

IChO 1979

Theorieaufgaben und Lösungen · Leningrad, Sowjetunion · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1979/

Aufgabe 1: Programmierte Aufgabe: 20 Multiple-Choice-Fragen

Kreisen Sie bei der Bearbeitung dieser programmierten Aufgabe diejenigen Buchstaben ein, die Ihrer Meinung nach den richtigen Antworten auf die einzelnen 20 Fragen entsprechen.

1. Welches Element wird bei der Reaktion zwischen Ethylen und einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung oxidiert?

A) Kohlenstoff, B) Wasserstoff, C) Kalium, D) Mangan, E) Sauerstoff.

2. Wie viele Liter CO_2 werden bei der Reaktion von 18 g Kaliumhydrogencarbonat mit 65 g 10%iger Schwefelsäure ungefähr freigesetzt?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

3. Welcher der folgenden Kohlenwasserstoffe liefert bei der vollständigen Verbrennung von 1 Liter des Gases die größte Wärmemenge:

A) Propan, B) Methan, C) Acetylen, D) Ethylen, E) alle liefern die gleiche Wärmemenge.

4. Wie viele Isomere kann eine Verbindung mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ haben?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

5. Welcher der folgenden Kohlenwasserstoffe ist der beste Motorkraftstoff?

A) Cyclooctan, B) 2,2-Dimethylhexan, C) n-Octan, D) 3-Ethylhexan, E) 2,2,4-Trimethylpentan.

6. Mit welchen der folgenden Verbindungen reagiert eine wässrige Lösung eines höheren Oxids des Elements Nr. 33?

A) CO_2 , B) K_2SO_4 , C) HCl , D) NaOH , E) Magnesium.

7. Welche Mindestkonzentration (in Massen-%) muss 1 kg einer Kaliumhydroxidlösung aufweisen, um 3.57 Mol Salpetersäure vollständig zu neutralisieren?

A) 5 %, B) 10 %, C) 15 %, D) 20 %, E) 25 %.

8. Wie viele Verbindungen mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ können existieren?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

9. In welcher der folgenden Verbindungen ist der Stickstoffgehalt (in Massen-%) am höchsten?

A) Kaliumnitrat, B) Bariumnitrat, C) Aluminiumnitrat, D) Lithiumnitrat, E) Natriumnitrat.

10. An welches Kohlenstoffatom (geben Sie die Positionsnummer an) addiert sich Chlor bei der Reaktion von HCl mit Pent-2-ensäure hauptsächlich?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

11. Wie viele Mol Wasser kommen in einem Kristallhydrat auf ein Mol Calciumnitrat, wenn der Wassergehalt 30.5 Massen-% beträgt?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

12. Welche dieser organischen Säuren ist die stärkste?

A) Benzoesäure, B) 2-Chlorbenzoesäure, C) 4-Methylbenzoesäure, D) 2-Aminobenzoesäure, E) 4-Brombenzoesäure.

13. Welche dieser Säuren hat den höchsten Dissoziationsgrad?

A) HClO , B) HClO_2 , C) HClO_3 , D) HClO_4 , E) alle haben den gleichen Dissoziationsgrad.

14. Welche der folgenden Salze unterliegen keiner Hydrolyse?

A) Kaliumbromid, B) Aluminiumsulfat, C) Natriumcarbonat, D) Eisen(III)-nitrat, E) Bariumsulfat.

15. Wie viele Liter Luft werden für die vollständige Verbrennung von 1 Liter Ammoniak ungefähr benötigt?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

16. Welches Element wird bei der thermischen Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat oxidiert?

A) Natrium, B) Wasserstoff, C) Sauerstoff, D) Kohlenstoff, E) keines.

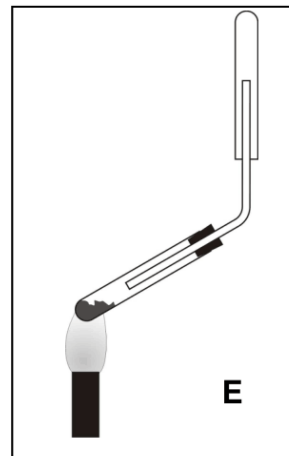
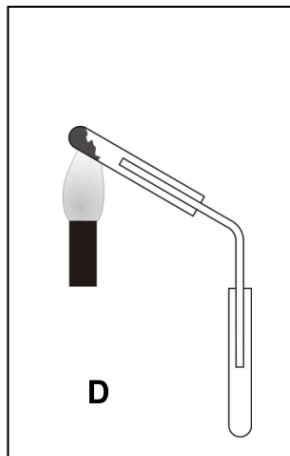
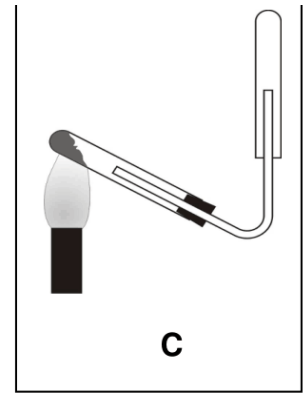
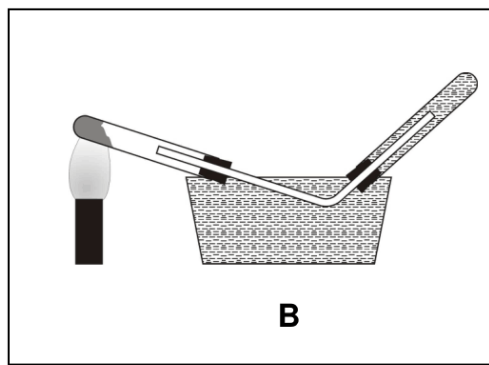
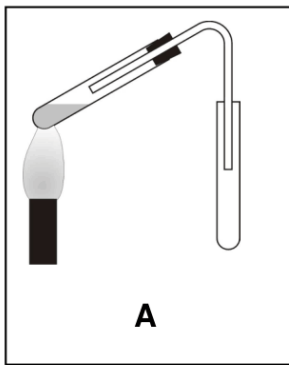
17. Welche der folgenden Änderungen haben keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht bei der thermischen Zersetzung von CaCO_3 ?

A) Temperaturerhöhung, B) Drucksenkung, C) Zugabe eines Katalysators, D) Änderung der CO_2 -Konzentration, E) Erhöhung der Menge des Ausgangsstoffs.

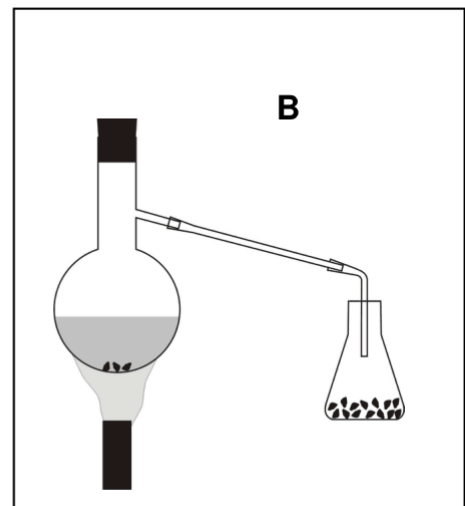
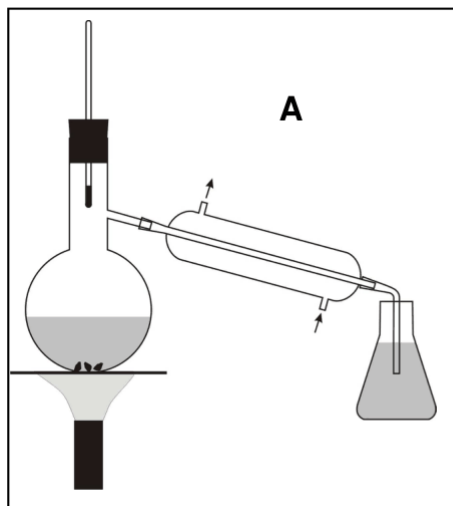
18. Welche der folgenden Stoffe entstehen bei der Elektrolyse einer wässrigen Aluminiumchloridlösung an der Pt-Anode?

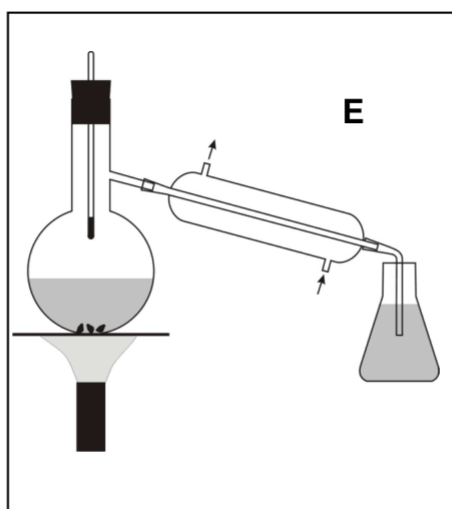
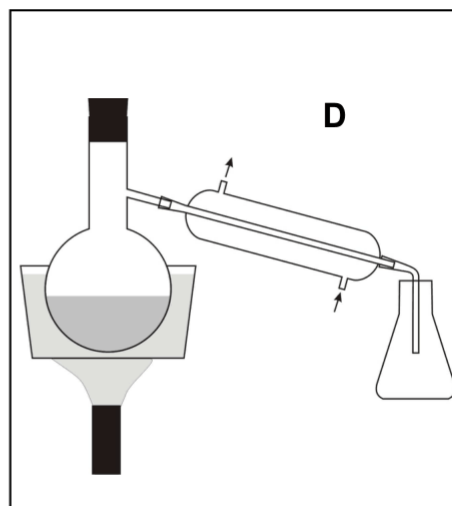
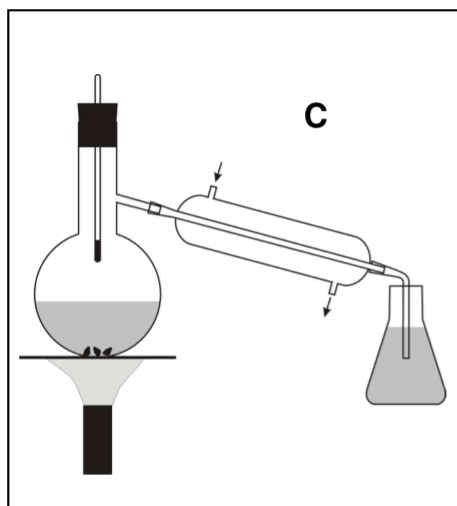
A) Aluminium, B) Sauerstoff, C) Wasserstoff, D) Aluminiumhydroxid, E) Chlor.

19. Die in den Abbildungen gezeigte Apparatur dient zur Herstellung von Ammoniak unter Laborbedingungen. Das erhitzte Reagenzglas enthält ein Gemisch aus NH_4Cl und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Welche der Abbildungen ist richtig?



20. Welche der in den Abbildungen gezeigten Apparaturen eignet sich am besten zur Synthese von Bromethan aus Kaliumbromid, konzentrierter Schwefelsäure und Ethanol?





Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. **A — Kohlenstoff.**
2. **C — ungefähr 3 L Kohlenstoffdioxid, $O=C=O$.**
3. **A — Propan, CCC .**
4. **E — 5 Isomere, einschließlich geometrischer Isomere.**
5. **E — 2,2,4-Trimethylpentan, $CC(C)(C)CC(C)C$.**
6. **D und E — Natriumhydroxid, $[Na^+] \cdot [OH^-]$, und Magnesium.**
7. **D — 20% Massenanteil.**
8. **D — 4 Verbindungen.**
9. **D — Lithiumnitrat, $[Li^+] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-]$.**
10. **C — Kohlenstoffatom 3.**
11. **D — 4 Kristallwassermoleküle: Calciumnitrat-Tetrahydrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Ca^{+2}] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O$.**
12. **B — 2-Chlorbenzoesäure, $O=C(O)c1ccccc1Cl$.**
13. **D — Perchlorsäure, $OC1(=O)(=O)=O$.**

14. **A und E** — Kaliumbromid, $[K^+] \cdot [Br^-]$, und Bariumsulfat, $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.
15. **D** — ungefähr 4 L Luft.
16. **E** — keines.
17. **C und E** — Zugabe eines Katalysators und Erhöhung der Menge an festem Calciumcarbonat.
18. **B und E** — Sauerstoff, $O=O$, und Chlor, $ClCl$.
19. **C**.
20. **A**.

Lösung

Für die Auswahl der numerischen Antworten reichen gerundete Atommassen aus. Gasvolumina werden bei gleicher Temperatur und gleichem Druck verglichen; für Frage 2 wird das übliche molare Normvolumen 22.4 L mol^{-1} verwendet.

Die nachstehenden SMILES für ionische Salze beschreiben die formale ionische Zusammensetzung, nicht die Kristallstrukturen. Durch Punkte abgetrennte Wassermoleküle in einem Hydrat legen deren Koordination nicht fest. Wiederkehrende molekulare Spezies sind Wasser O , Kohlenstoffdioxid $O=C=O$, Wasserstoff $[H][H]$, Sauerstoff $O=O$, Stickstoff $N\#N$ und Ammoniak N . Das Proton, das Oxoniumion und das Hydroxidion werden durch $[H^+]$, $[OH_3^+]$ bzw. $[OH^-]$ dargestellt.

1. Oxidation von Ethylen — A

Ethylen, auch Ethen genannt, $C=C$, wird bei der üblichen Reaktion mit verdünnter wässriger Permanganatlösung zu Ethan-1,2-diol, OCO , oxidiert:



Kaliumpermanganat hat die formale ionische SMILES-Darstellung $[K^+] \cdot [O^-][Mn](=O)(=O)=O$; Kaliumhydroxid wird durch $[K^+] \cdot [OH^-]$ dargestellt.

Die Oxidationszahl jedes Kohlenstoffatoms ändert sich von -2 im Ethylen zu -1 im Diol. Somit wird **Kohlenstoff oxidiert**. Die Oxidationszahl von Mangan ändert sich von $+7$ zu $+4$, es wird also reduziert.

2. Kohlenstoffdioxid aus Hydrogencarbonat — C

Kaliumhydrogencarbonat wird durch $[K^+] \cdot O=C(O)[O^-]$ dargestellt; Schwefelsäure durch $OS(=O)(=O)O$. Die Reaktion lautet



Kaliumsulfat hat die ionische Darstellung $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.

Die Lösung enthält

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

Mit $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

Die Säure kann $2(0.0663) = 0.1327$ mol Hydrogencarbonat umsetzen und ist daher der limitierende Reaktand. Somit gilt

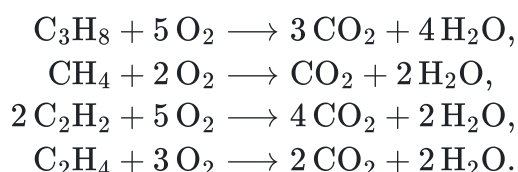
$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol},$$

$$V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. Größte Wärmemenge aus gleichen Gasvolumina — A

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Gasvolumina gleiche Stoffmengen. Zu vergleichen ist daher die freigesetzte Wärme **pro Mol**, nicht pro Gramm.

Die Verbrennungsgleichungen lauten



Die Strukturen sind Propan CCC, Methan C, Acetylen oder Ethin $\text{C}\equiv\text{C}$ und Ethylen $\text{C}=\text{C}$.

Unter diesen Kohlenwasserstoffen hat Propan die größte molare Verbrennungswärme. Sein Molekül enthält mehr oxidierbaren Kohlenstoff und Wasserstoff als jedes der anderen aufgeführten Moleküle. Folglich liefert **ein Liter Propan die größte Wärmemenge**.

4. Isomere von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ — E

Wird Brom wie Wasserstoff gezählt, ergibt sich für den Ungesättigtheitsgrad

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

Das Molekül enthält daher entweder eine Doppelbindung oder einen Ring.

Isomer	SMILES
(<i>E</i>)-1-Bromprop-1-en	<chem>C/C=C/Br</chem>
(<i>Z</i>)-1-Bromprop-1-en	<chem>C/C=C\Br</chem>
2-Bromprop-1-en	<chem>C=C(Br)C</chem>
3-Bromprop-1-en oder Allylbromid	<chem>C=CCBr</chem>
Bromcyclopropan	<chem>BrC1CC1</chem>

In 1-Bromprop-1-en trägt jedes Kohlenstoffatom der Doppelbindung zwei unterschiedliche Substituenten. Bei der *E*-Form liegen die höher priorisierten Brom- und Methylgruppen auf entgegengesetzten Seiten, bei der *Z*-Form auf derselben Seite.

Es gibt daher **vier Konstitutionsisomere, aber fünf Isomere, wenn die geometrische Isomerie berücksichtigt wird**.

5. Bester Motorkraftstoff — E

Das beabsichtigte Kriterium ist die Klopffestigkeit in einem Ottomotor. Verzweigungen verbessern im Allgemeinen die Klopffestigkeit von Alkanen.

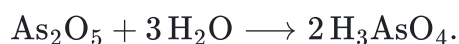
Die aufgeführten Strukturen sind:

Kohlenwasserstoff	SMILES
Cyclooctan	C1CCCCCCC1
2,2-Dimethylhexan	CC(C)(C)CCCC
n-Octan	CCCCCCCC
3-Ethylhexan	CCC(CC)CCC
2,2,4-Trimethylpentan	CC(C)(C)CC(C)C

2,2,4-Trimethylpentan, üblicherweise Isooctan genannt, ist der stark verzweigte Referenzkraftstoff, dem die Oktanzahl 100 zugeordnet ist. Es ist die beabsichtigte beste Wahl.

6. Reaktionen des höheren Oxids von Element 33 – D und E

Element 33 ist Arsen. Sein höheres Oxid ist Arsen(V)-oxid, As_2O_5 , das in Wasser Arsensäure, $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$, bildet:



Arsen(V)-oxid ist ein Feststoff mit ausgedehnter Struktur; eine SMILES-Darstellung eines diskreten Moleküls würde seine Festkörperstruktur nicht beschreiben.

Die saure Lösung reagiert mit Natriumhydroxid:

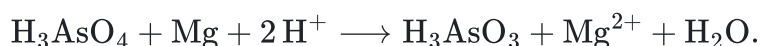


Das Arsenation wird durch $\text{O}=[\text{As}](\text{O}^-)(\text{O}^-)(\text{O}^-)$ dargestellt. Die angegebene Gleichung beschreibt die vollständige Neutralisation; bei geringerer Hydroxidmenge können saure Salze entstehen.

Auch Magnesium reagiert. Es ist ein unedles, reduzierend wirkendes Metall, und die Reduktion der Säure lässt sich folgendermaßen darstellen:



Das Magnesiumion wird durch $[\text{Mg}+2]$ dargestellt. Arsen(V) selbst kann ebenfalls reduziert werden; ein ausgeglichener Reduktionsschritt ist beispielsweise



Hier wird arsenige Säure, H_3AsO_3 , durch $\text{O}=[\text{As}](\text{O})\text{O}$ dargestellt. Eine weitere Reduktion des Arsens hängt von den Bedingungen ab; ein eindeutig festgelegtes endgültiges Reduktionsprodukt ist nicht erforderlich, um festzustellen, dass Magnesium reagiert.

Kohlenstoffdioxid und Salzsäure, $[\text{H}]\text{Cl}$, sind saure Stoffe, während Kaliumsulfat in diesem Vergleich keine übliche Triebkraft für eine Reaktion liefert. Daher werden **D und E** ausgewählt.

7. Erforderliche Kaliumhydroxidkonzentration – D

Salpetersäure wird durch $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}^-)\text{O}$ dargestellt. Die Neutralisation erfolgt im Verhältnis eins zu eins:



Daher gilt

$$n(\text{KOH}) = 3.57 \text{ mol}.$$

Mit $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{KOH}) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g}.$$

Für 1.00 kg = 1000 g Lösung gilt

$$w(\text{KOH}) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. Verbindungen mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ — D

Der Ungesättigtheitsgrad ist null:

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

Die üblichen neutralen Verbindungen sind gesättigte, acyclische Amine. Die Verteilung von drei Kohlenstoffatomen auf die Substituenten am Stickstoff ergibt:

Verbindung	Typ	SMILES
Propan-1-amin	Primäres Amin	<chem>CCCN</chem>
Propan-2-amin	Primäres Amin	<chem>CC(N)C</chem>
<i>N</i> -Methylethanamin	Sekundäres Amin	<chem>CCNC</chem>
Trimethylamin	Tertiäres Amin	<chem>CN(C)C</chem>

Somit gibt es **vier Verbindungen**.

9. Größter Stickstoffmassenanteil — D

Für ein Nitrat der Formel $\text{M}(\text{NO}_3)_z$ gilt

$$w_{\text{N}} = \frac{14z}{A_{\text{M}} + 62z} \times 100\%.$$

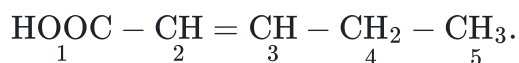
Mit gerundeten Atommassen erhält man:

Salz	SMILES	Molare Masse / g mol^{-1}	Stickstoff / Massen-%
Kaliumnitrat	<chem>[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	101	13.86
Bariumnitrat	<chem>[Ba+2] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	261	10.73
Aluminiumnitrat	<chem>[Al+3] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	213	19.72
Lithiumnitrat	<chem>[Li+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	69	20.29
Natriumnitrat	<chem>[Na+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	85	16.47

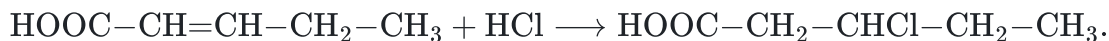
Den höchsten Stickstoffgehalt hat daher **Lithiumnitrat**.

10. Addition von Chlorwasserstoff an Pent-2-ensäure — C

Pent-2-ensäure hat die SMILES-Darstellung CCC=CC(=O)O. Die Nummerierung beginnt am Carboxylkohlenstoffatom:



Die elektronenziehende Carboxylgruppe macht das β -Kohlenstoffatom, Kohlenstoffatom 3, zur Stelle der Chloridaddition. Die Gesamtreaktion lautet



Chlor bindet somit hauptsächlich an **Kohlenstoffatom 3**, wobei 3-Chlorpentansäure entsteht.

Unter achiralen Bedingungen ist das Produkt racemisch. Seine beiden Enantiomere werden durch CC[C@H](Cl)CC(=O)O und CC[C@@H](Cl)CC(=O)O dargestellt. Diese SMILES legen die Konfiguration fest, stellen aber die Elektronenumverteilung während der Addition nicht dar.

11. Calciumnitratthydrat — D

Man schreibt das Hydrat als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Die molare Masse von wasserfreiem Calciumnitrat beträgt

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164 \text{ g mol}^{-1}.$$

Aus dem Massenanteil des Wassers ergibt sich

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} 18n &= 0.305(164 + 18n), \\ n &= \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4. \end{aligned}$$

Das Hydrat ist **Calciumnitrat-Tetrahydrat**. Zur Kontrolle ergibt sich

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

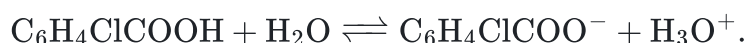
was mit den angegebenen 30.5% übereinstimmt.

12. Stärkste organische Säure — B

Verglichen werden die folgenden Strukturen:

Säure	SMILES
Benzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
2-Chlorbenzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
4-Methylbenzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
2-Aminobenzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
4-Brombenzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

Die als stärkste Säure vorgesehene Antwort ist **2-Chlorbenzoessäure**. Ihr nahe gelegener Chlorsubstituent übt einen starken elektronenziehenden Effekt aus, zusammen mit der charakteristischen Verstärkung der Acidität von Benzoessäuren durch den ortho-Effekt. Dies begünstigt die Bildung des Carboxylats:



Die konjugierte Base, 2-Chlorbenzoat, wird durch O=C([O-])c1ccccc1Cl dargestellt.

Die Methylgruppe wirkt elektronenschiebend. Eine unprotonierte Aminogruppe wirkt durch Mesomerie ebenfalls elektronenschiebend, während der weiter entfernte para-Bromsubstituent einen schwächeren säureverstärkenden Effekt hat als ortho-Chlor.

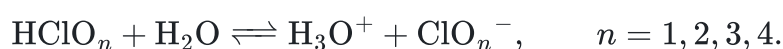
Bei 2-Aminobenzoessäure spielen auch Zwitterionengleichgewichte eine Rolle: Ihr Zwitterion wird durch $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{c1ccccc1}[\text{NH}_3^+]$ dargestellt. Die Acidität eines gesondert protonierten Aminosäurekations darf nicht mit der Dissoziation der hier verglichenen, insgesamt neutralen Säure verwechselt werden.

13. Höchster Dissoziationsgrad — D

Die Säuren sind:

Säure	SMILES
Hypochlorige Säure	<chem>OC1</chem>
Chlorige Säure	<chem>OC1=O</chem>
Chlorsäure	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Perchlorsäure	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

Ihre Dissoziation lässt sich allgemein schreiben als



Mit zunehmender Anzahl von Sauerstoffatomen verstärkt sich der elektronenziehende Effekt, und das konjugierte Anion wird stabilisiert. Die Reihenfolge der Säurestärke ist

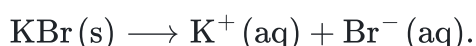


Die konjugierten Anionen sind Hypochlorit $[\text{O}^-]\text{Cl}$, Chlorit $[\text{O}^-]\text{Cl}=\text{O}$, Chlorat $[\text{O}^-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$ und Perchlorat $[\text{O}^-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. Dies sind einzelne Lewis-Darstellungen; SMILES stellt die mesomere Delokalisierung nicht dar.

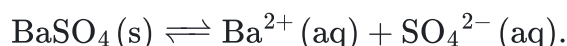
Bei dem beabsichtigten Vergleich unter ansonsten gleichen Bedingungen hat **Perchlorsäure** die größte Neigung zur Dissoziation.

14. Salze, die keiner Hydrolyse unterliegen — A und E

Kaliumbromid entsteht aus einer starken Säure und einer starken Base. Beim Lösen liefert es Kaliumionen $[\text{K}^+]$ und Bromidionen $[\text{Br}^-]$, die beide nicht in nennenswertem Umfang hydrolysieren:



Bariumsulfat wird ebenfalls als Salz einer starken Base und einer starken Säure behandelt, das in dieser Einteilung keiner nennenswerten Hydrolyse unterliegt. Es ist außerdem sehr schwer löslich:

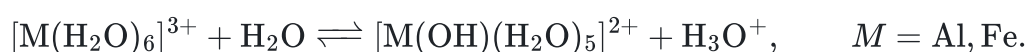


Das Bariumion wird durch $[\text{Ba}+2]$ dargestellt, Sulfat durch $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Die anderen Salze hydrolysieren:

- Aluminium(III)- und Eisen(III)-Aquaionen säuern Wasser durch Hydrolyse an.
- Carbonat ist ein basisches Anion und erzeugt Hydroxid.

Für beide dreiwertigen Metalle lautet der erste Hydrolyseschritt



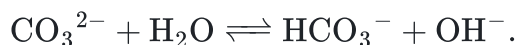
Der Vollständigkeit halber lauten die SMILES mit koordinativen Bindungen für diese Spezies:

Spezies	SMILES
Hexaaquaaluminium(III)	<chem>O->[Al+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O</chem>

Spezies	SMILES
Pentaaquahydroxidoaluminium(III)	[OH-]->[Al+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O
Hexaaquaeisen(III)	O->[Fe+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O
Pentaaquahydroxido-eisen(III)	[OH-]->[Fe+3](<-O)(<-O)(<-O)(<-O)<-O

Die sechs Sauerstoffdonoren bilden annähernd oktaedrische Koordinationsumgebungen; die SMILES-Darstellung codiert diese räumliche Anordnung nicht.

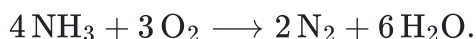
Die Carbonathydrolyse lautet



Carbonat wird durch $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-]$ dargestellt, Hydrogencarbonat durch $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$. Somit sind **A** und **E** die richtigen Antworten.

15. Zur Verbrennung von Ammoniak benötigte Luft — D

Bei der gewöhnlichen Verbrennung von Ammoniak entstehen Stickstoff und Wasser:



Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gilt

$$V(\text{O}_2) = \frac{3}{4}V(\text{NH}_3).$$

Somit benötigt 1 L Ammoniak 0.75 L Sauerstoff. Nimmt man für Luft einen Sauerstoffvolumenanteil von ungefähr 21% an, ergibt sich

$$V(\text{Luft}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

Mit der in der Schule üblichen Näherung von 20% erhält man 3.75 L. In beiden Fällen ist die nächstliegende Antwort 4 L.

16. Thermische Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat — E

Natriumhydrogencarbonat wird durch $[\text{Na}+].\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ dargestellt. Es zersetzt sich gemäß



Natriumcarbonat wird durch $[\text{Na}+].[\text{Na}+].\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-]$ dargestellt.

Die Oxidationszahlen bleiben unverändert:



Keine Oxidationszahl ändert sich, daher wird **kein Element oxidiert**.

17. Gleichgewicht der Calciumcarbonatzersetzung — C und E

Das Gleichgewicht lautet



Calciumcarbonat und Calciumoxid haben die formalen ionischen Darstellungen $[\text{Ca}+2].[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ bzw. $[\text{Ca}+2].[\text{O}-2]$.

Wenn beide festen Phasen vorhanden sind, betragen ihre Aktivitäten eins, sodass gilt:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

Folglich gilt:

- **A:** Eine Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme Zersetzung.
- **B:** Eine Drucksenkung durch Expansion verringert den Kohlenstoffdioxidpartialdruck und begünstigt die Zersetzung.
- **C:** Ein Katalysator verändert die Geschwindigkeiten der Annäherung an das Gleichgewicht, aber nicht die Gleichgewichtslage.
- **D:** Eine Änderung der Kohlenstoffdioxidkonzentration verändert den Reaktionsquotienten.
- **E:** Die Zugabe von weiterem reinem, festem Calciumcarbonat verändert dessen Aktivität nicht und verschiebt daher das Gleichgewicht nicht, sofern die festen Phasen weiterhin vorhanden sind.

Die Änderungen ohne Einfluss auf die Gleichgewichtslage sind **C und E**.

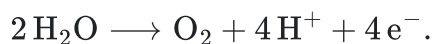
18. Produkte an der Platinanode — B und E

An einer inerten Platinanode sind die Chloridoxidation und die Wasseroxidation in wässriger Aluminiumchloridlösung konkurrierende Prozesse.

Chloridionen, $[\text{Cl}^-]$, bilden Chlor:



Bei der Wasseroxidation entsteht Sauerstoff:



Somit müssen **sowohl Sauerstoff als auch Chlor berücksichtigt werden: B und E**. Ihr Mengenverhältnis hängt von der Chloridkonzentration, dem Elektrodenpotential, der Stromdichte und dem Stofftransport ab; die Aufgabe legt ihr Verhältnis nicht fest.

Die Wasserstoffbildung ist ein kathodischer Prozess, beispielsweise



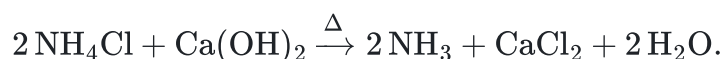
Auch Aluminiumhydroxid, das durch lokale Alkalisierung entsteht, ist dem kathodischen Bereich zuzuordnen:



Aluminiumhydroxid ist ein Feststoff mit ausgedehnter Struktur, der formal durch $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ dargestellt wird. Weder dieses noch metallisches Aluminium ist hier ein anodisches Produkt.

19. Apparatur zur Herstellung von Ammoniak — C

Die Herstellungsreaktion lautet



Die Salzdarstellungen sind Ammoniumchlorid $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, Calciumhydroxid $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ und Calciumchlorid $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Die richtige Apparatur muss drei Anforderungen erfüllen:

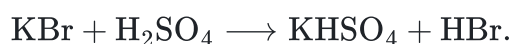
1. Ammoniak ist leichter als Luft und wird daher in einem **umgedrehten Auffanggefäß** gesammelt, wobei die Luft nach unten verdrängt wird.

2. Ammoniak ist sehr gut wasserlöslich, daher ist das Auffangen über Wasser ungeeignet.
3. Das erhitzte Gasentwicklungsrohr sollte zur Öffnung hin nach unten geneigt sein, damit kondensiertes Wasser nicht auf das stark erhitzte Ende zurückfließt.

Abbildung C erfüllt alle drei Anforderungen. In den Abbildungen A und D stehen die Auffanggefäße aufrecht; in B wird versucht, das Gas über Wasser aufzufangen; in E ist das Gasentwicklungsrohr so geneigt, dass Kondensat zum heißen Ende zurückfließen kann.

20. Apparatur zur Herstellung von Bromethan — A

Bromwasserstoff wird aus Kaliumbromid und Schwefelsäure erzeugt:



Er reagiert mit Ethanol:



Die Gesamtgleichung lautet



Die relevanten Strukturen sind Ethanol CCO , Bromwasserstoff $[\text{H}]\text{Br}$, Bromethan CCBr und Kaliumhydrogensulfat $[\text{K}^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Bromethan ist flüchtig und wird während seiner Bildung abdestilliert. **Apparatur A** weist die geeignete Anordnung auf:

- Das Thermometergefäß befindet sich nahe dem Eingang zum seitlichen Ansatz, wo es die Temperatur des in den Kühler eintretenden Dampfes misst.
- Das Kühlwasser tritt durch den **unteren, vorlagenseitigen Anschluss** ein und durch den **oberen, kolbenseitigen Anschluss** aus, wodurch der Kühlmantel gefüllt bleibt.
- Das Ableitungsrohr taucht in die Flüssigkeit der Vorlage ein und hilft so, das flüchtige Produkt zurückzuhalten.

B besitzt keinen wassergekühlten Kühler. Bei C ist die Kühlwasserströmung umgekehrt, und das Thermometer sitzt zu tief. Bei E sitzt das Thermometer ebenfalls zu tief. D besitzt weder das Thermometer noch die in A vorhandene Anordnung zum Auffangen in Flüssigkeit.

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

Aufgabe 2: Gravimetrische und titrimetrische Analyse einer Cd-Sn-Bi-Pb-Legierung

Eine Legierung besteht aus den folgenden Metallen: Cadmium, Zinn, Bismut und Blei. Eine Probe dieser Legierung mit einer Masse von 1.2860 g wurde mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Die als Niederschlag erhaltene Verbindung des Metalls **A** wurde abgetrennt, gründlich gewaschen, getrocknet und gegläut. Die Masse des Niederschlags nach dem Glühen bis zur Massenkonstanz betrug 0.3265 g.

Zu der nach Abtrennung des Niederschlags erhaltenen Lösung wurde wässrige Ammoniaklösung im Überschuss gegeben. Eine Verbindung des Metalls **B** blieb in Lösung, während alle anderen Metalle in Form schwer löslicher Verbindungen ausfielen. Die Lösung wurde zunächst quantitativ vom Niederschlag abgetrennt; anschließend wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung durch die abgetrennte Lösung geleitet. Der dabei entstandene, Metall **B** enthaltende Niederschlag wurde abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die Masse des Niederschlags betrug 0.6613 g.

Der Niederschlag mit den Verbindungen der Metalle **C** und **D** wurde mit einem Überschuss an NaOH-Lösung behandelt. Anschließend wurden die Lösung und der Niederschlag quantitativ voneinander getrennt. Zur alkalischen Lösung wurde HNO₃-Lösung gegeben, bis pH 5 – 6 erreicht war, und zu der entstandenen klaren Lösung wurde ein Überschuss an K₂CrO₄-Lösung gegeben. Der gelbe Niederschlag wurde abgetrennt, gewaschen und quantitativ in ein Becherglas überführt. Schließlich wurden verdünnte H₂SO₄-Lösung und kristallines KI zugegeben. Das bei der Reaktion entstandene Iod wurde mit Natriumthiosulfatlösung in Gegenwart von Stärke als Indikator titriert. Es wurden 18.46 cm³ einer 0.1512-normalen Na₂S₂O₃-Lösung benötigt.

Das letzte Metall, das im Niederschlag als schwer lösliche Verbindung enthalten war, wurde in ein noch schwerer lösliches Phosphat überführt, dessen Masse zu 0.4675 g bestimmt wurde.

2.1 Geben Sie sämtliche Gleichungen der chemischen Reaktionen an, auf denen die quantitative Analyse der Legierungsprobe beruht. Benennen Sie die Metalle **A**, **B**, **C** und **D**. Berechnen Sie die Massenanteile der Metalle in der Legierung in Prozent.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1.** Wird **C** als das durch überschüssiges Natriumhydroxid gelöste Metall und **D** als das im Rückstand verbleibende Metall bezeichnet, ergibt sich:

Bezeichnung	Metall	Analytisches Produkt	Masse in der Probe	Massenanteil in Prozent
A	Zinn	SnO ₂ , nach dem Glühen gewogen	0.2572 g	20.00%
B	Cadmium	CdS, gewogen	0.5145 g	40.01%
C	Blei	PbCrO ₄ , iodometrisch bestimmt	0.1928 g	14.99%
D	Bismut	BiPO ₄ , gewogen	0.3214 g	24.99%

Der iodometrische Zusammenhang lautet

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Die ausgeglichenen analytischen Reaktionsgleichungen sind nachstehend angegeben.

Lösung

2.1. Identifizierung, Reaktionen und Zusammensetzung

Die Probenmasse beträgt $m_0 = 1.2860$ g. Da keine Atommassen angegeben sind, werden die üblichen Werte verwendet:

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

Die Gleichungen werden, wo zweckmäßig, als gekürzte Ionengleichungen angegeben.

Identifizierung von A: Zinn

Konzentrierte Salpetersäure oxidiert Zinn zu unlöslichem wasserhaltigem Zinn(IV)-oxid, das üblicherweise als *Metazinnsäure* bezeichnet und durch die nominelle Formel H_2SnO_3 dargestellt wird:



Die anderen Metalle gehen als ihre Nitratsalze in Lösung:



Durch Glühen wird der wasserhaltige Zinnniederschlag in Zinn(IV)-oxid überführt:



Somit ist **A Zinn**, und die 0.3265 g schwere Wägeform ist SnO_2 . Jedes Mol enthält ein Mol Zinn:

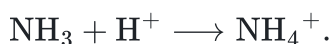
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

Daher gilt:

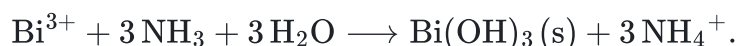
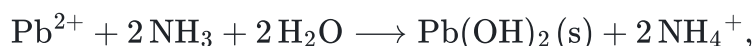
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

Identifizierung von B: Cadmium

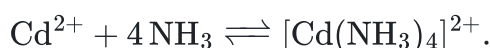
Der zugesetzte Ammoniak neutralisiert zunächst die verbliebene Säure:



Blei und Bismut fallen als Hydroxide aus:



Cadmium bleibt bei Ammoniaküberschuss als löslicher Tetraammincadmium(II)-Komplex in Lösung:



Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die abgetrennte ammoniakalische Lösung fällt Cadmiumsulfid aus. Unter Einbeziehung der Protonenaufnahme durch Ammoniak lautet die Gesamtgleichung



Somit ist **B Cadmium**, das als CdS gewogen wird:

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

Damit gilt:

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

Trennung von Blei und Bismut

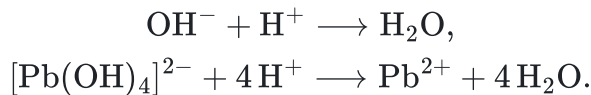
Blei(II)-hydroxid ist amphoter und löst sich im Hydroxidüberschuss. Eine übliche Darstellung als Hydroxokomplex lautet



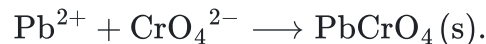
Bismut(III)-hydroxid verbleibt unter diesen Bedingungen im Niederschlag. Wird das in Lösung gehende Metall **C** und das im Rückstand verbleibende Metall **D** zugeordnet, ergibt sich daher

$$C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}.$$

Salpetersäure neutralisiert das überschüssige Hydroxid und zersetzt den Bleihydroxokomplex:

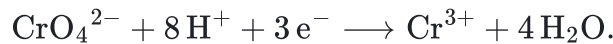


Durch Zugabe von Kaliumchromat fällt anschließend gelbes Blei(II)-chromat aus:

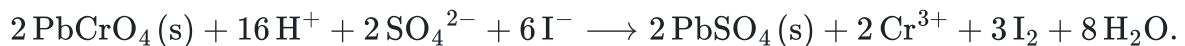


Iodometrische Bestimmung von Blei

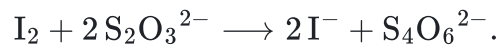
In saurer Lösung oxidiert Chrom(VI) im abgetrennten Chromat Iodid zu Iod und wird dabei zu Chrom(III) reduziert. Die Reduktionsteilgleichung lautet



Unter Einbeziehung der Fällung von Blei(II)-sulfat lautet die Gesamtreaktion mit Schwefelsäure und Iodid



Das freigesetzte Iod wird mit Thiosulfat titriert:



Stärke zeigt das Verschwinden des Iods am Endpunkt an; sie geht nicht in die stöchiometrische Berechnung ein.

Zwei Mol Bleichromat erzeugen drei Mol Iod, die sechs Mol Thiosulfat verbrauchen. Folglich gilt:

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Bei dieser Titration entspricht ein Mol Thiosulfat einem Redoxäquivalent, sodass seine 0.1512-normale Lösung eine Konzentration von $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$ hat. Unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern ergibt sich:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Somit gilt:

$$n(\text{Pb}) = 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

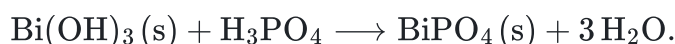
$$m(\text{Pb}) = (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g},$$

und

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%.$$

Gravimetrische Bestimmung von Bismut

Der verbleibende Bismutniederschlag wird in Bismut(III)-phosphat überführt. Die Aufgabe gibt das Phosphatreagenz nicht an; eine ausgeglichene Darstellung unter Verwendung von Phosphorsäure lautet



Jedes Mol BiPO_4 enthält ein Mol Bismut:

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

Daher gilt:

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

Die unabhängig voneinander bestimmten Metallmassen ergeben insgesamt

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

also 99.9943% der Probenmasse. Dies stimmt sehr gut mit 1.2860 g überein; das Massenverhältnis von Zinn, Cadmium, Blei und Bismut beträgt näherungsweise 20 : 40 : 15 : 25.

Namen und SMILES der molekularen und ionischen Spezies

Die folgende Notation kennzeichnet die oben verwendeten Spezies. Koordinative Bindungspfeile stellen die Elektronenpaardonation vom Liganden zum Metall dar; diese SMILES legen keine dreidimensionale Koordinationsgeometrie fest. Das Tetraammincadmium(II)-Ion wird üblicherweise mit einer tetraedrischen Anordnung seiner vier Ammoniakliganden dargestellt. Wässriges H^+ bezeichnet ein solvatisiertes Proton.

Spezies und Name	SMILES
HNO_3 , Salpetersäure	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
H_2SO_4 , Schwefelsäure	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
H_3PO_4 , Phosphorsäure	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
H_2O , Wasser	<chem>O</chem>
NO_2 , Stickstoffdioxidradikal	<chem>[O]N=O</chem>
NH_3 , Ammoniak	<chem>N</chem>
H_2S , Schwefelwasserstoff	<chem>S</chem>
I_2 , Iod	<chem>I I</chem>
H^+ , Wasserstoffion	<chem>[H+]</chem>
OH^- , Hydroxidion	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , Ammoniumion	<chem>[NH4+]</chem>
NO_3^- , Nitration	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>

Spezies und Name	SMILES
Cd^{2+} , Cadmium(II)-Ion	[Cd+2]
Pb^{2+} , Blei(II)-Ion	[Pb+2]
Bi^{3+} , Bismut(III)-Ion	[Bi+3]
Cr^{3+} , Chrom(III)-Ion	[Cr+3]
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Tetraammincadmium(II)-Ion	[NH3]->[Cd+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, Tetrahydroxoplumbat(II)-Ion	[OH-]->[Pb+2](<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
CrO_4^{2-} , Chromation	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
SO_4^{2-} , Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I^- , Iodidion	[I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Thiosulfation	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, Tetrathionation	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Die festen analytischen Verbindungen besitzen ausgedehnte Strukturen statt diskreter Moleküle. Ihre nachstehend aufgeführten SMILES mit durch Punkte getrennten Bestandteilen stellen **formale Formeleinheiten** dar, nicht ihre Kristallgitter. Insbesondere besitzt wasserhaltiges Zinn(IV)-oxid keine eindeutige molekulare SMILES-Darstellung; sein Eintrag stellt die nominelle Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dar.

Feststoff und Name	SMILES der formalen Formeleinheit
H_2SnO_3 , Metazinnensäure / wasserhaltiges Zinn(IV)-oxid	[Sn+4].[O-2].[O-2].O
SnO_2 , Zinn(IV)-oxid	[Sn+4].[O-2].[O-2]
CdS , Cadmiumsulfid	[Cd+2].[S-2]
$\text{Pb}(\text{OH})_2$, Blei(II)-hydroxid	[Pb+2].[OH-].[OH-]
$\text{Bi}(\text{OH})_3$, Bismut(III)-hydroxid	[Bi+3].[OH-].[OH-].[OH-]
PbCrO_4 , Blei(II)-chromat	[Pb+2].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
PbSO_4 , Blei(II)-sulfat	[Pb+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
BiPO_4 , Bismut(III)-phosphat	[Bi+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

Stärke ist ein polymerer Indikator ohne eine einzelne molekulare SMILES-Darstellung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Chemische Vorgänge in fünf Reagenziengemischen (Ionen- und organische Reaktionsgleichungen)

Welche chemischen Vorgänge können bei der Wechselwirkung von:

- Aluminiumammoniumsulfat mit Barytwasser,
- Kaliumchromat, Eisen(II)-chlorid und Schwefelsäure,
- kalzinierter Soda und Natriumhydrogensulfat,

d) 4-Bromethylbenzol und Chlor,

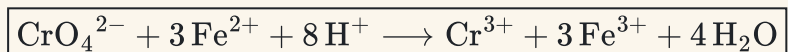
e) n-Propylalkohol, Phenol und konzentrierter Schwefelsäure stattfinden?

Stellen Sie Ionengleichungen für die Reaktionen auf, die in wässrigen Lösungen ablaufen. Stellen Sie für die übrigen chemischen Reaktionen vollständige Gleichungen auf und geben Sie den Reaktionstyp an. Geben Sie die Unterschiede in den Reaktionsbedingungen für diejenigen Reaktionen an, die zur Bildung verschiedener Stoffe führen können.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a)** Bariumsulfat und Aluminiumhydroxid fallen aus, und Ammoniak wird freigesetzt. Überschüssiges Hydroxid löst das Aluminiumhydroxid als Tetrahydroxoaluminat.
- b)** Angesäuertes Chromat oxidiert Eisen(II) zu Eisen(III), während Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird:



- c)** Ein Säureäquivalent pro Carbonat-Ion ergibt Hydrogencarbonat; zwei ergeben Kohlenstoffdioxid und Wasser. Hydrogensulfat wird in beiden Fällen zu Sulfat.
- d)** Die Chlorierung mit einem Lewis-Säure-Katalysator im Dunkeln führt zur Substitution am aromatischen Ring, bevorzugt in ortho-Stellung zur Ethylgruppe. Die photochemische Chlorierung führt bevorzugt zur Substitution in der Benzylstellung, wobei racemisches 1-Brom-4-(1-chlorethyl)benzol entsteht.
- e)** Je nach Temperatur und Mengenverhältnissen sind die Bildung von Propylhydrogensulfat, die intermolekulare Dehydratisierung zu Ethern, die Eliminierung zu Propen und die ortho-/para-Sulfonierung von Phenol mögliche Vorgänge. Bleibt das gebildete Propen mit Phenol und Säure in Kontakt, kann eine Ringalkylierung außerdem ortho- und para-Isopropylphenol ergeben.

Namen und SMILES für die Spezies und organischen Produkte sind nachstehend angegeben.

Lösung

SMILES für Salze beschreiben ionische Formeleinheiten; sie beschreiben keine Kristallgitter. Bei der nachstehenden Schreibweise für Metallionen in wässriger Lösung wird koordiniertes Wasser weggelassen. Häufig vorkommende Spezies sind Wasser, H_2O , O ; das Wasserstoff-Ion, H^+ , $[\text{H}^+]$; und das Hydroxid-Ion, OH^- , $[\text{OH}^-]$.

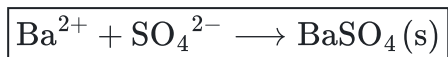
a) Aluminiumammoniumsulfat mit Barytwasser

Aluminiumammoniumsulfat hat die Salzformel $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Barytwasser ist eine wässrige Lösung von Bariumhydroxid, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$.

Die reagierenden Ionen sind Ammonium, $[\text{NH}_4^+]$; Aluminium(III), $[\text{Al}^{3+}]$; Barium(II), $[\text{Ba}^{2+}]$; Sulfat, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$; und Hydroxid.

Drei Vorgänge müssen berücksichtigt werden.

1. Fällung von Bariumsulfat



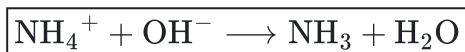
Bariumsulfat, $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, ist schwer löslich.

2. Fällung von Aluminiumhydroxid



Aluminiumhydroxid, $[\text{Al}+3] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$, bildet zunächst einen Niederschlag.

3. Umwandlung von Ammonium in Ammoniak



Das Produkt ist Ammoniak, N . Erwärmen erleichtert sein Entweichen aus der Lösung.

Aluminiumhydroxid ist amphoter. Bei ausreichend großem **Hydroxidüberschuss** löst es sich auf:



Das Produkt ist Tetrahydroxoaluminat, $[\text{Al}-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$, mit annähernd tetraedrischer Koordination um Aluminium. Die Zuordnung der Formalladung in diesem SMILES stellt nicht die Oxidationsstufe des Aluminiums dar; diese bleibt +3.

Somit hängt das aluminiumhaltige Produkt von der Menge an Barytwasser ab: Bei mittlerer Alkalität entsteht ein Hydroxidniederschlag, bei ausreichend großem Laugenüberschuss gelöstes Aluminat. Bariumsulfat bleibt ausgefällt.

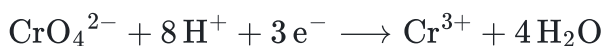
b) Kaliumchromat, Eisen(II)-chlorid und Schwefelsäure

Die Reagenzien sind:

Name	Formel	SMILES
Kaliumchromat	K_2CrO_4	$[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$
Ferrochlorid oder Eisen(II)-chlorid	FeCl_2	$[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$
Schwefelsäure	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$

Das Chromat-Ion, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, enthält Chrom in der Oxidationsstufe +6. Es nimmt drei Elektronen auf und bildet ein Chrom(III)-Ion, $[\text{Cr}+3]$. Jedes Eisen(II)-Ion, $[\text{Fe}+2]$, gibt ein Elektron ab und bildet ein Eisen(III)-Ion, $[\text{Fe}+3]$.

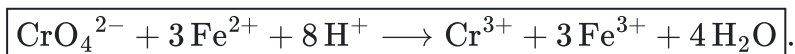
Die Teilgleichungen lauten



und

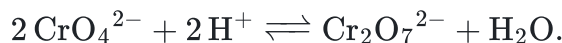


Multiplikation der zweiten Gleichung mit drei und Addition ergibt



Dies ist eine **Oxidations-Reduktions-Reaktion**. Der genaue stöchiometrische Bedarf beträgt drei Mol Eisen(II) pro Mol Chromat.

Das Ansäuern verschiebt außerdem das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht:



Das Dichromat-Ion hat den SMILES [O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]. Bei Verwendung dieser Form lautet die äquivalente Redoxgleichung



Das Kalium-Ion, [K+], das Chlorid-Ion, [Cl-], und Sulfat sind bei der hauptsächlichen Redoxreaktion Zuschauerionen. Eine ausreichende Acidität verhindert außerdem, dass die dreiwertigen Metallionen, die als Produkte entstehen, als Hydroxide ausfallen.

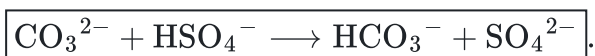
c) Kalzinierte Soda und Natriumhydrogensulfat

„Kalzinierte Soda“ bezeichnet wasserfreies Natriumcarbonat, Na2CO3, [Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]. Natriumhydrogensulfat ist NaHSO4, [Na+].OS(=O)(=O)[O-].

Die relevanten Ionen sind Carbonat, [O-]C(=O)[O-]; Hydrogensulfat, OS(=O)(=O)[O-]; und das Natrium-Ion als Zuschauerion, [Na+].

Hydrogensulfat liefert pro Ion ein saures Proton. Carbonat kann nacheinander zwei Protonen aufnehmen.

Mit **einem Mol Hydrogensulfat pro Mol Carbonat** lautet die Nettoreaktion



Das kohlenstoffhaltige Produkt ist Hydrogencarbonat, auch Bicarbonat genannt, O=C(O)[O-]. Niedrige Temperaturen begünstigen seinen Verbleib in der Lösung.

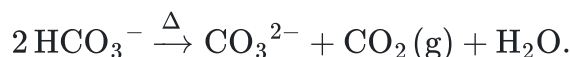
Die Zugabe eines zweiten Säureäquivalents ergibt



Kohlenstoffdioxid hat den SMILES O=C=O. Die Gesamtgleichung mit zwei Säureäquivalenten lautet



Dies sind **Säure-Base-Reaktionen**, wobei in der zweiten Stufe Gas entsteht. Erwärmen und das Entweichenlassen von Kohlenstoffdioxid begünstigen ebenfalls dessen Entfernung aus hydrogencarbonathaltigen Lösungen:



d) 4-Bromethylbenzol und Chlor

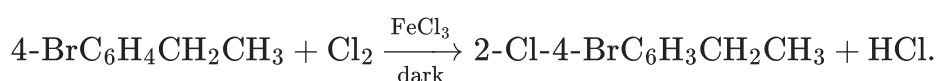
Das Substrat wird als **1-Brom-4-ethylbenzol**, 4-BrC6H4CH2CH3, CCc1ccc(Br)cc1, interpretiert.

Chlor ist Cl2, ClCl. Bei jeder Substitution entsteht auch Chlorwasserstoff, HCl, [H]Cl.

Die relevanten organischen Produkte sind:

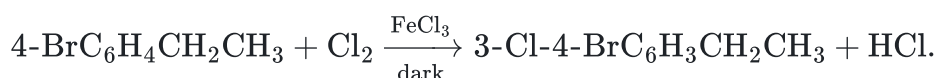
Produkt	SMILES
4-Brom-2-chlor-1-ethylbenzol: Chlor in ortho-Stellung zu Ethyl	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>
1-Brom-2-chlor-4-ethylbenzol: Chlor in ortho-Stellung zu Brom	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-Brom-4-(1-chlorethyl)benzol, das Produkt der Substitution in Benzylstellung	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> und <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-Brom-4-(2-chlorethyl)benzol, das Produkt der Substitution am Kettenende	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-Brom-4-(1,1-dichlorethyl)benzol	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

Aromatische Substitution. Im Dunkeln erfolgt mit einem Lewis-Säure-Katalysator wie Eisen(III)-chlorid, FeCl_3 , $[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, eine elektrophile aromatische Substitution:



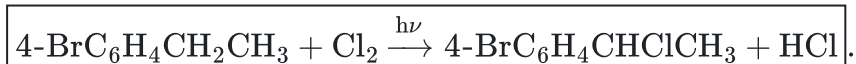
Hier werden die Ringpositionen in der Formel ausgehend von dem Kohlenstoffatom nummeriert, das die Ethylgruppe trägt. Die Ethylgruppe wirkt aktivierend und ortho-/para-dirigierend. Ihre para-Position ist besetzt, sodass die äquivalenten Positionen 2 und 6 bevorzugt werden.

Brom wirkt desaktivierend, dirigiert aber ebenfalls in ortho- und para-Stellung. Daher ist auch das andere mögliche Produkt einer Monochlorierung am Ring zugänglich:



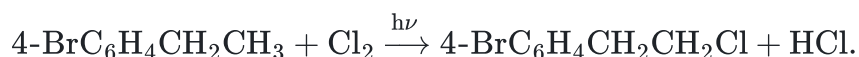
Das durch die dirigierende Wirkung der Ethylgruppe entstehende Produkt wird normalerweise bevorzugt; aus der Aufgabenstellung ergibt sich kein genaues Isomerenverhältnis.

Seitenkettensubstitution. Unter Bestrahlung und ohne die für die Ringchlorierung verwendeten Lewis-Säure-Bedingungen läuft bevorzugt am benzyllischen Kohlenstoffatom eine radikalische Kettenreaktion ab:

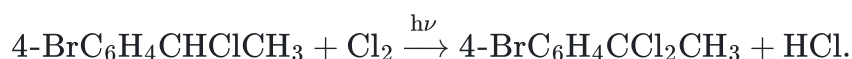


Die Abstraktion eines benzyllischen Wasserstoffatoms wird bevorzugt, weil das entstehende Radikal mesomeriestabilisiert ist. Das Produkt besitzt ein stereogenes Kohlenstoffatom. Die Bildung über ein planares Radikal in einer achiralen Umgebung ergibt das **racemische Enantiomerenpaar**, das durch die beiden obigen stereochemischen SMILES dargestellt wird.

Die radikalische Chlorierung ist nicht vollständig selektiv; auch eine Substitution am Kettenende kann auftreten:



Bei Chlorüberschuss oder längerer Bestrahlung ist eine weitere Seitenkettensubstitution möglich, zum Beispiel



Somit bestimmt die Wahl zwischen Licht und Lewis-Säure-Katalyse den hauptsächlichen Reaktionsort, während die Chloreinwirkung das Ausmaß der Substitution steuert.

e) n-Propylalkohol, Phenol und konzentrierte Schwefelsäure

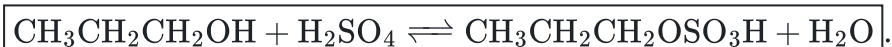
Die organischen Ausgangsstoffe sind Propan-1-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ccco, und Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oc1ccccc1.

Die wichtigsten nachstehend betrachteten Produktstrukturen sind:

Produkt	SMILES
Propylhydrogensulfat	<chem>CCCOS(=O)(=O)O</chem>
Di-n-propylether oder 1-Propoxypropan	<chem>CCCOCC</chem>
n-Propylphenylether oder Propoxybenzol	<chem>CCCOc1ccccc1</chem>
Propen	<chem>C=CC</chem>
2-Hydroxybenzolsulfonsäure	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>
4-Hydroxybenzolsulfonsäure	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>
2-Isopropylphenol	<chem>CC(C)c1ccccc1O</chem>
4-Isopropylphenol	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>

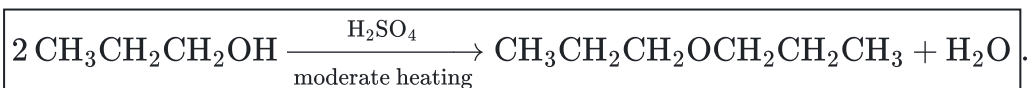
Konzentrierte Schwefelsäure kann als Säurekatalysator, als Dehydratisierungsmittel und als Sulfonierungsmittel wirken. Daher liefert das Gemisch kein einziges, von den Bedingungen unabhängiges Produkt.

Bildung eines Schwefelsäureesters. Bei relativ niedriger Temperatur kann die Reaktion des Alkohols mit konzentrierter Schwefelsäure Propylhydrogensulfat ergeben:

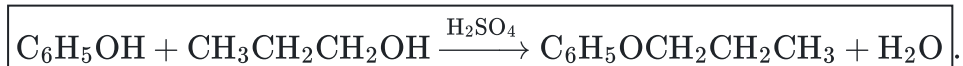


Dies ist eine **Veresterung**. Ein geringer Wassergehalt begünstigt den Ester; Verdünnung fördert seine Hydrolyse.

Intermolekulare Dehydratisierung: Etherbildung. Bei einem Überschuss an primärem Alkohol und mäßigem Erwärmen unter Säurekatalyse können zwei Alkoholmoleküle Di-n-propylether bilden:

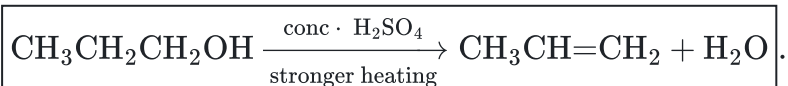


Eine intermolekulare Dehydratisierung unter Beteiligung von Phenol kann ebenso den gemischten Ether ergeben:



Dies ist eine **Veretherung**, bei der eine Substitution am primären Kohlenstoffatom der Propylgruppe stattfindet. Das Sauerstoffatom des Phenols wird an dieses Kohlenstoffatom gebunden; die Bindung zwischen dem aromatischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom bleibt erhalten. Im Gemisch aus den drei Reagenzien führen konkurrierende Reaktionen dazu, dass diese Gleichung keine selektive Bildung eines reinen gemischten Ethers impliziert.

Intramolekulare Dehydratisierung: Alkenbildung. Stärkeres Erhitzen, insbesondere bei Entfernung des gasförmigen Produkts, begünstigt die Eliminierung:

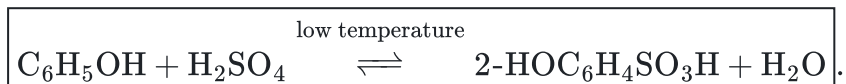


Dies ist eine **Eliminierungsreaktion**. Propen besitzt keine *E/Z*-Stereoisomere, weil eines der Kohlenstoffatome der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome trägt.

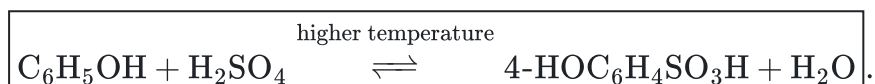
Ob Ether- oder Alkenbildung stattfindet, hängt von der Temperatur, dem Säure-Alkohol-Verhältnis und der Produktentfernung ab; eine allgemeingültige scharfe Temperaturgrenze gibt es nicht.

Sulfonierung von Phenol. Die Hydroxygruppe aktiviert den aromatischen Ring stark und dirigiert die elektrophile Substitution in die ortho- und para-Positionen.

Bei niedriger Temperatur, üblicherweise um 20 °C, wird die ortho-Sulfonierung bevorzugt:

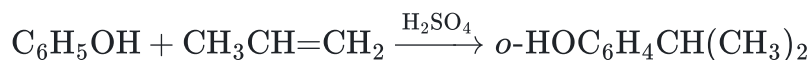


Beim Erhitzen, üblicherweise auf etwa 100 °C, wird das para-Produkt bevorzugt:

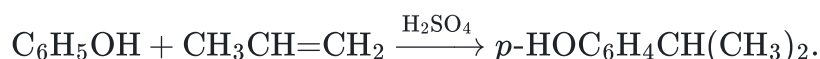


Beide Reaktionen sind **elektrophile aromatische Substitutionen**. Die Sulfonierung ist reversibel; Erhitzen ermöglicht eine Verschiebung der Produktverteilung zum sterisch weniger gehinderten para-Isomer. Diese Temperaturen kennzeichnen ungefähre Reaktionsbereiche und keine Grenzen, jenseits derer jeweils nur ein Produkt entsteht.

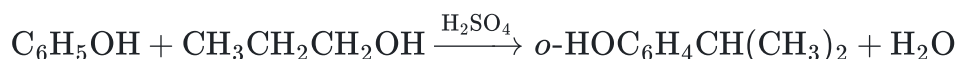
Mögliche Ringalkylierung bei Verbleib des Propens im Reaktionsgemisch. Bleibt das durch Dehydratisierung gebildete Propen mit Phenol und Säure in Kontakt, kann es als Alkylierungsmittel wirken. Die Aktivierung durch Säure begünstigt die Verknüpfung über das sekundäre Kohlenstoffatom, wodurch Isopropylsubstituenten entstehen:



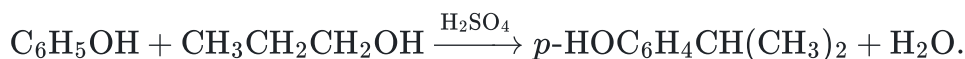
und



Dies sind **elektrophile aromatische Substitutionen**. Die Kombination der Alkoholdehydratisierung mit der jeweiligen Alkylierung ergibt die entsprechende vollständige Nettogleichung:



oder



Die Entfernung von Propen begünstigt seine Isolierung; sein Verbleib im Gemisch mit Phenol ermöglicht diese zusätzliche Reaktion.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Formel einer Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung X aus ihrer thermischen Zersetzung

Die Verbindung **X** enthält Stickstoff und Wasserstoff. Starkes Erhitzen von 3.2 g **X** führt zu ihrer Zersetzung, ohne dass ein fester Rückstand entsteht. Das entstehende Gasgemisch wird teilweise von Schwefelsäure absorbiert (das Volumen des Gasgemisches verringert sich um den Faktor 2.8). Das nicht absorbierte Gas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff, nimmt unter Normalbedingungen ein Volumen von 1.4 dm³ ein und hat eine Dichte von 0.786 g dm⁻³.

Bestimmen Sie die Formel der Verbindung **X**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **Aufgabe 4: Hydrazin**, N₂H₄, Struktur H₂N–NH₂, SMILES NN, stimmt mit allen Zahlenangaben überein, **wenn die Zersetzung unvollständig ist**: Rechnerisch zersetzen sich 87.5%, während der verbleibende Hydrazindampf zusammen mit Ammoniak absorbiert wird. Eine vollständige Zersetzung ausschließlich zu Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff ist mit den angegebenen Daten nicht vereinbar.

Lösung

Zusammensetzung des nicht absorbierten Gases.

Wir verwenden das molare Gasvolumen unter Normalbedingungen 22.4 dm³ mol⁻¹ und die molaren Massen $M(\text{H}_2) = 2$, $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$. Wasserstoff hat die SMILES-Schreibweise [H][H]; Stickstoff hat die SMILES-Schreibweise N#N.

Die Stoffmenge und die mittlere molare Masse des nicht absorbierten Gases betragen

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\overline{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ist y sein Stoffmengenanteil an Stickstoff, so gilt

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

Damit ergibt sich mit der hier maßgeblichen Genauigkeit

$$n(\text{N}_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Was wird von Schwefelsäure absorbiert?

Aus der Volumenabnahme ergibt sich

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol}.$$

Die Masse des verbleibenden Gases beträgt

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g},$$

also muss die absorbierte Substanz folgende Masse haben:

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g.}$$

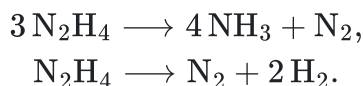
Ammoniak, NH_3 , SMILES N , ist das erwartete basische Zersetzungsprodukt. Würde man jedoch das **gesamte** absorbierte Gas als Ammoniak auffassen, ergäbe sich

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g,}$$

was nicht den angegebenen 3.2 g entspricht. Folglich erfüllt diese übliche Interpretation einer vollständigen Zersetzung nicht alle Daten.

Eine konsistente Interpretation mit Hydrazin.

Hydrazin kann gemäß den ausgeglichenen Gesamtreaktionen Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff bilden:



Die beobachteten 0.0250 mol Wasserstoff entsprechen

$$n_{\text{zweite Reaktion}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol.}$$

Dabei entstehen auch 0.0125 mol Stickstoff. Die übrigen

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

Stickstoff können aus der ersten Reaktion stammen, bei der 0.0750 mol Hydrazin verbraucht werden und 0.100 mol Ammoniak entstehen.

Somit gilt

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol.}$$

Die ursprüngliche Probe enthält

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol,}$$

sodass

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

oder 0.400 g verbleiben.

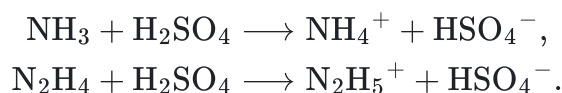
Wenn dieses unveränderte Hydrazin vor der Absorption als Dampf vorliegt, stimmen alle Zahlenangaben überein:

$$\begin{aligned} n_{\text{absorbed}} &= n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol,} \\ m_{\text{absorbed}} &= (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g,} \\ \frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} &= \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8. \end{aligned}$$

Auch die vorhergesagte Dichte des verbleibenden Gases ist korrekt:

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

Sowohl Ammoniak als auch Hydrazin werden durch Protonierung von Schwefelsäure, H_2SO_4 , SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, absorbiert:



Die Ionen sind Ammonium $[\text{NH}_4^+]$, Hydrazinium $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ und Hydrogensulfat $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Damit liefert Hydrazin eine exakte zahlenmäßige Übereinstimmung mit einem zersetzten Anteil von

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Struktur eines Benzolderivats C_9H_{12} anhand seiner Bromierungsprodukte

Das Benzolderivat **X** hat die Verhältnisformel C_9H_{12} . Seine Bromierung unter Lichteinwirkung führt zur Bildung zweier Monobromderivate in annähernd gleicher Ausbeute. Die Bromierung im Dunkeln in Gegenwart von Eisen ergibt ebenfalls zwei Monobromderivate. Wird die Reaktion weitergeführt, können vier Dibromderivate entstehen.

Schlagen Sie die Struktur der Verbindung **X** und der Bromierungsprodukte vor. Stellen Sie die Reaktionsschemata auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Aufgabe hat keine nummerierten Teilaufgaben.

- **Verbindung X: 4-Ethyltoluol (1-Ethyl-4-methylbenzol)**, Cc1ccc(CC)cc1.
- **Bromierung unter Lichteinwirkung:** die beiden unten aufgeführten Seitenkettenprodukte L_1 und L_2 in annähernd gleichen Ausbeuten. L_2 liegt als Racemat vor.
- **Bromierung im Dunkeln mit Eisen:** die beiden Produkte der Monobromierung am Ring M_2 und M_3 .
- **Weitere Bromierung im Dunkeln mit Eisen:** die vier Produkte der Dibromierung am Ring D_{23} , D_{25} , D_{26} und D_{35} .

Bei allen Bezeichnungen der Ringprodukte bleibt die ursprüngliche Methylgruppe an Ringposition **1** und die Ethylgruppe an Position **4**.

Bezeichnung	Produktname	SMILES
L_1	1-(Brommethyl)-4-ethylbenzol	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	Racemisches 1-(1-Brommethyl)-4-methylbenzol	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> und <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> , in gleichen Mengen
M_2	2-Brom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-Brom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-Dibrom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>

Bezeichnung	Produktname	SMILES
D_{25}	2,5-Dibrom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-Dibrom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-Dibrom-4-ethyltoluol	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

Lösung

Identifizierung von X.

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

Der Benzolring beansprucht alle vier Doppelbindungsäquivalente. Somit gehören die drei Kohlenstoffatome außerhalb des Rings zu gesättigten, acyclischen Alkylsubstituenten. Sie können eine Propylgruppe, eine Ethylgruppe und eine Methylgruppe oder drei Methylgruppen bilden.

Die möglichen Strukturen und die jeweilige Anzahl ihrer konstitutionell verschiedenen Produkte der Monobromierung am Ring sind:

Kandidat	SMILES	Produkte der Monobromierung am Ring
Propylbenzol	<chem>CCCc1ccccc1</chem>	3
Isopropylbenzol (Cumol)	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>	3
2-Ethyltoluol	<chem>Cc1ccccc1CC</chem>	4
3-Ethyltoluol	<chem>Cc1cc(CC)ccc1</chem>	4
4-Ethyltoluol	<chem>Cc1ccc(CC)cc1</chem>	2
1,2,3-Trimethylbenzol	<chem>Cc1c(C)c(C)ccc1</chem>	2
1,2,4-Trimethylbenzol	<chem>Cc1c(C)cc(C)cc1</chem>	3
1,3,5-Trimethylbenzol	<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	1

Diese Anzahlen ergeben sich aus der Äquivalenz der Ringpositionen aufgrund der Molekülsymmetrie. Insbesondere sind die Ethyl- und die Methylgruppe verschieden, sodass eine Symmetrieeoperation sie nicht miteinander vertauschen kann.

Aufgrund der Beobachtung zweier Produkte der Monobromierung am Ring bleiben **4-Ethyltoluol** und **1,2,3-Trimethylbenzol** übrig.

Bei 1,2,3-Trimethylbenzol sind die Ringpositionen 4, 5 und 6 verfügbar, wobei 4 und 6 äquivalent sind. Die Einführung zweier Bromatome ergibt daher nur zwei Anordnungen:

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

Damit lässt sich die Bildung von vier Produkten der Dibromierung am Ring nicht erklären.

Bei 4-Ethyltoluol ergeben die vier verfügbaren Positionen vier verschiedene Dibromanordnungen, wie unten gezeigt wird. Daher gilt

$$X = 4\text{-Ethyltoluol.}$$

Bromierung unter Lichteinwirkung.

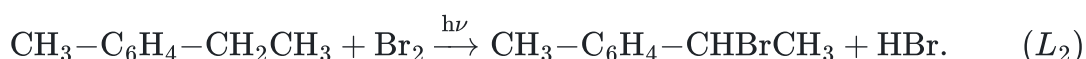
Bei der in der Aufgabe vorausgesetzten selektiven Bromierung in Benzylstellung fördert Licht die radikalische Substitution an einem Kohlenstoffatom, das direkt an den aromatischen Ring gebunden ist. X besitzt zwei verschiedene benzyllische Positionen:

- das Kohlenstoffatom seiner Methylgruppe;
- das Methylenkohlenstoffatom seiner Ethylgruppe.

Die beiden ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



und



Die beiden Seitenketten bleiben in beiden Gleichungen **para** zueinander angeordnet.

Hier ist molekulares Brom BrBr und Bromwasserstoff Br .

In L_2 trägt das an Brom gebundene Kohlenstoffatom vier verschiedene Substituenten und ist stereogen. Die Bromierung unter achiralen Bedingungen ergibt gleiche Mengen seiner beiden Enantiomere, deren SMILES in der Antworttabelle aufgeführt sind. Sie stellen **ein einziges konstitutionelles Produkt** dar, sodass die Reaktion unter Lichteinwirkung insgesamt zwei konstitutionelle Monobromderivate ergibt.

Die annähernd gleichen Ausbeuten von L_1 und L_2 sind eine vorgegebene experimentelle Information; ihr Verhältnis lässt sich nicht allein aus der Symmetrie berechnen.

Monobromierung im Dunkeln mit Eisen.

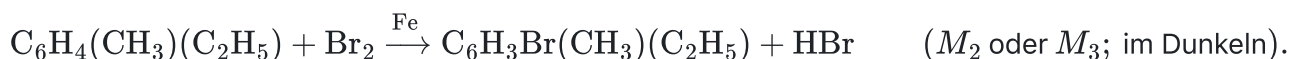
Mit Eisen, $[\text{Fe}]$, verläuft die Bromierung im Dunkeln als elektrophile aromatische Substitution.

Nummeriert man den Ring mit der Methylgruppe an C1 und der Ethylgruppe an C4, so ergibt die Spiegelung an der durch diese beiden Positionen verlaufenden Achse

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

Folglich ergibt die Bromierung an C2 oder C6 M_2 , während die Bromierung an C3 oder C5 M_3 ergibt.

Die folgende ausgeglichene Gleichung gilt für jedes Produkt einzeln, wobei sich das Bromatom an der in der Antworttabelle angegebenen Position befindet:



Weitere Bromierung: die vier Dibromderivate.

Nun müssen zwei Ringwasserstoffatome an den Positionen 2, 3, 5, 6 ersetzt werden. Zunächst gibt es

$$\binom{4}{2} = 6$$

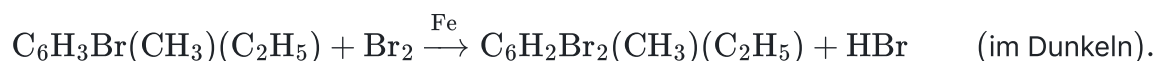
Positionspaare, doch durch Spiegelung sind jeweils zwei Anordnungen in zwei Fällen äquivalent:

Verschiedenes Produkt	Äquivalente Möglichkeiten für die bromierten Positionen
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$

Verschiedenes Produkt	Äquivalente Möglichkeiten für die bromierten Positionen
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

Somit gibt es genau **vier konstitutionelle Produkte der Dibromierung am Ring**.

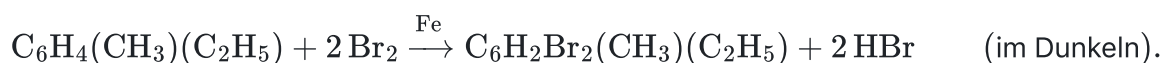
Jede weitere Substitution folgt der Gleichung



Die möglichen Reaktionswege sind:

- Ausgehend von M_2 ergibt die Substitution an C3, C5 oder C6 jeweils D_{23} , D_{25} oder D_{26} .
- Ausgehend von M_3 ergibt die Substitution an C2, C5 oder C6 jeweils D_{23} , D_{35} oder D_{25} .

Die ausgeglichene Gesamtreaktion, die für jedes der vier Dibromisomere einzeln gilt, lautet



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Identifizierung eines in verdünnter Salpetersäure gelösten Metalls M

130 g eines unbekannten Metalls M wurden mit einem Überschuss an verdünnter Salpetersäure behandelt. Zu der entstandenen Lösung wurde überschüssige heiße alkalische Lösung gegeben, wobei sich 1.12 dm³ eines Gases entwickelten (Normalbedingungen).

Welches Metall M wurde in der Salpetersäurelösung gelöst?

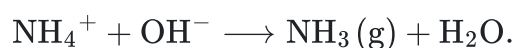
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **Aufgabe 6:** Die gedruckten Angaben **erlauben keine eindeutige Identifizierung. Zink, Zn, ist eine plausible beabsichtigte Antwort**, wenn „130 g“ eigentlich „13.0 g“ oder „1.12 dm³“ eigentlich „11.2 dm³“ lauten sollte, unter der üblichen Annahme, dass Ammonium das einzige Reduktionsprodukt des Nitrats ist.

Lösung

Das zu erwartende Gas ist **Ammoniak**, NH₃, SMILES N. Beim Auflösen kann das Metall Salpetersäure, HNO₃, SMILES O=[N+]([O-])O, zu **Ammoniumionen**, NH₄⁺, SMILES [NH4+], reduzieren. Heiße Lauge setzt anschließend Ammoniak frei:



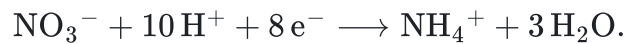
Hier ist OH^- das Hydroxidion, SMILES $[\text{OH}-]$, und H_2O ist Wasser, SMILES O .

Mit dem üblichen molaren Gasvolumen unter Normalbedingungen ergibt sich

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Die Lösung enthielt somit 0.0500 mol Ammoniumionen.

Die Reduktion von Nitrat zu Ammonium erfordert acht Elektronen pro Stickstoffatom:



Das Nitration hat die SMILES-Darstellung $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$; das Wasserstoffion hat die SMILES-Darstellung $[\text{H}+]$.

Wenn Ammonium das einzige Reduktionsprodukt des Nitrats ist, gab das Metall folgende Elektronenstoffmenge ab:

$$n(\text{e}^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol}.$$

Es sei z die Oxidationszahl des Metalls in der entstandenen Lösung und M_{m} seine molare Masse. Dann gilt

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_{\text{m}}} = 0.400 \text{ mol},$$

also

$$M_{\text{m}} = 325z \text{ g mol}^{-1}.$$

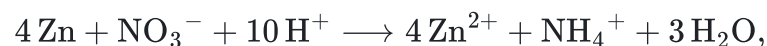
Schon $z = 1$ erfordert eine molare Masse von 325 g mol^{-1} ; $z = 2$ erfordert 650 g mol^{-1} . **Kein bekanntes Metall passt zu diesem Ergebnis.**

Wenn beim Auflösen weitere Reduktionsprodukte des Nitrats entstanden sind, erfasst die gemessene Ammoniakmenge nur einen Teil der übertragenen Elektronen. Da die Mengen dieser Produkte nicht angegeben sind, lässt sich die molare Masse des Metalls dann nicht bestimmen.

Bei der plausiblen Korrektur auf **13.0 g** ergibt die Rechnung stattdessen

$$M_{\text{m}} = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit $z = 2$ erhält man 65.0 g mol^{-1} , womit das Metall als **Zink** identifiziert wird. Die ausgeglichene Reaktionsgleichung für das Auflösen lautet in ionischer Schreibweise



wobei das Zink(II)-Ion die SMILES-Darstellung $[\text{zn}+2]$ hat. Folglich gilt

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

woraus sich die angegebenen 1.12 dm^3 ergeben. Bei **130 g** Zink sagt dasselbe Modell **11.2 dm³** voraus.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.