

IChO 1973

Theorieaufgaben und Lösungen · Sofia, Bulgarien · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1973/

Aufgabe 1: Nitrierungsprodukt eines Hydroxybenzols und seine elektrochemische Reduktion

Bei der Nitrierung eines Hydroxyderivats des Benzols entsteht eine Verbindung mit einem Sauerstoffmassenanteil von 49.0 %. Für die vollständige elektrochemische Reduktion von 0.458 g der Verbindung ist bei einer Stromausbeute von 80 % eine Ladung von 4350 C erforderlich.

Aufgabe:

1.1 Bestimmen Sie sowohl die Verhältnisformel als auch die Strukturformel der Verbindung, wenn das Produkt der elektrochemischen Reduktion ein aromatisches Hydroxyaminoderivat ist.

F (Faraday-Konstante) = $96\,500\text{ C mol}^{-1}$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1** Die Verhältnisformel lautet $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Das erwartete Nitrierungsprodukt ist **2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)**, Oc1c([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]. Seine Strukturformel lautet $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, wobei sich die Hydroxygruppe an Position 1 und die Nitrogruppen an den Positionen 2, 4 und 6 befinden.

Lösung

1.1

Das Nitrierungsprodukt enthalte h Hydroxygruppen und n Nitrogruppen an einem Benzolring. Es enthält somit sechs Kohlenstoffatome, $6 - n$ Wasserstoffatome, n Stickstoffatome und $h + 2n$ Sauerstoffatome. Unter Verwendung der üblichen gerundeten Atommassen ergibt sich seine molare Masse zu

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)]\text{g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n)\text{g mol}^{-1}.$$

Bei der Reduktion einer Nitrogruppe zu einer Aminogruppe ändert sich die Oxidationszahl des Stickstoffs von $+3$ zu -3 , wofür **sechs Elektronen pro Nitrogruppe** erforderlich sind.

Nur 80 % der zugeführten Ladung bewirken die gewünschte Reduktion:

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350\text{ C}) = 3480\text{ C}.$$

Die Stoffmenge der verbrauchten Elektronen beträgt somit

$$n(e^-) = \frac{3480 \text{ C}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622 \text{ mol.}$$

Pro Mol der Verbindung werden $6n$ Mol Elektronen benötigt, daher gilt

$$\frac{0.458 \text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622 \text{ mol,}$$

woraus folgt:

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Der Sauerstoffmassenanteil liefert eine zweite Beziehung:

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

Folglich gilt

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

Verknüpft man dieses Ergebnis mit dem Ausdruck für die molare Masse, wobei die Massen als Zahlenwerte in g mol^{-1} angegeben werden, erhält man

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

woraus sich ergibt:

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

Die gesuchten ganzzahligen Anzahlen der Gruppen sind daher

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

Die Verbindung ist ein Trinitrophenol mit der Molekülformel, die zugleich auch die Verhältnisformel ist:

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die entsprechenden Kontrollrechnungen ergeben

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

und

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C,}$$

wobei beide Werte nahe bei den angegebenen Werten liegen.

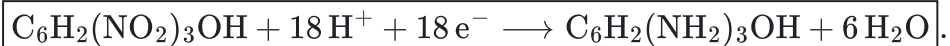
Das als Ausgangsstoff verwendete Hydroxybenzol ist **Phenol**, Oc1ccccc1. Seine Hydroxygruppe dirigiert die Nitrierung in die beiden ortho-Positionen und die para-Position. Die Einführung dreier Nitrogruppen ergibt daher das oben identifizierte erwartete Produkt **2,4,6-Trinitrophenol**. Zum Zeichnen seiner Struktur wird die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom 1 eines Benzolrings angeordnet, die Nitrogruppen an den Kohlenstoffatomen 2, 4 und 6 und die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 3 und 5.

Die ausgeglichene Nitrierungsgleichung lautet



Hier ist das Reagenz **Salpetersäure**, $\text{O}=[\text{N}^+]([\text{O}^-])\text{O}$, und das Koppelprodukt ist **Wasser**, O .

Die vollständige elektrochemische Reduktion ergibt **2,4,6-Triaminophenol**, Oc1c(N)cc(N)cc1N , mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Die ausgeglichene Teilgleichung der Reduktion lautet



Die Wasserstoffionen in dieser Teilgleichung für saures Medium sind **Protonen**, $[\text{H}^+]$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Verbrennung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs in einem geschlossenen Gefäß

Ein Gemisch aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff befindet sich in einem Gefäß mit einem Volumen von 1 dm^3 bei einer Temperatur von 406.5 K und einem Druck von 101325 Pa . Das Gemisch enthält doppelt so viel Sauerstoff, wie für die Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff benötigt wird. Nach der Verbrennung des Kohlenwasserstoffs ist der Druck im Gefäß (bei gleicher Temperatur) um 5% gestiegen.

Aufgabe:

2.1 Welcher Kohlenwasserstoff befand sich im Gemisch, wenn die Masse des bei der Verbrennung gebildeten Wassers 0.162 g betrug?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1** Die Summenformel lautet C_3H_6 . Bei dem Kohlenwasserstoff kann es sich um **Propen** $\text{C}=\text{CC}$ oder **Cyclopropan** C1CC1 handeln; anhand der gegebenen Daten lassen sich diese beiden Isomere nicht unterscheiden.

Lösung

2.1

Der Kohlenwasserstoff sei C_xH_y , und anfangs seien a Mol davon vorhanden. Bei seiner vollständigen Verbrennung wird Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$ verbraucht, und es entstehen Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Wasser O :



Bei 406.5 K und den angegebenen Drücken bleibt das gebildete Wasser gasförmig. Werden die Gase als ideal betrachtet, ist der Druck bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen proportional zur gesamten Stoffmenge der Gase.

Die anfängliche Gesamtstoffmenge beträgt

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Die Stoffmenge des gebildeten Wassers beträgt

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

Da die anfängliche Sauerstoffstoffmenge doppelt so groß ist wie die für die Verbrennung benötigte Stoffmenge, gilt

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4} \right).$$

Somit gilt

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2} \right).$$

Nach der Verbrennung bleibt die Hälfte des anfänglich vorhandenen Sauerstoffs übrig. Addiert man die Stoffmenge dieses überschüssigen Sauerstoffs zu den Stoffmengen von Kohlenstoffdioxid und Wasser, ergibt sich

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(2x + \frac{3y}{4} \right).$$

Folglich gilt

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1 \right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

Aus dem Druckanstieg um 5% folgt

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die anfängliche Stoffmenge des Kohlenwasserstoffs betrug daher

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Der Wasserstoffindex ergibt sich aus der gebildeten Wassermenge:

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

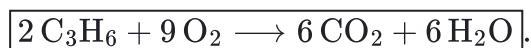
Mit der anfänglichen Gesamtstoffmenge erhält man

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

also

$$1 + 2x + 3 = 10 \quad \implies \quad x = 3.$$

Die Summenformel lautet somit $\boxed{\text{C}_3\text{H}_6}$, und die ausgeglichene Verbrennungsgleichung lautet



Zur Kontrolle: Pro Mol Kohlenwasserstoff enthält das anfängliche Gemisch $1 + 9 = 10$ Mol Gas. Nach der Verbrennung enthält es $3 + 3 + 4.5 = 10.5$ Mol, was genau den angegebenen Druckanstieg um 5% ergibt.

Sowohl Propen $C=CC$ als auch Cyclopropan $C1CC1$ besitzen diese Summenformel und erfüllen die Bedingungen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Dissoziation von Essigsäure und hypochloriger Säure in einem Gemisch

Gleiche Volumina (10 cm^3) 0.01-molarer Lösungen von CH_3COOH und HClO wurden gemischt und anschließend auf ein Gesamtvolumen von 100 cm^3 verdünnt. Die Dissoziationskonstante von CH_3COOH beträgt 1.8×10^{-5} , die von HClO beträgt $3,7 \times 10^{-8}$.

Aufgaben:

Berechnen Sie:

- 3.1** den Dissoziationsgrad jeder der beiden Säuren in der Lösung,
- 3.2** den Dissoziationsgrad von HClO , wenn die verdünnte Lösung kein CH_3COOH enthalten würde,
- 3.3** den pH-Wert der Lösung, die gleichzeitig CH_3COOH und HClO enthält.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** Im Gemisch:
 - Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$: $\alpha = 0.125$, also 12.5%.
 - Hypochlorige Säure, OCl : $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$, also 0.0294%.
- **3.2** Hypochlorige Säure allein: $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$, also 0.606%.
- **3.3** Das Gemisch hat einen pH-Wert von $\text{pH} = 3.90$.

Lösung

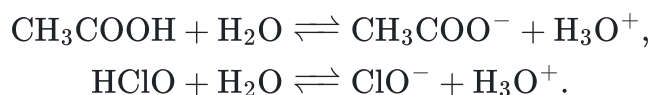
Wir verwenden Konzentrationen anstelle von Aktivitäten und vernachlässigen die Autoprotolyse des Wassers. Neben den beiden oben genannten Säuren sind folgende Spezies beteiligt: Wasser, O ; Oxoniumion, $[\text{OH}_3^+]$; Acetation, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; und Hypochlorit, $[\text{O}^-]\text{Cl}$.

3.1 Dissoziationsgrad jeder Säure im Gemisch

Durch die Verdünnung ergibt sich für beide Säuren dieselbe analytische Konzentration:

$$C = (0.01\text{ mol dm}^{-3}) \frac{10\text{ cm}^3}{100\text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Dissoziationsgleichgewichte lauten



Für beide Gleichgewichte gilt dieselbe Oxoniumionenkonzentration,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Es seien α_1 und α_2 die Dissoziationsgrade der Essigsäure bzw. der hypochlorigen Säure. Ihre Gleichgewichtskonzentrationen sind

$$\begin{aligned} &= C\alpha_1, & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C(1 - \alpha_1), \\ [\text{ClO}^-] &= C\alpha_2, & [\text{HClO}] &= C(1 - \alpha_2). \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

sodass

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

Hier und im Folgenden werden die in die Gleichgewichtsausdrücke eingehenden Konzentrationen in mol dm^{-3} angegeben.

Die Elektroneutralität erfordert

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

Damit erfüllt h die Gleichung

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

Setzt man $C = 1.0 \times 10^{-3}$, $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ und $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$ ein, erhält man als positive Lösung

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%}, \\ \alpha_2 &= \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}. \end{aligned}$$

Essigsäure ist so weit dissoziiert, dass die Berücksichtigung der Abnahme ihrer Konzentration durch den Faktor $1 - \alpha_1$ die Genauigkeit der Berechnung merklich verbessert.

3.2 Dissoziationsgrad der hypochlorigen Säure allein

Ihre analytische Konzentration bleibt

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Wenn keine Essigsäure vorhanden ist, setzen wir

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

Dann gilt $[\text{HClO}] = C - x$, woraus folgt:

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

Durch Umstellen und Wahl der positiven Lösung ergibt sich

$$x^2 + K_2x - K_2C = 0,$$

$$x = \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

Der höhere Dissoziationsgrad in diesem Fall veranschaulicht den gleichionigen Effekt: Die von der Essigsäure gelieferten Oxoniumionen unterdrücken die Dissoziation der hypochlorigen Säure im Gemisch.

3.3 pH-Wert des Gemischs

Mit der in Teil 3.1 ermittelten Oxoniumionenkonzentration erhält man

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

Damit gilt

$$\boxed{\text{pH} = 3.90}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Niederschlag und Trockenrückstand aus zwei unbekannten Lösungen

Beim Mischen der Lösungen zweier unbekannter Stoffe im stöchiometrischen Verhältnis entstehen 1.25 g eines Niederschlags, der ein Salz eines zweiwertigen Metalls M enthält. Beim Erhitzen auf 1100 °C zersetzt sich der Niederschlag zu 0.70 g eines festen Metalloxids MO und einem weiteren, gasförmigen Oxid. Nach dem Eindampfen des Filtrats bleibt ein Trockenrückstand mit einer Masse von 2.0 g zurück, der bei der thermischen Zersetzung bei 215 °C zwei Produkte liefert: ein gasförmiges Oxid und 0.90 g Wasserdampf. Das Gesamtvolumen des Gasgemisches beträgt 1.68 dm³ (unter Standardbedingungen, STP).

Aufgabe:

4.1 Bestimmen Sie die unbekannten Verbindungen und stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die oben genannten Reaktionen auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1** Die ursprünglich gelösten Stoffe sind **Calciumnitrat** und **Ammoniumcarbonat**. Das Metall ist **Calcium**, der Niederschlag ist **Calciumcarbonat** und der Trockenrückstand ist **Ammoniumnitrat**.

Rolle	Verbindung	Formel	SMILES
Ursprünglich gelöster Stoff	Calciumnitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Ursprünglich gelöster Stoff	Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<chem>[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]</chem>
Niederschlag	Calciumcarbonat	CaCO_3	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
Festes Zersetzungsprodukt	Calciumoxid	CaO	<chem>[Ca+2].[O-2]</chem>
Gas aus dem Niederschlag	Kohlenstoffdioxid	CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Trockenrückstand des Filtrats	Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	<chem>[NH4+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Oxid aus dem Trockenrückstand	Distickstoffmonoxid	N_2O	<chem>N#[N+][O-]</chem>
Weiteres Zersetzungsprodukt	Wasser	H_2O	<chem>O</chem>

Die SMILES mit unverbundenen Komponenten geben die Ionen an, aus denen die Salze bestehen; sie codieren nicht deren Kristallgitter.

Lösung

4.1

Wir verwenden das konventionelle molare Volumen unter Standardbedingungen (STP) von $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und gerundete molare Atommassen. In den Zwischenrechnungen werden zusätzliche Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern beibehalten.

Identifizierung des Trockenrückstands

Wird das angegebene Volumen als äquivalentes Volumen beider Produkte aus dem Trockenrückstand unter Standardbedingungen (STP) interpretiert, ergibt sich

$$n_{\text{gesamt}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol.}$$

Die Stoffmenge des gebildeten Wassers beträgt

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol.}$$

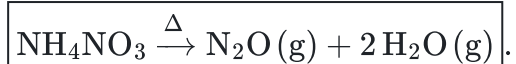
Für das gasförmige Oxid ergeben sich daher

$$\begin{aligned} n_{\text{Oxid}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol,} \\ m_{\text{Oxid}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g,} \end{aligned}$$

und somit die molare Masse

$$M_{\text{Oxid}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das Stoffmengenverhältnis von Oxid zu Wasser beträgt 1 : 2. Die Zersetzung bei 215°C in ein Oxid mit einer molaren Masse von 44 g mol^{-1} und Wasser in diesem Verhältnis identifiziert den Rückstand als **Ammoniumnitrat**, das dabei **Distickstoffmonoxid** bildet:



Seine molare Masse beträgt 80.0 g mol^{-1} , sodass der Rückstand folgende Stoffmenge enthält:

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Daraus entstehen 0.0500 mol beziehungsweise 0.90 g Wasser sowie ein gesamtes äquivalentes Gasvolumen von

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

wie gefordert.

Identifizierung des Metalls und des Niederschlags

Das lösliche Produkt ist Ammoniumnitrat. Da Nitrate und Ammoniumsalze löslich sind, handelt es sich bei den ursprünglich gelösten Stoffen um ein Nitrat des zweiwertigen Metalls und ein Ammoniumsalz des Anions, das den Niederschlag bildet.

Jedes Mol Metallnitrat liefert zwei Mol Nitratgruppen und bildet daher zwei Mol Ammoniumnitrat. Somit gilt

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

Die molare Masse des Metalloxids beträgt

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug des Beitrags des Sauerstoffs ergibt sich

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

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

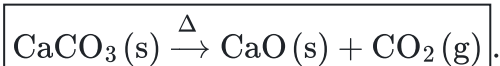
Die Masse des Niederschlags pro Mol Calcium beträgt

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dies entspricht Calciumcarbonat:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bei 1100°C zersetzt es sich gemäß



Die berechneten Massen betragen

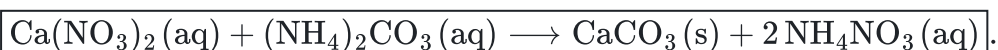
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

Ihre Summe beträgt 1.25 g , was die Identifizierung des Niederschlags bestätigt.

Ursprüngliche Reaktion

Die beiden unbekannten Verbindungen sind folglich Calciumnitrat und Ammoniumcarbonat:



Beim Eindampfen des Filtrats wird das Lösungsmittel entfernt, und festes Ammoniumnitrat bleibt zurück. Die berechnete Masse des Rückstands beträgt

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

in Übereinstimmung mit der Aufgabenstellung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Kürzeste Synthesen von Benzoessäureethylester und Aminobenzoensäuren

Schreiben Sie unter Verwendung Ihrer Kenntnisse über die Eigenschaften von Benzol und seinen Derivaten die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen auf, mit denen Benzoessäureethylester sowie o-, m- und p-Aminobenzoensäure auf dem kürzesten Weg hergestellt werden.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Ausgehend von **Benzol als gemeinsamem Ausgangsstoff** ergeben sich die folgenden üblichen kurzen Synthesewege:

- **Benzoessäureethylester**, CCOC(=O)c1ccccc1: Benzol → Toluol → Benzoessäure → Benzoessäureethylester. **Drei Reaktionen.**
- **o-Aminobenzoessäure (2-Aminobenzoessäure, Anthranilsäure)**, Nc1ccccc1C(=O)O: Benzol → Toluol → 2-Nitrotoluol → 2-Nitrobenzoessäure → 2-Aminobenzoessäure. **Vier Reaktionen.**
- **m-Aminobenzoessäure (3-Aminobenzoessäure)**, Nc1cccc(C(=O)O)c1: Benzol → Toluol → Benzoessäure → 3-Nitrobenzoessäure → 3-Aminobenzoessäure. **Vier Reaktionen.**
- **p-Aminobenzoessäure (4-Aminobenzoessäure)**, Nc1ccc(C(=O)O)cc1: Benzol → Toluol → 4-Nitrotoluol → 4-Nitrobenzoessäure → 4-Aminobenzoessäure. **Vier Reaktionen.**

Die physikalische Trennung von Isomeren wird nicht als chemische Reaktion gezählt.

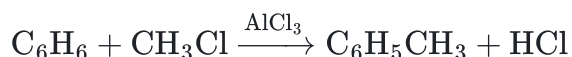
Lösung

Entscheidend ist die Wahl des **Zeitpunkts der Nitrierung**. Eine Methylgruppe dirigiert die elektrophile Substitution hauptsächlich in die **ortho- und para**-Positionen, während eine Carboxylgruppe sie hauptsächlich in die **meta**-Position dirigiert. Bei jeder Synthese einer Aminobenzoessäure wird die Nitrogruppe erst nach der Oxidation der Methylgruppe reduziert, damit die Aminogruppe nicht dem starken Oxidationsmittel ausgesetzt wird.

Die nachstehenden Oxidationsgleichungen sind ausgeglichene **Netto-Ionengleichungen** für heiße, angesäuerte Dichromatlösung.

Benzoessäureethylester

Zunächst wird Toluol, Cc1ccccc1, durch Friedel–Crafts-Methylierung von Benzol, c1ccccc1, mit Chlormethan, CCl, unter Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid hergestellt:

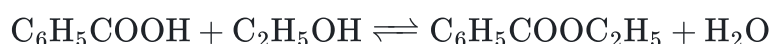


Benzol wird im Überschuss eingesetzt, um eine weitere Methylierung zu begrenzen.

Die Methylseitenkette wird oxidiert, um Benzoessäure, O=C(O)c1ccccc1, zu erhalten:



Abschließend wird mit Ethanol, CCO, durch Erhitzen in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure verestert:

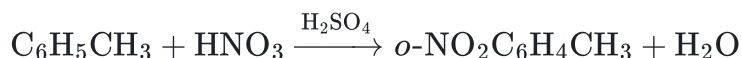


Ein Überschuss an Ethanol oder das Entfernen von Wasser verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Benzoessäureethylester.

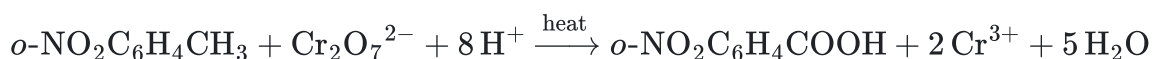
o-Aminobenzoessäure

Toluol wird durch die oben beschriebene Methylierung hergestellt und anschließend mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert. Bei der Nitrierung entstehen hauptsächlich die ortho- und para-Isomere sowie eine geringe Menge des meta-Isomers. Das benötigte ortho-Isomer, **2-Nitrotoluol**, Cc1ccccc1[N+](=O)[O-], wird abgetrennt.

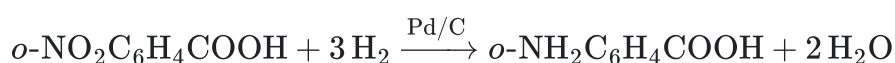
Die Gleichung für die Bildung des ortho-Produkts lautet:



Seine Methylgruppe wird oxidiert, wobei **2-Nitrobenzoessäure**, O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-], entsteht:



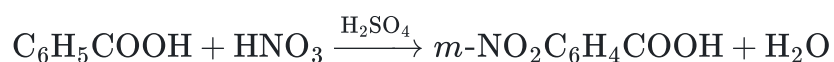
Anschließend wird die Nitrogruppe selektiv hydriert, beispielsweise mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle:



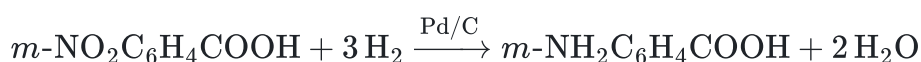
Die Substituenten behalten bei der Oxidation und der Reduktion ihre Positionen bei, sodass 2-Aminobenzoessäure entsteht.

m-Aminobenzoessäure

Benzoessäure wird durch die ersten beiden Reaktionen des Synthesewegs zu Benzoessäureethylester hergestellt. Sie wird mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure unter Erhitzen nitriert, da die Carboxylgruppe den Ring deaktiviert:



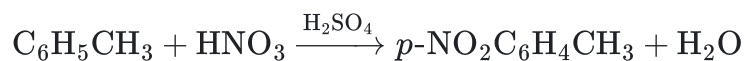
Die Carboxylgruppe ist meta-dirigierend, daher ist das Hauptprodukt **3-Nitrobenzoessäure**, O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1. Dieses Produkt wird isoliert und seine Nitrogruppe reduziert:



Dabei entsteht 3-Aminobenzoessäure.

p-Aminobenzoessäure

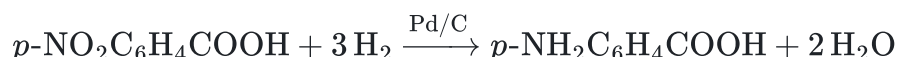
Toluol wird wie oben beschrieben hergestellt und nitriert; dabei wird die para-Fraktion, **4-Nitrotoluol**, Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1, isoliert:



Die Methylgruppe wird oxidiert, um **4-Nitrobenzoessäure**, O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1, zu erhalten:



Abschließend wird die Nitrogruppe reduziert:



So entsteht 4-Aminobenzoessäure, ohne eine Schutzgruppe für die Aminogruppe einzuführen.

Der Vollständigkeit halber sind nachstehend die SMILES der weiteren in diesen Gleichungen verwendeten molekularen und ionischen Spezies angegeben:

Spezies	SMILES
Chlorwasserstoff, HCl	<chem>Cl</chem>
Salpetersäure, HNO ₃	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
Schwefelsäure, H ₂ SO ₄	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Wasser, H ₂ O	<chem>O</chem>
Wasserstoff, H ₂	<chem>[H][H]</chem>
Wasserstoffion, H ⁺	<chem>[H+]</chem>
Dichromation, Cr ₂ O ₇ ²⁻	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Chrom(III)-Ion, Cr ³⁺	<chem>[Cr+3]</chem>
Aluminiumchlorid, AlCl ₃ , monomere Darstellung	<chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>

Diese Darstellungen berücksichtigen die Solvation in wässriger Lösung nicht; die Darstellung von Aluminiumchlorid berücksichtigt auch dessen mögliche Dimerisierung nicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Hydratisierung eines Gemisches zweier homologer Kohlenwasserstoffe

Ein gasförmiges Gemisch zweier benachbarter Kohlenwasserstoffe derselben homologen Reihe hatte eine 14.4-mal so große Dichte wie Wasserstoff. Dieses Gemisch mit einem Volumen von 16.8 dm³ wurde hydratisiert; durch Absorption der Hydratisierungsprodukte in Wasser wurden 350 g Lösung erhalten. Zehn Gramm dieser Lösung wurden entnommen und in Gegenwart von Silber(I)-oxid erhitzt, das aus 70 cm³ einer 1 N Silber(I)-nitratlösung hergestellt worden war. Nicht

umgesetztes Ag_2O wurde in einer wässrigen Ammoniaklösung gelöst, und der verbleibende Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert; die Zugabe eines Überschusses an Natriumbromid ergab 9.4 g eines Niederschlags.

Als das Gemisch der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe mit einem Überschuss von 50 % an Wasserstoff vermischt und über einen erhitzten Pt-Katalysator geleitet wurde, verringerte sich sein Volumen auf 11.2 dm^3 . Die Gasvolumina wurden unter Normbedingungen (STP) gemessen.

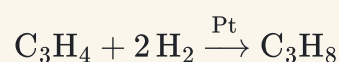
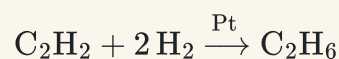
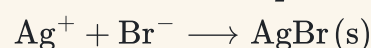
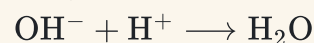
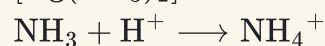
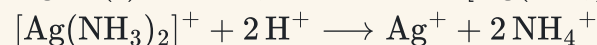
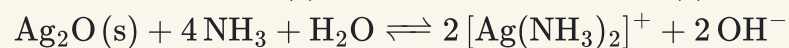
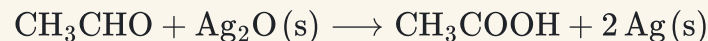
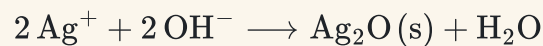
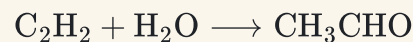
Aufgaben:

- 6.1** Welche Kohlenwasserstoffe waren im Ausgangsgemisch enthalten?
- 6.2** Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die oben genannten Reaktionen an.
- 6.3** Berechnen Sie die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches in Volumen-%.
- 6.4** Wie viel (in %) jedes Kohlenwasserstoffs wurde hydratisiert?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1 Ethin (Acetylen), C_2H_2 , $\text{C}\equiv\text{C}$, und Propin (Methylacetylen), C_3H_4 , $\text{CC}\equiv\text{C}$.**
- **6.2** Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen sind nachstehend aufgeführt; die analytischen Reaktionen sind als Nettoionengleichungen angegeben.



- **6.3** Das Ausgangsgemisch enthielt **80.0 Volumen-% Ethin und 20.0 Volumen-% Propin.**
- **6.4 58.3% des Ethins und 100% des Propins** wurden hydratisiert.

Lösung

Wir verwenden die für diese Daten geeigneten üblichen gerundeten Atommassen:

$$A_r(\text{H}) = 1, \quad A_r(\text{C}) = 12, \quad A_r(\text{Ag}) = 108, \quad A_r(\text{Br}) = 80,$$

und das molare Gasvolumen unter Normbedingungen (STP)

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

6.1 Identifizierung der Kohlenwasserstoffe

Aus der relativen Dichte bezogen auf Wasserstoff, $[H][H]$, ergibt sich die mittlere molare Masse des Gemisches:

$$\overline{M} = 14.4 M(H_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der Versuch mit Silber zeigt, dass ein Hydratisierungsprodukt Silber(I) reduziert. Anfangs lagen 0.070 mol Silber(I) vor, während der abschließend erhaltene Silberbromidniederschlag nur

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}$$

entspricht. Die Differenz entspricht dem zum Metall reduzierten Silber.

Bei der üblichen Hydratisierung von Alkenen entstehen Alkohole, die diese Aldehydoxidation nicht zeigen. Bei der üblichen Hydratisierung von Alkinen entsteht aus Ethin **Ethanal (Acetaldehyd)**, $CC=O$, ein Aldehyd; höhere Alkine ergeben Ketone. Daher muss Ethin vorhanden sein.

Das benachbarte Glied derselben homologen Reihe ist Propin. Ihre molaren Massen,

$$M(C_2H_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(C_3H_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

schließen den beobachteten Mittelwert von 28.8 g mol^{-1} ein, wie es erforderlich ist.

6.2 Erläuterung der Reaktionen

Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen sind unter Antworten 6.2 angegeben.

Die Hydratisierung von Ethin ergibt Ethanal, während die Hydratisierung von Propin **Propanon (Aceton)**, $CC(=O)C$, ergibt. Bei der üblichen säurekatalysierten Hydratisierung von Alkinen folgt auf die Addition von Wasser eine Enol-Carbonyl-Tautomerisierung.

Ethanal wird zu **Ethansäure (Essigsäure)**, $CC(=O)O$, oxidiert. Jedes Mol Ethanal reduziert ein Mol Silber(I)-oxid, wobei **zwei Mol metallisches Silber** entstehen. Propanon geht diese Aldehydoxidation nicht ein.

Silber(I)-oxid lässt sich durch Zugabe von Hydroxid zur Silber(I)-nitratlösung herstellen. Nach der Oxidation löst Ammoniak das verbleibende Oxid unter Bildung des löslichen **Diamminsilber(I)-Ions**, $[NH_3] \rightarrow [Ag+] \leftarrow [NH_3]$. Dieses Ion weist eine lineare Koordination um das Silber auf; der SMILES-Code gibt die Donorbindungen an, legt jedoch diese Geometrie nicht fest. Metallisches Silber bleibt als Niederschlag zurück, der abfiltriert wird.

Das Ansäuern mit **Salpetersäure**, $O=[N+]([O-])O$, protoniert Ammoniak und zerstört den Silber-Ammoniak-Komplex. Durch Zugabe von **Natriumbromid**, $[Na+] \cdot [Br-]$, wird anschließend das verbleibende Silber(I) als Silberbromid gefällt.

Die weiteren molekularen und ionischen Spezies in den analytischen Gleichungen sind:

Spezies	SMILES
Wasser	O
Ammoniak	N
Silber(I)-Ion	[Ag+]
Hydroxid-Ion	[OH-]

Spezies	SMILES
Wasserstoff-Ion, als Kurzschreibweise für Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung verwendet	[H+]
Ammonium-Ion	[NH4+]
Bromid-Ion	[Br-]
Silber(I)-oxid, ionische Formeleinheit	[Ag+] . [O-2] . [Ag+]
Silberbromid, ionische Formeleinheit	[Ag+] . [Br-]

Die SMILES-Codes der Formeleinheiten der Feststoffe stellen deren Kristallgitter nicht dar.

Die vollständige Hydrierung über erhitztem Platin ergibt aus Ethin **Ethan**, CC, und aus Propin **Propan**, CCC. Jedes Alkin benötigt zwei Mol Wasserstoff pro Mol. Die Berechnung in 6.4 wird zeigen, dass für diesen Schritt tatsächlich nur Ethin übrig bleibt.

6.3 Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

Es sei x der Stoffmengenanteil von Ethin. Bei Gasen, die unter denselben Bedingungen gemessen werden, ist der Stoffmengenanteil gleich dem Volumenanteil. Daher gilt

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

also

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

Somit lautet die Zusammensetzung nach Volumenanteilen

80.0% Ethin,	20.0% Propin.
--------------	---------------

Die anfängliche Gesamtstoffmenge betrug

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} n_0(\text{C}_2\text{H}_2) &= 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol}, \\ n_0(\text{C}_3\text{H}_4) &= 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}. \end{aligned}$$

6.4 Hydratisierter Prozentsatz jedes Kohlenwasserstoffs

Bei **Silber(I)-nitrat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, liefert ein Mol ein Äquivalent Silber(I), sodass die 1 N -Lösung 1 mol dm^{-3} Silber(I) enthält. Die anfängliche Silberstoffmenge im Versuch mit dem Aliquot betrug daher

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

Das nicht reduzierte Silber wurde als Silberbromid zurückgewonnen:

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

Da ein Mol Ethanal zwei Mol Silber ergibt, enthielt das 10 g-Aliquot

$$n_{\text{Ethanal, Aliquot}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol.}$$

Die gesamte Lösung von 350 g enthielt daher

$$n_{\text{Ethanal, gesamt}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol.}$$

Bei der Hydratisierung entsteht ein Mol Ethanal pro Mol Ethin, woraus sich ergibt

$$n_{\text{Ethin, hydratisiert}} = 0.350 \text{ mol.}$$

Somit betrug der hydratisierte Prozentsatz des Ethins

$$\boxed{\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%}$$

Die verbleibende Stoffmenge an Ethin betrug

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol.}$$

Zur Bestimmung des Propinumsatzes sei u die Gesamtzahl der Mole nicht hydratisierter Alkine. Für die vollständige Hydrierung werden $2u$ Mol Wasserstoff benötigt. Bei einem Überschuss von 50% betrug die zugegebene Stoffmenge

$$n_{\text{H}_2, \text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

Nach der Hydrierung enthält das Gas u Mol Alkane und $3u - 2u = u$ Mol überschüssigen Wasserstoff. Seine Gesamtstoffmenge beträgt daher $2u$:

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol,}$$

woraus folgt

$$u = 0.250 \text{ mol.}$$

Dies entspricht der bereits bekannten verbleibenden Stoffmenge an Ethin. Daher blieb kein Propin übrig:

$$n_{\text{Propin, nicht hydratisiert}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

Die gesamten 0.150 mol des ursprünglich vorhandenen Propins wurden hydratisiert:

$$\boxed{\text{Propin hydratisiert} = 100\%}$$

Zur Kontrolle des Volumens: Das Gas besteht am Ende aus 0.250 mol Ethan und 0.250 mol Wasserstoff, die unter Normbedingungen (STP) ein Volumen von $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$ einnehmen.

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