

IChO 2010

Theorieaufgaben und Lösungen · Tokio, Japan · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2010/

Aufgabe 1: Lord Rayleigh und die Entdeckung des Argons

Im Jahr 1894 berichtete Lord Rayleigh, dass sich die Masse von chemisch hergestelltem Stickstoff von derjenigen des aus der Atmosphäre gewonnenen Stickstoffs unterschied, wie in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Später wurde dieser Unterschied auf das Vorhandensein von Argon im *atmosphärischen Stickstoff* zurückgeführt. Die Gasmassen wurden mithilfe eines Glasgefäßes mit bekanntem Volumen bei Atmosphärendruck ($1.013 \cdot 10^5$ Pa) gemessen.

Tabelle 1. Masse des *chemisch hergestellten Stickstoffs* im Gefäß

Aus Stickstoffmonoxid	2.3001 g
Aus Distickstoffmonoxid	2.2990 g
Aus Ammoniumnitrit, bei Rotglut gereinigt	2.2987 g
Aus Harnstoff	2.2985 g
Aus Ammoniumnitrit, in der Kälte gereinigt	2.2987 g
Mittelwert	2.2990 g

Tabelle 2. Masse des *atmosphärischen Stickstoffs* im Gefäß

O ₂ wurde durch heißes Kupfer entfernt (1892)	2.3103 g
O ₂ wurde durch heißes Eisen entfernt (1893)	2.3100 g
O ₂ wurde durch Eisen(II)-hydroxid entfernt (1894)	2.3102 g
Mittelwert	2.3102 g

1.1 Berechnen Sie das Volumen V [m³] des von Rayleigh verwendeten Gefäßes aus der mittleren Masse des *chemisch hergestellten Stickstoffs*, bei dem es sich um reinen Stickstoff gehandelt haben muss. Nehmen Sie an, dass die Messungen bei einer Temperatur von 15.0 °C durchgeführt wurden.

1.2 Schätzen Sie den Stoffmengenanteil x von Argon in Rayleighs *atmosphärischem Stickstoff* unter der Annahme ab, dass Argon und Stickstoff die einzigen Bestandteile waren. Verwenden Sie für die Berechnung die mittleren Massen des *atmosphärischen* und des *chemisch hergestellten Stickstoffs*.

Ramsay und Clève entdeckten 1895 unabhängig voneinander und nahezu gleichzeitig Helium in Cleveit (einem Mineral aus Uranoxid sowie Oxiden von Blei, Thorium und Seltenen Erden; einer unreinen Varietät von Uraninit). Das aus dem Gestein gewonnene Gas zeigte eine charakteristische Spektrallinie bei etwa 588 nm (in Abbildung 1 mit D₃ gekennzeichnet), die erstmals 1868 während einer totalen Sonnenfinsternis im Spektrum einer Sonnenprotuberanz beobachtet worden war, nahe den bekannten D₁- und D₂-Linien des Natriums.

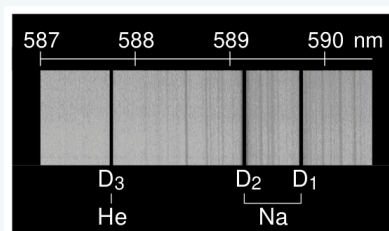


Abbildung 1. Spektrallinien bei etwa 588 nm

1.3 Berechnen Sie die Energie E [J] eines Photons mit der Wellenlänge der in Abbildung 1 gezeigten D₃-Linie des Heliums.

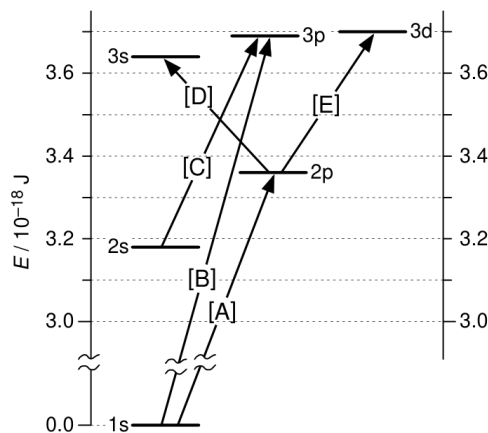


Abbildung 2. Energiediagramm der Atomorbitale von Helium, wenn sich ein Elektron im 1s-Orbital befindet.

Abbildung 2 zeigt ein Energiediagramm der Atomorbitale von Helium. Die Pfeile kennzeichnen die gemäß dem spektroskopischen Prinzip „erlaubten“ Übergänge.

1.4 Identifizieren Sie unter den in Abbildung 2 dargestellten Übergängen [A] bis [E] den Übergang, der zur D_3 -Linie des Heliums gehört. Kreuzen Sie eine der folgenden Möglichkeiten an:

☐ [A] ☐ [B] ☐ [C] ☐ [D] ☐ [E]

1.5 Welche der folgenden Gleichungen [A] bis [D] erklärt das Vorkommen von Helium in Cleveit? Kreuzen Sie eine an.

- ☐ [A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
☐ [B] $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2 \text{He}$
☐ [C] $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
☐ [D] $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2 n$

Argon kommt auch in Mineralen wie *Malakon* vor.

1.6 Welche der folgenden Gleichungen [A] bis [D] erklärt das Vorkommen von Argon in Gesteinen? Kreuzen Sie eine an.

- ☐ [A] $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
☐ [B] $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
☐ [C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + e/\beta^+ \text{ (electron capture / positron emission)}$
☐ [D] $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

Einer der stärksten Belege für die Einatomigkeit von Argon und Helium ist das Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Volumen, $\gamma = C_p/C_V$, das für ein einatomiges Gas genau $5/3$ (1.67 ± 0.01) beträgt. Das Verhältnis wurde aus der Messung der Schallgeschwindigkeit v_s mithilfe der folgenden Gleichung bestimmt, wobei f und λ die Frequenz und die Wellenlänge des Schalls sind und R , T und M die molare Gaskonstante, die absolute Temperatur bzw. die molare Masse bezeichnen.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Für eine unbekannte Gasprobe wurde eine Schallwellenlänge von $\lambda = 0.116 \text{ m}$ bei einer Frequenz von $f = 3520 \text{ Hz}$ ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), einer Temperatur von 15.0°C und Atmosphärendruck ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) gemessen. Die Dichte ρ des Gases wurde unter diesen Bedingungen zu $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$ bestimmt.

1.7 Berechnen Sie die molare Masse M [kg mol^{-1}] dieses Gases.

1.8 Berechnen Sie das Wärmekapazitätsverhältnis γ für diese Gasprobe.

1.9 Um welches Gas handelt es sich? Wählen Sie aus [A] bis [D] aus und kreuzen Sie an.

- ☐ [A] HCl
☐ [B] HF
☐ [C] Ne
☐ [D] Ar

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1: $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.
- 1.2: $x = 0.0114$, entsprechend 1.14 mol% Argon.
- 1.3: $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$ pro Photon.
- 1.4: [E], der Übergang $2p \leftrightarrow 3d$; die Emission entspricht $3d \rightarrow 2p$.
- 1.5: [A], Alphaerfall von Uran-238.
- 1.6: [C], Umwandlung von Kalium-40 in Argon-40.
- 1.7: $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$.
- 1.8: $\gamma = 1.40$.
- 1.9: [B], Fluorwasserstoff, HF, SMILES [H]F.

Lösung

Die Berechnungen verwenden das Modell des idealen Gases und

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

Die physikalischen Konstanten sind in der Aufgabenstellung nicht angegeben; hier werden folgende Standardwerte verwendet:

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

1.1

Reiner Stickstoff ist molekularer Stickstoff, N_2 , SMILES N#N, mit einer molaren Masse von 28.02 g mol^{-1} . Seine Stoffmenge im Gefäß beträgt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

Aus $pV = nRT$ folgt

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

1.2

Argon, Ar, SMILES [Ar], hat eine molare Masse von 39.95 g mol^{-1} .

Bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleichem Gefäßvolumen enthalten der reine Stickstoff und das Gemisch dieselbe Gesamtstoffmenge an Gas. Ist x der Stoffmengenanteil von Argon, so beträgt die mittlere molare Masse des Gemischs

$$\bar{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

Folglich gilt

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\bar{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

Auflösen ergibt

$$x = \left(\frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

und somit

$$\boxed{x = 0.0114 \quad \text{oder} \quad 1.14 \text{ mol}\%}.$$

Dies ist der Argonanteil in Rayleighs atmosphärischer Probe nach Entfernung des Sauerstoffs.

1.3

Die Heliumlinie – Helium, He, SMILES [He] – hat eine Wellenlänge von ungefähr 588 nm. Ihre Photonenenergie beträgt

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Damit ergibt sich

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Ein genaueres Ablesen der Linie bei ungefähr 587.7 nm ergibt auf drei signifikante Stellen dasselbe Ergebnis.

1.4

Die Photonenenergie muss dem Abstand zwischen den beiden Energieniveaus entsprechen:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Abbildung 2 zufolge liegen die Niveaus $2p$ und $3d$ bei ungefähr $3.36 \times 10^{-18} \text{ J}$ bzw. $3.70 \times 10^{-18} \text{ J}$. Ihr Abstand beträgt

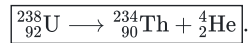
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J},$$

was mit der Photonenenergie übereinstimmt.

Daher ist **[E] anzukreuzen**. Der nach oben gerichtete Pfeil stellt die Absorption dar, $2p \rightarrow 3d$; die Emission derselben Spektrallinie entspricht $3d \rightarrow 2p$. Das andere Elektron verbleibt im $1s$ -Orbital.

1.5

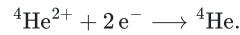
Uran-238 unterliegt einem Alphaerfall:



Sowohl die Nukleonenzahl als auch die Kernladung bleiben erhalten:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

Das emittierte Alphateilchen ist ein Helium-4-Kern, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES $[4\text{He}+2]$. Nach dem Abbremsen nimmt es zwei Elektronen auf:

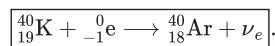


Dadurch entsteht neutrales Helium-4, SMILES $[4\text{He}]$, das sich im Mineral anreichern kann.

Daher ist **[A] anzukreuzen**. SMILES kennzeichnet die chemische Spezies; die Kernumwandlung wird durch die Isotopengleichung angegeben.

1.6

Kalium-40 kann durch Elektroneneinfang Argon-40 bilden:



Dabei ist ν_e ein Elektronneutrino. Die Massenzahl bleibt 40, während die Kernladung von 19 auf 18 abnimmt.

Die in Antwortmöglichkeit [C] enthaltene Alternative der Positronenemission lautet



Beide Prozesse erzeugen Argon-40, ${}^{40}\text{Ar}$, SMILES $[40\text{Ar}]$, das in Gesteinen eingeschlossen bleiben kann. Daher ist **[C] anzukreuzen**.

1.7

Die Kombination der idealen Gasgleichung mit $n = m/M$ und $\rho = m/V$ ergibt

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Somit gilt

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

Wird bei der Unsicherheitsfortpflanzung nur die angegebene Dichteunsicherheit berücksichtigt, ergibt sich

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Damit lautet das Ergebnis unter Angabe dieser Unsicherheit

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

1.8

Die gemessene Schallgeschwindigkeit beträgt

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

Durch Umstellen der angegebenen Beziehung und Einsetzen von $M = \rho RT/p$ erhält man

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

Daraus folgt

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

Allein aus der Dichteunsicherheit ergibt sich

$$\delta \gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

also näherungsweise $\gamma = 1.399 \pm 0.008$.

1.9

Die gemessene molare Masse beträgt ungefähr 20.1 g mol^{-1} . Damit sind Chlorwasserstoff, HCl , SMILES $[\text{H}]\text{Cl}$, und Argon, Ar , SMILES $[\text{Ar}]$, ausgeschlossen, deren molare Massen ungefähr 36.46 bzw. 39.95 g mol^{-1} betragen.

Sowohl Fluorwasserstoff, HF , SMILES $[\text{H}]\text{F}$, mit $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$ als auch Neon, Ne , SMILES $[\text{Ne}]$, mit $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$ sind mit der Messung der molaren Masse vereinbar.

Das Wärmekapazitätsverhältnis ermöglicht die Unterscheidung. Für ein einatomiges ideales Gas wie Neon gilt

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

Für ein zweiatomiges ideales Gas mit angeregter Translations- und Rotationsbewegung, aber vernachlässigbarer Schwingungsanregung, gilt

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

Das gemessene Verhältnis stimmt mit dem des zweiatomigen Gases überein. Daher ist **[B] anzukreuzen: Fluorwasserstoff, HF, SMILES [H]F**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kristallstruktur von Alkalimetallhalogeniden

Kristallstruktur eines Alkalimetallhalogenids

In Kristallen ionischer Verbindungen sind die Kationen im Allgemeinen in den Lücken der dichtesten Kugelpackung der Anionen angeordnet. Die Struktur eines Ionenkristalls wie Natriumchlorid wird stabil, wenn die Kationen die nächstgelegenen Anionen berühren.

2.1 Im Natriumchloridkristall bilden sowohl die Na^+ - als auch die Cl^- -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Geben Sie die Anzahlen der Na^+ - und Cl^- -Ionen in einer Elementarzelle sowie die Koordinationszahlen der Na^+ - und Cl^- -Ionen im Natriumchloridkristall an.

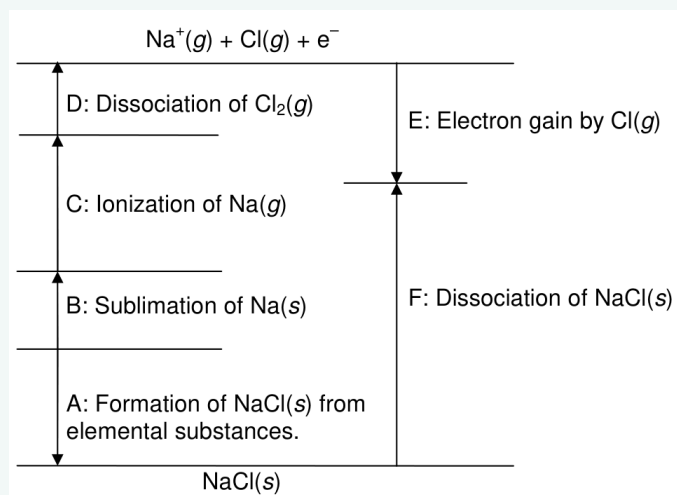
2.2 Die Ionenradien der Na^+ - und Cl^- -Ionen im Natriumchloridkristall betragen 0.102 nm bzw. 0.181 nm.

Berechnen Sie die Dichte [kg m^{-3}] des Natriumchloridkristalls.

Born-Haber-Kreisprozess und Gitterenthalpie

Bei ionischen anorganischen Verbindungen wie Natriumchlorid ist die bei der Gitterbildung aus gasförmigen Ionen freigesetzte Wärme sehr groß und der Beitrag der Entropieänderung gering. Daher wird die Gitterbildungsenthalpie mithilfe eines Born-Haber-Kreisprozesses aus Enthalpiedaten abgeschätzt.

2.3 Die folgende Abbildung zeigt den Born-Haber-Kreisprozess von NaCl . Die Kennzeichnungen „g“ und „s“ stehen für die Zustände „gasförmig“ bzw. „fest“. Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Schritte A und F an.



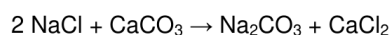
2.4 Berechnen Sie die Gitterbildungsenthalpie von NaCl [kJ mol^{-1}] unter Verwendung der folgenden Enthalpiedaten für die jeweiligen Schritte im obigen Born-Haber-Kreisprozess.

Bildung von NaCl(s)	Sublimation von Na(s)	Ionisation von Na(g)	Dissoziation von $\text{Cl}_2(\text{g})$	Elektronenaufnahme durch Cl(g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

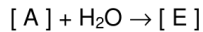
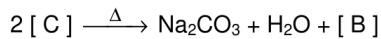
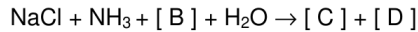
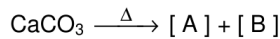
Synthese von Natriumcarbonat nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren (Solvay-Verfahren)

Natriumcarbonat (wasserfreie Soda) ist ein Rohstoff für die Herstellung von Glas, Arzneimitteln, alkalischen Reinigungsmitteln usw.

2.5 Die chemische Gesamtreaktion des Ammoniak-Soda-Verfahrens wird wie folgt dargestellt:



Diese Reaktion zwischen Natriumchlorid und Calciumcarbonat läuft nicht direkt ab. Das Verfahren umfasst die folgenden fünf Reaktionen unter Beteiligung von Ammoniak:



Dabei steht Δ für eine Wärmebehandlung. Setzen Sie in den obigen Reaktionen anstelle von $[\text{A}] - [\text{E}]$ die chemischen Formeln der entsprechenden Verbindungen ein.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

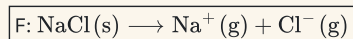
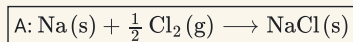
Antworten

Die nachstehenden SMILES für Salze geben deren Bestandteile in Form von Ionen an. Sie codieren weder das ausgedehnte Kristallgitter noch dessen Koordinationsgeometrie.

- **2.1:** Die konventionelle kubische Elementarzelle enthält **4 Natriumionen**, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, und **4 Chloridionen**, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$. Beide Ionen haben die Koordinationszahl **6** bei **oktaedrischer Koordination**.
- **2.2:** Für Natriumchlorid, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, gilt

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

- **2.3:**



Natrium wird durch $[\text{Na}]$ dargestellt, Chlor (Dichlor) durch ClCl . Der SMILES-Ausdruck für Natrium beschreibt nicht das Metallgitter.

- **2.4:**

$$\Delta H_{\text{Gitterbildung}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für den umgekehrten Vorgang, Schritt F, gilt $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **2.5:**

A: Calciumoxid, CaO , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$

B: Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

C: Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat), NaHCO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{OC}(=\text{O})[\text{O}^-]$

D: Ammoniumchlorid, NH_4Cl , $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

E: Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$

Lösung

2.1

Wir wählen die konventionelle kubische Zelle mit Chloridionen an ihren Ecken und Flächenmitten. Ein Ion an einer Ecke gehört anteilig zu acht Zellen, ein Ion in einer Flächenmitte zu zwei Zellen. Daher gilt

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

Die Natriumionen besetzen alle Oktaederlücken dieses Chloridgitters: die zwölf Kantenmitten und die Raummitte. Ein Ion in einer Kantenmitte gehört anteilig zu vier Zellen, während das Ion in der Raummitte vollständig zu einer Zelle gehört:

$$N_{\text{Na}^+} = 12 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

Jedes Natriumion hat sechs nächstgelegene Chloridionen als Nachbarn, die entlang der positiven und negativen Richtungen dreier zueinander senkrechter Achsen liegen. Diese Nachbarn bilden ein Oktaeder um das Natriumion. Die gleiche Beschreibung gilt für die sechs Natriumionen in der Nachbarschaft jedes Chloridions.

Somit gilt

$$\boxed{\text{CN}(\text{Na}^+) = \text{CN}(\text{Cl}^-) = 6}.$$

2.2

Die Kantenlänge der kubischen Zelle sei a . Entlang einer Kante berührt ein Chloridion an einer Ecke das Natriumion in der Kantenmitte. Ihr Abstand beträgt $a/2$, also gilt

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}.$$

Folglich ist

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Das Zellvolumen beträgt

$$V_{\text{Zelle}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

Jede Zelle enthält vier Formeleinheiten Natriumchlorid, daher gilt

$$m_{\text{Zelle}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_{\text{A}}}.$$

In der Aufgabenstellung sind weder molare Massen noch die Avogadro-Konstante angegeben. Mit den Standardwerten

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_{\text{A}} = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

ergibt sich

$$m_{\text{Zelle}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

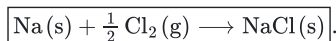
Daher gilt

$$\rho = \frac{m_{\text{Zelle}}}{V_{\text{Zelle}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

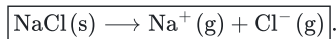
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

2.3

In Schritt A wird ein Mol festes Natriumchlorid aus seinen Elementen in deren Standardzuständen gebildet: festem Natrium und gasförmigem Chlor. Da Chlor zweiatomig ist, wird ein halbes Mol benötigt:



Der nach oben gerichtete Pfeil F stellt die Dissoziation des Feststoffs in voneinander getrennte gasförmige Ionen dar:



In beiden Gleichungen bleiben Atomanzahlen und Ladung erhalten. Schritt F ist die Umkehrung der Gitterbildung.

2.4

Wir formulieren den alternativen Reaktionsweg von den Elementen zu festem Natriumchlorid. Das atomare Chlor als Zwischenprodukt, $\text{Cl}(\text{g})$, hat den SMILES-Ausdruck `[Cl]`.

Schritt	Reaktion	Enthalpiebeitrag pro Mol NaCl, kJ mol^{-1}
B: Sublimation	$\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$	+109
C: Ionisation	$\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+496
D: Chlordissoziation	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$	$+\frac{242}{2} = +121$
E: Elektronenaufnahme	$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349
Gitterbildung	$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$	$\Delta H_{\text{Gitterbildung}}$

Der Wert für die Chlordissoziation wird halbiert, weil die angegebenen 242 kJ mol^{-1} für die Dissoziation eines Mols Cl_2 gelten, wobei zwei Mol Chloratome entstehen.

Beim Addieren der Reaktionen kürzen sich die gasförmigen Zwischenprodukte und das Elektron heraus, sodass die Bildungsreaktion aus Schritt A übrig bleibt. Nach dem Satz von Hess gilt daher

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{Gitterbildung}}.$$

Somit ergibt sich

$$\Delta H_{\text{Gitterbildung}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{Gitterbildung}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

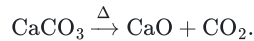
Das negative Vorzeichen zeigt an, dass bei der Bildung des Ionengitters Wärme freigesetzt wird.

2.5

Die zusätzlichen Spezies, die in den vervollständigten Reaktionen vorkommen, sind:

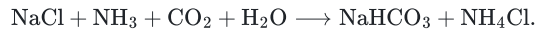
Name	Formel	SMILES
Calciumcarbonat	CaCO ₃	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Ammoniak	NH ₃	N
Wasser	H ₂ O	O
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Calciumchlorid	CaCl ₂	[Ca+2].[Cl-].[Cl-]

Beim Erhitzen von Calciumcarbonat entstehen Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid:



Daher ist **A** CaO und **B** CO₂.

Kohlenstoffdioxid reagiert mit Ammoniak und Wasser in der Natriumchloridlösung. Natriumhydrogencarbonat fällt aufgrund seiner unter den Verfahrensbedingungen relativ geringen Löslichkeit aus; Ammoniumchlorid bleibt in Lösung:



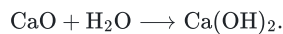
Somit ist **C** NaHCO₃ und **D** NH₄Cl.

Beim Erhitzen von Natriumhydrogencarbonat entstehen Natriumcarbonat, Wasser und Kohlenstoffdioxid:



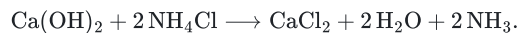
Dies bestätigt C und regeneriert zugleich einen Teil des in der vorhergehenden Reaktion eingesetzten Kohlenstoffdioxids.

Calciumoxid reagiert mit Wasser zu Calciumhydroxid:

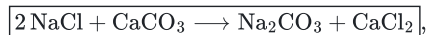


Also ist **E** Ca(OH)₂.

Schließlich regeneriert das basische Calciumhydroxid Ammoniak aus Ammoniumchlorid:



Zur Überprüfung der Gesamtstöchiometrie wird die Carbonatisierungsreaktion zweimal und jede der anderen vier Reaktionen einmal berücksichtigt. Nach dem Kürzen der Zwischenprodukte, des Ammoniaks, des Kohlenstoffdioxids und des Wassers ergibt sich



wie gefordert.

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 3: Chemischer Sauerstoffbedarf

Der chemische Sauerstoffbedarf (COD) bezieht sich auf die Menge oxidierbarer Stoffe, beispielsweise organischer Verbindungen, in einer Probenlösung und dient als Maß für die Wasserqualität in Meeren, Seen und Sümpfen. Beispielsweise wird der COD von Brauchwasser unter 1 mg dm⁻³ gehalten. Der COD (mg dm⁻³) wird durch die Masse an O₂ (mg) angegeben, die dieselbe Elektronenmenge aufnimmt, die ein starkes Oxidationsmittel aufnehmen würde, wenn 1 dm³ einer Probenlösung damit behandelt wird. Ein Beispiel für die Durchführung ist nachstehend angegeben.

Analytische Durchführung

Eine Probenlösung mit einem Volumen von 1.00 dm³ wurde mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure angesäuert, und Chloridionen wurden durch Zugabe von Silbernitratlösung entfernt. Der Probenlösung wurde ein Volumen von 1.00 · 10⁻¹ dm³ Kaliumpermanganatlösung (c = 5.00 · 10⁻³ mol dm⁻³) zugesetzt, und das Gemisch wurde 30 min lang erhitzt. Anschließend wurde ein Volumen von 1.00 · 10⁻¹ dm³ einer Dinatriumoxalat-Standardlösung (Na₂C₂O₄ oder NaOOC-COONa) (c = 1.25 · 10⁻² mol dm⁻³) zugesetzt und das Gemisch gut gerührt. Nicht umgesetzte Oxalationen wurden mit Kaliumpermanganatlösung (c = 5.00 · 10⁻³ mol dm⁻³) titriert. Für die Titration wurde ein Volumen von 3.00 · 10⁻² dm³ dieser Lösung verbraucht.

3.1 Geben Sie die Gleichung der Redoxreaktion von Kaliumpermanganat und Dinatriumoxalat an.

3.2 Berechnen Sie die Masse an O₂ (in mg), die dieselbe Stoffmenge oxidierbarer Stoffe oxidiert wie 1.00 · 10⁻³ dm³ Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 5.00 · 10⁻³ mol dm⁻³.

3.3 Wählen Sie aus den folgenden Möglichkeiten den zutreffendsten Grund für die Entfernung der Chloridionen aus:

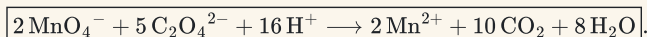
- [A] Ein Teil der Chloridionen reagiert mit Kaliumpermanganat, was zu einem Fehler im COD führt.
- [B] Ein Teil der Chloridionen reagiert mit Dinatriumoxalat, was zu einem Fehler im COD führt.
- [C] Ein Teil der Chloridionen reagiert mit organischen Verbindungen in der Probenlösung, was zu einem Fehler im COD führt.
- [D] Während der Titration tritt eine Färbung auf, was zu einem Fehler im COD führt.

3.4 Berechnen Sie den COD (mg dm⁻³) der in der obigen analytischen Durchführung beschriebenen Probenlösung.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1 Die ausgeglichene Nettoionengleichung lautet



Die Namen der Spezies und ihre SMILES sind in der Lösung angegeben.

- 3.2 0.200 mg molekularer Sauerstoff, O_2 , SMILES $\text{o}=\text{o}$.
- 3.3 $[\text{A}]$, Chlorid verbraucht Permanganat und erhöht dadurch den scheinbaren COD.
- 3.4 $\text{COD} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}$.

Lösung

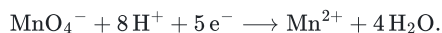
3.1 — Permanganat-Oxalat-Reaktion

An der Nettoionenreaktion sind folgende Spezies beteiligt:

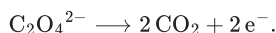
Formel	Name	SMILES
MnO_4^-	Permanganation	$[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalation	$[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$
H^+	Wasserstoffion (Proton)	$[\text{H}+]$
Mn^{2+}	Mangan(II)-Ion	$[\text{Mn}+2]$
CO_2	Kohlenstoffdioxid	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
H_2O	Wasser	O

Die SMILES-Schreibweise des Permanganats ist eine formale Bindungsdarstellung; das Ion besitzt eine tetraedrische Geometrie.

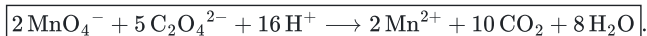
In saurer Lösung wird Mangan von der Oxidationsstufe +7 auf +2 reduziert und nimmt dabei fünf Elektronen auf:



Jedes Kohlenstoffatom im Oxalat wird von +3 auf +4 oxidiert, sodass jedes Oxalation zwei Elektronen abgibt:



Durch Multiplikation der ersten Teilgleichung mit 2 und der zweiten mit 5 kürzen sich zehn Elektronen heraus:



Somit reagieren 2 mol Permanganat mit 5 mol Oxalat.

3.2 — Sauerstoffäquivalent der Permanganatlösung

Molekularer Sauerstoff, O_2 ($\text{o}=\text{o}$), nimmt bei der Reduktion zu Wasser vier Elektronen pro Molekül auf:



Das angegebene Volumen enthält

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Da jedes Permanganation fünf Elektronen aufnimmt, beträgt die äquivalente Stoffmenge an Sauerstoff

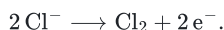
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Mit $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = 0.200 \text{ mg}$$

3.3 — Grund für die Entfernung von Chlorid

Chloridionen, Cl^- ($[\text{Cl}-]$), können durch Permanganat in saurer Lösung zu Chlor, Cl_2 (ClCl), oxidiert werden:



Die Kombination mit der Permanganatreduktion ergibt



Bei dieser Reaktion wird ein Teil des Permanganats verbraucht. Dieser Verbrauch würde in den gemessenen Sauerstoffbedarf eingehen und daher den scheinbaren COD erhöhen. Die richtige Antwort ist **[A]**.

Silbernitrat liefert Silber(I)-Ionen, Ag^+ ($[\text{Ag}+]$), die Chlorid durch Fällung von Silberchlorid, AgCl ($[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$), entfernen:



Die SMILES-Schreibweise des Silberchlorids gibt dessen ionische Zusammensetzung an; sie bildet das Kristallgitter des Feststoffs nicht ab.

3.4 — COD der Probe

Die anfängliche Stoffmenge an Permanganat beträgt

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Die nach dem Erhitzen zugesetzte Stoffmenge an Oxalat beträgt

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dieses Oxalat verbraucht zunächst das nach der Oxidation der Probe verbliebene Permanganat. Das überschüssige Oxalat wird anschließend durch Titration bestimmt.

Der Verbrauch bei der abschließenden Titration beträgt

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Aus dem Verhältnis von Permanganat zu Oxalat von 2 : 5 ergibt sich für das überschüssige Oxalat

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die Stoffmenge an Oxalat, die mit dem verbliebenen Permanganat reagiert hat, beträgt daher

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die nach der Oxidation der Probe verbliebene Stoffmenge an Permanganat beträgt folglich

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Somit beträgt der Verbrauch der Probe

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die äquivalente Sauerstoffmasse beträgt

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Der COD wird auf das Volumen der **ursprünglichen Probe** bezogen, das 1.00 dm^3 betrug:

$$\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}.$$

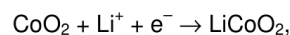
Zur Kontrolle: Das zugesetzte Oxalat besitzt genau dieselbe Elektronenübertragungskapazität wie das anfänglich vorhandene Permanganat. Daher entsprechen die bei der abschließenden Titration verbrauchten 30.0 mL unmittelbar dem Bedarf der Probe. Nach Teil 3.2 entspricht jeder 1.00 mL einer Sauerstoffmasse von 0.200 mg , woraus sich $30.0 \times 0.200 = 6.00 \text{ mg}$ ergibt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Die Lithium-Ionen-Batterie

Die wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie wurde in Japan entwickelt.

Die elektromotorische Standardkraft der Batterie beträgt 3.70 V . Nehmen Sie für die Teilreaktion an der Kathode folgende Gleichung an:



und für die Teilreaktion an der Anode folgende Gleichung:



4.1 Geben Sie die Gesamtreaktionsgleichung der Batterie an und berechnen Sie die Standard-Gibbs-Energie der Reaktion $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

Die Batteriezelle wird mit LiCoO_2 und Graphit (C) als Elektrodenmaterialien aufgebaut.

4.2 Berechnen Sie die Masse der Anode im vollständig geladenen und im vollständig entladenen Zustand, wenn anfangs 10.00 g LiCoO_2 und $10.00 \text{ g Graphit (C)}$ vorliegen.

4.3 Berechnen Sie die maximal erzeugte Energie pro Masse der Lithium-Ionen-Batteriezelle $[\text{kJ kg}^{-1}]$. Nehmen Sie an, dass die Kathoden- und Anodenmaterialien im richtigen Verhältnis für eine vollständige Reaktion eingesetzt werden und die Summe der Elektrodenmassen 50.0% der Gesamtmasse der Batteriezelle beträgt. Zum Vergleich: Die Energiedichte von Bleiakkumulatoren, die in Fahrzeugen verwendet werden, beträgt etwa 200 kJ kg^{-1} .

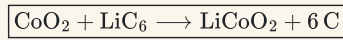
Da eine wässrige Lösung nicht als Elektrolyt verwendet werden kann, wird in der Lithium-Ionen-Batteriezelle eine organische Lösung eingesetzt.

4.4 Geben Sie die chemische Formel des Gases an, das entsteht, wenn Wasser im Elektrolyten vorhanden ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 4.1



$$\Delta_r G^\circ = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 4.2 Vollständig geladene Anode: 10.71 g . Vollständig entladene Anode: 10.00 g .

• 4.3

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

- 4.4 Wasserstoffgas (Diwasserstoff), H_2 ; SMILES: $[\text{H}][\text{H}]$.

Lösung

Für die numerische Auswertung verwenden wir

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1},$$

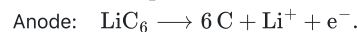
und die molaren Atommassen

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

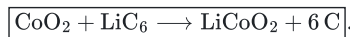
Die Elektrodenmaterialien – Cobalt(IV)-oxid, CoO_2 ; Lithiumcobalt(III)-oxid, LiCoO_2 ; lithiierter Graphit, LiC_6 ; und Graphit, C – sind Feststoffe mit ausgedehnten Gitterstrukturen. Sie besitzen keine diskreten Molekülstrukturen, die sich durch molekulare SMILES darstellen lassen.

4.1

Die angegebenen Teilreaktionen bei der Entladung lauten



Beim Addieren kürzen sich die Lithiumionen, Li^+ (SMILES: $[\text{Li}^+]$), und die Elektronen heraus:



Pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung wird ein Mol Elektronen übertragen, also ist $n = 1$. Somit gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -nFE^\circ \\ &= -(1)(96485 \text{ C mol}^{-1})(3.70 \text{ V}) \\ &= -3.569945 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -357 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen entspricht einer spontanen Entladung unter Standardbedingungen.

4.2

Beim Laden wird die Gesamtreaktion der Entladung umgekehrt:



Lithium wandert somit von der positiven Elektrode in den Graphit. Die aus dem anfänglich vorhandenen Lithiumcobaltoxid verfügbare Stoffmenge beträgt

$$\begin{aligned} M(\text{LiCoO}_2) &= 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87 \text{ g mol}^{-1}, \\ n_{\text{Li,available}} &= \frac{10.00 \text{ g}}{97.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.102176 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Der Graphit kann pro sechs Kohlenstoffatome ein Lithiumatom aufnehmen:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.138773 \text{ mol}.$$

Da die Aufnahmekapazität des Graphits die verfügbare Lithiummenge übersteigt, kann das gesamte Lithium übertragen werden, wobei ein Teil des Graphits ohne eingelagertes Lithium verbleibt. Die übertragene Masse beträgt

$$m_{\text{Li}} = (0.102176 \text{ mol})(6.94 \text{ g mol}^{-1}) = 0.709104 \text{ g}.$$

Die vollständig geladene Anode hat daher die Masse

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = 10.71 \text{ g}.$$

Bei vollständiger Entladung wird dieses Lithium zurück zur Cobaltoxidelektrode übertragen, sodass der ursprüngliche Graphit zurückbleibt:

$$m_{\text{discharged}} = 10.00 \text{ g}.$$

4.3

Für die maximale Energie pro Masse wird das stöchiometrische Verhältnis der Elektrodenmaterialien verwendet. Ein Mol Reaktionsumsatz erfordert im entladenen Zustand ein Mol LiCoO_2 und sechs Mol Kohlenstoff. Ihre Gesamtmasse beträgt

$$\begin{aligned} m_{\text{electrodes}} &= 97.87 + 6(12.01) \\ &= 169.93 \text{ g.} \end{aligned}$$

Beim Laden wird Lithium zwischen den Elektroden umverteilt, sodass ihre Gesamtmasse unverändert bleibt.

Da die Elektroden 50.0% der Zellmasse ausmachen, gilt

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93 \text{ g}}{0.500} = 339.86 \text{ g} = 0.33986 \text{ kg.}$$

Die maximal abgegebene elektrische Energie pro Mol Reaktionsumsatz beträgt

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945 \text{ kJ.}$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} &= \frac{356.9945 \text{ kJ}}{0.33986 \text{ kg}} \\ &= \boxed{1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

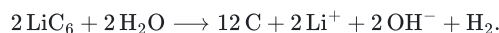
Dies entspricht etwa dem 5.25-Fachen der angegebenen Energiedichte eines Bleiakkumulators.

4.4

Die Elektrode aus lithiiertem Graphit wirkt stark reduzierend. Wasser, H_2O (SMILES: o), kann Elektronen aufnehmen und Wasserstoffgas sowie Hydroxidionen, OH^- (SMILES: [OH-]), bilden:



Die Kombination mit der Oxidation von lithiiertem Graphit ergibt



Das Gas ist somit **Wasserstoff (Diwasserstoff)**:



mit dem SMILES [H][H].

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Photoelektronenspektroskopie

Wenn ein Atom X Strahlung mit einer Photonenenergie absorbiert, die größer als die Ionisierungsenergie des Atoms ist, wird das Atom unter Bildung eines Ions X^+ ionisiert, und gleichzeitig wird ein Elektron (als Photoelektron bezeichnet) herausgelöst. Dabei bleibt die Energie erhalten, wie in Abbildung 1 dargestellt, das heißt:

Photonenenergie ($h\nu$) = Ionisierungsenergie (IE) von X + kinetische Energie des Photoelektrons.

Wenn ein Molekül, beispielsweise H_2 , kurzwelliges Licht absorbiert, wird ein Photoelektron herausgelöst, und es entsteht ein H_2^+ -Ion, das sich in verschiedenen Schwingungszuständen befinden kann. Ein Photoelektronenspektrum stellt die Anzahl der Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie dar. Abbildung 2 zeigt ein typisches Photoelektronenspektrum, das erhalten wird, wenn H_2 im niedrigsten Schwingungsniveau mit monochromatischem Licht von 21.2 eV bestrahlt wird. Oberhalb von 6.0 eV werden keine Photoelektronen nachgewiesen. (eV ist eine Energieeinheit, und 1.0 eV entspricht $1.6 \cdot 10^{-19}$ J.)

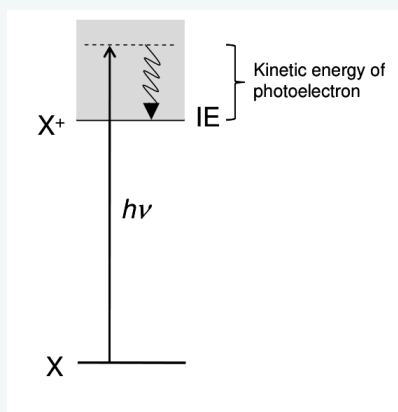


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie.

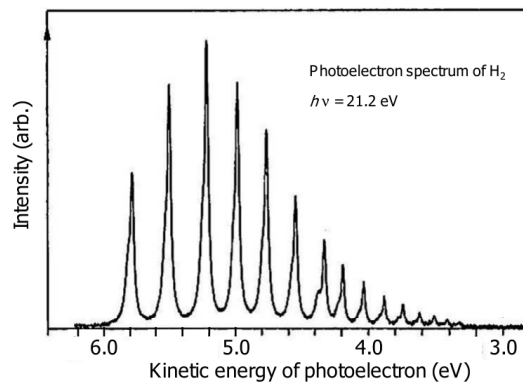


Figure 2.
Photoelectron spectrum of H_2 .
The energy of the incident light is 21.2 eV.

Abbildung 2. Photoelektronenspektrum von H_2 . Die Energie des einfallenden Lichts beträgt 21.2 eV.

5.1 a) Bestimmen Sie die Energiedifferenz ΔE_{A1} (eV) zwischen H_2 ($v = 0$) und H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 0$) auf eine Nachkommastelle. v und v_{ion} bezeichnen die Schwingungsquantenzahlen von H_2 bzw. H_2^+ .

b) Bestimmen Sie die Energiedifferenz ΔE_{A2} (eV) zwischen H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 0$) und H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 3$) auf eine Nachkommastelle.

Die elektronischen Energieniveaus E_n^{H} eines Wasserstoffatoms sind durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E_n^{\text{H}} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Dabei ist n eine Hauptquantenzahl und Ry eine Konstante mit der Dimension einer Energie. Die Energie für den Übergang von $n = 1$ nach $n = 2$ im Wasserstoffatom beträgt 10.2 eV.

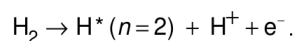
5.2 Berechnen Sie die Ionisierungsenergie E_B (eV) des Wasserstoffatoms auf eine Nachkommastelle.

Die Schwellenenergie für die Erzeugung zweier elektronisch angeregter Wasserstoffatome H^* ($n = 2$) aus H_2 ($v = 0$) wurde experimentell zu 24.9 eV bestimmt.

5.3 Bestimmen Sie die Bindungsenergie E_C (eV) von H_2 auf eine Nachkommastelle.

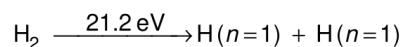
5.4 Bestimmen Sie mithilfe eines Energie-Kreisprozesses die Bindungsenergie E_D (eV) von H_2^+ auf eine Nachkommastelle. Falls Sie die Werte für E_B und E_C nicht bestimmen konnten, verwenden Sie für E_B bzw. E_C die Werte 15.0 eV bzw. 5.0 eV.

5.5 Berechnen Sie die Schwellenenergie E_E (eV) der folgenden dissoziativen Ionisierungsreaktion auf eine Nachkommastelle:



Falls Sie die Werte für E_B und E_C nicht bestimmen konnten, verwenden Sie für E_B bzw. E_C die Werte 15.0 eV bzw. 5.0 eV.

Wenn H_2 monochromatisches Licht von 21.2 eV absorbiert, findet gleichzeitig der folgende Dissoziationsprozess statt.



Zwei Wasserstoffatome bewegen sich mit gleichem Geschwindigkeitsbetrag in entgegengesetzte Richtungen.

5.6 Berechnen Sie den Geschwindigkeitsbetrag u (m s^{-1}) der bei der obigen Reaktion erzeugten Wasserstoffatome. Es wird angenommen, dass H_2 ruht. Falls Sie den Wert für E_C nicht bestimmen konnten, verwenden Sie für E_C den Wert 5.0 eV.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1 a)** $\Delta E_{A1} = 15.4 \text{ eV}$.
- **5.1 b)** $\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}$.
- **5.2** $E_B = 13.6 \text{ eV}$.
- **5.3** $E_C = 4.5 \text{ eV}$.
- **5.4** $E_D = 2.7 \text{ eV}$.
- **5.5** $E_E = 28.3 \text{ eV}$.

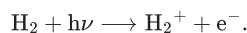
- 5.6 $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ für jedes Atom, unter Verwendung von $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten Spezies sind molekularer Wasserstoff (Diwasserstoff), H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; das Wasserstoff-Molekülion (Diwasserstoff-Radikalkation), H_2^+ , $[\text{H}][\text{H}^+]$; atomarer Wasserstoff, H , $[\text{H}]$; und das Wasserstoffion (Proton), H^+ , $[\text{H}^+]$. Für H_2^+ ist die SMILES-Schreibweise eine Kurznotation für Konnektivität und Ladung: Sie bildet die delokalisierte Einelektronenbindung mit der Bindungsordnung 1/2 nicht getreu ab. Diese SMILES geben auch keine Schwingungszustände oder elektronischen Anregungszustände der Atome an.

5.1 a)

Bei der Photoionisation entstehen ein Ion und ein Photoelektron:



Das Ausgangsmolekül befindet sich in $v = 0$. Wird das Ion im Schwingungsniveau j erzeugt, ergibt sich aus der Energieerhaltung

$$h\nu = \Delta E_{\text{A}1} + \epsilon_j + K_j,$$

wobei ϵ_j die Schwingungsenergie des Ions relativ zu $v_{\text{ion}} = 0$ und K_j die kinetische Energie des Photoelektrons ist.

Die größte kinetische Energie des Photoelektrons entspricht daher der niedrigsten Endenergie des Ions, also $v_{\text{ion}} = 0$. Die Werte auf der Achse der kinetischen Energie nehmen von links nach rechts ab; somit ist dies der am weitesten links liegende Peak, dessen Zentrum bei ungefähr 5.8 eV liegt.

Damit gilt:

$$\Delta E_{\text{A}1} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}.$$

5.1 b)

Aufeinanderfolgende Peaks in Richtung niedrigerer kinetischer Energie entsprechen zunehmend höheren Schwingungsniveaus des Ions. Zählt man den ersten Peak als $v_{\text{ion}} = 0$, so entspricht der vierte Peak $v_{\text{ion}} = 3$. Seine kinetische Energie beträgt ungefähr 5.0 eV.

Da die Photonenenergie und der Ausgangszustand des Moleküls identisch sind, ist die Zunahme der Energie des Ions gleich der Abnahme der kinetischen Energie des Photoelektrons:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{A}2} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0. \end{aligned}$$

Daher gilt:

$$\Delta E_{\text{A}2} = 0.8 \text{ eV}.$$

5.2

Für die gegebenen elektronischen Energieniveaus gilt:

$$\begin{aligned} E_2^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich:

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

Die Ionisation von atomarem Wasserstoff im Grundzustand lautet:

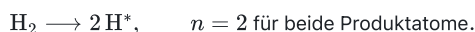


Der Grenzfall eines freien Elektrons ist $n \rightarrow \infty$, wofür $E_{\infty}^{\text{H}} = 0$ gilt. Daher ist

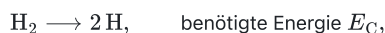
$$E_{\text{B}} = E_{\infty}^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} = Ry = 13.6 \text{ eV}.$$

5.3

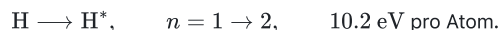
Der experimentell angegebene Prozess lautet:



Er lässt sich in die Dissoziation zu Atomen im Grundzustand



und die anschließende Anregung beider Atome zerlegen:



Folglich gilt

$$24.9 \text{ eV} = E_{\text{C}} + 2(10.2 \text{ eV}),$$

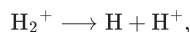
und damit

$$E_{\text{C}} = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}.$$

Dies ist die Dissoziationsenergie ausgehend vom molekularen Niveau $v = 0$.

5.4

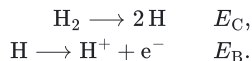
Die gesuchte Dissoziation des Ions lautet:



wobei sich das Ion anfangs in $v_{\text{ion}} = 0$ befindet und das Wasserstoffatom in seinem elektronischen Grundzustand entsteht.

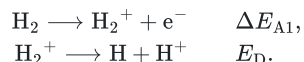
Wir betrachten zwei Wege von H_2 im Grundzustand zu denselben Produkten, $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$.

Beim ersten Weg wird das Molekül dissoziiert und anschließend ein Atom ionisiert:



Die insgesamt benötigte Energie beträgt $E_{\text{C}} + E_{\text{B}}$.

Beim zweiten Weg wird das Molekül ionisiert und anschließend das Molekülion dissoziiert:



Die Energieerhaltung im Kreisprozess erfordert

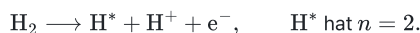
$$E_{\text{C}} + E_{\text{B}} = \Delta E_{\text{A1}} + E_{\text{D}}.$$

Somit gilt:

$$E_{\text{D}} = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

5.5

Die dissoziative Ionisierungsreaktion lautet:



Ausgehend von H_2 in $v = 0$ ist die benötigte Energie die Summe aus:

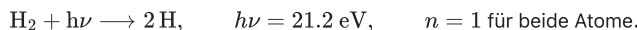
1. Dissoziation in zwei Wasserstoffatome im Grundzustand: $E_{\text{C}} = 4.5 \text{ eV}$.
2. Anregung eines Atoms nach $n = 2$: 10.2 eV .
3. Ionisation des anderen Atoms: $E_{\text{B}} = 13.6 \text{ eV}$.

An der Schwelle steht keine überschüssige Energie als kinetische Energie der Produkte zur Verfügung. Daher gilt:

$$E_{\text{E}} = E_{\text{C}} + 10.2 + E_{\text{B}} = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

5.6

Die Photodissoziation lautet:



Nach Aufbringen der Bindungsdissoziationsenergie wird die verbleibende Photonenenergie zur gesamten kinetischen Energie:

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_{\text{C}} = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

Beide Atome haben dieselbe Masse und denselben Geschwindigkeitsbetrag, also gilt

$$K_{\text{total}} = 2 \left(\frac{1}{2} m_{\text{H}} u^2 \right) = m_{\text{H}} u^2.$$

Mit der angegebenen Umrechnung $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ und der üblichen Masse des Wasserstoffatoms $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}. \end{aligned}$$

Jedes Atom hat diesen Geschwindigkeitsbetrag, wobei die beiden Geschwindigkeitsvektoren in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Vier Isomere von C₈H₁₀O

Lesen Sie die Beschreibung von vier Arten isomerer organischer Verbindungen **A**, **B**, **C** und **D**. Sie alle haben die Summenformel C₈H₁₀O und enthalten einen Benzolring. Beantworten Sie die folgenden Fragen. Falls Stereoisomere existieren, geben Sie auch deren Strukturformeln an.

- Bei Raumtemperatur wurde ein Stück Natriummetall zugegeben (Verfahren 1), und zwar zu **A**, **B** und **C** in Reagenzgläsern. Nur bei **C** wurde die Entwicklung von Wasserstoffgas beobachtet.
- Bei Zugabe einer wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung zu **C** und **D** wurde bei **C** keine Färbung beobachtet, während sich **D** färbte.
- **A** wurde oxidiert, als wässrige Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben und das Gemisch erhitzt wurde. Das Ansäuern des erhitzten Gemischs und die Isolierung des Produkts (Verfahren 2), lieferten Benzoesäure.

- Stellen wir uns vor, dass ein Wasserstoffatom am Benzolring durch ein Chloratom ersetzt wird (Verfahren 3). Auf diese Weise lassen sich aus **B** vier verschiedene monochlorierte Strukturisomere erhalten, während aus **D** nur zwei solche Isomere erhalten werden können.
- Die Hydrierung des Benzolrings in **C** und **D** mithilfe eines Katalysators lieferte gesättigte Alkohole. Es wurde festgestellt, dass der bzw. die aus **C** erhaltenen gesättigten Alkohole keine stereogenen Kohlenstoffatome aufweisen, während die aus **D** erhaltenen gesättigten Alkohole stereogene Kohlenstoffatome aufweisen.

6.1 Geben Sie unter allen isomeren organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzolring enthalten, die Strukturformeln aller Isomere an, die beim unterstrichenen Verfahren 1 KEIN Wasserstoffgas liefern, wenn ein Stück Natrium zugegeben wird:

i) bei flüssigen Proben zur unverdünnten Probe,

ii) bei festen Proben zu einer konzentrierten Lösung der Probe in einem aprotischen Lösungsmittel.

6.2 Geben Sie unter allen isomeren organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzolring enthalten, die Strukturformeln aller Isomere an, die beim unterstrichenen Verfahren 2 Benzoesäure liefern.

6.3 Geben Sie unter allen isomeren organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzolring enthalten, die Strukturformeln aller Isomere an, die bei Durchführung des unterstrichenen Verfahrens 3 vier verschiedene monochlorierte Strukturisomere liefern könnten.

6.4 Geben Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C** und **D** an. Wenn mehrere Isomere infrage kommen, geben Sie die Strukturformeln aller dieser Isomere an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 6.1 — Fünf Ether:

Verbindung	SMILES
Ethoxybenzol (Phenetol)	<chem>CCOc1ccccc1</chem>
(Methoxymethyl)benzol (Benzylmethylether)	<chem>COCc1ccccc1</chem>
1-Methoxy-2-methylbenzol (2-Methylanisol)	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Methoxy-3-methylbenzol (3-Methylanisol)	<chem>COc1cccc(C)c1</chem>
1-Methoxy-4-methylbenzol (4-Methylanisol)	<chem>COc1ccc(C)cc1</chem>

• 6.2 — Drei Konstitutionsisomere, die vier Strukturen ergeben, wenn Enantiomere getrennt gezählt werden:

Verbindung	SMILES
(Methoxymethyl)benzol	<chem>COCc1ccccc1</chem>
2-Phenylethan-1-ol	<chem>OCCc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)-1-Phenylethan-1-ol	<chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(<i>S</i>)-1-Phenylethan-1-ol	<chem>C[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

• 6.3 — Sechs Konstitutionsisomere:

Verbindung	SMILES
1-Methoxy-2-methylbenzol	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Methoxy-3-methylbenzol	<chem>COc1cccc(C)c1</chem>
(2-Methylphenyl)methanol (2-Methylbenzylalkohol)	<chem>OCc1ccccc1C</chem>
(3-Methylphenyl)methanol (3-Methylbenzylalkohol)	<chem>OCc1cccc(C)c1</chem>
2-Ethylphenol	<chem>CCc1ccccc1O</chem>
3-Ethylphenol	<chem>CCc1cccc(O)c1</chem>

• 6.4 — Alle möglichen Zuordnungen:

Bezeichnung	Verbindung(en)	SMILES
A	(Methoxymethyl)benzol	<chem>COCc1ccccc1</chem>
B	1-Methoxy-2-methylbenzol; 1-Methoxy-3-methylbenzol	<chem>COc1ccccc1C</chem> ; <chem>COc1cccc(C)c1</chem>
C	2-Phenylethan-1-ol; (4-Methylphenyl)methanol	<chem>OCCc1ccccc1</chem> ; <chem>OCc1ccc(C)cc1</chem>
D	2,6-Dimethylphenol; 3,5-Dimethylphenol	<chem>Oc1c(C)cccc1C</chem> ; <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem>

Lösung

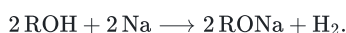
Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

Der Benzolring beansprucht alle vier Doppelbindungsäquivalente. Folglich kann es keinen weiteren Ring, keine Carbonylgruppe und keine andere Mehrfachbindung außerhalb dieses Rings geben. Der Sauerstoff muss Bestandteil einer Alkohol-, Phenol- oder Etherfunktion sein.

6.1

Alkohole und Phenole enthalten eine O–H-Bindung und reagieren mit Natrium unter Freisetzung von Wasserstoff, $[\text{H}][\text{H}]$:



Dabei kann R für eine Alkyl- oder Arylgruppe stehen. Ethern fehlt dieses Wasserstoffatom, und unter den angegebenen Prüfbedingungen entwickeln sie keinen Wasserstoff.

Es gibt genau fünf mögliche Ether:

1. Bei einem Substituenten am Benzolring können die beiden außerhalb des Rings liegenden Kohlenstoffatome entweder eine Ethoxygruppe oder eine Methoxymethylgruppe bilden. Daraus ergeben sich Ethoxybenzol und (Methoxymethyl)benzol.
2. Bei zwei Substituenten müssen die Gruppen Methyl und Methoxy sein. Ihre drei relativen Positionen ergeben die 2-, 3- und 4-Methylanisole.

Ihre Strukturen sind unter **Antworten 6.1** aufgeführt. Die Verwendung unverdünnter Proben oder eines aprotischen Lösungsmittels verhindert, dass ein protisches Lösungsmittel bei der Natriumprobe Wasserstoff liefert.

6.2

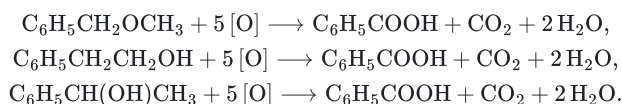
Heiße wässrige Permanganat-Lösung oxidiert geeignete kohlenstoffhaltige Seitenketten, die direkt an einen Benzolring gebunden sind, zu Carboxylgruppen. Um **unsubstituierte Benzoesäure** zu erhalten, muss die Ausgangsstruktur eine solche Seitenkette und keinen weiteren Substituenten aufweisen, der am Ring verbleibt.

Die drei infrage kommenden Konstitutionen sind:

- (Methoxymethyl)benzol;
- 2-Phenylethan-1-ol;
- 1-Phenylethan-1-ol.

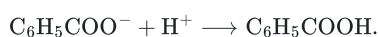
Die letzte Verbindung besitzt ein Kohlenstoffatom, das an vier verschiedene Gruppen gebunden ist: Wasserstoff, Hydroxy, Methyl und Phenyl. Daher müssen sowohl ihr R - als auch ihr S -Enantiomer berücksichtigt werden.

Ausgeglichene Gesamtgleichungen für die Oxidation lassen sich wie folgt formulieren, wobei $[\text{O}]$ für ein vom Oxidationsmittel bereitgestelltes Sauerstoffatomäquivalent steht:



In diesen Gesamtgleichungen wird das abgespaltene Fragment mit einem Kohlenstoffatom in seiner vollständig oxidierten Form als Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, dargestellt; Wasser ist O . Die Identifizierung hängt nicht von der Isolierung dieser Nebenprodukte ab.

Vor dem Ansäuern liegt das aromatische Oxidationsprodukt als Benzoat, $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, vor. Durch Ansäuern entsteht Benzoesäure, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$:



Andere Strukturen werden aus folgenden Gründen ausgeschlossen:

- Bei Ethoxybenzol ist Sauerstoff direkt an den Ring gebunden, anstelle einer Kohlenstoffseitenkette, die in die erforderliche Carboxylgruppe übergehen könnte.
- Bei Methylanisolen bleibt während der Seitenkettenoxidation ein Methoxysubstituent erhalten.
- Methylbenzylalkohole besitzen zwei oxidierbare Kohlenstoffseitenketten und liefern bei vollständiger Oxidation Benzoldicarbonsäuren.
- Bei Ethylphenolen und Dimethylphenolen bleibt während der betreffenden Seitenkettenoxidation ein phenolischer Hydroxysubstituent erhalten.

Somit liefert keine dieser Verbindungen durch die angegebene Umwandlung unsubstituierte Benzoesäure.

6.3

In dieser Frage werden die konstitutionell verschiedenen Positionen gezählt, an denen ein Wasserstoffatom am Ring durch Chlor ersetzt werden kann; gefragt wird nicht nach den relativen Mengen, die bei einer tatsächlichen Chlorierung entstehen.

Ein monosubstituiertes Benzol besitzt drei Klassen von Ringwasserstoffatomen: ortho, meta und para. Ein Ring mit drei oder mehr Substituenten besitzt höchstens drei verfügbare Wasserstoffatome. Vier monochlorierte Strukturisomere erfordern daher ein **disubstituiertes Benzol**.

Die möglichen Substituentenpaare sind:

Substituentenpaar	Strukturen, die vier Produkte liefern
Methyl und Methoxy	1,2- und 1,3-Substitution
Methyl und Hydroxymethyl	1,2- und 1,3-Substitution
Ethyl und Hydroxy	1,2- und 1,3-Substitution

Für zwei verschiedene Substituenten gilt:

- In einem **1,2-disubstituierten** Ring sind alle vier verbleibenden Wasserstoffpositionen konstitutionell verschieden.
- In einem **1,3-disubstituierten** Ring sind ebenfalls alle vier verbleibenden Wasserstoffpositionen konstitutionell verschieden.
- In einem **1,4-disubstituierten** Ring sind aufgrund der Spiegelsymmetrie die Positionen 2 und 6 sowie die Positionen 3 und 5 jeweils äquivalent. Es entstehen nur zwei Produkte.

Dies ergibt genau die sechs Strukturen unter **Antworten 6.3**.

6.4

Identifizierung von A.

Die negative Natriumprobe beschränkt A auf die fünf Ether aus 6.1. Von diesen liefert nur **(Methoxymethyl)benzol** bei Verfahren 2 Benzoesäure. Somit gilt

A = (Methoxymethyl)benzol

mit dem SMILES COCc1ccccc1.

Identifizierung von B.

B muss ebenfalls ein Ether sein. Bildet man die Schnittmenge der fünf Ether aus 6.1 und der sechs Strukturen aus 6.3, bleiben:

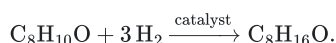
- **1-Methoxy-2-methylbenzol**, COCc1ccccc1C;
- **1-Methoxy-3-methylbenzol**, COC1cccc(C)c1.

Beide liefern vier verschiedene am Ring monochlorierte Konstitutionsisomere.

Identifizierung von C.

Die positive Natriumprobe weist auf eine O—H-Gruppe hin. Die negative Eisen(III)-chlorid-Probe identifiziert C als nichtphenolischen Alkohol.

Die möglichen Konstitutionen nichtphenolischer Alkohole sind 2-Phenylethan-1-ol, 1-Phenylethan-1-ol und die drei Methylbenzylalkohole. Die Hydrierung ihrer Benzolringe verbraucht drei Äquivalente Wasserstoff:



Das Kriterium der stereogenen Kohlenstoffatome unterscheidet sie voneinander:

Kandidat	Folge der Ringhydrierung
2-Phenylethan-1-ol	Es entsteht kein stereogenes Kohlenstoffatom.
Jedes der beiden Enantiomere von 1-Phenylethan-1-ol	Das hydroxygruppenträgende Kohlenstoffatom der Seitenkette bleibt stereogen.
2-Methylbenzylalkohol	Beide substituierten Ringkohlenstoffatome werden stereogen.
3-Methylbenzylalkohol	Beide substituierten Ringkohlenstoffatome werden stereogen.
4-Methylbenzylalkohol	Keines der beiden substituierten Ringkohlenstoffatome besitzt vier verschiedene Substituenten.

Bei den ortho- und meta-Methylbenzylalkoholen sind die beiden Wege um den gesättigten Ring, ausgehend von einem substituierten Kohlenstoffatom, verschieden. Im para-Fall sind diese Wege äquivalent.

Somit kann C eine der folgenden Verbindungen sein:

- **2-Phenylethan-1-ol**, OCCc1ccccc1, das **2-Cyclohexylethan-1-ol**, OSCC1CCCCC1, liefert;
- **(4-Methylphenyl)methanol**, OCc1ccc(C)cc1, das **(4-Methylcyclohexyl)methanol** liefert.

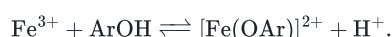
Der letztgenannte gesättigte Alkohol kann zwei relative Konfigurationen aufweisen:

Gesättigtes Produkt	SMILES
cis-(4-Methylcyclohexyl)methanol	<chem>OC[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem>
trans-(4-Methylcyclohexyl)methanol	<chem>OC[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>

Hier bedeutet *cis*, dass die Methyl- und Hydroxymethylgruppen auf derselben Seite des Rings liegen; *trans* bedeutet, dass sie auf entgegengesetzten Seiten liegen. Die zyklische @/@@-Notation codiert diese relative Stereochemie. Eine solche cis/trans-Isomerie erfordert kein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten.

Identifizierung von D.

Die positive Eisen(III)-chlorid-Probe weist auf ein Phenol hin. Die Färbung entsteht durch Eisen(III)-Phenolat-Koordination. Ein schematischer, stöchiometrisch ausgeglichener Bindungsschritt lautet



Koordiniertes Wasser ist hier weggelassen; die qualitative Probe legt keine eindeutige Komplexzusammensetzung oder Koordinationsgeometrie fest.

Die Phenole mit der Summenformel C8H10O sind Ethylphenole und Dimethylphenole. Genau drei besitzen nur zwei Klassen von Ringwasserstoffatomen:

Phenol	Klassen äquivalenter Wasserstoffpositionen, wobei das hydroxygruppenträgende Kohlenstoffatom die Nummer 1 erhält
4-Ethylphenol, <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>	{2, 6}, {3, 5}

Phenol	Klassen äquivalenter Wasserstoffpositionen, wobei das hydroxygruppentragende Kohlenstoffatom die Nummer 1 erhält
2,6-Dimethylphenol, <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem>	{3, 5}, {4}
3,5-Dimethylphenol, <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem>	{2, 6}, {4}

Die Hydrierung schließt **4-Ethylphenol** aus: Sein gesättigter Ring ist 1,4-substituiert und besitzt kein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten, genau wie im für C betrachteten para-Fall.

Die beiden anderen Kandidaten erfüllen die letzte Bedingung:

- Hydriertes **2,6-Dimethylphenol** besitzt stereogene Kohlenstoffatome an den Positionen **2 und 6**.
- Hydriertes **3,5-Dimethylphenol** besitzt stereogene Kohlenstoffatome an den Positionen **3 und 5**.

An jedem methylgruppentragenden Kohlenstoffatom sind die vier gebundenen Gruppen Wasserstoff, Methyl und zwei verschiedene Wege um den Ring. Ein Weg erreicht das hydroxygruppentragende Kohlenstoffatom früher als der andere. Dies gilt für jede mögliche relative Konfiguration der Substituenten.

Daher gilt

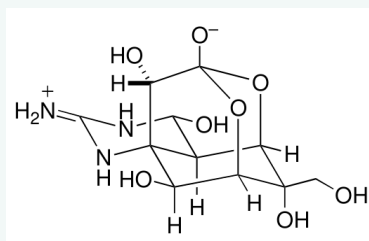
D = 2,6-Dimethylphenol oder 3,5-Dimethylphenol.

Alle als A–D identifizierten Ausgangsstrukturen sind achiral. Die einzigen Enantiomere, die in den Antworten zu 6.1–6.4 angegeben werden müssen, sind die beiden Formen von 1-Phenylethan-1-ol in 6.2.

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

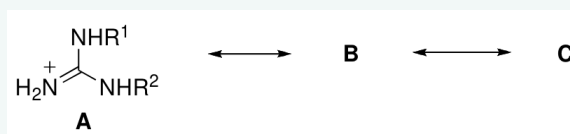
Aufgabe 7: Tetrodotoxin

Bestimmte Arten von Kugelfischen, auf Japanisch *Fugu*, sind in Japan als Speise sehr geschätzt. Da die Innereien (insbesondere Eierstöcke und Lebern) der Fische ein starkes Gift (Tetrodotoxin) enthalten, führt ihr Verzehr häufig zu Lebensmittelvergiftungen. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wird Tetrodotoxin (**1**) untersucht. Seine chemische Struktur wurde 1964 aufgeklärt.



Tetrodotoxin (**1**)

Die Guanidingruppe im Tetrodotoxin ist stark basisch. Das durch Protonierung der Guanidingruppe entstehende Guanidiniumion wird durch die folgende Mesomerie stabilisiert.

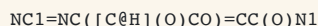


7.1 Zeichnen Sie zwei mesomere Grenzstrukturen **B** und **C**.

Bei den Untersuchungen zur Struktur von Tetrodotoxin wurden zahlreiche Derivatisierungsreaktionen durchgeführt. Die Behandlung von Tetrodotoxin (**1**) (siehe Reaktionsschema 1) mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung unter Erhitzen lieferte das Chinazolinderivat **2**, das Aufschluss über das Grundgerüst von Tetrodotoxin gab. Der Reaktionsmechanismus lässt sich wie folgt beschreiben. Zunächst wird Tetrodotoxin zum Carboxylat **3** hydrolysiert. Anschließend wird die durch einen Rahmen hervorgehobene Hydroxygruppe durch die Base eliminiert, wobei das Zwischenprodukt **D** entsteht. Eine Retroaldolreaktion von **D** spaltet eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und liefert die Zwischenprodukte **E** und **F**. Schließlich entsteht aus **E** durch Dehydratisierung und Aromatisierung das Chinazolinderivat **2**.

7.2 Zeichnen Sie die Strukturen der postulierten Zwischenprodukte **D**, **E** und **F**.

- **7.4 G — 2-Amino-6-[(1S)-1,2-dihydroxyethyl]-3,4-dihydropyrimidin-4-ol**, ein cyclisches Guanidin-Halbaminal:



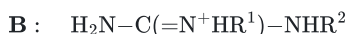
Das Stereozentrum der Seitenkette behält die Konfiguration des Zuckers bei. Die Konfiguration des neu gebildeten Halbaminalzentrums im Ring ist nicht festgelegt; zeichnen Sie seine Bindung zur Hydroxygruppe als Wellenlinie.

Lösung

7.1 — Mesomerie des Guanidiniumions

In **A** befindet sich die positive Ladung am Stickstoffatom der exocyclischen Doppelbindung. Jedes der beiden anderen Stickstoffatome kann sein freies Elektronenpaar dem zentralen Kohlenstoffatom zur Verfügung stellen, während die Elektronen der vorhandenen Doppelbindung auf das ursprünglich positiv geladene Stickstoffatom verschoben werden.

Die daraus resultierenden Grenzstrukturen sind



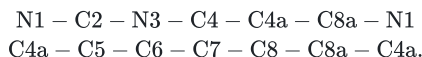
und



Jede Grenzstruktur besitzt somit eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, wobei die positive Ladung an dem doppelt gebundenen Stickstoffatom liegt. Alle Atome behalten ihre Elektronenoktette bei. Wasserstoffatome und Substituenten bleiben an dieselben Stickstoffatome gebunden: Es handelt sich um mesomere Grenzstrukturen, daher findet keine Protonenübertragung statt.

7.2 — Dehydratisierung, Retroaldolspaltung und Aromatisierung

Um Bindungen eindeutig zu bezeichnen, wird die vom Produkt **2** übernommene Chinazolinnummerierung verwendet. Die beiden anellierten Ringe weisen folgende Atomfolgen auf:



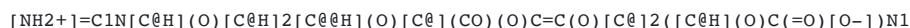
Im Carboxylat **3** wird das an C8a gebundene, eine Hydroxygruppe tragende Kohlenstoffatom der Seitenkette als **C9**, sein Carboxylat-Kohlenstoffatom als **C10** und das an C6 gebundene Hydroxymethyl-Kohlenstoffatom als **C11** bezeichnet.

Das als Ausgangsstoff dienende **Carboxylat 3 des hydrolysierten Tetrodotoxins** ist:



Bildung von D. Die eingerahmte Hydroxygruppe ist an C7 gebunden. Von den benachbarten Kohlenstoffatomen trägt C6 kein Wasserstoffatom, C8 dagegen schon. Bei der Eliminierung werden daher die Hydroxygruppe an C7 und das Wasserstoffatom an C8 abgespalten, wodurch das C7=C8-Enol entsteht.

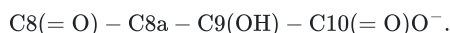
Dieses **zunächst gebildete Enolautomer von D** ist:



Durch Keto-Enol-Tautomerisierung entsteht das unter Antworten aufgeführte **C8-Keton D**. Um es ausgehend von **3** zu zeichnen:

- Ersetzen Sie C7-OH durch eine Methylengruppe an C7.
- Ersetzen Sie C8-OH und C8-H durch eine Carbonylgruppe an C8.
- Behalten Sie die übrigen Substituenten und die Stereochemie bei.

Bildung von E und F. Im Ketotautomer von **D** lautet die relevante Atomfolge



Dies ist eine β -Hydroxycarbonyl-Anordnung. Die Base spaltet das Proton der Hydroxygruppe an C9 ab; das dadurch entstehende freie Elektronenpaar am Sauerstoff bildet die Carbonylgruppe an C9, während die **C8a-C9-Bindung gespalten wird**. Das Ringfragment wird zu einem Enolat.

Das abgespaltene Fragment aus zwei Kohlenstoffatomen ist **Glyoxylat F**, $\text{O}=\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Die Protonierung des Ringenolats am Sauerstoff liefert das oben aufgeführte **Enol E**.

Um **E** zu zeichnen, entfernen Sie die gesamte C9-C10-Seitenkette aus **D**, ersetzen Sie die Carbonylgruppe an C8 durch C8-OH und zeichnen Sie eine C8=C8a-Doppelbindung. Die übrigen Stereozentren behalten ihre Konfigurationen bei.

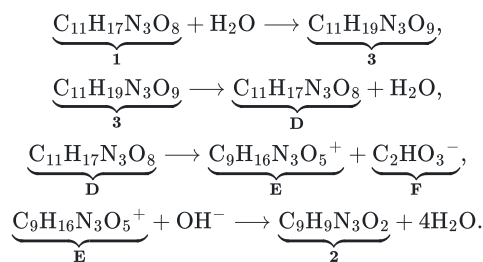
Bildung von 2. Das Produkt ist **2-Amino-6-(hydroxymethyl)chinazolin-8-ol**, Nc1ncc2cc(CO)cc(O)c2n1.

Ausgehend von der Enoldarstellung von **E** ergeben sich die drei Dehydratisierungen wie folgt:

Abgespaltene Hydroxygruppe	Abgespaltenes Wasserstoffatom	Gebildete Doppelbindung
C4-OH	N3-H	N3=C4
C5-OH	C4a-H	C4a=C5
C6-OH	C7-H	C6=C7

Die bereits vorhandene C8=C8a-Bindung vervollständigt die Ungesättigkeit des Kohlenstoffrings. Deprotonierung und Umverteilung der π -Bindungen des Guanidiniumions ergeben das aromatische Chinazolin.

Für die dargestellten Protonierungszustände lauten die hinsichtlich Atomen und Ladungen ausgeglichenen Gleichungen



Dabei ist Wasser O und das Hydroxidion $[\text{OH}^-]$. Die letzte Gleichung umfasst drei Wassermoleküle aus den Dehydratisierungen und ein Wassermolekül aus der Neutralisation.

Die Gesamtreaktion lautet folglich



7.3 — Aus L-Arginin stammende Kohlenstoffatome

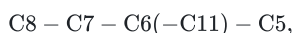
L-Arginin hat in dem in der Aufgabenstellung gezeichneten Protonierungszustand die folgende SMILES-Darstellung:

NC(=[NH2+])NCCC([C@H])(N)C(=O)[O-]

Sein Guanidinium-Kohlenstoffatom und seine durchgehende Kette aus fünf Kohlenstoffatomen lassen sich dem Tetrodotoxin zuordnen, ohne diese Kette zu spalten:

Kohlenstoffatom in L-Arginin	Entsprechendes Kohlenstoffatom im Tetrodotoxin
Guanidinium-Kohlenstoffatom	C2
Dem Guanidino-Stickstoffatom benachbartes Kohlenstoffatom der Seitenkette, C_δ	C4
C_γ	C4a
C_β	C8a
C_α der Aminosäure	C9
Carboxylat-Kohlenstoffatom	C10

Das verbleibende Fragment aus fünf Kohlenstoffatomen ist die verzweigte Kette



die der Verknüpfung der Kohlenstoffatome im Prenyl donor entspricht.

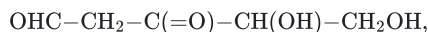
Kreisen Sie in der ursprünglichen Tetrodotoxinzeichnung Folgendes ein:

1. Das Kohlenstoffatom, das an alle drei Stickstoffatome gebunden ist.
2. Das eine Hydroxygruppe tragende Kohlenstoffatom, das direkt an die obere NH-Gruppe des Rings gebunden ist.
3. Das benachbarte Methin-Kohlenstoffatom C4a.
4. Das benachbarte quartäre Kohlenstoffatom C8a, das an die andere NH-Gruppe des Rings gebunden ist.
5. Das eine Hydroxygruppe tragende Methin-Kohlenstoffatom C9 oberhalb dieses quartären Kohlenstoffatoms.
6. Das Kohlenstoffatom C10, das das negativ geladene Sauerstoffatom trägt.

Die Hydrolyse von **1** zu **3** verändert die Verknüpfung der Sauerstoffatome, erhält jedoch diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen, sodass die Zuordnung in beiden Zeichnungen gleich ist.

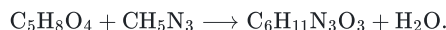
7.4 — Bildung und Stereochemie von G

Die offenkettige **2-Desoxy-3-oxo-D-pentose** ist



mit der stereochemischen SMILES-Darstellung O=CCC(=O)[C@H](O)CO.

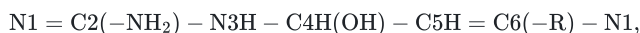
Guanidin ist N=C(N)N. Aus den Summenformeln ergibt sich zwingend



Es wird nur **ein Wassermolekül** abgespalten. Bei vollständiger Kondensation an beiden Carbonylgruppen würden dagegen zwei Wassermoleküle abgespalten und C_6H_9N_3O_2 gebildet, was nicht mit der angegebenen Summenformel übereinstimmt.

Das cyclische Zwischenprodukt kann durch Kondensation an der Ketogruppe mit anschließender intramolekularer Addition eines weiteren Guanidin-Stickstoffatoms an die Aldehydgruppe entstehen. Dadurch wird ein sechsgliedriger Ring geschlossen, während der Aldehydsauerstoff als Hydroxygruppe eines Halbaminals erhalten bleibt. Protonenübertragungen ergeben das unter Antworten angegebene Enamintautomer von **G**.

Um dieses Tautomer genau zu zeichnen, verwenden Sie die folgende Atomfolge im Ring



wobei der Substituent an C6 die stereochemisch definierte Dihydroxyethylgruppe ist, die in der folgenden SMILES-Darstellung codiert ist:

NC1=NC([C@H](O)CO)=CC(O)N1.

Das ursprüngliche Stereozentrum des Zuckers behält seine räumliche Konfiguration bei. In einer Fischer-Projektion der Seitenkette befindet sich:

- Der heterocyclische Ring oberhalb des Stereozentrums.
- Die endständige Hydroxymethylgruppe unterhalb des Stereozentrums.
- Die Hydroxygruppe rechts und das Wasserstoffatom links.

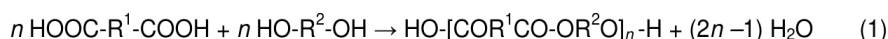
Sein Deskriptor ist **S in G**, obwohl das entsprechende Zentrum im Ausgangszucker **R** ist. Diese Änderung ergibt sich aus einer Änderung der CIP-Prioritäten, wenn das Keton-Kohlenstoffatom Teil des stickstoffhaltigen Rings wird; sie bedeutet **keine** Inversion.

Die Stereochemie des neu gebildeten Halbaminal-Kohlenstoffatoms ist nicht festgelegt, weshalb seine Bindung zur Hydroxygruppe als Wellenlinie dargestellt wird.

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

Aufgabe 8: Polykondensation und Polymerisationsgrad

Die Veresterungsreaktion zwischen bifunktionellen Molekülen liefert durch Polykondensation (oft als „Kondensationspolymerisation“ bezeichnet) eines der typischen linearen Kettenpolymere, wie in Gleichung (1) gezeigt. Durch die Steuerung der Polymerisationsbedingungen und der Verfahrensführung wird die Länge der Polymerketten bestimmt, d. h. der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{X}$ (beachten Sie, dass im vorliegenden Fall $\bar{X} = 2n$ gilt). Da $\bar{X}$ (und auch n) ein Mittelwert ist, handelt es sich nicht immer um eine ganze Zahl, sondern gegebenenfalls um einen Wert mit Nachkommastellen.



$\bar{X}$ lässt sich anhand des Verbrauchs funktioneller Gruppen (hier $-\text{COOH}$ und $-\text{OH}$) abschätzen. Wir definieren den Umsatz p als $p = (N_0 - N)/N_0$ (≤ 1), wobei N_0 und N die Gesamtzahlen der funktionellen Gruppen vor bzw. nach der Polymerisation bezeichnen. Zur Kennzeichnung der funktionellen Gruppen der Dicarbonsäuremoleküle (**A**) bzw. der Diolmoleküle (**B**) verwenden wir die Indizes „A“ bzw. „B“, etwa N_{A0} , N_{B0} , N_A oder N_B ; somit gilt $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ und $N = N_A + N_B$. Liegt im Ausgangsgemisch ein stöchiometrisches Ungleichgewicht vor, beispielsweise $N_{A0} \leq N_{B0}$, so lässt sich $\bar{X}$ durch p_A und r ausdrücken, wie in Gleichung 2 gezeigt, wobei $r = N_{A0}/N_{B0}$ (≤ 1) und $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$ gelten. Für $r = 1$ ist p_A identisch mit p , und Gleichung 2 geht in die Carothers-Gleichung über.

$$\bar{X} = \frac{1+r}{1+r-2p_A r} \quad (2)$$

Eine Nylon-6,6-Probe wurde durch Polykondensation eines äquimolaren Gemisches aus Adipinsäure (Hexandisäure) und Hexamethyldiamin (Hexan-1,6-diamin) hergestellt.

8.1 Geben Sie die chemische Struktur dieser Nylon-6,6-Probe an.

[Achtung: Welche Endgruppen liegen vor, wenn die Polykondensation von einem äquimolaren Gemisch ausgeht?]

8.2 Berechnen Sie den $\bar{X}$ -Wert dieser Nylon-6,6-Probe auf zwei Nachkommastellen, wenn ihre mittlere molare Masse $\bar{M}$ gleich $5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ ist.

8.3 Geben Sie den zur Herstellung der obigen Nylon-6,6-Probe erforderlichen p -Wert auf fünf Nachkommastellen an. Falls Sie in **8.2** kein numerisches Ergebnis erhalten haben, verwenden Sie stattdessen den Wert 52.50.

Ein niedermolekularer Polyester (Oligoester) wird aus einem Gemisch von 36.54 g Adipinsäure (Hexandisäure) und einer unbekannten Menge [$\bar{W}$ (g)] Butan-1,4-diol (Bdiol) hergestellt. Unter der Bedingung $p_A \rightarrow 1$ wird ein Oligoester mit $\bar{X} = 11.00$ erhalten, der an beiden Kettenenden Bdiol-Einheiten trägt.

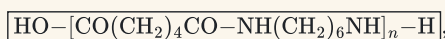
8.4 Geben Sie die genaue chemische Struktur dieses Oligoesters mit $\bar{X} = 11.00$ an.

8.5 Berechnen Sie die unbekannte Menge $\bar{W}$ (g) auf eine Nachkommastelle.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1:** Nylon-6,6, dargestellt durch



mit Carboxyl- und Aminoendgruppen. SMILES des Wiederholungsfragments: `[*]C(=O)CCCC(=O)NCCCCCN[*]`; die Konstruktion der vollständigen Kette ist unten angegeben.

- **8.2:** $\bar{X} = 48.50$, unter Verwendung der unten angegebenen Konvention für die Atommassen.
- **8.3:** $p = 0.97938$.
- **8.4:** Hydroxylterminiertes Oligo(butylenadipat), das **fünf Adipatreste und sechs Butan-1,4-diol-Reste** enthält. Exakte SMILES der Kette aus 11 Einheiten:
`CCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCO`.

- 8.5: $W = 27.0 \text{ g}$.

Lösung

Für die numerischen Berechnungen werden die auf zwei Nachkommastellen angegebenen relativen Atommassen verwendet:

$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

8.1

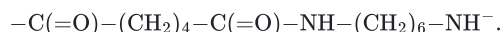
Die Monomere sind:

- **Adipinsäure (Hexandisäure)**, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, SMILES O=C(O)CCCC(=O)O.
- **Hexamethyldiamin (Hexan-1,6-diamin)**, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, SMILES NCCCCCN.

Eine Carboxylgruppe und eine Aminogruppe kondensieren unter Bildung einer Amidbindung und Abspaltung von **Wasser**, H_2O , SMILES O. Um jeweils n Moleküle jedes Monomers zu einer linearen Kette zu verknüpfen, sind $2n - 1$ Amidbindungen erforderlich. Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die gesuchte repräsentative **Nylon-6,6**-Kette besitzt somit eine endständige $-\text{COOH}$ -Gruppe und eine endständige $-\text{NH}_2$ -Gruppe. Ihre sich wiederholende Bindungsfolge lautet



In der oben angegebenen SMILES des Wiederholungsfragments kennzeichnet `[ * ]` die Verknüpfung mit benachbarten Einheiten. Für jede positive ganze Zahl n erhält man eine SMILES der vollständigen Kette mit den dargestellten Endgruppen, indem man `o` schreibt, gefolgt von n aufeinanderfolgenden Kopien von C(=O)CCCC(=O)NCCCCCN. Eine einzelne gewöhnliche molekulare SMILES kann weder eine Verteilung von Kettenlängen noch einen nicht ganzzahligen Mittelwert von n kodieren.

Streng genommen stellt ein äquimolares Ausgangsgemisch sicher, dass in der gesamten Probe die **Gesamtzahlen** der verbleibenden Carboxyl- und Aminogruppen gleich sind. Daraus folgt nicht, dass jede einzelne Kette unterschiedliche Endgruppen besitzen muss; die dargestellte Kette repräsentiert die stöchiometrisch ausgeglichene Zusammensetzung.

8.2

Die molaren Massen der Monomere und des Wassers sind

$$\begin{aligned} M_{\text{Adipinsäure}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{Diamin}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{Wasser}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit der ausgeglichenen Kondensationsgleichung ergibt sich

$$\begin{aligned} M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\ &= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Der Term 18.02 g mol^{-1} berücksichtigt die Kettenenden. Somit gilt

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

Da X die Reste **beider** Monomere zählt, gilt

$$X = 2n = 48.50.$$

Das nicht ganzzahlige n ist ein Mittelwert, wie in der Aufgabenstellung angegeben.

8.3

Für das äquimolare Gemisch gelten $r = 1$ und $p_A = p$. Gleichung (2) liefert

$$X = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}.$$

Daher gilt

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443 \dots,$$

also auf fünf Nachkommastellen

$$p = 0.97938.$$

8.4

Das Diol ist **Butan-1,4-diol**, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, SMILES OCCCCO.

Im Grenzfall $p_A \rightarrow 1$ sind alle Carboxylgruppen verestert. Eine lineare Kette, die an beiden Enden Diolreste trägt, muss die folgende alternierende Abfolge aufweisen:



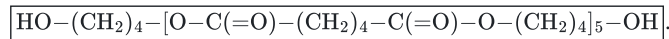
Enthält sie a Säurereste und b Diolreste, so gilt

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

Folglich gilt

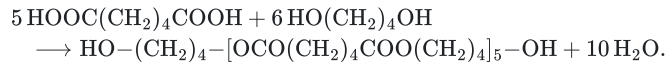
$$a = 5, \quad b = 6.$$

Die genaue gesuchte Struktur aus 11 Einheiten lautet daher



Dieses **hydroxyterminierte Oligo(butylendipat)** besitzt fünf Adipatreste, die sich mit sechs Diolresten abwechseln. Beide Enden sind $-\text{CH}_2\text{OH}$, und alle zehn Carboxylgruppen sind in Estergruppen umgewandelt worden. Seine vollständige SMILES ist unter **Antworten 8.4** angegeben.

Die ausgeglichene Kondensationsgleichung lautet



Das Produkt hat die Summenformel $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$. Da X ein Mittelwert ist, kann die Probe unterschiedliche Kettenlängen enthalten; die obige Struktur ist die gesuchte repräsentative Kette aus 11 Einheiten.

8.5

Beide Monomere sind bifunktionell, sodass das anfängliche Verhältnis ihrer funktionellen Gruppen ihrem Stoffmengenverhältnis entspricht:

$$r = \frac{N_{\text{A0}}}{N_{\text{B0}}} = \frac{n_{\text{Säure}}}{n_{\text{Diol}}}.$$

Für $p_{\text{A}} \rightarrow 1$ gilt

$$11.00 = \frac{1+r}{1-r},$$

woraus folgt:

$$r = \frac{11-1}{11+1} = \frac{5}{6}.$$

Die Stoffmenge der Adipinsäure beträgt

$$n_{\text{Säure}} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$n_{\text{Diol}} = \frac{6}{5} (0.2500) = 0.3000 \text{ mol}.$$

Für Butan-1,4-diol gilt

$$M_{\text{Diol}} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit ergibt sich

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g},$$

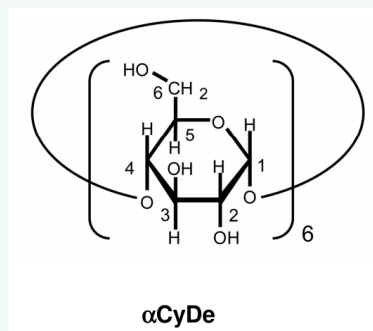
und auf eine Nachkommastelle

$$\boxed{W = 27.0 \text{ g}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 9: α-Cyclodextrin

α-Cyclodextrin (αCyD), ein cyclisches Oligosaccharid aus sechs α(1→4)-verknüpften α-D-Glucopyranosid-Einheiten, lässt sich topologisch als Torus darstellen (Abbildung 1). Die α-D-Glucopyranosid-Einheiten in αCyD liegen gewöhnlich in der stabilsten Sesselkonformation vor.



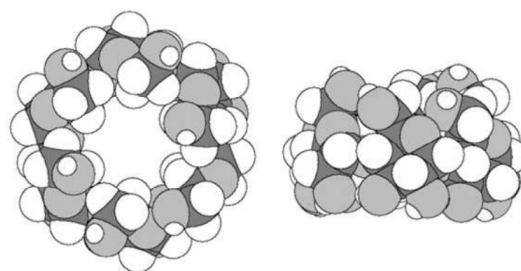


Figure 1. Space filling model of α CyD.
Left: view through the hole.
Right: side view.

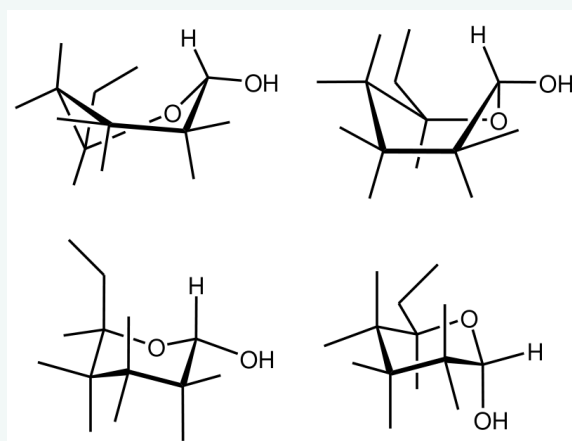
Abbildung 1. Kalottenmodell von α CyD.

Links: Blick durch den Hohlraum.

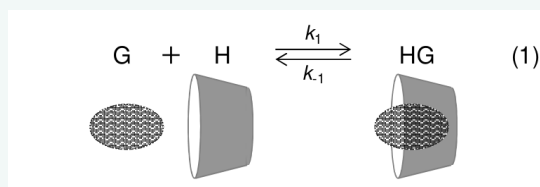
Rechts: Seitenansicht.

9.1 Geben Sie die absolute Konfiguration (*R* oder *S*) an den stereogenen Kohlenstoffatomen C-2 und C-5 der D-Glucose an. Zeichnen Sie außerdem eine stereochemische Strukturformel der offenkettigen Form der D-Glucose.

9.2 Wählen Sie aus den folgenden vier unvollständigen Formeln der α -D-Glucopyranose die stabilste Konformation aus. Ergänzen Sie außerdem vier OH-Gruppen und vier H-Atome, um die Formel der α -D-Glucopyranose zu vervollständigen.

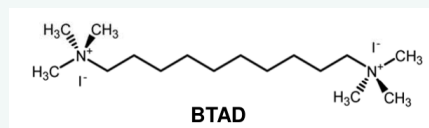


α CyD kann in Wasser hydrophobe Moleküle als Gäste aufnehmen. Bei einer Wirt : Gast (H : G)-Stöchiometrie von 1 : 1 lässt sich die Bildung des Einschlusskomplexes durch das folgende Gleichgewicht beschreiben.



Dabei sind k_1 und k_{-1} die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion. Die Komplexierung eines Gastes durch α CyD bewirkt eine Änderung der chemischen Verschiebung in ^1H -NMR-Spektren.

Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektren (Signale von H-1 des α CyD), der die Änderung der chemischen Verschiebung in Gegenwart unterschiedlicher Mengen BTAD (1,10-Bis(trimethylammonium)decan-diiodid) zeigt. Das Dublett bei 5.06 ppm stammt von H-1 des freien α CyD, während das Dublett bei 5.14 ppm von H-1 des mit BTAD komplexierten α CyD stammt. (Beachten Sie, dass die in Abbildung 2 dargestellten Spektren im Komplexierungsgleichgewicht aufgenommen wurden.)



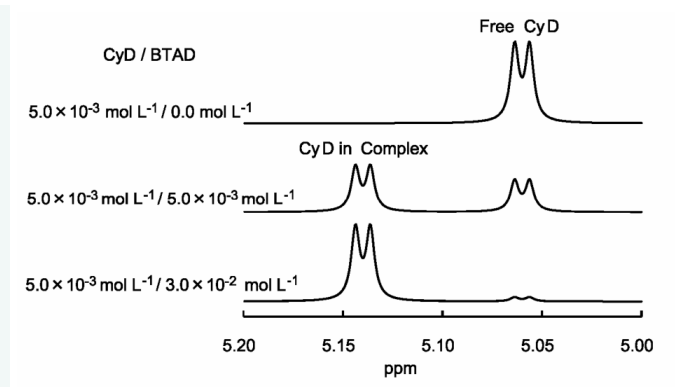


Abbildung 2.

Vergrößerte Ausschnitte aus ^1H -NMR-Spektren (Signale von H-1 des αCyD) von Lösungen mit einer αCyD -Konzentration von $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ und BTAD-Konzentrationen von 0 bis $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.3 Betrachten Sie eine Lösung, in der die Konzentrationen sowohl von αCyD als auch von BTAD $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ betragen und die relativen Peakflächen der Dubletts bei 5.06 bzw. 5.14 ppm 0.41 bzw. 0.59 sind. Berechnen Sie (auf 2 signifikante Stellen) die Konzentrationsgleichgewichtskonstante K für die Bildung des Einschlusskomplexes $\alpha\text{CyD} / \text{BTAD}$.

Die Komplexbildung von αCyD mit Hexyltrimethylammoniumbromid (HTAB) zeigt sich in NMR-Spektren auf andere Weise als die $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ -Komplexbildung. Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektren (H-6-Signal von HTAB) in $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ -Lösungen. Das Signal erscheint als ein Triplett (nicht als zwei Triplets), das sich abhängig von der αCyD -Konzentration proportional zum Anteil des Komplexes in der Lösung von der Position des freien HTAB zur Position von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ verschiebt. Die H-6-Signale des freien HTAB und des mit αCyD komplexierten HTAB sind Triplets bei 0.740 bzw. 0.860 ppm.

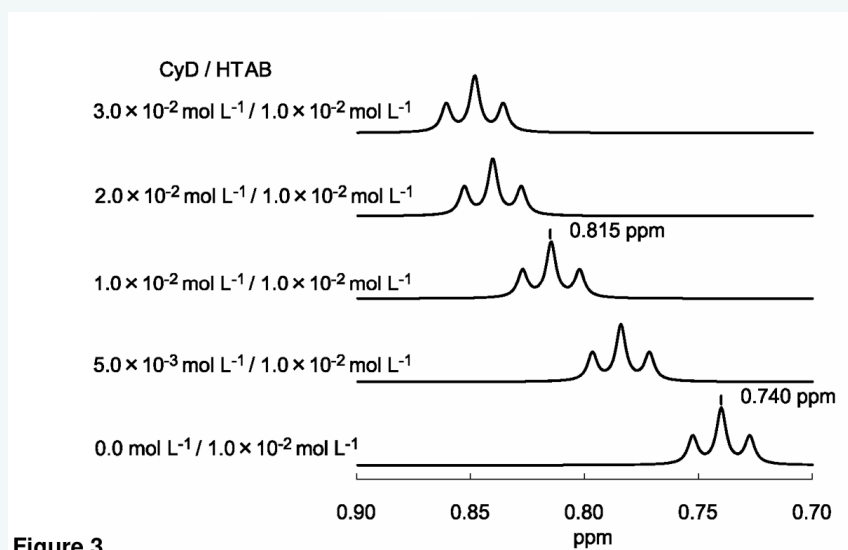
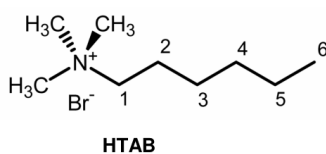


Figure 3.

Abbildung 3.

Vergrößerte Ausschnitte aus ^1H -NMR-Spektren (H-6-Signal von HTAB) von Lösungen mit einer HTAB-Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ und αCyD -Konzentrationen von 0 bis $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.4 Das Signal von HTAB in $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ -Lösungen erscheint als ein Triplett, das sich abhängig von der αCyD -Konzentration verschiebt. Wählen Sie die allein anhand dieser Spektren begründbare(n) Interpretation(en) aus.

Hinweis: Wenn sich ein Gastmolekül schnell und wiederholt in αCyD hinein- und wieder herausbewegt, wird nur ein Signal des Gastes beim gewichteten Mittelwert der chemischen Verschiebungen des freien Gastes und des in αCyD eingeschlossenen Gastes beobachtet.

- a) k_1 von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} > k_1$ von $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$
- b) k_1 von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} < k_1$ von $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$
- c) K von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} > K$ von $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$
- d) K von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} < K$ von $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$

9.5 Die Signale von HTAB in der Lösung, in der die Konzentrationen sowohl von αCyD als auch von HTAB $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ betragen, liegen bei 0.815 ppm. Berechnen Sie (auf 2 signifikante Stellen) den Wert von K für die Komplexbildung von αCyD /HTAB.

9.6 Bei 40.0 °C und 60.0 °C beträgt K für die Komplexbildung von αCyD / HTAB $3.12 \cdot 10^2$ bzw. $2.09 \cdot 10^2$. Berechnen Sie (auf 2 signifikante Stellen) die Enthalpieänderung ΔH° [kJ mol $^{-1}$] und die Entropieänderung ΔS° [J K $^{-1}$ mol $^{-1}$]. (Vernachlässigen Sie die Temperaturabhängigkeit von ΔH° und ΔS° .)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 9.1: C-2: R ; C-5: R .** Offenkettige D-Glucose: $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})\text{CO}$. In ihrer Fischer-Projektion steht CHO oben und CH_2OH unten; die OH-Gruppen an C-2 bis C-5 stehen **rechts, links, rechts, rechts**.
- 9.2:** Wählen Sie die **Struktur unten rechts**, den $^4C_1$ -Sessel der α -D-Glucopyranose: $\text{OC}[\text{C}(\text{H})]1\text{O}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})](\text{O})1\text{O}$. Die OH-Gruppe an C-1 steht axial nach unten; die OH-Gruppen an C-2, C-3 und C-4 sowie die CH_2OH -Gruppe an C-5 stehen äquatorial. Vervollständigen Sie die Beschriftung wie unten angegeben.
- 9.3:** $K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.4: a)** ist die beabsichtigte qualitative Interpretation des Austauschmusters. Die quantitativen Daten zu den Anteilen der Spezies belegen auch **d**); siehe die nachstehende Einschränkung.
- 9.5:** $K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.6:** $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Lösung

9.1

In der geforderten Fischer-Projektion der offenkettigen D-Glucose verläuft die Kohlenstoffkette senkrecht, mit der Aldehydgruppe CHO ganz oben und CH_2OH unten.

Stereogenes Kohlenstoffatom	Linker Substituent	Rechter Substituent
C-2	H	OH
C-3	OH	H
C-4	H	OH
C-5	H	OH

In einer Fischer-Projektion zeigen waagerechte Bindungen zum Betrachter hin und senkrechte Bindungen vom Betrachter weg.

An **C-2** lauten die CIP-Prioritäten



Beim Vergleich wird das Aldehyd-Kohlenstoffatom so behandelt, als sei es an (O, O, H) gebunden, während C-3 an (O, C, H) gebunden ist. Daher hat die Aldehydseite die höhere Priorität. Unter Berücksichtigung des waagrecht angeordneten, zum Betrachter zeigenden Wasserstoffatoms ergibt sich R .

An **C-5** lauten die Prioritäten



Auf der C-4-Seite sind die Atome (O, C, H) gebunden, an C-6 dagegen (O, H, H). Die gleiche Auswertung der Fischer-Projektion ergibt R .

Somit gilt



Die vollständige Konfiguration der offenkettigen Form ist ($2R, 3S, 4R, 5R$).

9.2

Die **Zeichnung unten rechts** zeigt den stabilen $^4C_1$ -Sessel. Vervollständigen Sie sie gemäß dieser Tabelle; „oben“ und „unten“ beziehen sich auf die beiden Seiten des Rings.

Kohlenstoffatom	Sauerstoffhaltiger Substituent	Wasserstoff
C-1	OH: axial, nach unten	Äquatorial, nach oben
C-2	OH: äquatorial, nach unten	Axial, nach oben
C-3	OH: äquatorial, nach oben	Axial, nach unten
C-4	OH: äquatorial, nach unten	Axial, nach oben
C-5	CH_2OH : äquatorial, nach oben	Axial, nach unten

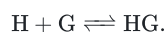
Ergänzen Sie konkret die vier fehlenden OH-Beschriftungen an **C-2, C-3, C-4 und am Ende der C-6-Seitenkette**. Ergänzen Sie die vier fehlenden H-Beschriftungen an **C-2, C-3, C-4 und C-5**.

In dieser Sesselkonformation stehen die drei nicht-anomeren Hydroxygruppen am Ring und die Hydroxymethylgruppe äquatorial, wodurch ungünstige axiale Wechselwirkungen minimiert werden. Beim α -Anomer liegt die anomere Hydroxygruppe auf der gegenüberliegenden Seite der Hydroxymethylgruppe an C-5 und steht daher in dieser Sesselkonformation axial nach unten.

Die oben angegebene SMILES-Zeichenfolge legt das Stereoisomer fest; die Sesselkonformation und die axialen bzw. äquatorialen Positionen werden durch die Tabelle angegeben.

9.3

H bezeichne den Wirt, G den Gast und HG ihren 1:1-Einschlusskomplex:



Die Konzentrationsgleichgewichtskonstante ist

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}.$$

Jeder freie oder komplexierte Wirt trägt dieselbe Anzahl an H-1-Protonen bei. Daher ergeben die integrierten Peakflächen die Anteile des Wirts in den beiden Zuständen:

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

Bei Gesamtkonzentrationen von Wirt und Gast von jeweils $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ gilt

$$[\text{HG}] = 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}] = 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Aus der 1:1-Stöchiometrie und den gleichen Gesamtkonzentrationen ergibt sich

$$[\text{G}] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

oder, auf zwei signifikante Stellen gerundet,

$$K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

9.4

Bei HTAB weist das einzelne Triplet auf eine dazwischenliegenden chemischen Verschiebung auf einen **schnellen Austausch zwischen freiem und gebundenem Zustand auf der NMR-Zeitskala** hin. Seine beobachtete Verschiebung ist

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

wobei f der Anteil des gebundenen Gastes ist.

Bei BTAD bleiben getrennte Dubletts des freien und des komplexierten Wirts sichtbar, was auf einen **langsamen Austausch auf der NMR-Zeitskala** hinweist.

Die beabsichtigte qualitative kinetische Interpretation ist daher **a)**: schnellere Assoziation bzw. schnellerer Austausch bei HTAB.

Ein gemittelt Signal allein belegt keine stärkere oder schwächere Bindung im Gleichgewicht. Im Gleichgewicht gilt

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Sowohl der Austausch in Hinrichtung als auch der in Rückrichtung kann schneller werden, ohne dass sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erhöht. Somit **folgt weder c) noch d) allein aus dem Unterschied zwischen gemittelten und getrennten Signalen**.

Unter Verwendung der quantitativen Anteile der Spezies belegen die Teilaufgaben 9.3 und 9.5 jedoch

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

sodass **auch d) gestützt wird, wenn die numerischen Informationen aus den Spektren einbezogen werden**.

9.5

Es sei f der Anteil des HTAB, der im Komplex vorliegt. Die als gewichteter Mittelwert erhaltene Verschiebung ergibt

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

Daraus folgt

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

Die Gesamtkonzentration des Gastes beträgt $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, somit gilt

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Da die Gesamtkonzentrationen von Wirt und Gast gleich sind, gilt

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

woraus sich ergibt

$$\boxed{K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

9.6

Die Temperaturen werden in Kelvin umgerechnet:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

Für die Logarithmen in den thermodynamischen Beziehungen wird die dimensionslose Konstante $K^\circ = Kc^\circ$ mit $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ verwendet. Ihre Zahlenwerte sind daher 312 und 209.

Unter der Annahme eines temperaturunabhängigen ΔH° lautet die integrierte van-'t-Hoff-Gleichung

$$\ln \left(\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Mit $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Das negative Vorzeichen stimmt mit der Abnahme von K bei steigender Temperatur überein.

Weiter gilt

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ,$$

also

$$\Delta S^\circ = R \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

Mit T_1 und unter Beibehaltung des ungerundeten Enthalpiewerts ergibt sich

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.