

IChO 1974

Theorieaufgaben und Lösungen · Bukarest, Rumänien · 5 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1974/

Aufgabe 1: Vom elektrolytisch gewonnenen Wasserstoff zum Methylorange

Bei der elektrochemischen Zersetzung von Wasser befinden sich in einem Stromkreis ein Voltmeter, Platinelektroden und eine Batterie aus zehn in Reihe geschalteten galvanischen Zellen, von denen jede eine Spannung von 1.5 V und einen Innenwiderstand von $0.4\ \Omega$ aufweist. Der Widerstand des Voltmeters beträgt $0.5\ \Omega$ und die Polarisierungsspannung der Batterie 1.5 V. Durch den Elektrolyten fließt 8 Stunden, 56 Minuten und 7 Sekunden lang elektrischer Strom. Der auf diese Weise gewonnene Wasserstoff wurde für eine Synthese mit einem anderen Stoff verwendet, wobei ein gasförmiger Stoff **A** entstand, der durch Oxidation mit Sauerstoff über ein Oxid in den Stoff **B** überführt werden kann.

Mithilfe des Stoffes **B** lässt sich der Stoff **C** herstellen, aus dem durch Reduktion mit Wasserstoff der Stoff **D** gewonnen werden kann. Der Stoff **D** reagiert bei $180\ ^\circ\text{C}$ mit konzentrierter Schwefelsäurelösung zu Sulfanilsäure. Durch Diazotierung und anschließende Kupplung mit p-N,N-Dimethylanilin entsteht der Azofarbstoff Methylorange.

Aufgaben:

1. Stellen Sie die chemischen Gleichungen für alle oben genannten Reaktionen auf.
2. Berechnen Sie die Masse des Produkts **D**.
3. Geben Sie den genauen chemischen Namen des Indikators Methylorange an. Zeigen Sie anhand von Strukturformeln, welche Veränderungen in Abhängigkeit von der Konzentration der H_3O^+ -Ionen in der Lösung stattfinden.

Relative Atommassen: $A_r(\text{N}) = 14$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. Die Stoffe sind:

Bezeichnung	Stoff	SMILES
A	Ammoniak, NH_3	N
B	Salpetersäure, HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
C	Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>

Bezeichnung	Stoff	SMILES
D	Anilin, C ₆ H ₅ NH ₂	Nc1ccccc1

Anilin wird zu Sulfanilsäure sulfoniert, die diazotiert und mit N,N-Dimethylanilin zu Methylorange gekuppelt wird. Alle ausgeglichenen Gleichungen stehen in Lösung 1.

2. $m(\mathbf{D}) \approx 31 \text{ g}$, unter der Annahme eines quantitativen Umsatzes und einer zusätzlichen Wasserstoffzufuhr für die Reduktion von **C**.

3. Methylorange ist **Natrium-4-[[4-(dimethylamino)phenyl]diazenyl]benzolsulfonat**, auch Natrium-4-[(4-dimethylaminophenyl)azo]benzolsulfonat genannt. Seine übliche *E*-Form hat den SMILES-Code

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+].

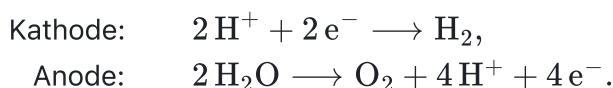
Sein Azo-Anion ist **gelb**; eine Erhöhung der Oxoniumionenkonzentration führt zur **roten protonierten Form**, deren mesomere Grenzstrukturen in Lösung 3 dargestellt sind.

Lösung

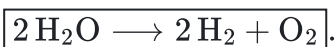
1. Identifizierung und ausgeglichene Reaktionsgleichungen

Ausgehend vom Ende der Reaktionsfolge ist Sulfanilsäure ein Anilinderivat mit einer Sulfonsäuregruppe in para-Stellung zur Aminogruppe. Daher ist **D** Anilin. Die Hydrierung von Nitrobenzol ergibt Anilin, womit **C** identifiziert ist. Nitrobenzol lässt sich durch Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure herstellen, womit **B** identifiziert ist. Schließlich wird Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff synthetisiert und kann über Stickstoffoxide zu Salpetersäure oxidiert werden, womit **A** identifiziert ist.

Elektrolyse von Wasser. Aus Wasser (O) entstehen Wasserstoff ($[H][H]$) und Sauerstoff ($O=O$). Unter Verwendung der üblichen Schreibweise für Protonen in wässriger Lösung, H^+ ($[H+]$), lauten die Elektrodenreaktionen

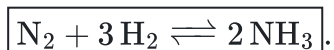


Damit gilt:

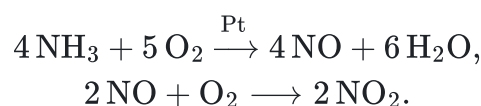


Bei dieser Schreibweise für das Proton wird seine Hydratation in Wasser nicht dargestellt.

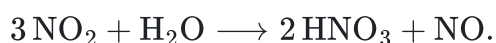
Synthese von Ammoniak, A. Wasserstoff reagiert mit Stickstoff ($N\#N$) an einem Eisenkatalysator bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck:



Umwandlung von A in Salpetersäure, B. Bei der katalytischen Oxidation entsteht zunächst Stickstoffmonoxid ($[N]=O$), das weiter zu Stickstoffdioxid ($O=[N+][O-]$) oxidiert wird:



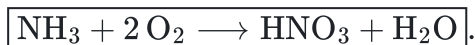
Bei der Absorption in Wasser entsteht Salpetersäure, und Stickstoffmonoxid wird zurückgebildet:



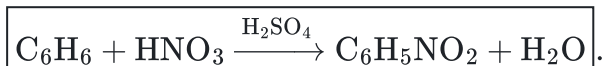
Das zurückgebildete Stickstoffmonoxid wird erneut oxidiert. Folglich lautet die Gesamtgleichung der Absorption bei ausreichender Sauerstoffzufuhr



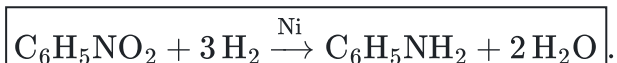
Die Nettoumsetzung von Ammoniak zu Salpetersäure lautet daher



Herstellung von Nitrobenzol, C. Benzol (c1ccccc1) wird mit Salpetersäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure (OS(=O)(=O)O) nitriert:



Reduktion zu Anilin, D. Die katalytische Hydrierung, beispielsweise an Nickel, ergibt



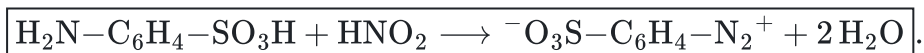
Sulfonierung von Anilin. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180 °C entsteht Sulfanilsäure, auch 4-Aminobenzolsulfonsäure genannt: Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.



Die Amino- und die Sulfonsäuregruppe besetzen die Positionen 1 und 4. Sulfanilsäure liegt gewöhnlich als Zwitterion [NH3+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1 vor; in der obigen Gleichung wird ihre neutrale Strukturformel verwendet.

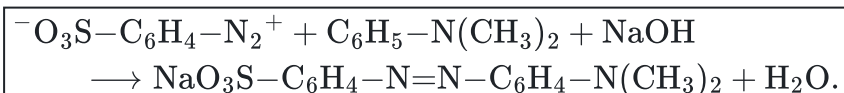
Diazotierung. Salpetrige Säure (O=NO) wandelt die Aminogruppe in saurer Lösung bei etwa 0–5 °C in eine Diazoniumgruppe um. Das Produkt ist 4-Diazoniobenzolsulfonat, ein inneres Salz: [N+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.

Die ausgeglichene Nettogleichung seiner Bildung lautet



Die Diazonium- und die Sulfonatgruppe bleiben in para-Stellung zueinander.

Azokupplung und Bildung von Methylorange. N,N-Dimethylanilin (CN(C)c1ccccc1) koppelt am Kohlenstoffatom in para-Stellung zu seiner Dimethylaminogruppe. Für die Kupplung mit anschließender Neutralisation durch Natriumhydroxid ([Na+] . [OH-]) gilt die zusammengefasste Gleichung



Beide Benzolringe im Produkt sind para-disubstituiert. Das Produkt ist das in Antwort 3 identifizierte Natriumsalz Methylorange.

2. Masse des Anilins

Werden die angegebenen Widerstände als in Reihe geschaltete Widerstände behandelt, so betragen die gesamte elektromotorische Kraft und der Gesamtwiderstand

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 10(1.5 \text{ V}) = 15 \text{ V}, \\ R &= 10(0.4 \, \Omega) + 0.5 \, \Omega = 4.5 \, \Omega. \end{aligned}$$

Die Polarisationsspannung wirkt der angelegten elektromotorischen Kraft entgegen. Daher gilt

$$I = \frac{\mathcal{E} - E_{\text{pol}}}{R} = \frac{15 - 1.5}{4.5} = 3.0 \text{ A.}$$

Die Elektrolysedauer beträgt

$$t = 8(3600) + 56(60) + 7 = 32167 \text{ s.}$$

Die geflossene Ladung beträgt somit

$$Q = It = (3.0 \text{ A})(32167 \text{ s}) = 96501 \text{ C.}$$

Unter Verwendung des üblichen Wertes der Faraday-Konstante $F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$ und unter Annahme einer vollständigen Stromausbeute erzeugen zwei Mol Elektronen ein Mol Wasserstoff:

$$n(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{96501}{2(96500)} \approx 0.500 \text{ mol.}$$

Die Ammoniaksynthese ergibt

$$n(\text{NH}_3) = \frac{2}{3}n(\text{H}_2) \approx \frac{1}{3} \text{ mol.}$$

Für die anschließenden Schritte gelten die stöchiometrischen Beziehungen

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2),$$

unter der Annahme eines quantitativen Umsatzes, ausreichender Mengen der übrigen Reagenzien und zusätzlichen Wasserstoffs für die Reduktion des Nitrobenzols.

Anilin hat die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, daher gilt

$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 6(12) + 7(1) + 14 = 93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt:

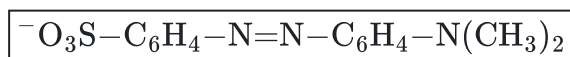
$$m(\mathbf{D}) = \left(\frac{1}{3} \text{ mol} \right) (93 \text{ g mol}^{-1}) \approx 31 \text{ g}.$$

3. Methylorange: Name, Strukturen und Indikatorgleichgewicht

Der genaue chemische Name lautet **Natrium-4-{[4-(dimethylamino)phenyl]diazenyl}benzolsulfonat**, mit der üblichen *E*-Konfiguration der Azogruppe:

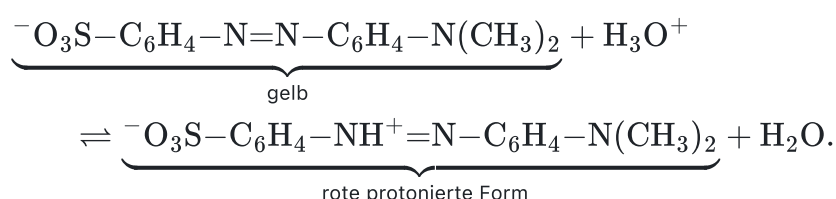
CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+].

Das Natriumion, Na^+ ([Na+]), ist ein Zuschauerion. Lässt man es weg, so lautet die Strukturformel des gelben Methylorange-Anions



mit dem SMILES-Code CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.

Das Oxoniumion, H_3O^+ ([OH3+]), protoniert das an den sulfonierten Ring gebundene Stickstoffatom der Azogruppe:



Dieses protonierte Methylorange-Zwitterion hat in der Azoforn den SMILES-Code

CN(C)c1ccc(/N=[NH+]/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.

Seine positive Ladung ist delokalisiert. Eine wichtige alternative mesomere Grenzstruktur ist die para-chinoide Form:



Die **para-chinoide mesomere Grenzstruktur des protonierten Methylorange** hat den SMILES-Code

C[N+](C)=C1C=CC(=NNc2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)C=C1.

Um diese Grenzstruktur genau zu zeichnen, belassen Sie den sulfonierten Ring in aromatischer Form. Ordnen Sie im anderen Ring das aus der Azogruppe stammende Stickstoffatom am Kohlenstoffatom 1 und das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe am Kohlenstoffatom 4 an. Zeichnen Sie exocyclische Doppelbindungen von diesen beiden Kohlenstoffatomen zu den jeweiligen Stickstoffatomen sowie Doppelbindungen innerhalb des Rings zwischen den Kohlenstoffatomen 2–3 und 5–6. Das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe trägt die positive Ladung; das Proton verbleibt am Stickstoffatom, das an den sulfonierten Ring gebunden ist.

Dies sind mesomere Grenzstrukturen derselben protonierten Spezies. SMILES erfasst jede Grenzstruktur einzeln; die Delokalisierung der Elektronen zwischen ihnen wird dadurch selbst nicht dargestellt.

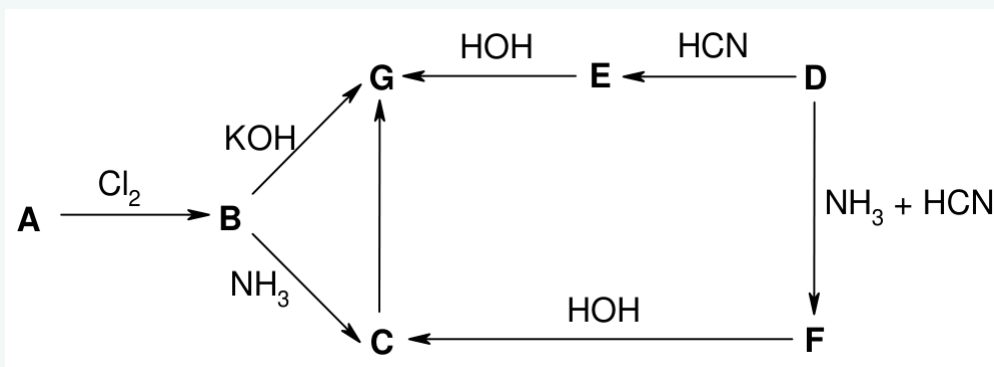
Daraus folgt:

- Eine Erhöhung von $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ begünstigt die protonierte Form und ergibt eine **rote** Lösung.
- Eine Verringerung von $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ begünstigt das Azo-Anion und ergibt eine **gelbe** Lösung.
- Bei mittleren Anteilen entsteht die **orange** Umschlagsfarbe.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Reaktionsschema zur Herstellung von Stoff G

Stoff **G** kann nach dem folgenden Schema auf mehreren Wegen hergestellt werden:



Verbindung **A** enthält 48.60 Massen-% Kohlenstoff, 8.10 % Wasserstoff und 43.30 % Sauerstoff. Sie reagiert mit frisch hergestelltem Silber(I)-oxid unter Bildung eines ungelösten Salzes. Aus 0.74 g der Verbindung **A** entstehen 1.81 g des Silber(I)-salzes.

Verbindung **D** enthält 54.54 Massen-% Kohlenstoff, 9.09 % Wasserstoff und 36.37 % Sauerstoff. Sie reagiert mit NaHSO_3 zu einer Verbindung, die 21.6 % Schwefel enthält.

Aufgaben:

1. Geben Sie die Summenformeln sowie die Strukturformeln der Stoffe **A** und **D** an.
2. Geben Sie die Strukturformeln der Stoffe **B**, **C**, **E**, **F** und **G** an.
3. Ordnen Sie die im Schema durch Pfeile gekennzeichneten Reaktionen den Reaktionstypen zu und erörtern Sie die Reaktionen **B** → **G** und **D** → **E** ausführlicher.
4. Geben Sie die Strukturformeln möglicher Isomere von Stoff **G** und die Art der Isomerie an.

Relative Atommassen:

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Ag}) = 108; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. A und D:

Stoff	Name	Summenformel	Halbstrukturformel	SMILES
A	Propansäure (Propionsäure)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	Ethanal (Acetaldehyd)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>

2. Die übrigen Verbindungen:

Stoff	Name	Halbstrukturformel	SMILES
B	2-Chlorpropansäure	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$	<chem>CC(Cl)C(=O)O</chem>
C	2-Aminopropansäure (Alanin)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>
E	2-Hydroxypropannitril (Acetaldehydcyanhydrin)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$	<chem>CC(O)C#N</chem>
F	2-Aminopropannitril	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$	<chem>CC(N)C#N</chem>
G	2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>

Diese SMILES legen die Stereochemie nicht fest. Unter achiralen Reaktionsbedingungen werden die chiralen Produkte als Racemate erhalten.

3. Einordnung der Reaktionen:

Pfeil	Einordnung
A → B	Substitution: Chlorierung am Kohlenstoffatom neben der Carboxylgruppe
B → G	Nucleophile Substitution: Ersatz von Chlor durch eine Hydroxygruppe
B → C	Nucleophile Substitution durch Ammoniak; Ammonolyse
C → G	Nitrosative Desaminierung unter Ersatz der Aminogruppe durch eine Hydroxygruppe
D → E	Nucleophile Addition an eine Carbonylgruppe; Cyanhydrinbildung
E → G	Hydrolyse eines Nitrils zu einer Carbonsäure

Pfeil	Einordnung
D → F	Kondensation mit anschließender Cyanidaddition; die Aminonitril-bildende Stufe der Strecker-Synthese
F → C	Hydrolyse eines Nitrils zu einer Carbonsäure

Das fehlende Reagenz für **C → G** ist salpetrige Säure, HNO_2 , $\text{ON}=\text{O}$. Wässrige Kaliumhydroxidlösung liefert bei **B → G** zunächst ein Lactatsalz; durch Ansäuern entsteht freies **G**.

4. **G besitzt zwei optische Isomere, die Enantiomere sind:**

Isomer	Stereochemische SMILES
(S)-2-Hydroxypropansäure	<chem>C[C@H](O)C(=O)O</chem>
(R)-2-Hydroxypropansäure	<chem>C[C@@H](O)C(=O)O</chem>

Innerhalb der Stoffklasse der Hydroxycarbonsäuren ist **3-Hydroxypropansäure**, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, OCCC(=O)O, außerdem ein **Stellungsisomer und damit ein Konstitutionsisomer** von G.

Lösung

1. Identifizierung von A und D

Eine 100 g-Probe von **A** enthält

$$n(\text{C}) = \frac{48.60}{12} = 4.050 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{8.10}{1} = 8.10 \text{ mol}, \quad n(\text{O}) = \frac{43.30}{16} = 2.70625 \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.4965 : 2.9931 : 1 \approx 3 : 6 : 2.$$

Die Verhältnisformel lautet daher $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; die zugehörige molare Masse beträgt

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Bildung eines Silbersalzes mit Silber(I)-oxid weist auf eine Carbonsäure hin. Ein ganzzahliges Vielfaches dieser Verhältnisformel, $\text{C}_{3k}\text{H}_{6k}\text{O}_{2k}$, besitzt nur einen Ungesättigtheitsgrad:

$$\text{DBE} = 1 + 3k - \frac{6k}{2} = 1.$$

Folglich kann es nur eine Carboxylgruppe enthalten. Bei der Bildung seines Silbersalzes wird pro Molekül ein saures Wasserstoffatom durch Silber ersetzt, wodurch sich die molare Masse um

$$108 - 1 = 107 \text{ g mol}^{-1}$$

erhöht. Daher gilt

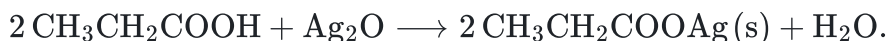
$$n(\text{A}) = \frac{(1.81 - 0.74) \text{ g}}{107 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol},$$

und

$$M(\mathbf{A}) = \frac{0.74 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Summenformel stimmt mit der Verhältnisformel überein. Die Carbonsäure mit drei Kohlenstoffatomen ist **Propansäure**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$.

Die Salzbildungsreaktion lautet



Hier wird Silber(I)-oxid ionisch durch $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^{2-}]$, Silberpropanoat durch $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$ und Wasser durch O dargestellt. Diese ionischen SMILES geben die Zusammensetzung und nicht die Koordination im Festkörper an.

Das Silbersalz hat die molare Masse

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}) = 36 + 5 + 32 + 108 = 181 \text{ g mol}^{-1},$$

sodass sich für die erwartete Salzmasse

$$0.0100 \text{ mol} \times 181 \text{ g mol}^{-1} = 1.81 \text{ g},$$

ergibt, was die angegebene Ausbeute genau reproduziert.

Für **D** ergeben sich in 100 g die entsprechenden Stoffmengenverhältnisse

$$\frac{54.54}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.37}{16} = 4.545 : 9.09 : 2.273125 \approx 2 : 4 : 1.$$

Die Verhältnisformel lautet daher $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, mit einer zugehörigen molaren Masse von 44 g mol^{-1} .

Die Addition von Natriumhydrogensulfit, NaHSO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$, weist auf eine Carbonylverbindung hin. Jedes ganzzahlige Vielfache von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ besitzt ebenfalls nur einen Ungesättigtheitsgrad, sodass eine Carbonylgruppe vorliegt und pro Molekül eine Hydrogensulfiteinheit addiert wird.

Da

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1},$$

gilt, ergibt sich aus dem Massenanteil des Schwefels im Addukt

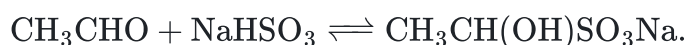
$$\frac{32}{M(\mathbf{D}) + 104} = 0.216.$$

Daraus folgt

$$M(\mathbf{D}) = \frac{32}{0.216} - 104 = 44.1 \text{ g mol}^{-1} \approx 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit hat **D** die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Eine Carbonylverbindung mit zwei Kohlenstoffatomen muss der Aldehyd **Ethanal**, $\text{CC}=\text{O}$, sein.

Seine Additionsreaktion lautet



Das Produkt ist **Natrium-1-hydroxyethan-1-sulfonat**, $\text{CC}(\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$. Seine molare Masse beträgt 148 g mol^{-1} , woraus sich

$$w(\text{S}) = \frac{32}{148} \times 100\% = 21.6\%.$$

ergibt.

2. Identifizierung von B, C, E, F und G

Ausgehend von D lässt sich G am unmittelbarsten identifizieren.

Bei der Addition von **Cyanwasserstoff**, $C\equiv N$, an Ethanal werden eine Hydroxygruppe und eine Cyanogruppe am ursprünglichen Carbonylkohlenstoffatom gebunden. Das Produkt E ist daher **2-Hydroxypropannitril**:



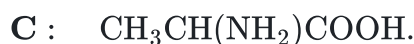
Die Hydrolyse wandelt das Nitrilkohlenstoffatom in das Carboxylkohlenstoffatom um, ohne das Kohlenstoffgerüst zu verändern. Somit ist G **2-Hydroxypropansäure**:



Damit dieses G durch Ersatz von Chlor durch eine Hydroxygruppe entsteht, muss B Chlor am Kohlenstoffatom 2 tragen:



Der Ersatz dieses Chlors durch eine Aminogruppe mithilfe von **Ammoniak**, N , liefert C, **Alanin**:



Schließlich reagiert Ethanal mit Ammoniak und Cyanwasserstoff zum entsprechenden Aminonitril F:



Die Hydrolyse seiner Nitrilgruppe liefert Alanin und bestätigt damit unabhängig sowohl F als auch C.

3. Ausgeglichene Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismen

In den folgenden Gleichungen werden neutrale organische Molekülformen verwendet, sofern nicht ausdrücklich ein Salz dargestellt ist. Die Nitrilhydrolyse erfordert geeignete wässrige saure oder alkalische Bedingungen, gewöhnlich unter Erwärmen; die Protonierungszustände während der Reaktion hängen vom pH-Wert ab.

A → B: α-Chlorierung



Hierbei wird unter den üblichen Bedingungen für die α-Halogenierung einer Carbonsäure ein α-Wasserstoffatom durch Chlor substituiert. Chlor hat die SMILES $ClCl$; Chlorwasserstoff hat die SMILES Cl .

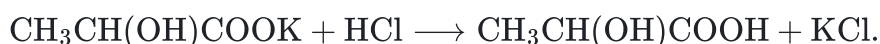
B → G: hydrolytische nucleophile Substitution

Mit wässriger **Kaliumhydroxidlösung**, $[K^+] \cdot [OH^-]$, führen Neutralisation und Ersatz des Chlors zu

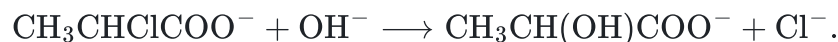


Das organische Produkt in der alkalischen Lösung ist **Kaliumlactat**, $CC(O)C(=O)[O^-] \cdot [K^+]$. Kaliumchlorid ist $[K^+] \cdot [Cl^-]$.

Durch anschließendes Ansäuern entsteht freie Milchsäure:



Ein Äquivalent Hydroxid neutralisiert die Carboxylgruppe; ein weiteres bewirkt die Substitution. Die Substitution lässt sich ionisch darstellen als



Die beteiligten Ionen sind:

- **2-Chlorpropanoat:** CC(Cl)C(=O)[O-]
- **Hydroxid:** [OH-]
- **Lactat:** CC(O)C(=O)[O-]
- **Chlorid:** [Cl-]

Bei einer Beschreibung als direkte S_N2 -Reaktion greift ein freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom des Hydroxids das α -Kohlenstoffatom von der dem Chlor gegenüberliegenden Seite an. Das bindende Elektronenpaar der Kohlenstoff–Chlor-Bindung geht auf das Chlor über, während sich die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung bildet. Eine solche direkte Substitution führt zur Inversion am einzelnen Stereozentrum. Da B unter achiralen Bedingungen als Racemat gebildet wird, liefert dieser Reaktionsweg racemisches G.

B → C: Ammonolyse



Dies ist eine nucleophile Substitution. Ein Ammoniakmolekül liefert die Aminogruppe, während ein weiteres das freigesetzte Proton aufnimmt. **Ammoniumchlorid** hat die SMILES [NH4+] . [Cl-].

C → G: nitrosative Desaminierung



Salpetrige Säure, ON=O, ersetzt die Aminogruppe unter Entwicklung von **Stickstoff**, N#N, durch eine Hydroxygruppe. Damit ist das am senkrechten Pfeil im Schema fehlende Reagenz bestimmt.

D → E: Cyanhydrinbildung



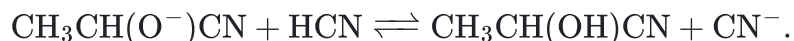
Dies ist eine nucleophile Addition an die Carbonylgruppe. Der Mechanismus verläuft in zwei Schritten.

Zunächst greift das **Cyanidion**, [C-]#N, über sein Kohlenstoffatom das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom an. Das π -Elektronenpaar der Carbonylgruppe geht auf den Sauerstoff über:



Das Zwischenprodukt ist das **Cyanhydrin-Alkoxid**, CC([O-])C#N.

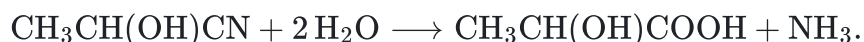
Im zweiten Schritt nimmt das Alkoxid ein Proton von Cyanwasserstoff auf:



Das Cyanid wird regeneriert. Insgesamt wird eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung gebildet und die Carbonylgruppe in eine Alkoholgruppe umgewandelt.

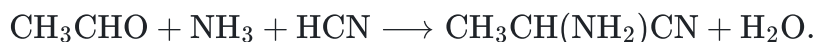
Das Carbonylkohlenstoffatom ist zunächst trigonal-planar. In einer achiralen Umgebung ist der Angriff von beiden Seiten gleich wahrscheinlich, sodass die beiden Enantiomere von E in gleichen Mengen entstehen. Die anschließende Nitrilhydrolyse liefert daher racemisches G.

E → G: Nitrilhydrolyse

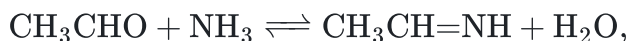


Die Nitrilgruppe wird über ein Amid als Zwischenprodukt zu einer Carboxylgruppe hydrolysiert.

D → F: Aminonitrilbildung



Dies ist die Aminonitril-bildende Stufe der Strecker-Synthese. Sie umfasst die Kondensation von Ethanal mit Ammoniak und die anschließende Cyanidaddition. Das Kondensationszwischenprodukt ist **Ethanimin**, $\text{CC}=\text{N}$:



gefolgt von der Gesamtreaktion



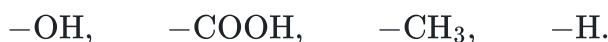
F → C: Nitrilhydrolyse



Die Nitrilgruppe wird zu einer Carboxylgruppe, während die Aminogruppe erhalten bleibt; dabei entsteht Alanin.

4. Isomerie von G

Das zentrale Kohlenstoffatom der Milchsäure ist mit vier verschiedenen Gruppen verbunden:



Es ist daher ein stereogenes Zentrum. Bei dieser Konnektivität gibt es genau zwei Stereoisomere: (*S*)-**Milchsäure**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, und (*R*)-**Milchsäure**, $\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Sie sind nicht zur Deckung bringbare Spiegelbilder: **optische Isomere oder Enantiomere**.

Ihre Fischer-Projektionen lassen sich wie folgt eindeutig angeben. Die Carboxylgruppe wird oben und die Methylgruppe unten angeordnet:

Isomer	Linke horizontale Gruppe	Rechte horizontale Gruppe
(<i>S</i>)-Milchsäure	OH	H
(<i>R</i>)-Milchsäure	H	OH

In diesen Projektionen zeigen die horizontalen Bindungen zum Betrachter hin und die vertikalen Bindungen von ihm weg. Die Prioritätsreihenfolge lautet Hydroxygruppe > Carboxylgruppe > Methylgruppe > Wasserstoff.

Die Enantiomere weisen unter identischen Messbedingungen betragsgleiche, aber entgegengesetzte optische Drehungen auf. Ihr äquimolares Gemisch ist optisch inaktiv.

Falls auch Konstitutionsisomere gemeint sind, ist die andere gesättigte Hydroxycarbonsäure mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$:

Name	Struktur	SMILES	Beziehung zu G
3-Hydroxypropansäure	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{occc}(=\text{O})\text{o}$	Stellungsisomer; achiral

Lässt man unterschiedliche Anordnungen funktioneller Gruppen zu, ergeben sich weitere Konstitutionsisomere. Beispiele sind **Methoxyethansäure**, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{coccc}(=\text{O})\text{o}$, und **Methyl-2-hydroxyethanoat (Glycolsäuremethylester)**, $\text{HOCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{coc}(=\text{O})\text{co}$. Diese veranschaulichen die **Funktionsisomerie**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Säure-Base-Reaktionen von 0.2 M Lösungen A-H

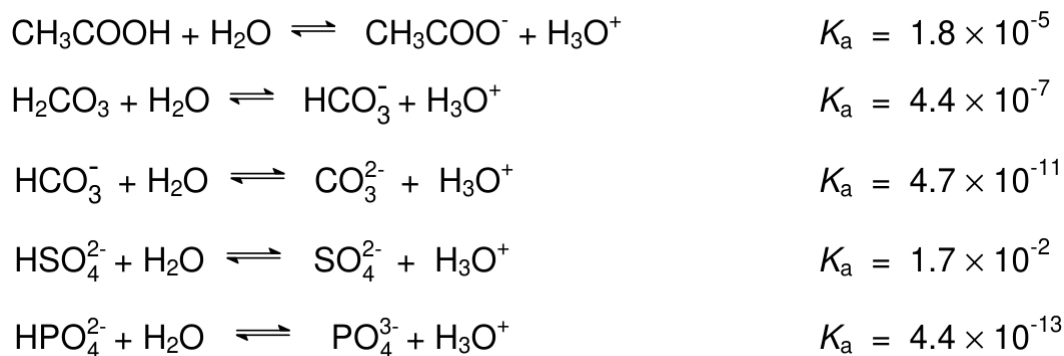
Die folgenden 0.2-molaren Lösungen stehen zur Verfügung:

A: HCl	B: HSO_4^-	C: CH_3COOH	D: NaOH
E: CO_3^{2-}	F: CH_3COONa	G: HPO_4^{2-}	H: H_2SO_4

Aufgaben:

- Bestimmen Sie die Konzentration der H_3O^+ -Ionen in Lösung **C**.
- Bestimmen Sie den pH-Wert in Lösung **A**.
- Stellen Sie eine Gleichung für die chemische Reaktion auf, die stattfindet, wenn die Stoffe **B** und **E** miteinander reagieren, und kennzeichnen Sie die konjugierten Säure-Base-Paare.
- Vergleichen Sie die Säure-Base-Eigenschaften der Stoffe **A**, **B** und **C** und bestimmen Sie, welcher davon die stärksten basischen Eigenschaften aufweist. Begründen Sie Ihre Entscheidung.
- Stellen Sie eine chemische Gleichung für die Reaktion zwischen den Stoffen **B** und **G** auf und erläutern Sie die Verschiebung des Gleichgewichts.
- Stellen Sie eine chemische Gleichung für die Reaktion zwischen den Stoffen **C** und **E** auf und erläutern Sie die Verschiebung des Gleichgewichts.
- Berechnen Sie das Volumen der Lösung **D**, das zur Neutralisation von 20.0 cm^3 der Lösung **H** benötigt wird.
- Welches Volumen hätte der in einem Liter der Lösung **A** enthaltene Chlorwasserstoff, wenn er bei einem Druck von 202.65 kPa und einer Temperatur von 37°C gasförmig vorläge?

Ionisationskonstanten:



Relative Atommassen:

$$A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{O}) = 16.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- $\text{pH} = 0.70$.

3. $\text{HSO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$. Konjugierte Paare: $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ und $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
4. Säurestärke: $A > B > C$. **C hat den höchsten pH-Wert und ist am wenigsten sauer; B ist amphiprotisch.** Diese Aussagen unterscheiden zwei mögliche Deutungen von „stärkste basische Eigenschaften“.
5. $\text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, wobei das Gleichgewicht auf der Produktseite liegt. Die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante benötigte Konstante ist nicht angegeben.
6. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^-$, mit $K = 3.8 \times 10^5$, wobei das Gleichgewicht stark auf der Produktseite liegt. Bei ausreichender Säuremenge wird durch eine weitere Reaktion CO_2 freigesetzt.
7. $V_D = 40.0 \text{ cm}^3$.
8. $V \approx 2.54 \text{ dm}^3$, wenn das Gas als ideal betrachtet wird.

Lösung

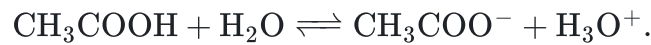
Die Namen und SMILES der in den Antworten und Berechnungen verwendeten Spezies sind im Folgenden zusammengestellt. SMILES geben die Verknüpfung der Atome und die Formalladungen wieder; sie zeigen weder die Solvatation in wässriger Lösung noch die mesomere Delokalisierung oder die Richtung der Protonenübertragung. Punkte trennen die ionischen Bestandteile von Salzen.

Spezies	Name	SMILES
HCl	Chlorwasserstoff	Cl
HSO_4^-	Hydrosulfat-Ion	O=S(=O)(O)[O-]
CH_3COOH	Essigsäure	CC(=O)O
NaOH	Natriumhydroxid	[Na+] . [OH-]
CO_3^{2-}	Carbonat-Ion	O=C([O-])[O-]
CH_3COONa	Natriumacetat	CC(=O)[O-] . [Na+]
HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat-Ion	O=P(O)([O-])[O-]
H_2SO_4	Schwefelsäure	O=S(=O)(O)O
H_2O	Wasser	O
H_3O^+	Oxonium-Ion	[OH3+]
Cl^-	Chlorid-Ion	[Cl-]
CH_3COO^-	Acetat-Ion	CC(=O)[O-]
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion	O=S(=O)([O-])[O-]
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Ion	O=C(O)[O-]
H_2CO_3	Kohlensäure	O=C(O)O
CO_2	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
H_2PO_4^-	Dihydrogenphosphat-Ion	O=P(O)(O)[O-]
PO_4^{3-}	Phosphat-Ion	O=P([O-])([O-])[O-]
Na_2SO_4	Natriumsulfat	[Na+] . [Na+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

In den Berechnungen wird die übliche Konzentrationsnäherung für Gleichgewichte in wässriger Lösung verwendet.

1. Oxoniumionenkonzentration in C

Essigsäure dissoziiert gemäß



Es seien $c_0 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ und $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Unter Vernachlässigung des sehr kleinen Beitrags des Wassers gilt

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

Somit gilt

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.8 \times 10^{-5}.$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ergibt

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 1.8884 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

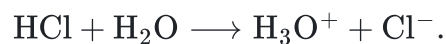
Daher ist

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Näherung $x \approx \sqrt{K_a c_0}$ liefert dasselbe gerundete Ergebnis. Nur 0.94% der Säure dissoziieren, sodass diese Näherung gerechtfertigt ist.

2. pH-Wert von A

Chlorwasserstoff ist eine starke Säure und liegt praktisch vollständig ionisiert vor:



Folglich gilt

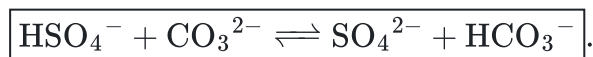
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3},$$

und

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.2) = 0.699 \approx 0.70.$$

3. Reaktion zwischen B und E; konjugierte Paare

Hydrosulfat gibt ein Proton an Carbonat ab:



Die konjugierten Säure-Base-Paare, jeweils mit der Säure an erster Stelle, sind

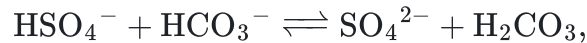


Die Gleichgewichtskonstante dieser Protonenübertragung beträgt

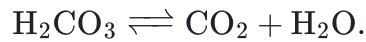
$$K = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{4.7 \times 10^{-11}} = 3.6 \times 10^8.$$

Daher liegt das Gleichgewicht der Reaktion stark auf der Produktseite.

Werden pro Carbonat-Ion mindestens zwei Äquivalente Hydrogensulfat zugegeben, ist eine zweite Protonenübertragung möglich:



gefolgt von

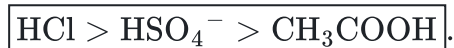


Das zusätzliche konjugierte Paar ist $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. Wenn Kohlenstoffdioxid entweicht, lautet die Gesamtreaktion



4. Säure-Base-Eigenschaften von A, B und C

Ihre Säurestärken nehmen in folgender Reihenfolge ab:



Chlorwasserstoff ist eine starke Säure. Für Hydrogensulfat gilt $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$, während Essigsäure mit $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ einen deutlich kleineren Wert aufweist.

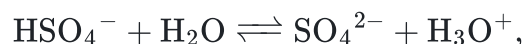
Bei gleichen analytischen Konzentrationen ergeben sich näherungsweise folgende Oxoniumionenkonzentrationen und pH-Werte:

Lösung	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, mol dm ⁻³	pH
A	0.200	0.70
B	0.0504	1.30
C	0.00189	2.72

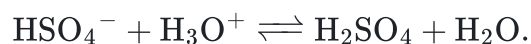
Für B folgt der Wert aus $x^2/(0.2 - x) = 1.7 \times 10^{-2}$.

Somit gilt: **Wenn „am stärksten basisch“ den höchsten pH-Wert unter den drei Lösungen bezeichnet, lautet die Antwort C.** Alle drei Lösungen sind dennoch sauer.

Davon zu unterscheiden ist eine weitere Eigenschaft: **B ist amphiprotisch** nach der üblichen Säure-Base-Klassifikation für wässrige Lösungen. Es kann ein Proton abgeben,



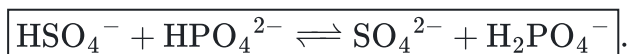
oder in einem hinreichend sauren Medium ein Proton aufnehmen,



Folglich lautet die Antwort B, wenn diejenige Spezies gesucht ist, die sowohl Säure- als auch Baseverhalten zeigt. Der amphiprotische Charakter allein begründet keine Rangfolge der intrinsischen Basizität als Protonenakzeptor.

5. Reaktion zwischen B und G

Hydrogensulfat wirkt als Protonendonator und Hydrogenphosphat als Protonenakzeptor:

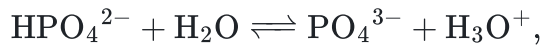


Das Gleichgewicht liegt auf der Produktseite, weil Dihydrogenphosphat eine schwächere Säure als Hydrogensulfat ist: Durch die Protonenübertragung entsteht das schwächere Säure-Base-Paar.

Die Gleichgewichtskonstante wäre

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

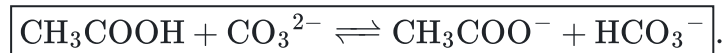
Allerdings ist $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ nicht angegeben. Der aufgeführte Wert 4.4×10^{-13} beschreibt



und kann für die gefragte Reaktion nicht als Nenner verwendet werden. Die oben angegebene Richtung beruht daher auf dem qualitativen Verhältnis der Säurestärken; ein Zahlenwert für die Gleichgewichtskonstante lässt sich allein aus der vorgegebenen Tabelle nicht berechnen.

6. Reaktion zwischen C und E

Essigsäure überträgt ein Proton auf Carbonat:

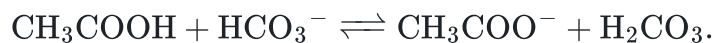


Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.7 \times 10^{-11}} = \boxed{3.8 \times 10^5}.$$

Das Gleichgewicht liegt daher stark auf der rechten Seite. Essigsäure ist als Protonendonator wesentlich stärker als Hydrogencarbonat.

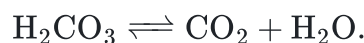
Bei Zugabe weiterer Essigsäure nimmt auch Hydrogencarbonat ein Proton auf:



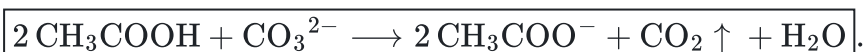
Für diesen Schritt gilt

$$K = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 41,$$

sodass auch hier das Gleichgewicht auf der Produktseite liegt. Die Bildung und das Entweichen von Kohlenstoffdioxid treiben die Reaktion weiter voran:



Mit zwei Säureäquivalenten pro Carbonat-Ion lautet die Gesamtreaktion



7. Zur Neutralisation von H benötigtes Volumen von D

Für die vollständige Neutralisation werden zwei Mol Natriumhydroxid pro Mol Schwefelsäure benötigt:



Die Stoffmenge der Schwefelsäure beträgt

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$n(\text{NaOH}) = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

und

$$V_D = \frac{8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.2 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.0400 \text{ dm}^3.$$

Somit ist

$$V_D = 40.0 \text{ cm}^3.$$

Die gemeinsame molare Konzentration kürzt sich heraus, sodass das benötigte Volumen der Base unter den angegebenen Bedingungen genau doppelt so groß wie das Säurevolumen ist.

8. Volumen von gasförmigem Chlorwasserstoff

Ein Liter der Lösung A enthält das Äquivalent von

$$n(\text{HCl}) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0.2 \text{ mol}.$$

Mit der idealen Gasgleichung

$$V = \frac{nRT}{p},$$

und

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

ergibt sich

$$V = \frac{(0.2)(8.314)(310.15)}{202.65} \text{ dm}^3 = 2.5449 \text{ dm}^3.$$

Daher ist

$$V \approx 2.54 \text{ dm}^3,$$

also etwa 2.5 L.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Gemisch aus zwei sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Ein Gemisch enthält zwei organische Verbindungen, **A** und **B**. Beide enthalten Sauerstoff in ihren Molekülen und sind in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar. Die Oxidation dieses Gemisches unter Kühlung liefert als einzigen Stoff **C**, der mit NaHSO_3 reagiert. Das Verhältnis der molaren Masse des bei der Reaktion mit NaHSO_3 entstehenden Stoffes zur molaren Masse des Stoffes **C** beträgt 2.7931.

Das Gemisch der Stoffe **A** und **B** wird in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Luft (20 % O_2 und 80 % N_2 , bezogen auf das Volumen) in einem Eudiometer verbrannt. Dabei entsteht ein Gasgemisch mit einem Gesamtvolumen von 5.432 dm^3 unter Standardbedingungen (STP). Nachdem das Gasgemisch durch eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung geleitet wurde, hat sich sein Volumen um 15.46 % verringert.

Aufgaben:

4.1 Geben Sie die Strukturformeln der Stoffe **A** und **B** an.

4.2 Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis der Stoffe **A** und **B** im Gemisch.

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Na}) = 23.$$

Antworten

- **4.1** Die gesuchten Verbindungen sind **A: Propan-2-ol**, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, SMILES CC(O)C, und **B: Propan-2-on (Aceton)**, CH_3COCH_3 , SMILES CC(=O)C. Die Bezeichnungen können vertauscht werden.
- **4.2** Mit diesen Bezeichnungen gilt:

$$n(A) : n(B) \approx 1 : 4.$$

Die direkte Verwendung des angegebenen Prozentwerts ergibt $1 : 3.94$; das einfache Verhältnis $1 : 4$ liefert nach Rundung den angegebenen Prozentwert.

Lösung

4.1 — Identifizierung der Verbindungen

Ein Aldehyd oder Keton addiert gewöhnlich pro Carbonylgruppe eine Formeleinheit Natriumhydrogensulfit, NaHSO_3 , SMILES [Na+].[O-]S(=O)O, ohne dabei ein weiteres Molekül abzuspalten.

Mit $A_r(\text{H}) = 1$ gilt:

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1}.$$

Für eine Monocarbonylverbindung **C** gilt:

$$\frac{M(C) + 104}{M(C)} = 2.7931,$$

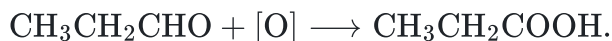
also

$$M(C) = \frac{104}{1.7931} = 58.0001 \dots \text{ g mol}^{-1} \approx 58.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die üblichen Aldehyde und Ketone, die bei dieser molaren Masse infrage kommen, haben die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:

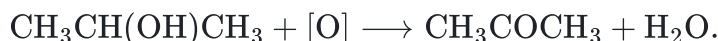
- Propanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, SMILES CCC=O.
- Propan-2-on (Aceton), CH_3COCH_3 , SMILES CC(=O)C.

Unter den hier vorausgesetzten üblichen Oxidationsbedingungen wird ein Aldehyd weiter oxidiert. Propanal würde Propansäure, SMILES CCC(=O)O, ergeben:



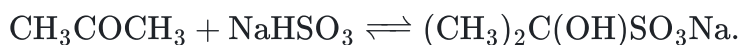
Aceton bleibt dagegen unter milden Oxidationsbedingungen unverändert. Das gesuchte Gemisch besteht somit aus Aceton und dem sekundären Alkohol, der zu Aceton oxidiert wird: Propan-2-ol.

Ordnet man **A** dem Propan-2-ol und **B** dem Aceton zu, gilt:



Hier bezeichnet $[O]$ ein Sauerstoffatomäquivalent, das vom nicht näher angegebenen Oxidationsmittel bereitgestellt wird; Wasser hat den SMILES-Code O . Das ursprünglich vorhandene Aceton bleibt erhalten, sodass das einzige organische Produkt **C = B**, Aceton, ist. Diese beiden Flüssigkeiten sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar.

Aceton bildet die Bisulfit-Additionsverbindung:



Das Produkt ist **Natrium-2-hydroxypropan-2-sulfonat**, SMILES CC(C)(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+]. Seine Summenformel lautet $C_3H_7NaO_4S$, und es gilt:

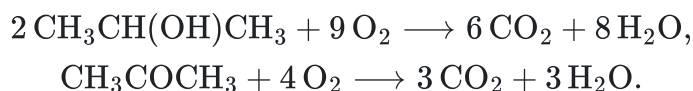
$$M = 3(12) + 7 + 23 + 4(16) + 32 = 162 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit wird das angegebene Verhältnis bestätigt:

$$\frac{162}{58} = 2.793103 \dots \approx 2.7931.$$

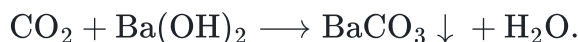
4.2 — Stoffmengenverhältnis

Die ausgeglichenen Verbrennungsgleichungen lauten:



Die relevanten Gase sind Sauerstoff, SMILES O=O; Stickstoff, SMILES N#N; und Kohlenstoffdioxid, SMILES O=C=O. Werden die angegebenen Gasvolumina unter Standardbedingungen (STP) als Volumina trockener Gase aufgefasst, bleibt das bei der Verbrennung gebildete Wasser unberücksichtigt. Da die Luftmenge stöchiometrisch ist, bleibt kein Sauerstoff übrig: Die gemessenen Gase sind Kohlenstoffdioxid und Stickstoff.

Bariumhydroxid entfernt Kohlenstoffdioxid:



Die Formeleinheit von Bariumhydroxid hat den SMILES-Code [Ba+2].[OH-].[OH-]; die Formeleinheit von Bariumcarbonat hat den SMILES-Code [Ba+2].[O-]C(=O)[O-].

Folglich gilt:

$$\begin{aligned} V(CO_2) &= 0.1546(5.432) = 0.8397872 \text{ dm}^3 \approx 0.8398 \text{ dm}^3, \\ V(N_2) &= 5.432 - 0.8397872 \approx 4.592 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Es seien $x = n(A)$ und $y = n(B)$, beide in Mol. Aus den Verbrennungsgleichungen folgt:

$$n(CO_2) = 3x + 3y, \quad n(O_2) = \frac{9}{2}x + 4y.$$

Die Luft enthält vier Mol Stickstoff pro Mol Sauerstoff, also gilt:

$$n(N_2) = 4 \left(\frac{9}{2}x + 4y \right) = 18x + 16y.$$

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind die Volumenanteile von Gasen gleich ihren Stoffmengenanteilen. Daher gilt:

$$0.1546 = \frac{3x + 3y}{(3x + 3y) + (18x + 16y)} = \frac{3(x + y)}{21x + 19y}.$$

Durch Umformen erhält man:

$$\begin{aligned}3.2466x + 2.9374y &= 3x + 3y, \\0.2466x &= 0.0626y,\end{aligned}$$

und somit

$$\frac{y}{x} = \frac{0.2466}{0.0626} = 3.9393 \dots$$

Die angegebenen Zahlen ergeben somit $n(A) : n(B) = 1 : 3.94$. Zur Überprüfung des beabsichtigten einfachen Verhältnisses $1 : 4$ berechnet man:

$$\frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{3(1 + 4)}{21 + 19(4)} = \frac{15}{97},$$

was folgendem Wert entspricht:

$$15.4639 \dots \% = 15.46\% \quad \text{nach Rundung.}$$

Beim angegebenen Gesamtvolumen ergibt sich daraus:

$$V(\text{CO}_2) = \frac{15}{97}(5.432) = 0.840 \text{ dm}^3,$$

in Übereinstimmung mit den Absorptionsdaten. Daher gilt:

$$n(\text{Propan-2-ol}) : n(\text{Aceton}) \approx 1 : 4.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Gemisch zweier Metalle: Hydride, Hydroxide und ein Niederschlag

Ein Gemisch zweier Metalle, die im Periodensystem von Mendelejew in verschiedenen Gruppen stehen, reagierte beim Erhitzen mit 56 cm^3 Wasserstoff (gemessen unter Standardbedingungen, STP) unter Bildung zweier ionischer Verbindungen. Diese Verbindungen wurden mit 270 mg Wasser zur Reaktion gebracht, wobei jedoch nur ein Drittel des Wassers reagierte. Es entstand eine basische Lösung, deren Massenanteil an Hydroxiden 30% betrug, und gleichzeitig fiel ein Niederschlag aus, dessen Masse 59.05% der Gesamtmasse der durch die Reaktion gebildeten Produkte ausmachte. Nach der Filtration wurde der Niederschlag erhitzt, wobei seine Masse um 27 mg abnahm.

Bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge Ammoniumcarbonat zur basischen Lösung entstand ein schwer löslicher Niederschlag; gleichzeitig wurde Ammoniak freigesetzt, und der Hydroxidgehalt der Lösung sank auf 16.81% .

Aufgabe:

5.1 Bestimmen Sie die Metalle im Ausgangsgemisch und ihre Massen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1** Die vorgesehene Zusammensetzung ist **Natrium, Na: etwa 23 mg**, und **Calcium, Ca: etwa 80 mg**.

Lösung

5.1

Wir verwenden das übliche molare Volumen unter Standardbedingungen (STP) von $22\,400\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ und gerundete molare Massen.

Die Bildung ionischer Hydride deutet auf ein Alkalimetall A und ein Erdalkalimetall B hin, die AH bzw. BH_2 bilden. Bei ihrer Hydrolyse entstehen die entsprechenden Hydroxide und Wasserstoff.

Die bei der Hydridbildung verbrauchte Stoffmenge an Wasserstoff beträgt

$$n(\text{H}_2) = \frac{56}{22\,400} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}.$$

Die Hydride enthalten somit 5.00 mmol hydridisch gebundenen Wasserstoff. Jedes Mol hydridisch gebundenen Wasserstoffs verbraucht bei der Hydrolyse ein Mol Wasser, im Einklang mit

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reacted}} = \frac{270}{3} = 90\text{ mg}, \quad n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reacted}} = \frac{90}{18} = 5.00\text{ mmol}.$$

Das nicht umgesetzte Wasser hat daher eine Masse von

$$270 - 90 = 180\text{ mg}.$$

Die gebildeten Hydroxide enthalten insgesamt 5.00 mmol Hydroxidgruppen.

Identifizierung des ausgefällten Hydroxids.

Sei S die Masse der gelösten Hydroxide. Die anfängliche Lösung enthält 30 % Hydroxide bezogen auf die Masse:

$$\frac{S}{S + 180} = 0.30, \quad S = 77.14\text{ mg} \simeq 77\text{ mg}.$$

Die angegebenen 59.05 % werden als Anteil des Niederschlags an der **Gesamtmasse der gebildeten Hydroxide** interpretiert. Ist seine Masse P , so gilt

$$\frac{P}{P + S} = 0.5905, \quad P = \frac{0.5905}{0.4095}(77.14) = 111.24\text{ mg}.$$

Ein Erdalkalimetallhydroxid verliert beim Erhitzen unter Bildung seines Oxids ein Mol Wasser pro Mol Hydroxid. Folglich gilt

$$n(\text{B}(\text{OH})_2)_{\text{precipitated}} = \frac{27\text{ mg}}{18\text{ mg mmol}^{-1}} = 1.50\text{ mmol}.$$

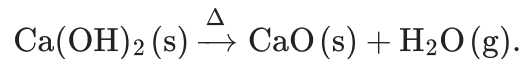
Die daraus ermittelte molare Masse beträgt

$$M(\text{B}(\text{OH})_2) = \frac{111.24\text{ mg}}{1.50\text{ mmol}} = 74.16\text{ g mol}^{-1},$$

also

$$M(B) \simeq 74.16 - 2(17) = 40.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit ist **Calcium** identifiziert. Die thermische Reaktion lautet



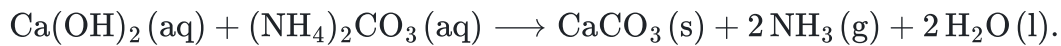
Der Niederschlag enthält $2(1.50) = 3.00$ mmol Hydroxidgruppen; somit verbleiben 2.00 mmol in Lösung.

Identifizierung des gelösten Alkalimetalls und Bestimmung der Stoffmengen.

Wir bezeichnen die gelösten Stoffmengen mit x mmol für Ca(OH)_2 und y mmol für AOH. Dann gilt

$$y + 2x = 2.00.$$

Die Carbonatzugabe wird als stöchiometrisch bezüglich des gelösten Calciums interpretiert:



Bei x mmol Calciumhydroxid werden dadurch etwa $74x$ mg gelöstes Hydroxid entfernt und $36x$ mg Wasser gebildet. Das verbleibende Hydroxid ist AOH.

Mit $S \simeq 77$ mg ergibt sich aus dem abschließenden Massenanteil

$$\frac{77 - 74x}{180 + 36x + 77 - 74x} \simeq 0.1681.$$

Daraus folgt

$$x \simeq 0.500, \quad y = 2.00 - 2x \simeq 1.00.$$

Das verbleibende Alkalimetallhydroxid hat die Masse

$$m(\text{AOH}) \simeq 77 - 74(0.500) = 40.0 \text{ mg}.$$

Somit gilt

$$M(\text{AOH}) \simeq \frac{40.0 \text{ mg}}{1.00 \text{ mmol}} = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

und

$$M(A) \simeq 40.0 - 17.0 = 23.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit ist **A Natrium**.

Die ursprünglichen Stoffmengen der Metalle betragen folglich

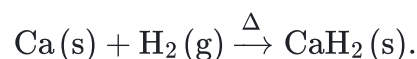
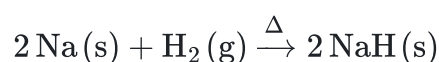
$$n(\text{Na}) \simeq 1.00 \text{ mmol}, \quad n(\text{Ca}) \simeq 1.50 + 0.500 = 2.00 \text{ mmol}.$$

Ihre Massen betragen

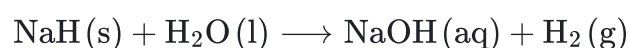
$$\boxed{m(\text{Na}) \simeq 23 \text{ mg}}, \quad \boxed{m(\text{Ca}) \simeq 80 \text{ mg}}.$$

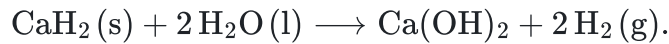
Reaktionsgleichungen und numerische Überprüfungen.

Hydridbildung:



Hydrolyse:





Die vorgeschlagenen Stoffmengen verbrauchen

$$n(\text{H}_2) = \frac{1.00}{2} + 2.00 = 2.50 \text{ mmol},$$

entsprechend 56 cm^3 , und

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 + 2(2.00) = 5.00 \text{ mmol} = 90 \text{ mg}.$$

Das erste Filtrat enthält etwa 40 mg Natriumhydroxid, 37 mg Calciumhydroxid und 180 mg Wasser:

$$w_{\text{hydroxides}} = \frac{40 + 37}{40 + 37 + 180} \times 100\% = 29.96\% \simeq 30\%.$$

Der Calciumhydroxid-Niederschlag mit einer Stoffmenge von 1.50 mmol wiegt etwa 111 mg und verliert beim Erhitzen 27 mg Wasser.

Die Carbonatfällung entfernt das gelöste Calciumhydroxid und erzeugt 18 mg Wasser. Die abschließende Lösung enthält daher 40 mg Natriumhydroxid und 198 mg Wasser:

$$w_{\text{hydroxides,final}} = \frac{40}{40 + 198} \times 100\% = 16.8067\% \simeq 16.81\%.$$

Die oben verwendeten molekularen und ionischen Stoffe haben die folgenden SMILES. Bei ionischen Verbindungen geben diese die enthaltenen Ionen an, nicht das Kristallgitter oder die Hydratation in wässriger Lösung.

Stoff	Formel	SMILES
Wasserstoff	H_2	[H][H]
Wasser	H_2O	O
Natriumhydrid	NaH	[Na+] . [H-]
Calciumhydrid	CaH_2	[Ca+2] . [H-] . [H-]
Natriumhydroxid	NaOH	[Na+] . [OH-]
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2] . [OH-] . [OH-]
Calciumoxid	CaO	[Ca+2] . [O-2]
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	[NH4+] . [NH4+] . [O-]C(=O)[O-]
Calciumcarbonat	CaCO_3	[Ca+2] . [O-]C(=O)[O-]
Ammoniak	NH_3	N

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.