nicht an. Disauerstoff ist $\text{O}=\text{O}$.

Die Zuordnungen erfüllen die angegebenen stereochemischen Anzahlen:

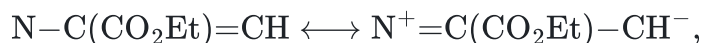
Verbindung	Charakteristische Gruppe	Konfigurationsstabile Stereozentren	Gesamtzahl der Stereoisomere
C	Carbonsäure	2 Kohlenstoff	4
D	Tertiärer Alkohol	3 Kohlenstoff	8
E	Phenol	2 Kohlenstoff	4
F	N-Oxid eines tertiären Amins	2 Kohlenstoff + 1 Stickstoff	8

Die Reihenfolge der Acidität ergibt sich aus der Stabilisierung der konjugierten Basen: Carboxylat wird durch Delokalisierung über zwei Sauerstoffatome stark stabilisiert, Phenolat wird durch aromatische Delokalisierung stabilisiert, und dem Alkoholat des Alkohols fehlt eine vergleichbare mesomere Stabilisierung. Daher gilt



3.3 — Mesomerie und Regioselektivität der Hydratisierung

Das estertragende Alken-Kohlenstoffatom sei mit C_α und das benachbarte Alken-Kohlenstoffatom mit C_β bezeichnet. Die relevante lokale Mesomeriebeziehung lautet



wobei die übrigen Ringbindungen mitgedacht werden.

Verschieben Sie ausgehend von einer Kekulé-Darstellung das freie Elektronenpaar des Indolstickstoffs in die Bindung zu C_α und das π -Elektronenpaar des Alkens auf C_β . Die vollständige ladungsgetrennte Grenzstruktur ist die unter **Antworten 3.3** angegebene Struktur.

Diese Grenzstruktur kennzeichnet C_β als das elektronenreiche Ende des Alkens. Die Protonierung an dieser Stelle ergibt ein Iminiumion, dessen positive Ladung durch Elektronenabgabe des Stickstoffs stabilisiert wird. Dieses **von Vinpocetin abgeleitete Iminiumion** ist



Wasser greift dessen elektrophiles C_α an; die anschließende Deprotonierung liefert **D** mit der Hydroxygruppe am estertragenden Kohlenstoffatom.

Die Protonierung am anderen Alken-Kohlenstoffatom würde eine positive Ladung an C_β erzeugen, während das nun gesättigte C_α die Konjugation mit dem Stickstoff unterbrechen würde. Diesem Reaktionsweg fehlt die Iminiumstabilisierung, was die beobachtete Regioselektivität der Hydratisierung und das Ausbleiben des anderen Regioisomers erklärt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

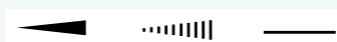
Aufgabe 4: Ringöffnung von Oxiranen

Ein wichtiger Reaktionsweg für Oxirane (Epoxide) ist die Ringöffnung. Diese kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Unter Säurekatalyse verlaufen die Reaktionen über kationenartige (carbeniumionenartige) Spezies. Bei substituierten Oxiranen hängt die Richtung der Ringöffnung (welche C—O-Bindung gespalten wird) von der Stabilität des intermediären Carbeniumions ab. Je stabiler das intermediäre Carbeniumion ist, desto wahrscheinlicher ist seine Bildung. Ein offenes Carbeniumion (mit planarer Struktur) bildet sich jedoch nur, wenn es tertiär, benzyllisch oder allyllisch ist.

Unter Basenkatalyse wird überwiegend die sterisch weniger gehinderte C—O-Bindung gespalten.

Beachten Sie bei der gesamten Aufgabe die Stereochemie. Verwenden Sie zur Darstellung der Stereochemie, wo erforderlich, ausschließlich die

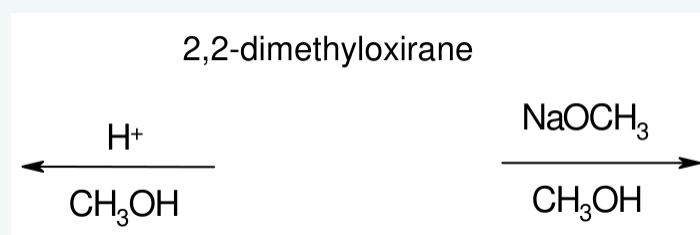


Bindungssymbole und keine anderen.

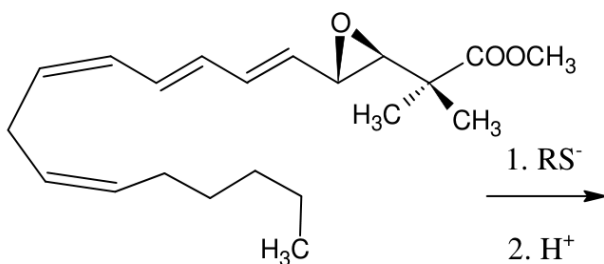
4.1 Zeichnen Sie die Struktur des Edukts und der Hauptprodukte bei der Reaktion von 2,2-Dimethyloxiran (1,2-Epoxy-2-methylpropan) mit Methanol bei niedrigen Temperaturen unter Katalyse durch

(i) Schwefelsäure

(ii) NaOCH_3 .



4.2 Zeichnen Sie die Struktur des Hauptprodukts, wenn der Epoxidring des folgenden Leukotrienderivats mit einem Thiolat (RS^-) geöffnet wird.



Verschiedene poröse saure Alumosilicate können ebenfalls zur Katalyse der Umsetzung von Alkyloxiranen verwendet werden. Neben der Ringöffnung stellt die cyclische Dimerisierung den Hauptreaktionsweg dar, wobei hauptsächlich 1,4-Dioxanderivate entstehen (sechsgliedrige gesättigte Ringe mit zwei Sauerstoffatomen an den Positionen 1,4).

4.3 Zeichnen Sie die Struktur(en) des/der wahrscheinlichsten 1,4-Dioxanderivats/-derivate, wenn die Ausgangsverbindung (S)-2-Methyloxiran ((S)-1,2-Epoxypropan) ist. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

4.4 Zeichnen Sie die Struktur(en) des/der substituierten 1,4-Dioxans/-Dioxane, wenn das reagierende Epoxid (R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan ((R)-2-Ethyl-2-methyloxiran) ist. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

4.5 Geben Sie die Struktur(en) des/der substituierten 1,4-Dioxans/-Dioxane an, wenn diese Reaktion mit racemischem 1,2-Epoxy-2-methylbutan (2-Ethyl-2-methyloxiran) durchgeführt wird.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1** Edukt: **2,2-Dimethyloxiran**, CC1(C)CO1.
- **(i)** Säurekatalyse: **2-Methoxy-2-methylpropan-1-ol**, COC(C)(C)CO, mit der Struktur HOCH2C(CH3)2OCH3.
- **(ii)** Basenkatalyse: **1-Methoxy-2-methylpropan-2-ol**, COCC(C)(C)O, mit der Struktur CH3OCH2C(CH3)2OH.
- **4.2** Das Produkt trägt **eine Hydroxygruppe an C3 und SR an C4** und besitzt die Konfiguration **(3S,4R)**. Sein Name lautet **Methyl-(3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-hydroxy-2,2-dimethyl-4-(organosulfanyl)octadeca-5,7,9,12-tetraenoat**.
SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCC
 Dabei steht * für die nicht näher bestimmte organische Gruppe R.
- **4.3** Edukt: **(S)-2-Methyloxiran**, C[C@H]1CO1.
 Produkt: **cis-(2R,5R)-2,5-Dimethyl-1,4-dioxan**, O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1.
- **4.4** Edukt: **(R)-2-Ethyl-2-methyloxiran**, CC[C@]1(C)CO1. Die Produkte sind drei Stereoisomere von **2,5-Diethyl-2,5-dimethyl-1,4-dioxan**:

Produkt	SMILES
cis-(2R,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@](C)(CC)C1</chem>
cis-(2S,5S)	<chem>O1[C@@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>
trans, meso-(2R,5S), identisch mit (2S,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>

Dabei beschreibt **cis/trans** die räumliche Beziehung zwischen den beiden Methylgruppen; die beiden Ethylgruppen weisen dieselbe cis/trans-Beziehung auf.

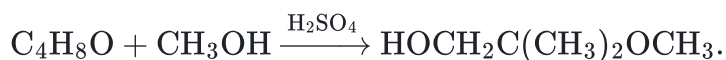
- **4.5** Die Produkte sind **dieselben drei in 4.4 aufgeführten Stereoisomere**: das Enantiomerenpaar (2R,5R)/(2S,5S) und die meso-(2R,5S)-Verbindung.

Lösung

4.1

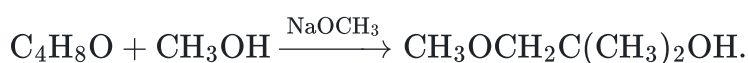
Das Edukt ist ein dreigliedriger Ring, der ein Sauerstoffatom, ein Methylenkohlenstoffatom und ein Kohlenstoffatom mit zwei Methylgruppen enthält. Die Reagenzien sind Methanol, CO; Schwefelsäure, OS(=O)(=O)O; und Natriummethanolat, [Na+].[CH3O-].

(i) Säurekatalyse. Die Protonierung aktiviert das Epoxid. Die Spaltung am Kohlenstoffatom mit den beiden Methylgruppen ist begünstigt, weil dabei ein tertiäres Carbeniumzentrum entsteht. Das ursprüngliche Epoxidsauerstoffatom bleibt an das Methylenkohlenstoffatom gebunden. Methanol greift über sein Sauerstoffatom am tertiären Zentrum an, und durch Deprotonierung entsteht das Produkt:



Somit ist die Methoxygruppe an das höher substituierte Kohlenstoffatom gebunden, während die Hydroxygruppe an das Methylenkohlenstoffatom gebunden ist.

(ii) Basenkatalyse. Das Methanolat-Ion greift das weniger gehinderte Methylenkohlenstoffatom nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus an. Die Elektronen der dabei aufbrechenden Bindung zum Epoxidsauerstoffatom gehen auf das Sauerstoffatom über. Durch Protonenübertragung von Methanol entsteht anschließend der Alkohol, und das Methanolat-Ion wird regeneriert:



Keines der beiden Produkte besitzt ein stereogenes Zentrum, da das substituierte Kohlenstoffatom zwei identische Methylgruppen trägt.

4.2

Nummerieren Sie die Kette beginnend mit dem Carbonylkohlenstoffatom des Esters, C1. Die geminalen Methylgruppen befinden sich an C2, und der Epoxidring umfasst C3 und C4.

Das vorgegebene trans-(3S,4S)-Edukt ist **Methyl-(3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-epoxy-2,2-dimethyloctadeca-5,7,9,12-tetraenoat**:



Das Organothiolat-Ion, $[\text{S}^-]$, greift **C4** an. C3 ist stärker gehindert, da es neben dem Kohlenstoffatom liegt, das zwei Methylgruppen und den Estersubstituenten trägt.

Der Angriff erfolgt von der der aufbrechenden C4–Sauerstoff-Bindung gegenüberliegenden Seite und führt zur Inversion an C4. Die C3–Sauerstoff-Bindung bleibt intakt, sodass C3 seine Konfiguration beibehält. Bei der sauren Aufarbeitung wird das Sauerstoffatom durch ein Proton, $[H^+]$, protoniert.

Folglich gilt:



Die ausgeglichene Gesamtreaktion, bei der R unverändert bleibt, lautet



Ersetzen Sie zum Zeichnen des Produkts die Epoxidbrücke durch eine Hydroxygruppe an C3 und eine SR-Gruppe an C4 und verwenden Sie dabei ausgefüllte und gestrichelte Keile entsprechend (**3S,4R**). Behalten Sie die vier Alkenkonfigurationen bei: **5E, 7E, 9Z und 12Z**. Die angegebene anti-Beziehung betrifft die Angriffsrichtung relativ zur aufbrechenden Bindung; die entstehende offene Kette kann sich um ihre Einfachbindungen drehen.

4.3

Das Sauerstoffatom eines Epoxids greift das höher substituierte Kohlenstoffatom eines zweiten, durch Säure aktivierten Epoxids an. Ein anschließender intramolekularer Angriff schließt den sechsgliedrigen Ring, wobei erneut ein Epoxid an seinem höher substituierten Kohlenstoffatom geöffnet wird.

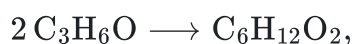
Der entstehende Ring enthält zwei aufeinanderfolgende Einheiten der Form



sodass die Methylgruppen die **Positionen 2 und 5** des 1,4-Dioxanrings besetzen.

Jedes angegriffene Kohlenstoffatom ist sekundär. Nach den in der Aufgabe angegebenen Regeln bildet sich kein offenes planares Carbeniumion, und jede Ringöffnung verläuft unter Inversion. Daher wird die Konfiguration beider ursprünglicher stereogener Zentren invertiert. Ihre maßgebliche Prioritätsreihenfolge bleibt Sauerstoff, Methylenkohlenstoffatom des Rings, Methyl, Wasserstoff, sodass beide **S**-Zentren zu **R**-Zentren werden.

Die ausgeglichene Dimerisierungsreaktion lautet



katalysiert durch das saure Alumosilicat.

Das Produkt ist **cis-(2R,5R)-2,5-Dimethyl-1,4-dioxan**. Zeichnen Sie einen sechsgliedrigen Ring mit Sauerstoffatomen an den Positionen 1 und 4 und Methylgruppen an den Positionen 2 und 5 auf **derselben Seite**, mit den absoluten Konfigurationen (2R,5R). In beiden Sesselkonformationen steht eine Methylgruppe axial und die andere äquatorial.

4.4

Die bevorzugte Ringöffnung erfolgt wiederum am höher substituierten Epoxidkohlenstoffatom, wodurch das **2,5-substituierte Dioxangerüst** entsteht.

Hier ist dieses Kohlenstoffatom jedoch an drei Kohlenstoffgruppen gebunden: Methyl, Ethyl und die Methylengruppe des Rings. Die Ringöffnung kann daher ein **planares tertiäres Carbeniumzentrum** erzeugen. Die Bildung der neuen Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung kann von beiden Seiten erfolgen, sodass die ursprüngliche **R**-Konfiguration verloren geht.

Dies geschieht an beiden substituierten Zentren. Die möglichen Konfigurationskombinationen sind



Die letzten beiden stehen für dieselbe Verbindung, da die Positionen 2 und 5 durch Symmetrie miteinander verknüpft sind. Somit gibt es **drei verschiedene Stereoisomere**:

- **(2R,5R)** und **(2S,5S)** bilden ein Enantiomerenpaar. Bei beiden liegen die Methylgruppen auf derselben Seite des Rings und die Ethylgruppen auf der gegenüberliegenden Seite.
- **(2R,5S)** ist **meso**. Seine Methylgruppen liegen auf gegenüberliegenden Seiten, ebenso wie seine Ethylgruppen.

In der Keilstrichdarstellung sind die beiden cis-Strukturen Spiegelbilder. Zeichnen Sie für die meso-Struktur eine Methylgruppe an einem ausgefüllten Keil und die andere an einem gestrichelten Keil, wobei jede Ethylgruppe der Methylgruppe am selben Kohlenstoffatom gegenüberliegt.

Die ausgeglichene Reaktion lautet



mit dem sauren Alumosilicat als Katalysator. Die Aufgabe gibt die relativen Mengen der drei Stereoisomere nicht an.

4.5

Das racemische Ausgangsmaterial enthält gleiche Mengen an **(R)-2-Ethyl-2-methyloxiran**, $\text{CC}[\text{C@}]\text{1}(\text{C})\text{CO1}$, und **(S)-2-Ethyl-2-methyloxiran**, $\text{CC}[\text{C@@}]\text{1}(\text{C})\text{CO1}$.

Wie in 4.4 verlaufen die bevorzugten Ringöffnungen über planare tertiäre Carbeniumzentren, wodurch die ursprünglichen Konfigurationen verloren gehen. Daher liefert das racemische Edukt **dieselben drei Produkte**: (2R,5R), (2S,5S) und meso-(2R,5S).

Die ausgeglichene Gesamtdimerisierungsreaktion lautet weiterhin



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Zwei weiße kristalline Stoffe

A und **B** sind weiße kristalline Stoffe. Beide sind sehr gut wasserlöslich und können mäßig erhitzt werden (bis 200 °C), ohne sich zu verändern; bei höheren Temperaturen zersetzen sich jedoch beide. Wird eine wässrige Lösung von 20.00 g **A** (die schwach basisch ist, $\text{pH} \approx 8.5\text{--}9$) zu einer wässrigen Lösung von 11.52 g **B** (die schwach sauer ist, $\text{pH} \approx 4.5\text{--}5$) gegeben, bildet sich ein weißer Niederschlag **C**, der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen 20.35 g wiegt. Das Filtrat ist im Wesentlichen neutral und zeigt mit einer angesäuerten KI-Lösung eine braune Farbreaktion. Beim Sieden verdampft das Filtrat, ohne dass ein Rückstand zurückbleibt.

Der weiße Feststoff **D** lässt sich durch Erhitzen von **A** unter Luftausschluss herstellen. Die exotherme Reaktion von **D** mit Wasser ergibt eine farblose Lösung. Wird diese Lösung in einem offenen Gefäß aufbewahrt, fällt langsam ein weißer Feststoff **E** aus, und Wasser bleibt zurück. Auch der Feststoff **D** wandelt sich bei längerem Kontakt mit Luft bei Raumtemperatur in **E** um.

Wird **D** jedoch an der Luft auf 500 °C erhitzt, entsteht ein anderer weißer Stoff **F**, der kaum wasserlöslich ist und dessen Masse nur 85.8% der Masse von **E** beträgt, das aus derselben Menge **D** gebildet wird. **F** zeigt mit einer angesäuerten KI-Lösung eine braune Farbreaktion.

E kann wieder in **D** umgewandelt werden, muss dazu jedoch bei über 1400 °C geglüht werden. Bei der Reaktion von **B** und **D** in Wasser bildet sich der Niederschlag **C**, wobei ein charakteristischer Geruch auftritt.

5.1 Geben Sie die Formeln der Stoffe **A - F** an.

5.2 Stellen Sie ausgeglichene Gleichungen für alle genannten Reaktionen auf. (Die Gleichung für die thermische Zersetzung von **B** ist nicht erforderlich.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

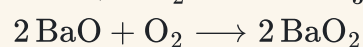
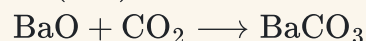
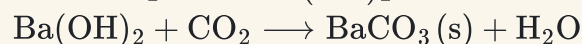
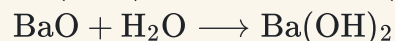
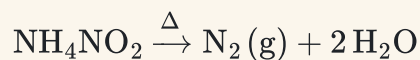
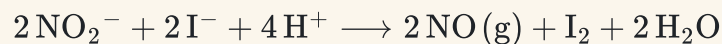
• 5.1

Stoff	Formel	Name	SMILES
A	Ba(NO ₂) ₂	Bariumnitrit	[Ba+2].[O-]N=O.[O-]N=O
B	(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat	[NH4+].[NH4+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
C	BaSO ₄	Bariumsulfat	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
D	BaO	Bariumoxid	[Ba+2].[O-2]
E	BaCO ₃	Bariumcarbonat	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]
F	BaO ₂	Bariumperoxid	[Ba+2].[O-][O-]

Die ionischen SMILES beschreiben Formeleinheiten; sie zeigen nicht die ausgedehnten Kristallgitter. Mehratomige Anionen werden durch eine mesomere Grenzstruktur dargestellt.

• 5.2

Die gesuchten ausgeglichenen Gleichungen lauten:



Dabei wird **A** unter Luftausschluss erhitzt; die Peroxidbildung erfolgt an der Luft bei 500 °C; die Carbonatzersetzung erfordert Erhitzen auf über 1400 °C. Eine alternative Gesamtgleichung für die Thermolyse von **A** wird weiter unten besprochen.

Lösung

5.1 — Identifizierung von A–F

Identifizierung des Metalls anhand von D, E und F.

Die exotherme Reaktion von **D** mit Wasser und die anschließende Fällung bei Luftkontakt lassen auf ein basisches Metalloxid schließen, das ein lösliches Hydroxid bildet. Kohlenstoffdioxid aus der Luft bildet dann ein unlösliches Carbonat. Für ein zweiwertiges Metall sind die wahrscheinlichen Formeln daher

$$D = \text{MO}, \quad E = \text{MCO}_3.$$

Beim Erhitzen des Oxids an der Luft entsteht eine oxidierend wirkende Verbindung **F**. Ein Peroxid, MO_2 , erklärt deren Fähigkeit, Iodid in angesäuerter Lösung zu oxidieren.

Bei gleichen Ausgangsmengen von **D** enthalten das Carbonat und das Peroxid gleiche Stoffmengen des Metalls. Ist x die molare Masse des Metalls, gilt

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

Daraus folgt

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

womit das Metall als **Barium** identifiziert ist.

Mit den üblichen Atommassen ergibt sich

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

in Übereinstimmung mit den angegebenen 85.8%. Somit gilt

$$\boxed{D = \text{BaO}, \quad E = \text{BaCO}_3, \quad F = \text{BaO}_2}.$$

Die zur Rückgewinnung von **D** erforderliche hohe Temperatur steht ebenfalls mit der thermischen Stabilität von Bariumcarbonat im Einklang.

Identifizierung von B und C.

Der charakteristische Geruch bei der Reaktion von **B** mit dem basischen Oxid **D** deutet auf Ammoniak hin. **B** enthält daher Ammoniumionen. Dies erklärt auch die schwach saure Reaktion seiner wässrigen Lösung.

Die Mengen von **A** und **B** müssen im Wesentlichen im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen: Ein nennenswerter Überschuss eines der beiden Ausgangssalze würde beim Sieden einen Rückstand hinterlassen. Bei der Bildung von **C** ersetzt ein Bariumion zwei Ammoniumionen, während das die Fällung bewirkende Anion erhalten bleibt. Somit gilt

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

Mit $M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

Der Massenbeitrag der Anionen zu **C** beträgt pro Mol Barium daher

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dies stimmt mit Sulfat überein, dessen molare Masse ungefähr 96.06 g mol^{-1} beträgt. Folglich gilt

$$\boxed{B = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \quad C = \text{BaSO}_4}.$$

Identifizierung von A und des Filtrats.

Pro Formeleinheit von **A** liegt ein Bariumatom vor, daher gilt

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug des Beitrags von Barium verbleiben ungefähr

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

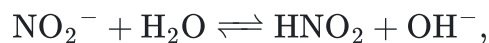
Dies entspricht zwei Nitriten mit jeweils ungefähr 46.0 g mol^{-1} . Somit gilt

$$\boxed{A = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2}.$$

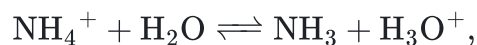
Das Filtrat ist folglich eine Ammoniumnitritlösung. Damit lassen sich die beiden verbleibenden Beobachtungen erklären:

- Nitrit oxidiert Iodid in saurer Lösung zu braunem Iod.
- Ammoniumnitrit zersetzt sich beim Erhitzen zu Stickstoff und Wasser, ohne einen festen Rückstand zu hinterlassen.

Auch das Säure-Base-Verhalten stimmt mit der Identifizierung überein:



wodurch sich die schwach basische Lösung von **A** erklärt, und



wodurch sich die schwach saure Lösung von **B** erklärt. Das Filtrat enthält keinen Überschuss an starker Säure oder starker Base; „im Wesentlichen neutral“ muss nicht genau $\text{pH} = 7$ bedeuten.

Numerische Überprüfung der Fällung.

Stoff	Molare Masse / g mol^{-1}	Aus der angegebenen Masse berechnete Stoffmenge / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

Diese Stoffmengen stimmen innerhalb der Rundung der angegebenen Massen überein. Werden die angegebenen Eduktmassen wörtlich genommen, beträgt die berechnete Niederschlagsmasse

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

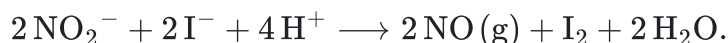
5.2 — Erläuterung der Reaktionen

Fällung und Verhalten des Filtrats.

Beim Mischen von **A** und **B** fällt Bariumsulfat aus, während Ammoniumnitrit in Lösung verbleibt:



Bei der Nachweisreaktion mit angesäuerter Iodidlösung wird der Stickstoff im Nitrit von der Oxidationsstufe +3 auf +2 reduziert, während Iodid zu Iod oxidiert wird:



Beim Sieden durchläuft Ammoniumnitrit eine innere Redoxreaktion:



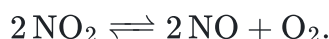
Seine beiden Stickstoffatome, die anfangs die Oxidationsstufen −3 und +3 besitzen, erreichen beide die Oxidationsstufe 0.

Herstellung und Hydratation von D.

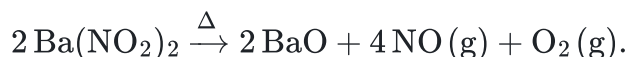
Eine ausgeglichene Gesamtgleichung für die Thermolyse von Bariumnitrit lautet



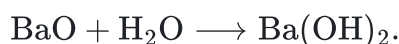
Bei hoher Temperatur kann Stickstoffdioxid dissoziieren:



Unter Einbeziehung dieser Dissoziation ergibt sich die alternative Gesamtgleichung

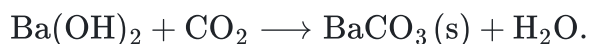


Das entstandene Bariumoxid reagiert exotherm mit Wasser:

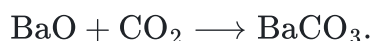


Bildung von E aus der Lösung oder direkt aus D.

Kohlenstoffdioxid aus der Luft fällt Bariumcarbonat aus der Hydroxidlösung aus:



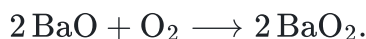
Die Gesamtumwandlung des festen Oxids bei längerem Luftkontakt lautet



Feuchtigkeit kann diese Umwandlung durch Hydratation mit anschließender Carbonatisierung begünstigen.

Bildung von F und dessen Nachweisreaktion mit Iodid.

Bei 500 °C wandelt Sauerstoff Bariumoxid in Bariumperoxid um:



In saurer Lösung werden die Sauerstoffatome des Peroxids von der Oxidationsstufe −1 auf −2 reduziert, wobei Iodid oxidiert wird:



Rückgewinnung von D und Reaktion von B mit D.

Oberhalb von 1400 °C gilt



Schließlich neutralisiert Bariumoxid Ammoniumionen, während Bariumsulfat ausfällt:



Der charakteristische Geruch stammt von **Ammoniak**.

Der Vollständigkeit halber sind nachfolgend die Namen und SMILES der weiteren in der Lösung verwendeten molekularen und ionischen Spezies aufgeführt:

Spezies	Name	SMILES
NH_4NO_2	Ammoniumnitrit	[NH4+] . [O-] N=O
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Bariumhydroxid	[Ba+2] . [OH-] . [OH-]
Ba^{2+}	Barium(II)-Ion	[Ba+2]
NH_4^+	Ammoniumion	[NH4+]
NO_2^-	Nitrition	[O-] N=O
SO_4^{2-}	Sulfation	[O-] S (=O) (=O) [O-]
HNO_2	Salpetrige Säure	O=NO
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
H_3O^+	Oxoniumion	[OH3+]
H^+	Wasserstoffion, formal als Proton dargestellt	[H+]
I^-	Iodidion	[I-]
I_2	Iod	I I
H_2O	Wasser	O
CO_2	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
O_2	Disauerstoff	O=O
N_2	Distickstoff	N#N
NH_3	Ammoniak	N
NO	Stickstoffmonoxid, Stickstoffoxid	[N] =O
NO_2	Stickstoffdioxid	[O-] [N+] =O

Die Protonenschreibweise steht in den Gleichungen für wässrige Lösungen für solvatisierte Säureprotonen. Der SMILES für Disauerstoff gibt die Bindungsverknüpfung wieder, codiert jedoch nicht dessen Triplett-Grundzustand.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Clathrathydrate von Chlor und Methan

Ein federartiger, grünlicher Feststoffniederschlag lässt sich beobachten, wenn Chlorgas in Wasser nahe seinem Gefrierpunkt eingeleitet wird. Ähnliche Niederschläge bilden sich mit anderen Gasen wie Methan und Edelgasen. Diese Stoffe sind von Interesse, weil in der Natur vermutlich gewaltige Mengen der sogenannten Methanhydrate vorkommen (in einer Größenordnung, die mit anderen Erdgasvorkommen vergleichbar ist).

Alle diese Niederschläge haben verwandte Strukturen. Die Wassermoleküle bilden knapp oberhalb des Gefrierpunkts eine durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Struktur. Die Gasmoleküle stabilisieren dieses Gerüst, indem sie die relativ großen Hohlräume in der Wasserstruktur besetzen und so Clathrate bilden. Die Kristalle der Chlor- und Methanclathrate haben dieselbe Struktur. Ihre wesentlichen Strukturmerkmale sind Dodekaeder aus 20 Wassermolekülen. Die Elementarzelle des Kristalls lässt sich als kubisch-raumzentrierte Anordnung dieser Dodekaeder auffassen, die nahezu kugelförmige Gebilde sind. Die Dodekaeder sind über zusätzliche Wassermoleküle miteinander verbunden, die auf den Flächen der Elementarzelle liegen. Auf jeder Fläche der Elementarzelle befinden sich zwei Wassermoleküle. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 1.182 nm.

In dieser Struktur gibt es zwei Arten von Hohlräumen. Die eine ist der Innenraum der Dodekaeder (**A**). Diese Hohlräume sind etwas kleiner als die Hohlräume des anderen Typs (**B**), von denen es 6 pro Elementarzelle gibt.

6.1 Wie viele Hohlräume des Typs **A** befinden sich in einer Elementarzelle?

6.2 Wie viele Wassermoleküle befinden sich in einer Elementarzelle?

6.3 Wenn alle Hohlräume ein Gastmolekül enthalten, wie groß ist dann das Verhältnis der Anzahl der Wassermoleküle zur Anzahl der Gastmoleküle?

6.4 Methanhydrat bildet sich bei Temperaturen zwischen 0-10 °C mit der Struktur aus **c**). Wie groß ist die Dichte des Clathrats?

6.5 Die Dichte von Chlorhydrat beträgt 1.26 g/cm^3 . Wie groß ist das Verhältnis der Anzahl der Wassermoleküle zur Anzahl der Gastmoleküle im Kristall?

Welche Hohlräume sind in einem perfekten Chlorhydratkristall wahrscheinlich besetzt? Kreuzen Sie eine oder mehrere Antworten an.

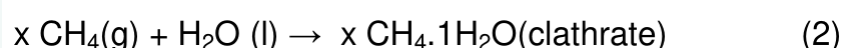
☐ Einige **A** ☐ Einige **B** ☐ Alle **A** ☐ Alle **B**

Kovalenzradien spiegeln die Atomabstände wider, wenn die Atome kovalent gebunden sind. Nichtbindungsradien oder Van-der-Waals-Radien geben ein Maß für die Größe von Atomen an, wenn diese nicht kovalent gebunden sind (modelliert als harte Kugeln).

Atom	Kovalenzradius (pm)	Nichtbindungsradius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 Schätzen Sie anhand der Kovalenz- und Nichtbindungsradien dieser Atome, soweit möglich, untere und obere Grenzen für die mittleren Radien der Hohlräume ab. Begründen Sie Ihre Überlegungen.

Betrachten wir die folgenden Vorgänge



6.7 Welche Vorzeichen haben die folgenden molaren Größen für diese Reaktionen in der angegebenen Richtung bei 4 °C? Tragen Sie –, 0 oder + ein.

	Vorzeichen
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** 2 Hohlräume des Typs **A** pro Elementarzelle.
- **6.2:** 46 Wassermoleküle pro Elementarzelle.
- **6.3:** Wasser : Gast = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.
- **6.4:** $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$.
- **6.5:** Wasser : Chlor = 46 : 6 = 23 : 3 $\approx$ 7.67 : 1. Nur **Alle B** ankreuzen; die **A**-Hohlräume sind in der hier angenommenen idealen Struktur leer.
- **6.6:** In der Näherung, bei der die Gastmoleküle in kugelförmige Hohlräume eingepasst werden, erfüllen die Radien der freien Hohlräume die Bedingungen

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

Die Größen der Gastmoleküle liefern keine obere Grenze für r_B .

- **6.7:** In der in der Frage angegebenen Reihenfolge:

$$+, -, -, -, -, -, -, -.$$

Diese Vorzeichen setzen die in der Aufgabe beschriebenen Bedingungen für die Hydratbildung voraus.

Lösung

Die molekularen Spezies sind Wasser, H_2O , SMILES o; Methan, CH_4 , SMILES c; und Chlor, Cl_2 , SMILES c1c1. Methan ist tetraedrisch, und Chlor ist ein lineares zweiatomiges Molekül. Eis besteht aus Wassermolekülen. SMILES gibt weder die Aggregatzustände dieser Stoffe noch die ausgedehnte, durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Käfigstruktur eines Clathrats an.

6.1

Eine kubisch-raumzentrierte Anordnung besitzt acht Eckpositionen, die jeweils von acht Elementarzellen geteilt werden, sowie eine Position vollständig im Inneren der Zelle. Jedes Dodekaeder enthält einen **A**-Hohlraum. Daher gilt

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

Hier bezeichnet N_A die Anzahl der **A**-Hohlräume, nicht die Avogadro-Konstante.

6.2

Die beiden Dodekaeder liefern

$$2(20) = 40$$

Wassermoleküle pro Elementarzelle.

Außerdem befinden sich auf jeder der sechs Flächen zwei zusätzliche Wassermoleküle. Jede Fläche wird von zwei benachbarten Zellen geteilt, sodass diese Moleküle folgenden Beitrag liefern:

$$6(2) \left(\frac{1}{2} \right) = 6.$$

Somit gilt

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

Es gibt zwei **A**-Hohlräume und sechs **B**-Hohlräume:

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

Mit einem Gastmolekül in jedem Hohlraum ergibt sich

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1}.$$

6.4

Bei vollständiger Besetzung mit Methan enthält eine Elementarzelle 46 Wassermoleküle und acht Methanmoleküle.

Wir verwenden die üblichen Konstanten

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Kantenlänge und das Volumen der Elementarzelle betragen

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm}, \\ V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Die Masse pro Zelle ist

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

Damit folgt

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

Sei n die Anzahl der Chlormoleküle pro Elementarzelle. Das Wassergitter enthält weiterhin 46 Wassermoleküle. Mit

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

gilt für die Dichte

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

Daraus folgt

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}}a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

Die geringe Abweichung von sechs ist mit der Genauigkeit der angegebenen Dichte vereinbar: Genau sechs Chlormoleküle würden eine Dichte von 1.261 g cm^{-3} ergeben, die auf 1.26 g cm^{-3} gerundet wird.

Die ideale Zusammensetzung weist daher folgendes Verhältnis auf:

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1}.$$

Es gibt genau sechs größere **B**-Hohlräume. Die beabsichtigte größenselektive Deutung ist, dass Chlor diese größeren Hohlräume besetzt, während die kleineren **A**-Hohlräume leer bleiben. Auf dem Antwortbogen ist daher Folgendes anzukreuzen:

☐ Einige **A** ☐ Einige **B** ☐ Alle **A** ☒ Alle **B**

Die Dichte bestimmt die Anzahl der Gastmoleküle; um die besetzten Hohlräume zu identifizieren, wird zusätzlich diese größenbasierte Deutung herangezogen.

6.6

Wir nähern einen Hohlraum durch eine Kugel an, die sein Gastmolekül umschließen kann.

Für Methan wird die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslänge aus den Kovalenzradien abgeschätzt:

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

Die durch den Nichtbindungsradius bestimmte äußere Oberfläche eines Wasserstoffatoms reicht weitere 120 pm nach außen. Eine Kugel, deren Mittelpunkt auf dem Kohlenstoffatom liegt und die das Methanmolekül umschließt, hat somit den Radius

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

Für Chlor beträgt die geschätzte Bindungslänge

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

Vom Mittelpunkt der Bindung aus gemessen ist die äußerste Oberfläche um eine halbe Bindungslänge zuzüglich eines Nichtbindungsradius von Chlor entfernt:

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

Methan passt in beide Hohlraumtypen. Bei der auf Größenausschluss beruhenden Deutung von **6.5** passt Chlor in **B**, ist aber für **A** zu groß. Daher erfüllen die effektiven Radien des freien Raums die Bedingungen

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm},$$

$$r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

Es ist kein größeres Gastmolekül angegeben, das nicht in **B** passt; daher liefert dieser Vergleich keine obere Grenze für r_B . Dies sind näherungsweise Grenzen für die Einpassung in kugelförmige Hohlräume, da die Moleküle und Käfige keine perfekten Kugeln sind.

6.7

Vorgang (1) ist das Gefrieren:



Vorgang (2), mit ganzzahligen Koeffizienten geschrieben, ist die Bildung von Methanclathrat:



Das feste Produkt gibt die Zusammensetzung des Clathrats an. Division dieser Gleichung durch 46 ergibt die in der Frage verwendete Normierung mit

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

Somit werden beide Vorgänge pro Mol Wasser verglichen.

Bei 4 °C ist flüssiges Wasser gegenüber gewöhnlichem Eis stabil, sodass das Gefrieren thermodynamisch ungünstig ist:

$$\Delta G_{\text{m}}(1) > 0.$$

Beim Gefrieren wird Wärme freigesetzt, und es entsteht eine stärker geordnete Phase:

$$\Delta H_{\text{m}}(1) < 0, \quad \Delta S_{\text{m}}(1) < 0.$$

Unter den in der Frage vorausgesetzten Bedingungen für die Hydratbildung ist Vorgang (2) thermodynamisch günstig:

$$\Delta G_{\text{m}}(2) < 0.$$

Er ordnet das Wassergerüst und schließt das ursprünglich gasförmige Methan räumlich ein. Der beabsichtigte qualitative Entropievergleich lautet daher

$$\Delta S_{\text{m}}(2) < \Delta S_{\text{m}}(1) < 0.$$

Mit

$$\Delta H_{\text{m}} = \Delta G_{\text{m}} + T\Delta S_{\text{m}},$$

sind für Vorgang (2) beide Terme auf der rechten Seite negativ, sodass

$$\Delta H_{\text{m}}(2) < 0.$$

Außerdem gilt

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}}(2) - \Delta H_{\text{m}}(1) &= [\Delta G_{\text{m}}(2) - \Delta G_{\text{m}}(1)] \\ &\quad + T[\Delta S_{\text{m}}(2) - \Delta S_{\text{m}}(1)] < 0, \end{aligned}$$

weil beide Differenzen in den eckigen Klammern negativ sind.

Die ausgefüllte Tabelle lautet:

Größe	Vorzeichen
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	—
$\Delta H_m(1)$	—
$\Delta H_m(2)$	—
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Das Dithionat-Ion

Das Dithionat-Ion ($S_2O_6^{2-}$) ist ein recht reaktionsträges anorganisches Ion. Es kann hergestellt werden, indem Schwefeldioxid kontinuierlich in eisgekühltes Wasser eingeleitet wird, dem in kleinen Portionen Mangandioxid zugesetzt wird. Unter diesen Bedingungen entstehen Dithionat- und Sulfat-Ionen.

7.1 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die beiden Reaktionen auf.

Nach Abschluss der Reaktion wird dem Gemisch $Ba(OH)_2$ zugesetzt, bis die Sulfat-Ionen vollständig ausgefällt sind. Anschließend wird Na_2CO_3 zugegeben.

7.2 Stellen Sie die ausgeglichene Gleichung für die Reaktion auf, die bei der Zugabe von Na_2CO_3 stattfindet.

Anschließend wird Natriumdithionat durch Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels auskristallisiert. Die erhaltenen Kristalle lösen sich leicht in Wasser und bilden mit $BaCl_2$ -Lösung keinen Niederschlag. Wird der Feststoff erhitzt und bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, wird ein Massenverlust von 14.88 % beobachtet. Das entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser und bildet mit $BaCl_2$ -Lösung keinen Niederschlag. Wird eine weitere Probe der ursprünglichen Kristalle einige Stunden lang bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, tritt ein Massenverlust von 41.34 % auf. Das entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser und bildet mit $BaCl_2$ -Lösung einen weißen Niederschlag.

7.3 Geben Sie die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle an und stellen Sie ausgeglichene Gleichungen für die beiden beim Erhitzen ablaufenden Vorgänge auf.

Obwohl das Dithionat-Ion aus thermodynamischer Sicht ein recht gutes Reduktionsmittel ist, reagiert es in Lösung bei Raumtemperatur nicht mit Oxidationsmitteln. Bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ kann es jedoch in sauren Lösungen oxidiert werden. Mit Brom als Oxidationsmittel wurde eine Reihe kinetischer Experimente durchgeführt.

7.4 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion zwischen Brom und dem Dithionat-Ion auf.

Die Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) der Reaktion wurden in mehreren Experimenten bei 75 °C bestimmt.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol dm ⁻³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol dm ⁻³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol dm ⁻³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

7.5 Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich Br_2 , H^+ und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz sowie den Wert und die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten.

In ähnlichen Experimenten wurden bei 75 °C auch Chlor, Bromat-Ionen, Wasserstoffperoxid und Chromat-Ionen als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Geschwindigkeitsgesetze dieser Vorgänge sind analog zu dem für Brom beobachteten Gesetz; die Einheiten aller Geschwindigkeitskonstanten sind gleich, und ihre Werte betragen 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2) und 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Es wurden auch Experimente in saurer Natriumdithionat-Lösung ohne Oxidationsmittel durchgeführt. Bei der Verfolgung der Vorgänge mittels UV-Spektrophotometrie wurde das langsame Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei etwa 275 nm beobachtet. Obwohl das Hydrogensulfat-Ion ein nachweisbares Reaktionsprodukt ist, absorbiert es kein Licht oberhalb von 200 nm.

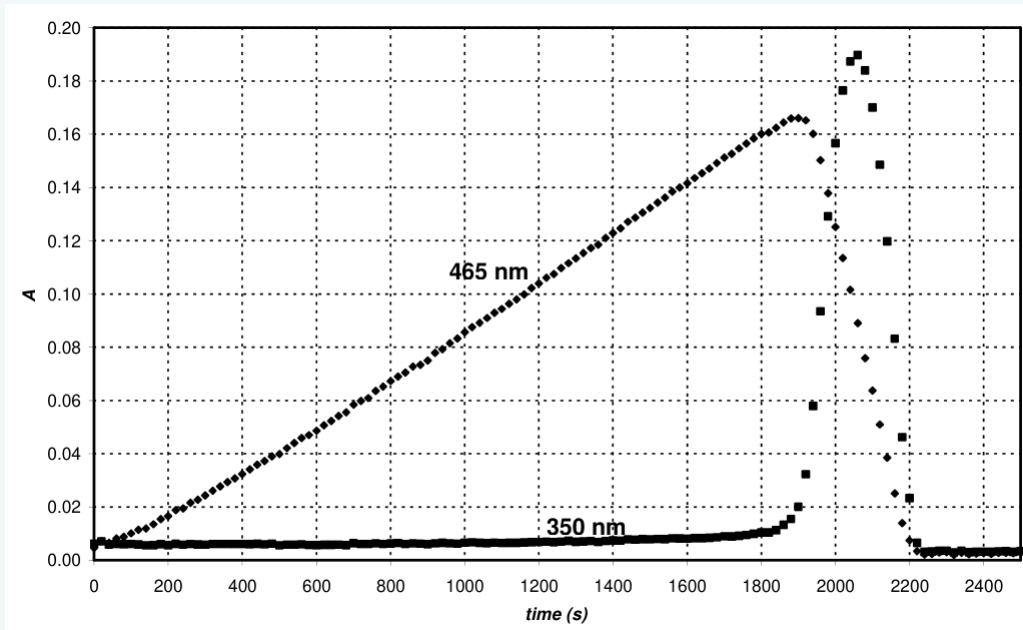
7.6 Geben Sie die Formel der hauptsächlich für die neue Absorptionsbande verantwortlichen Spezies an und stellen Sie die ausgeglichene Gleichung der chemischen Reaktion auf, die in Abwesenheit von Oxidationsmitteln stattfindet.

In einem Experiment wurde die Absorbanz bei 275 nm bei den Anfangskonzentrationen $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$ und $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$ verfolgt; die Temperatur betrug 75 °C. Es wurde eine kinetische Kurve pseudo-erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 10 Stunden und 45 Minuten gefunden.

7.7 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Schlagen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionen vor, bei denen ein Oxidationsmittel eingesetzt wurde.

Als Periodat-Ionen (die in wässriger Lösung als H_4IO_6^- vorliegen) als Oxidationsmittel für Dithionat-Ionen eingesetzt wurden, wurden bei 75°C im selben Experiment bei zwei verschiedenen Wellenlängen die beiden im Diagramm dargestellten kinetischen Kurven aufgenommen. Die Anfangskonzentrationen betrugen $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$. Bei 465 nm absorbiert nur I_2 , dessen molarer Absorptionskoeffizient $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Bei 350 nm absorbiert nur I_3^- , dessen molarer Absorptionskoeffizient $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die optische Weglänge betrug 0.874 cm .



7.8 Stellen Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für die Reaktionen auf, die im Bereich zunehmender Absorbanz bei 465 nm und im Bereich abnehmender Absorbanz bei 465 nm stattfinden.

Berechnen Sie den erwarteten Zeitpunkt der maximalen Absorbanz der bei 465 nm gemessenen kinetischen Kurve.

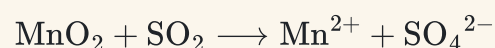
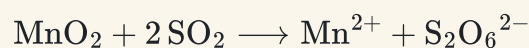
Schätzen Sie das erwartete Verhältnis der Steigungen der ansteigenden und abfallenden Bereiche der bei 465 nm gemessenen kinetischen Kurve ab.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

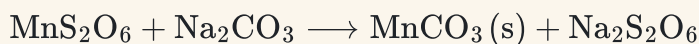
Antworten

Die Namen der Spezies und ihre SMILES sind in den entsprechenden Teilen der Lösung angegeben und gelten für alle folgenden Gleichungen.

• 7.1



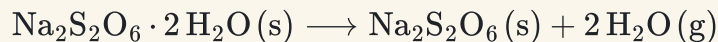
- 7.2



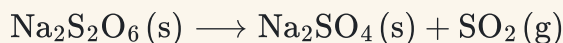
Carbonat fällt auch etwaiges noch gelöstes Barium als Bariumcarbonat aus.

- 7.3 Die Kristalle bestehen aus **Natriumdithionat-Dihydrat**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

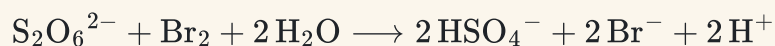
Bei 130 °C:



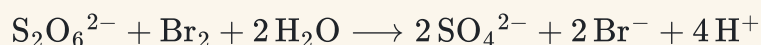
Die anschließende Zersetzung bei 300 °C lautet:



- 7.4



Gleichwertig dazu:

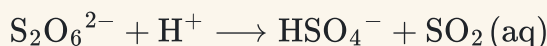


- 7.5 Die Reaktionsordnungen bezüglich Br_2 , H^+ und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sind **0, 1 bzw. 1**.

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], \quad k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

bei 75 °C.

- 7.6 Die absorbierende Spezies ist **gelöstes Schwefeldioxid**, $\text{SO}_2(\text{aq})$.

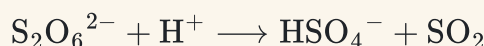


- 7.7

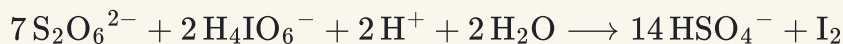
$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

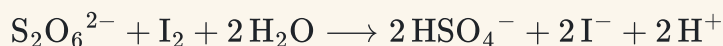
Eine damit vereinbare geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist:



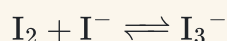
- 7.8 Während des Anstiegs der Absorbanz lautet die Gesamtreaktion:



Während der Abnahme der Absorbanz:



Das vorübergehende Triiodid-Signal entsteht durch:



Der vorhergesagte Zeitpunkt des Maximums und das Steigungsverhältnis sind:

$$t_{\text{max}} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

Das vorzeichenbehaftete Verhältnis beträgt somit $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$.

Lösung

Durch Punkte getrennte SMILES für Salze und Hydrate geben deren ionische Zusammensetzung an, nicht ihre Kristallstruktur oder Hydratationsgeometrie.

7.1 — Bildung von Dithionat und Sulfat

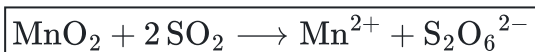
Die relevanten Spezies sind:

Spezies	SMILES
Dithionat-Ion, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Schwefeldioxid, SO_2	O=S=O
Sulfat-Ion, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Mangan(II)-Ion, Mn^{2+}	[Mn+2]
Mangan(IV)-oxid, MnO_2	[Mn+4].[O-2].[O-2]

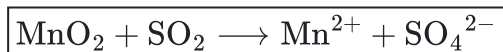
Der SMILES für Mangandioxid stellt eine Formeleinheit eines ausgedehnten Festkörpers formal ionisch dar. Dithionat enthält eine S–S-Bindung, die zwei annähernd tetraedrische Schwefelzentren miteinander verbindet.

Mangan wird unter Aufnahme von zwei Elektronen von +4 auf +2 reduziert. Schwefel hat im Schwefeldioxid zunächst die Oxidationszahl +4.

Bei der Bildung von Dithionat steigt die Oxidationszahl jedes der beiden Schwefelatome auf +5, wodurch die benötigten zwei Elektronen bereitgestellt werden:



Alternativ liefert die Oxidation eines Schwefelatoms auf +6 zwei Elektronen und führt zur Bildung von Sulfat:



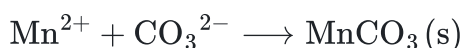
In beiden Gleichungen sind Atome und Ladungen ohne zusätzliches Wasser oder Wasserstoff-Ionen ausgeglichen.

7.2 — Zugabe von Natriumcarbonat

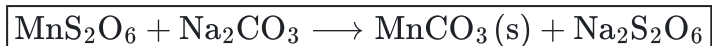
Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Mangan(II)-dithionat, MnS_2O_6	[Mn+2].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Natriumcarbonat, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Carbonat-Ion, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Mangan(II)-carbonat, MnCO_3	[Mn+2].[O-]C(=O)[O-]
Natriumdithionat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Barium-Ion, Ba^{2+}	[Ba+2]
Bariumcarbonat, BaCO_3	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]

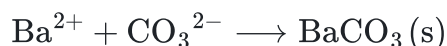
Nach der Entfernung des Sulfats fällt Carbonat das verbleibende gelöste Mangan(II) aus:



Die entsprechende Gleichung mit den Salzformeln zeigt die Bildung von löslichem Natriumdithionat:



Etwaiges von der vorherigen Zugabe noch gelöstes Barium wird ebenfalls entfernt:



7.3 — Zusammensetzung und thermische Zersetzung

Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Natriumdithionat-Dihydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Na+] . [Na+] . [O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-] . O . O
Wasser, H_2O	O
Natriumsulfat, Na_2SO_4	[Na+] . [Na+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
Bariumsulfat, BaSO_4	[Ba+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

Die Kristalle seien $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Mit den üblichen gerundeten Atommassen gilt:

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

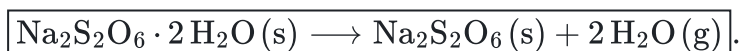
Das Ausbleiben eines Bariumniederschlags nach dem Erhitzen auf 130°C ist mit dem Erhalt des Dithionats vereinbar. Wird der erste Massenverlust Wasser zugeordnet, ergibt sich

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

Daraus folgt

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

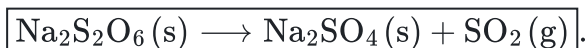
Die Kristalle bestehen somit aus **Natriumdithionat-Dihydrat**, und die Dehydratisierung lautet



Die molare Masse des Hydrats beträgt etwa $242.132 \text{ g mol}^{-1}$. Nach der Behandlung bei 300°C beträgt die verbleibende Masse pro Mol des ursprünglichen Hydrats

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

Dies entspricht einem Mol Natriumsulfat, $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$. Das wasserfreie Dithionat zersetzt sich daher durch Disproportionierung:



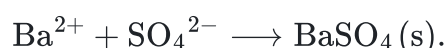
Die Oxidationszahl eines Schwefelatoms ändert sich von +5 auf +6, die des anderen von +5 auf +4. Ausgehend von den ursprünglichen Kristallen lautet die Gesamtreaktion



Der daraus vorhergesagte gesamte Massenverlust beträgt

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

Der Sulfatrückstand erklärt den weißen Niederschlag:



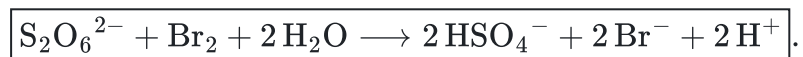
7.4 — Oxidation durch Brom

Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Brom, Br ₂	BrBr
Bromid-Ion, Br ⁻	[Br-]
Wasserstoff-Ion, H ⁺	[H+]
Hydrosulfat-Ion, HSO ₄ ⁻	OS(=O)(=O)[O-]

Die Schreibweise mit Wasserstoff-Ionen steht für die Acidität in wässriger Lösung; sie beschreibt nicht die Solvatation der Protonen.

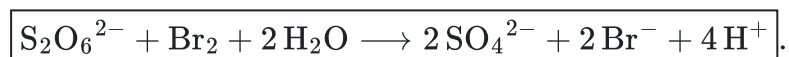
Bei der Oxidation der beiden Schwefelatome von +5 auf +6 werden zwei Elektronen freigesetzt. Ein Brommolekül nimmt diese Elektronen auf und bildet zwei Bromid-Ionen. Wird Hydrosulfat als schwefelhaltiges Produkt in saurer Lösung geschrieben, ergibt sich



Unter Verwendung von



lautet die gleichwertige Gleichung mit Sulfat



7.5 — Geschwindigkeitsgesetz und Geschwindigkeitskonstante

Das empirische Geschwindigkeitsgesetz wird angesetzt als

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

Die unabhängig voneinander variierten Konzentrationen ergeben die Reaktionsordnungen:

- Eine Änderung der Bromkonzentration von 0.100 auf 0.500 mol dm⁻³ lässt die Geschwindigkeit im Wesentlichen unverändert, also ist $a = 0$.
- Eine Verfünffachung der Dithionatkonzentration von 0.0100 auf 0.0500 mol dm⁻³ ändert die Geschwindigkeit von 129 auf 640, also ungefähr um den Faktor fünf. Somit ist $c = 1$.
- Eine Verfünffachung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 0.100 auf 0.500 mol dm⁻³ ändert die Geschwindigkeit von 128 auf 640, innerhalb der angegebenen Werte also genau um den Faktor fünf. Somit ist $b = 1$.

Daher gilt

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}].$$

Mit den Werten des ersten Experiments ergibt sich

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

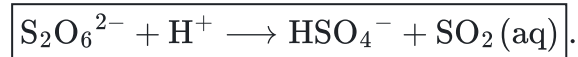
Die empirische Gesamtreaktionsordnung ist zwei.

7.6 — Reaktion ohne Oxidationsmittel

Die absorbierende Spezies ist **Schwefeldioxid**, $\text{SO}_2(\text{aq})$, SMILES $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.

Dithionat kann disproportionieren: Ein Schwefelatom wird von +5 auf +6 oxidiert, wobei Hydrogensulfat entsteht, während das andere auf +4 reduziert wird. Im stark sauren Medium liegt das letztgenannte Produkt überwiegend als gelöstes Schwefeldioxid vor.

Die ausgeglichene Gleichung lautet



Hydrogensulfat absorbiert laut Aufgabenstellung nicht bei 275 nm, sodass die anwachsende Bande dem Produkt Schwefeldioxid zugeordnet wird.

7.7 — Halbwertszeit und geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

Wasserstoff-Ionen liegen gegenüber Dithionat in großem Überschuss vor, sodass ihre Konzentration annähernd konstant bleibt. Daher gilt

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

wobei

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+].$$

Die Halbwertszeit beträgt

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

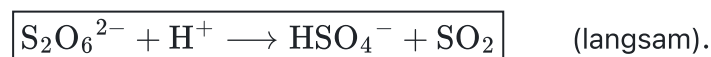
Für einen Zerfall erster Ordnung gilt

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

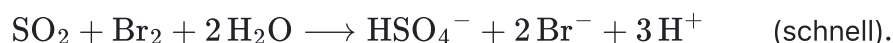
Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ist

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

Dies stimmt mit dem Ergebnis für Brom und mit den Konstanten für die anderen Oxidationsmittel überein. Zusammen mit der nullten Ordnung bezüglich Brom spricht dies für eine gemeinsame langsame Reaktion, an der das Oxidationsmittel nicht beteiligt ist:



Das freigesetzte Schwefeldioxid wird anschließend rasch oxidiert. Mit Brom gilt beispielsweise



Die Addition dieser beiden Reaktionen ergibt die Gesamtgleichung in 7.4. Dies ist ein mit den kinetischen Befunden vereinbarer Mechanismus; die Geschwindigkeitsdaten allein legen seine mikroskopischen Elementarschritte nicht eindeutig fest.

7.8 — Periodat, Iodbildung und Iodverbrauch

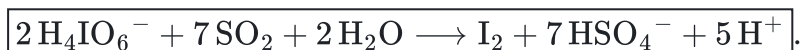
Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Tetrahydrogenorthoperiodat-Ion, H_4IO_6^-	[O-][I+](O)(O)(O)(O)[O-]
Iod, I_2	II
Iodid-Ion, I^-	[I-]
Triiodid-Ion, I_3^-	I[I-]I

Der SMILES für Periodat ist eine ladungsgetrennte Darstellung; Iod hat sechs benachbarte Sauerstoffatome in einer annähernd oktaedrischen Anordnung. Triiodid ist linear und weist eine Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung auf, die durch den SMILES mit Einfachbindungen nicht vollständig beschrieben wird.

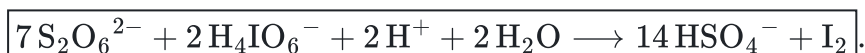
Zunehmende Absorbanz bei 465 nm.

Die langsame Reaktion in 7.7 liefert Schwefeldioxid. Periodat oxidiert dieses Schwefeldioxid rasch und wird dabei zu Iod reduziert:



Die Stöchiometrie folgt aus der Elektronenbilanz: Die Oxidationszahl von zwei Iodatomen sinkt jeweils von +7 auf 0, wobei sie vierzehn Elektronen aufnehmen; sieben Schwefeldioxidmoleküle liefern jeweils zwei Elektronen.

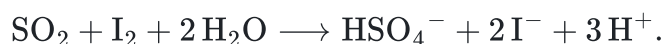
Durch Addition der siebenfachen langsamen Dithionatzersetzung ergibt sich



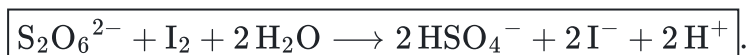
Somit **erzeugen sieben Dithionat-Ionen ein Iodmolekül**, und die Absorbanz bei 465 nm steigt.

Abnehmende Absorbanz bei 465 nm.

Sobald das Periodat aufgebraucht ist, reduziert neu gebildetes Schwefeldioxid das Iod:

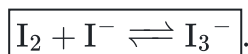


Unter Einbeziehung der langsamen Dithionatzersetzung ergibt sich

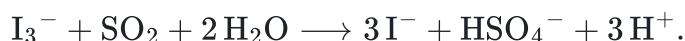


Nun **verbraucht ein Dithionat-Ion ein Iodmolekül**.

Mit zunehmender Iodidkonzentration bildet ein Teil des verbleibenden Iods Triiodid:



Dies erklärt das vorübergehende Signal bei 350 nm. Schließlich wird auch Triiodid reduziert:



Zeitpunkt der maximalen Iodabsorbanz.

Das Maximum tritt ungefähr dann auf, wenn das gesamte Periodat in Iod umgewandelt worden ist. Die dafür erforderliche Stoffmenge an zersetztem Dithionat pro Volumeneinheit beträgt

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2}[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2}(5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dies sind nur

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

des anfänglich vorhandenen Dithionats, sodass die Annahme einer annähernd konstanten Geschwindigkeit angemessen ist:

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Daher gilt

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

Die Berücksichtigung des Dithionatverbrauchs bei konstant gehaltener Acidität ergibt die geringfügige Verfeinerung

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s}.$$

Beide Abschätzungen stimmen mit dem Diagramm überein.

Die erwartete Höhe des Maximums ermöglicht eine unabhängige stöchiometrische Überprüfung. Unter Vernachlässigung der geringen Triiodidmenge in der Nähe des Iodmaximums gilt

$$[\text{I}_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz liefert dann

$$A_{465, \max} = \varepsilon l [\text{I}_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

in Übereinstimmung mit dem dargestellten Maximum.

Die scheinbar hohe Triiodidabsorbanz bedeutet keine entsprechend hohe Konzentration: Ihr Maximum $A_{350} \approx 0.19$ entspricht lediglich

$$[\text{I}_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Verhältnis der Steigungen.

Mit v sei die annähernd konstante Geschwindigkeit der Dithionatzersetzung bezeichnet. Wird die vorübergehende Umverteilung zu Triiodid vernachlässigt, gilt

$$\left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{decrease}} = -v.$$

Da $A_{465} = \varepsilon l [\text{I}_2]$ gilt, gilt dasselbe Verhältnis für die Steigungen der Absorbanzkurve:

$$\boxed{\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}}.$$

Der abfallende Bereich ist somit erwartungsgemäß dem Betrag nach ungefähr **siebenmal steiler**. Die Triiodidbildung und die geringe Abnahme der Dithionatkonzentration führen zu Abweichungen von dieser einfachen Abschätzung.

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: Photochemie von Cer(III)-chlorid-Lösungen

Frau Z war eine begabte Studentin, deren Forschungsprojekt darin bestand, die Komplexbildung aller Lanthanoid(III)-Ionen mit neu entwickelten komplexbildenden Liganden zu messen. Eines Tages verfolgte sie in einem Spektralphotometer die UV-VIS-Absorption von Ce(III) mit einem besonders schwach komplexbildenden Liganden. Sie bemerkte, dass sich bis zum Ende des 12-stündigen Experiments einige kleine Gasblasen in der geschlossenen Küvette gebildet hatten. Bald erkannte sie, dass die Anwesenheit des Liganden für die Blasenbildung nicht erforderlich war, und setzte ihre Versuche mit einer angesäuerten CeCl_3 -Lösung fort. Wenn sie die Lösung lediglich im Spektralphotometer aufbewahrte, ohne das Gerät einzuschalten, trat niemals Blasenbildung auf. Als Nächstes verwendete Frau Z einen kleinen Quarzkolben, in den sie eine chloridionenselektive Elektrode eintauchte und aus dem sie außerdem regelmäßig Proben für spektralphotometrische Messungen entnehmen konnte. Sie kalibrierte die chloridionenselektive Elektrode mit zwei verschiedenen NaCl -Lösungen und erhielt folgende Ergebnisse:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

8.1 Geben Sie eine Formel an, mit der sich die Chloridionenkonzentration einer unbekannten Probe aus der gemessenen Elektrodenspannung (E) berechnen lässt.

Frau Z bestimmte auch den molaren Absorptionskoeffizienten von Ce^{3+} ($\varepsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei 295 nm und vorsichtshalber auch den von Ce^{4+} ($\varepsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

8.2 Geben Sie eine Formel an, mit der sich die Ce^{3+} -Konzentration aus der bei 295 nm gemessenen Absorbanz (A) einer CeCl_3 -haltigen Lösung berechnen lässt (Schichtdicke der Küvette: 1.000 cm).

Frau Z stellte eine Lösung her, die $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ und $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ enthielt, und begann ihr Experiment, indem sie eine Quarzlampe einschaltete. HCl absorbiert bei 295 nm nicht.

8.3 Welche anfänglichen Messwerte waren für die Absorbanz ($A_{295 \text{ nm}}$) und die Spannung (E) zu erwarten?

Vor dem quantitativen Experiment leitete Frau Z das gebildete Gas in eine sorgfältig neutralisierte Methylorange-Lösung (Säure-Base- und Redoxindikator). Obwohl sie Gasblasen durch die Lösung aufsteigen sah, änderte sich die Farbe auch nach einem Tag nicht und verblasste auch nicht.

8.4 Geben Sie die Formeln zweier Gase an, die aus Elementen der bestrahlten Probe bestehen und angesichts der Ergebnisse dieses Experiments nicht vorhanden sein konnten.

Während ihres quantitativen Experiments zeichnete sie regelmäßig die Absorbanz- und Spannungswerte auf. Die Unsicherheit der spektralphotometrischen Messungen beträgt ± 0.002 , die Genauigkeit der Spannungsmessungen beträgt $\pm 0.3 \text{ mV}$.

Zeit (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499

Zeit (min)	0	120	240	360	480
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 Schätzen Sie die mittlere Änderungsgeschwindigkeit der Konzentrationen von Ce^{3+} , Cl^- und H^+ ab.

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = d[\text{Cl}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt = ?$$

Am folgenden Tag verwendete Frau Z einen intensiven monochromatischen Lichtstrahl (254 nm) mit einer Leistung von 0.0500 W. Sie leitete dieses Licht durch einen 5 cm langen Quarzphotoreaktor, der mit derselben sauren CeCl_3 -Lösung gefüllt war, die sie zuvor verwendet hatte. Sie bestimmte den molaren Absorptionskoeffizienten von Ce^{3+} ($\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei 254 nm.

8.6 Wie viel Prozent des Lichts werden in diesem Versuchsaufbau absorbiert?

Mit der Apparatur konnte sie das Gas zunächst durch ein Trockenrohr leiten, das Spuren von Wasserdampf entfernte, und anschließend in eine geschlossene Kammer mit einem Volumen von 68 cm^3 . Die Kammer war mit einem hochpräzisen Manometer und einer Zündvorrichtung ausgestattet. Sie füllte die Kammer zunächst mit trockenem Argon bis zu einem Druck von 102165 Pa und schaltete dann die Lampe ein. Innerhalb von 18.00 Stunden stieg der Druck auf 114075 Pa. Die Temperatur der Apparatur betrug 22.0°C .

8.7 Schätzen Sie die Stoffmenge des in der Kammer gesammelten Gases ab.

Zu diesem Zeitpunkt schaltete Frau Z das Licht aus und betätigte den Zündknopf. Nachdem die Kammer wieder auf die Anfangstemperatur abgekühlt war, betrug der Enddruck 104740 Pa.

8.8 Schlagen Sie die Formel(n) des bzw. der gebildeten und gesammelten Gase vor und geben Sie die ausgeglichene Gleichung der ursprünglichen chemischen Reaktion an, die unter Bestrahlung stattfindet.

8.9 Wie hoch wäre der Enddruck nach der Zündung, wenn die Kammer vor der Zündung 24 Stunden lang befüllt worden wäre?

8.10 Schätzen Sie die Quantenausbeute der Produktbildung in der Ce(III) -Lösung ab.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8.1** Für das Chloridion, Cl^- ($[\text{Cl}^-]$):

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 8.2** Für das Cer(III)-Ion, Ce^{3+} ($[\text{Ce}^{3+}]$), in der Ausgangslösung:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 8.3** $A_{295 \text{ nm}} = 0.352, \quad E = 19.2 \text{ mV}.$

- 8.4** Chlorwasserstoff, HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$), und Chlor, Cl_2 (ClCl).

- **8.5** Alle drei mittleren Änderungsgeschwindigkeiten sind nicht von null zu unterscheiden:

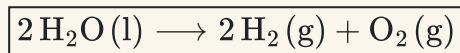
$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Dabei bezeichnet H^+ das Wasserstoffion bzw. Proton ($[\text{H}^+]$).

- **8.6** $100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$

- **8.7** $n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$

- **8.8** Wasserstoff, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$), und Sauerstoff, O_2 ($\text{O}=\text{O}$), im Stoffmengenverhältnis 2 : 1. Wasser (o) wird photochemisch zersetzt:



unter Bestrahlung, wobei Cer(III) als Photokatalysator wirkt.

- **8.9** $p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}.$

- **8.10** Bei Berücksichtigung beider gasförmiger Produkte:

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ Moleküle pro absorbiertem Photon}.$$

Die Ausbeuten der einzelnen Produkte betragen

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

Lösung

Die SMILES geben chemische Spezies und ihre Bindungsverknüpfungen an; sie stellen weder die Solvation in wässriger Lösung noch die Koordinationsgeometrie des Cers dar. Die Sauerstoff-SMILES $\text{O}=\text{O}$ codiert nicht den Triplett-Spin des Grundzustands.

8.1

Die Chloridelektrode zeigt eine logarithmische Abhängigkeit der Spannung von der Konzentration:

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Die beiden Kalibrierkonzentrationen unterscheiden sich um den Faktor zehn, woraus folgt:

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

Bei $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ ist der Logarithmus null, sodass $a = -32.2 \text{ mV}$. Daher gilt

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

und somit

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

Das Lambert-Beer-Gesetz lautet

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Für eine Lösung, deren Cer als Cer(III) vorliegt, gilt

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

also

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Wäre auch Cer(IV), Ce^{4+} ($[\text{Ce}^{4+}]$), vorhanden, müsste dessen Beitrag berücksichtigt werden:

$$A = \ell (\varepsilon_3 [\text{Ce}^{3+}] + \varepsilon_4 [\text{Ce}^{4+}]).$$

8.3

Cer(III)-chlorid, CeCl_3 ($[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$), liefert drei Chloridionen pro Cerion. Gelöster Chlorwasserstoff liefert ein Chloridion pro Formeleinheit. Somit gilt

$$[\text{Cl}^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die anfängliche Absorbanz beträgt

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

Die anfängliche Elektrodenspannung beträgt

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

also

$$\boxed{E_0 = 19.2 \text{ mV}.}$$

8.4

Die beiden ausgeschlossenen Gase sind:

- **Chlorwasserstoff, HCl:** Beim Lösen würde er die sorgfältig neutralisierte Indikatorlösung ansäuern und die Farbe des Methylorange verändern.
- **Chlor, Cl_2 :** Es würde den Indikator oxidativ bleichen; seine Reaktion mit Wasser säuert die Lösung ebenfalls an.

Das Ausbleiben sowohl einer Farbänderung als auch eines Verblässens schließt diese Gase in nachweisbaren Mengen in diesem qualitativen Experiment aus.

8.5

Eine konstante Absorbanz und eine konstante Elektrodenspannung sind innerhalb der angegebenen Unsicherheiten mit allen Messwerten vereinbar. Insbesondere betragen die Änderungen zwischen den Anfangs- und Endwerten lediglich

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV}.$$

Keine dieser Änderungen belegt einen Trend der Konzentration.

Die Absorbanz schließt auch eine nachweisbare Nettoumwandlung von Cer(III) in Cer(IV) aus. Sei $c_T = c_3 + c_4$ die unveränderte Gesamtkonzentration an Cer. Dann gilt

$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

Da

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

würde bereits eine geringe Anreicherung von Cer(IV) die Absorbanz merklich erhöhen. Die Messungen zeigen keine nachweisbare Nettoänderung der Verteilung der Oxidationsstufen des Cers.

Die konstante Elektrodenspannung weist ebenso darauf hin, dass keine nachweisbare Änderung der Chloridkonzentration vorliegt. Bei dieser Acidität ergibt sich aus der Ladungsbilanz

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Cl}^-].$$

Folglich bleibt auch die Wasserstoffionenkonzentration innerhalb der experimentellen Auflösung konstant:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

8.6

Bei 254 nm beträgt die Absorbanz über die Länge des Photoreaktors

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

Da $A = -\log_{10}(I/I_0)$, gilt

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

Der absorbierte Prozentsatz beträgt daher

$$100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$$

Praktisch das gesamte einfallende Licht wird absorbiert.

8.7

Die Stoffmenge des Argons, n_{Ar} ($[n_{\text{Ar}}]$), bleibt unverändert. Bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur ist der Druckanstieg daher auf das neu gesammelte Gas zurückzuführen:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa}.$$

Mit

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K},$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Somit gilt entsprechend der Genauigkeit des angegebenen Volumens

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

8.8

Das Gasgemisch reagiert bei der Zündung, wie der deutliche Druckabfall zeigt. Wasserstoff ist brennbar, während Sauerstoff das für die Verbrennung in der anfangs mit Argon gefüllten Kammer erforderliche Oxidationsmittel liefert. Beide Gase sind mit dem unveränderten Methylorange-Indikator vereinbar.

Die Messungen an der Lösung zeigen keinen nachweisbaren Nettoverbrauch von Cer(III), Chlorid- oder Wasserstoffionen. Der damit vereinbare Gesamtprozess ist daher die lichtgetriebene Zersetzung von Wasser:



Cer(III) absorbiert das Licht und wird insgesamt regeneriert. Die Gase entstehen im Stoffmengenverhältnis

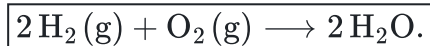
$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

Ihre Stoffmengen nach 18 Stunden betragen folglich

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Durch die Zündung wird die Gesamtreaktion umgekehrt:



Nach dem Abkühlen verteilt sich das neu gebildete Wasser auf die flüssige Phase und die Dampfphase.

8.9

Der Argonpartialdruck kehrt auf seinen ursprünglichen Wert zurück, wenn die Kammer wieder ihre ursprüngliche Temperatur erreicht. Nach dem 18-stündigen Experiment beträgt der Beitrag des Wasserdampfs daher

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa}.$$

Bei der Verbrennung entstehen aus jeweils drei Molekülen des gesammelten Gases zwei Wassermoleküle. Blicke dieses gesamte Wasser gasförmig, würde sein Druckbeitrag betragen:

$$p_{\text{H}_2\text{O, vollständig dampfförmig}} = \frac{2}{3} (11910) = 7940 \text{ Pa}.$$

Der beobachtete Beitrag ist deutlich kleiner, sodass ein Teil des Wassers kondensiert ist. Somit liegt flüssiges Wasser vor, und der Dampf ist bei der Endtemperatur gesättigt.

Werden die Gase 24 Stunden lang gesammelt, entsteht bei der Zündung mehr Wasser. Bei derselben Endtemperatur erhöht das zusätzliche Wasser die Flüssigkeitsmenge, während der Gleichgewichtsdampfdruck gleich bleibt. Daher gilt

$$p_{\text{final, 24h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa}.$$

8.10

Die Quantenausbeute ist die Anzahl der gebildeten Produktmoleküle pro absorbiertem Photon. Nach 8.6 werden praktisch alle einfallenden Photonen absorbiert.

Die in 18.00 Stunden zugeführte Lichtenergie beträgt

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J}.$$

Mit $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ und $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ beträgt die Energie eines Photons mit einer Wellenlänge von 254 nm

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Die Stoffmenge der absorbierten Photonen beträgt mit $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$n_{\gamma} = \frac{Q}{N_A E_{\gamma}} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Bei Berücksichtigung aller neu gebildeten Gasmoleküle gilt

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_{\gamma}} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

Dies entspricht ungefähr **4.8 Gasmolekülen pro 100 absorbierten Photonen**.

Für jedes Produkt einzeln gilt

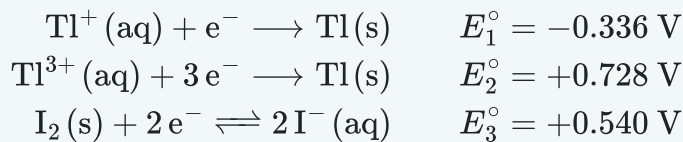
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 9: Thalliumiodide

Thallium kommt in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor: Tl^+ und Tl^{3+} . Iodidionen können sich in wässrigen Lösungen mit Iod zu Triiodidionen (I_3^-) verbinden.

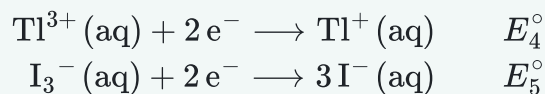
Die Standardredoxpotentiale einiger relevanter Reaktionen sind:



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$ beträgt: $K_1 = 0.459$.

Verwenden Sie in dieser gesamten Aufgabe $T = 25^\circ \text{C}$.

9.1 Berechnen Sie die Redoxpotentiale E_4° und E_5° für die folgenden Reaktionen:



9.2 Geben Sie die Verhältnisformeln aller theoretisch möglichen neutralen Verbindungen an, die ein Thalliumion und eine beliebige Anzahl von Iodid- und/oder Triiodidionen als Anionen enthalten.

Eine Verhältnisformel könnte zu zwei verschiedenen Verbindungen gehören. Welche ist das?

Welches der beiden oben genannten Isomere ist auf Grundlage der Standardredoxpotentiale unter Standardbedingungen stabil? Geben Sie die chemische Reaktionsgleichung für die Isomerisierung des anderen Thalliumiodid-Isomers an.

Komplexbildung kann dieses Gleichgewicht verschieben. Die kumulative

Komplexbildungskonstante für die Reaktion $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ beträgt $\beta_4 = 10^{35.7}$.

9.3 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion an, die stattfindet, wenn eine Lösung des stabileren Thalliumiodid-Isomers mit einem Überschuss an KI versetzt wird. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_2 für diese Reaktion.

Wird die Lösung des stabileren Isomers mit einem stark basischen Reagenz versetzt, lässt sich die Fällung einer schwarzen Substanz beobachten. Nach Entfernung des im Niederschlag enthaltenen Wassers enthält das verbleibende Material 89,5 % Thallium (Massenanteil).

9.4 Wie lautet die Verhältnisformel dieser Verbindung? Zeigen Sie Ihre Berechnungen. Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für ihre Bildung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

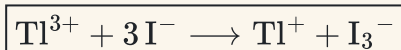
- **9.1**

$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

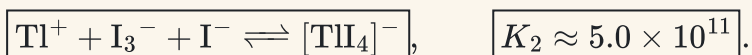
- **9.2** Die möglichen Verhältnisformeln sind



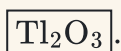
Es gibt sechs ionische Zusammensetzungen, da TII_3 sowohl Thallium(III)-iodid als auch Thallium(I)-triiodid sein kann. **Thallium(I)-triiodid ist das stabile Isomer**, mit der formalen ionischen SMILES-Darstellung $[\text{Tl}^+] \cdot \text{I}[\text{I}^-] \text{I}$.



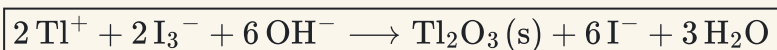
- **9.3** Es bildet sich Tetraiodothallat(III), $[\text{TII}_4]^-$, SMILES $[\text{Tl}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$:



- **9.4** Der getrocknete Niederschlag ist **Thallium(III)-oxid**:



Die formale ionische SMILES-Darstellung seiner Formeleinheit lautet $[\text{Tl}^+3] \cdot [\text{Tl}^+3] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}]$.



Lösung

Wir verwenden

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

Zu den im Folgenden verwendeten Spezies gehören das Thallium(I)-Ion $[\text{Tl}^+]$, das Thallium(III)-Ion $[\text{Tl}^+3]$, das Iodidion $[\text{I}^-]$, Iod II und das Triiodidion $\text{I}[\text{I}^-] \text{I}$. Triiodid ist linear; die SMILES-Darstellung beschreibt seine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung nicht vollständig.

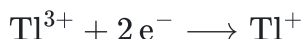
Bei ionischen Feststoffen geben durch Punkte getrennte SMILES-Darstellungen formale ionische Formeleinheiten an, keine diskreten Moleküle oder Kristallgitter.

9.1 — Standardreduktionspotentiale

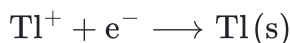
Potentiale müssen über die Gibbs-Energien miteinander kombiniert werden:

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

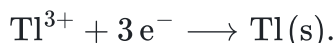
Die Addition von



und



ergibt



Folglich gilt

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

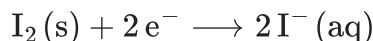
also

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

Für das zweite Potential kehren wir die Bildungsreaktion des Triiodids um:



Die Addition dieser Reaktion zu



ergibt die gesuchte Halbreaktion:



Daher gilt

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

und

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V}. \end{aligned}$$

Somit ist

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — Mögliche Verbindungen und das stabile Isomer

Beide zulässigen Anionen, I^- und I_3^- , tragen die Ladung -1 . Eine neutrale Verbindung benötigt daher ein Anion pro Tl^+ oder drei Anionen pro Tl^{3+} .

Wenn m die Anzahl der Iodidionen und n die Anzahl der Triiodidionen pro Thalliumion ist, erfordert die Ladungsneutralität

$$m + n = z,$$

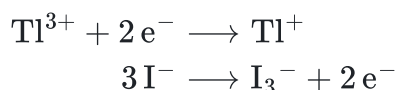
wobei $z = 1$ oder 3 ist. Die Gesamtzahl der Iodatome beträgt $m + 3n$.

Daraus ergeben sich sämtliche zulässigen Kombinationen:

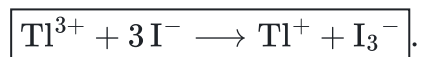
Verhältnisformel	Ionen pro Formeleinheit	Name und formale SMILES-Darstellung der Formeleinheit
TII	Tl^+, I^-	Thallium(I)-iodid — $[\text{Tl}^+] \cdot [\text{I}^-]$
TII_3	$\text{Tl}^+, \text{I}_3^-$	Thallium(I)-triiodid — $[\text{Tl}^+] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TII_3	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}^-$	Thallium(III)-iodid — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$
TII_5	$\text{Tl}^{3+}, 2\text{I}^-, \text{I}_3^-$	Thallium(III)-diiodid-triiodid — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TII_7	$\text{Tl}^{3+}, \text{I}^-, 2\text{I}_3^-$	Thallium(III)-iodid-bis(triiodid) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TII_9	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}_3^-$	Thallium(III)-tris(triiodid) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$

Die doppelt auftretende Verhältnisformel ist daher TII_3 .

Um das bevorzugte Isomer zu bestimmen, kombinieren wir die Reduktion von Thallium(III) mit der Oxidation von Iodid:



Die Gesamtreaktion lautet



Ihr Standardzellpotential beträgt

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_4^\circ - E_5^\circ = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

und somit gilt

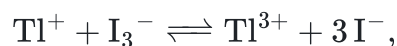
$$\Delta_r G^\circ = -2FE_{\text{cell}}^\circ \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die negative Gibbs-Energie zeigt, dass beim geforderten Vergleich unter Standardbedingungen **Thallium(I)-triiodid begünstigt ist**. Die Isomerisierung wandelt Thallium(III)-iodid in Thallium(I)-triiodid um.

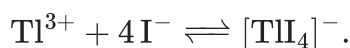
9.3 — Reaktion mit überschüssigem Iodid

Kaliumiodid, KI , hat die SMILES-Darstellung der Formeleinheit $[\text{K}^+] \cdot [\text{I}^-]$; sein Kaliumion $[\text{K}^+]$ ist ein Zuschauerion.

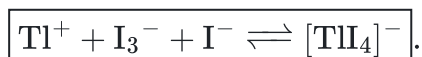
Die Komplexbildung stabilisiert Thallium(III). Wir addieren die Umkehrung der vorangehenden Redoxreaktion,



zu



Durch Kürzen von Tl^{3+} und drei Iodidionen ergibt sich



Das Produkt ist Tetraiodothallat(III), $[\text{Tl}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$, mit tetraedrischer Koordination. In dieser kovalenten SMILES-Darstellung hat das Zentralatom die Formalladung -1 ; die **Oxidationsstufe des Thalliums bleibt $+3$** . Die SMILES-Darstellung legt die tetraedrischen Bindungswinkel nicht fest.

Mit K_{iso} bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung in Hinrichtung aus 9.2. Dann gilt

$$\ln K_{\text{iso}} = \frac{2F(E_4^\circ - E_5^\circ)}{RT},$$

oder bei 298.15 K

$$\log_{10} K_{\text{iso}} = \frac{2(E_4^\circ - E_5^\circ)}{0.059159 \text{ V}} \approx 24.003.$$

Da die Komplexbildungsreaktion zur **umgekehrten** Isomerisierung addiert wird, gilt

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{\text{iso}}}.$$

Somit ergibt sich

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$

$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

Diese dimensionslose thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist sehr groß, was erklärt, warum überschüssiges Iodid zur Bildung des Thallium(III)-Komplexes führt.

9.4 – Identifizierung und Bildung des schwarzen Niederschlags

Die Fällung in stark basischer Lösung mit anschließender Entfernung des Wassers lässt auf ein Metalloxid schließen. Für das getrocknete Oxid betrachten wir 100.0 g Material:

$$m(\text{Tl}) = 89.5 \text{ g}, \quad m(\text{O}) = 10.5 \text{ g}.$$

Mit $M(\text{Tl}) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n(\text{Tl}) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

Die Verhältnisformel lautet



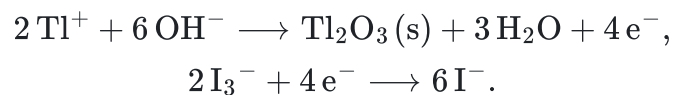
Thallium(III)-oxid. Seine formale ionische Darstellung enthält Thallium(III)- und Oxidionen; Letztere haben die SMILES-Darstellung $[\text{O}-2]$.

Der berechnete Thalliummassenanteil bestätigt die Identifizierung:

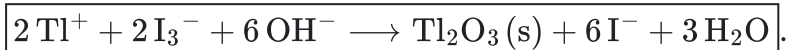
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

was mit den angegebenen 89.5% übereinstimmt.

Bei der Bildung dieses Oxids wird Thallium(I) zu Thallium(III) oxidiert, während Triiodid zu Iodid reduziert wird. In basischer Lösung lauten die ausgeglichenen Halbreaktionen



Hier hat das Hydroxidion die SMILES-Darstellung `[OH-]` und Wasser die SMILES-Darstellung `O`. Die Addition der Halbreaktionen ergibt



Diese Gleichung beschreibt die Bildung des trockenen Oxids; das im zunächst hydratisierten Niederschlag enthaltene Wasser wird beim Trocknen entfernt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.