

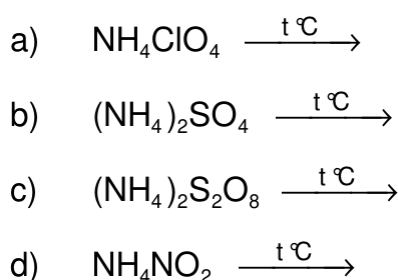
IChO 1983

Theorieaufgaben und Lösungen · Timișoara, Rumänien · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1983/

Aufgabe 1: Kurzfragen A-J zur anorganischen und allgemeinen Chemie

A) Beschreiben Sie die thermische Zersetzung der folgenden Ammoniumsalze mithilfe chemischer Gleichungen:



B) Geben Sie die richtige Antwort an:

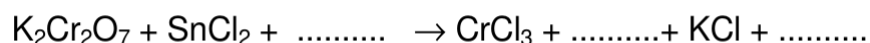
a) Kann die molare Masse durch Messung der Dichte einer gasförmigen Verbindung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck bestimmt werden?

1. Ja, unter allen Bedingungen.
2. Ja, wenn die gasförmige Verbindung weder dissoziiert noch assoziiert.
3. Ja, wenn die gasförmige Verbindung nicht dissoziiert.
4. Ja, wenn die gasförmige Verbindung nicht assoziiert.

b) Ist eine Flüssigkeit, die bei konstanter Temperatur siedet (bei gegebenem Druck), ein Reinstoff?

1. Ja, wenn die Flüssigkeit nicht azeotrop ist.
2. Ja, wenn die Flüssigkeit azeotrop ist.

C) Vervollständigen Sie die folgende Gleichung und gleichen Sie sie aus: (in H_2O)



D) Die Löslichkeit von Hg_2Cl_2 in Wasser beträgt 3.0×10^{-5} g/100 ml Lösung.

a) Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

b) Wie groß ist die Löslichkeit (in mol dm^{-3}) dieser Substanz in einer 0.01 M NaCl-Lösung?

c) Welches Volumen einer 0.01 M NaCl-Lösung löst dieselbe Menge Quecksilber(I)-chlorid wie ein Liter reines Wasser?

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

E) Welche der folgenden Gruppen enthält bei 10 °C feste Verbindungen?

- a) H_2O , NH_3 , CH_4
- b) F_2 , Cl_2 , Br_2
- c) SO_3 , I_2 , NaCl
- d) Si , S_8 , Hg

F) Welches der folgenden Salze bildet eine saure wässrige Lösung?

- a) CH_3COONa
- b) NH_4Cl
- c) Na_2HPO_4
- d) Na_2CO_3
- e) NaHCO_3

G) Schreiben Sie die Elektronenformeln der folgenden Verbindungen so auf, dass die Art der chemischen Bindungen erkennbar ist:

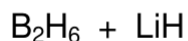
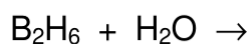
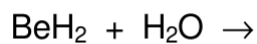
- a) NaClO_3 , b) HClO_3 , c) SiF_4 , d) NH_3 , e) CaF_2 , f) H_2O

H) Feste Perchlorsäure wird üblicherweise als $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geschrieben. Schlagen Sie auf Grundlage experimenteller Daten, die vier gleiche Bindungen zeigen, eine Struktur vor, die das experimentelle Ergebnis erklärt.

I) Die Verbindungen der Elemente der zweiten Periode mit Wasserstoff sind:

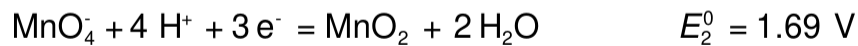
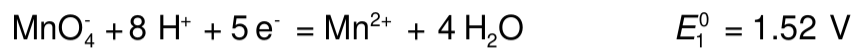
LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF .

- a) Welche Verbindungen sind bei Raumtemperatur fest? Begründen Sie.
- b) Welche davon sind ionisch?
- c) Welche sind polymer?
- d) Welche reagieren unter normalen Bedingungen nicht mit Wasser?
- e) Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an.

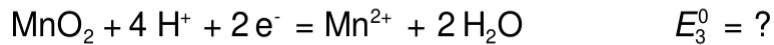


f) Angenommen, NH_3 , H_2O und HF sind unter bestimmten Bedingungen Säuren: Geben Sie ihre jeweiligen konjugierten Basen an und ordnen Sie diese nach zunehmender Basenstärke.

J) Für die Halbreaktionen sind die folgenden E^0 -Werte gegeben:



Berechnen Sie E^0 für die folgende Reaktion:

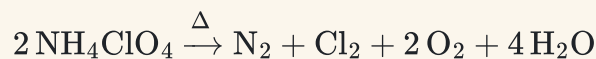


Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Namen und SMILES sind mit den zugehörigen Erläuterungen in der Lösung angegeben.

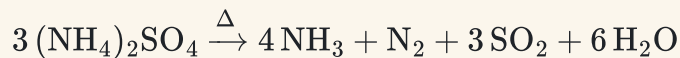
- **A(a)**



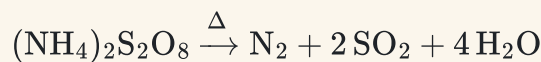
- **A(b)** Zunächst:



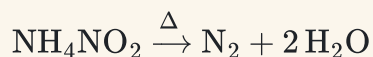
Eine Gesamtgleichung für stärkeres Erhitzen lautet:



- **A(c)**



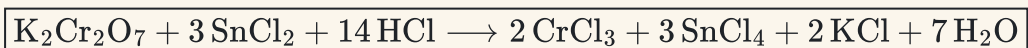
- **A(d)**



- **B(a)** 2, unter der üblichen Annahme eines idealen Gases.

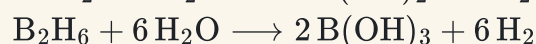
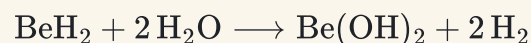
- **B(b)** 1.

- **C)**



- **D(a)** $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$, bei Verwendung von Konzentrationen in mol dm^{-3} .
- **D(b)** $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **D(c)** $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$.
- **E) c):** SO_3 , I_2 , NaCl .
- **F) b):** Ammoniumchlorid, NH_4Cl .
- **G(a)** Getrennte Na^+ - und ClO_3^- -Ionen; kovalente Bindungen innerhalb des trigonal-pyramidalen Chlorat-Ions.

- **G(b)** $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$, mit einem freien Elektronenpaar am Chlor; polare kovalente Bindungen.
- **G(c)** Tetraedrisches SiF_4 , mit vier Einfachbindungen und drei freien Elektronenpaaren an jedem Fluoratom.
- **G(d)** Trigonal-pyramidales NH_3 , mit drei Einfachbindungen und einem freien Elektronenpaar am Stickstoff.
- **G(e)** Getrennte Ca^{2+} - und zwei F^- -Ionen; Ionenbindung.
- **G(f)** Gewinkeltes H_2O , mit zwei Einfachbindungen und zwei freien Elektronenpaaren am Sauerstoff.
- **H)** Oxoniumperchlorat, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, mit einem tetraedrischen Perchlorat-Ion, das vier gleichwertige Chlor-Sauerstoff-Bindungen aufweist.
- **I(a)** LiH und BeH_2 .
- **I(b)** LiH .
- **I(c)** BeH_2 .
- **I(d)** CH_4 ; außerdem H_2O im trivialen Sinne der Zugabe von Wasser zu Wasser.
- **I(e)**



- **I(f)** Die konjugierten Basen sind NH_2^- , OH^- bzw. F^- . Zunehmende Basenstärke:



- **J)**

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

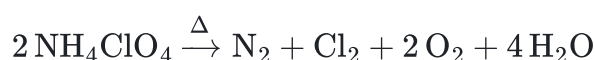
Lösung

Die nachstehenden SMILES beschreiben die molekulare Konnektivität oder die Ionen, aus denen ein Salz besteht. Sie zeigen keine freien Elektronenpaare, mesomere Delokalisierung, Wasserstoffbrückenbindungen oder Kristallgitter. Darstellungen von Formeleinheiten sowie schematische Darstellungen ausgedehnter Strukturen oder von Mehrzentrenstrukturen sind ausdrücklich gekennzeichnet.

A) Thermische Zersetzung

Die folgenden Gleichungen sind gebräuchliche Gesamtbeschreibungen. Beim Erhitzen können Zwischenstufen auftreten, insbesondere bei Ammoniumsulfat.

A(a) Ammoniumperchlorat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$:



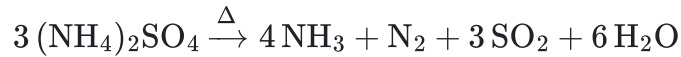
Dies ist eine innere Redoxreaktion. Die Oxidationszahl des Stickstoffs ändert sich von -3 auf 0 , die des Chlors von $+7$ auf 0 und die eines Teils des Sauerstoffs von -2 auf 0 . In der Gleichung sind alle Elemente und die Elektronenübertragungen bilanziert.

A(b) Ammoniumsulfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, gibt zunächst Ammoniak ab:



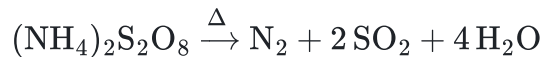
Das zurückbleibende Salz ist Ammoniumhydrogensulfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$.

Bei stärkerem Erhitzen lautet eine Gesamtgleichung der Zersetzung:



Zwei der sechs Stickstoffatome werden von -3 auf 0 oxidiert und geben dabei sechs Elektronen ab. Die drei Schwefelatome werden von $+6$ auf $+4$ reduziert und nehmen dabei sechs Elektronen auf. Der übrige Stickstoff entweicht als Ammoniak.

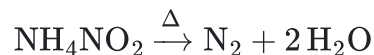
A(c) Ammoniumperoxodisulfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) \text{OOS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$:



Das Anion enthält eine Sauerstoff-Sauerstoff-Peroxidbindung. Seine beiden Peroxidsauerstoffatome haben die Oxidationszahl -1 ; seine übrigen Sauerstoffatome haben die Oxidationszahl -2 .

Die beiden Stickstoffatome geben bei der Oxidation zu elementarem Stickstoff sechs Elektronen ab. Die Reduktion der beiden Schwefelatome von $+6$ auf $+4$ verbraucht vier Elektronen, und die Reduktion der beiden Peroxidsauerstoffatome auf -2 verbraucht die verbleibenden zwei.

A(d) Ammoniumnitrit, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{N}=\text{O}$:



Die Stickstoffatome haben anfangs die Oxidationszahlen -3 und $+3$. Sie verbinden sich zu Stickstoff mit der Oxidationszahl 0 .

Die in A vorkommenden Produkte sind:

Spezies	Name	SMILES
N_2	Stickstoff	<chem>N\#N</chem>
Cl_2	Chlor	<chem>ClCl</chem>
O_2	Sauerstoff	<chem>O=O</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
NH_3	Ammoniak	<chem>N</chem>
SO_2	Schwefeldioxid	<chem>O=S=O</chem>

B) Physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung

B(a) Für ein ideales Gas gilt:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT.$$

Da $\rho = m/V$, gilt:

$$M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Assoziation oder Dissoziation verändert die Anzahl der Gasteilchen, die einer gegebenen Masse entspricht. Aus der Dichte erhält man dann eine scheinbare mittlere molare Masse des Gleichgewichtsgemisches, anstatt unmittelbar die molare Masse der ursprünglichen Verbindung zu erhalten. Somit ist **Antwort 2** gemeint.

Wenn die Abweichung vom idealen Verhalten von Bedeutung ist, muss zusätzlich der Kompressibilitätsfaktor Z bekannt sein:

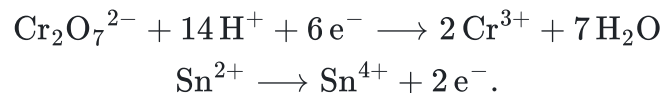
$$M = \frac{\rho Z R T}{p}.$$

B(b) Eine reine Flüssigkeit siedet bei festem Druck bei einer festen Temperatur. Ein azeotropes Gemisch siedet jedoch ebenfalls bei konstanter Temperatur, weil sein Dampf im Gleichgewicht dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit hat.

Eine konstante Siedetemperatur weist daher erst dann auf Reinheit hin, wenn ein Azeotrop ausgeschlossen wurde: **Antwort 1**.

C) Oxidation von Zinn(II) durch Dichromat

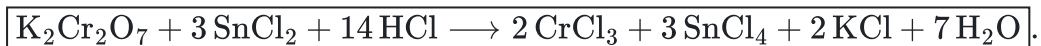
Die Reduktions- und Oxidationshalbreaktionen lauten:



Multiplikation der zweiten Gleichung mit drei und Addition ergibt:



Salzsäure liefert die erforderlichen Wasserstoff- und Chlorid-Ionen. Durch Einbeziehen der Kalium- und Chlorid-Ionen erhält man:



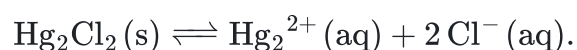
Auf jeder Seite stehen 20 Chloratome: $6 + 14 = 6 + 12 + 2$.

Substanz	Name	SMILES
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Kaliumdichromat	<chem>[K+] . [K+] . [O-] [Cr] (=O) (=O) O [Cr] (=O) (=O) [O-]</chem>
SnCl_2	Zinn(II)-chlorid	<chem>[Sn+2] . [Cl-] . [Cl-]</chem>
HCl	Chlorwasserstoff; in Wasser Salzsäure	<chem>Cl</chem>
CrCl_3	Chrom(III)-chlorid	<chem>[Cr+3] . [Cl-] . [Cl-] . [Cl-]</chem>
SnCl_4	Zinn(IV)-chlorid	<chem>Cl [Sn] (Cl) (Cl) Cl</chem>
KCl	Kaliumchlorid	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>

Die Spezies der Halbreaktionen sind das Dichromat-Ion [O-] [Cr] (=O) (=O) O [Cr] (=O) (=O) [O-], das Chrom(III)-Ion [Cr+3], das Zinn(II)-Ion [Sn+2], das Zinn(IV)-Ion [Sn+4] und das Wasserstoff-Ion [H+]. Das Wasserstoff-Ion ist in wässriger Lösung solvatisiert; die Schreibweise als freies Proton ist eine gebräuchliche Kurzschreibweise.

D) Löslichkeit von Quecksilber(I)-chlorid

Quecksilber(I)-chlorid, auch Kalomel genannt, hat für seine Struktureinheit die SMILES-Darstellung Cl [Hg] [Hg] Cl. Sein Lösungs-gleichgewicht lautet:



Das Quecksilber(I)-Kation ist das durch eine Bindung zusammengehaltene Dimer Hg_2^{2+} , $[\text{Hg}^+][\text{Hg}^+]$; das Chlorid-Ion ist $[\text{Cl}^-]$.

Wir verwenden Konzentrationen als Näherung für die Aktivitäten und das in der Aufgabe vorgegebene Lösungsgleichgewicht.

D(a) Die molare Masse beträgt

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Masselöslichkeit beträgt

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

Damit beträgt die molare Löslichkeit in reinem Wasser

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Da

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = s_0, \quad [\text{Cl}^-] = 2s_0,$$

lautet das Löslichkeitsprodukt in Konzentrationsform

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

Somit gilt:

$$K_{\text{sp}} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Die entsprechende thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist dimensionslos, wenn die Aktivitäten auf die Standardkonzentration bezogen werden.

D(b) Natriumchlorid, $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$, liefert das gemeinsame Chlorid-Ion. Bezeichnet s die neue Löslichkeit, gilt:

$$K_{\text{sp}} = s(0.010 + 2s)^2.$$

Da $2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$, gilt:

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Die durch den Lösungsvorgang zusätzlich entstehende Chloridkonzentration beträgt nur etwa das 2×10^{-12} -Fache der ursprünglichen Chloridkonzentration, was die Näherung rechtfertigt.

D(c) Ein Liter reines Wasser löst

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Das zum Lösen dieser Stoffmenge erforderliche Volumen der Natriumchloridlösung beträgt

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

Somit gilt

$$V = 6.2 \times 10^7 \text{ L}.$$

E) Aggregatzustände bei 10 °C

Bei normalem Atmosphärendruck:

Gruppe	Substanzen, Namen und SMILES	Aggregatzustände bei 10 °C
a	Wasser O; Ammoniak N; Methan C	Flüssig; gasförmig; gasförmig
b	Fluor FF; Chlor ClCl; Brom BrBr	Gasförmig; gasförmig; flüssig
c	Schwefeltrioxid O=S(=O)=O; Iod II; Natriumchlorid [Na+] . [Cl-]	Alle fest
d	Silicium [Si]; Cyclooctaschwefel S1SSSSSSS1; Quecksilber [Hg]	Fest; fest; flüssig

Somit ist **Gruppe c** richtig.

Die SMILES-Darstellung von Schwefeltrioxid beschreibt die monomere Einheit; seine festen Formen können assoziierte oder polymere Strukturen enthalten. Ebenso bilden die Symbole für Silicium und Quecksilber deren ausgedehnte kondensierte Phasen nicht ab.

F) Saure Salzlösung

Die Antwort lautet **Ammoniumchlorid**, [NH₄⁺] . [Cl⁻].

Das Ammonium-Ion, [NH₄⁺], ist die konjugierte Säure von Ammoniak und überträgt ein Proton auf Wasser:



Die Bildung von Oxonium-Ionen, [OH₃⁺], macht die Lösung sauer. Chlorid trägt in Wasser nur vernachlässigbar zur Basizität bei.

Die übrigen Antwortmöglichkeiten ergeben basische Lösungen:

Salz	Name und SMILES	Begründung
CH ₃ COONa	Natriumacetat, CC(=O) [O-] . [Na+]	Acetat nimmt ein Proton von Wasser auf.
Na ₂ HPO ₄	Dinatriumhydrogenphosphat, [Na+] . [Na+] . OP(=O) ([O-]) [O-]	Hydrogenphosphat ist ein Ampholyt, wobei das basische Verhalten überwiegt.
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat, [Na+] . [Na+] . [O-]C(=O) [O-]	Carbonat nimmt ein Proton von Wasser auf.
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat, [Na+] . OC(=O) [O-]	Hydrogencarbonat ist ein Ampholyt, seine Lösung ist jedoch schwach basisch.

G) Elektronenformeln und Bindungen

G(a) Natriumchlorat

Die Bestandteile sind das Natrium-Ion [Na⁺] und das Chlorat-Ion [O-]Cl(=O)=O.

Zeichnen Sie ein separates Natrium-Kation und ein Chlorat-Anion in eckigen Klammern. In einer gebräuchlichen Lewis-Grenzstruktur mit erweitertem Oktett gilt:

- Chlor ist das Zentralatom und besitzt ein freies Elektronenpaar.

- Zwei Sauerstoffatome sind über Doppelbindungen an Chlor gebunden und besitzen jeweils zwei freie Elektronenpaare.
- Das dritte Sauerstoffatom hat eine Einfachbindung, drei freie Elektronenpaare und die Formalladung -1 .

Es gibt drei gleichwertige mesomere Grenzstrukturen, die sich durch Austausch des einfach gebundenen Sauerstoffatoms ergeben. Das Ion ist trigonal-pyramidal. Zwischen den Ionen liegt Ionenbindung vor; innerhalb des Chlorat-Ions sind die Bindungen polar kovalent. Die SMILES-Darstellung gibt eine Grenzstruktur wieder, nicht die delokalisierte Struktur.

G(b) Chlorsäure

Chlorsäure hat die SMILES-Darstellung OC1(=O)=O und die gebräuchliche Lewis-Konnektivität



Zeichnen Sie Wasserstoff an Sauerstoff gebunden, nicht direkt an Chlor. Chlor besitzt ein freies Elektronenpaar und jedes Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare. Alle Bindungen innerhalb dieser molekularen Darstellung sind polar kovalent.

G(c) Siliciumtetrafluorid

Siliciumtetrafluorid hat die SMILES-Darstellung F[Si](F)(F)F.

Zeichnen Sie Silicium im Zentrum mit vier Einfachbindungen zu Fluor. Jedes Fluoratom besitzt drei freie Elektronenpaare; Silicium besitzt keine freien Elektronenpaare. Die Molekülgeometrie ist tetraedisch, und die Bindungen sind polar kovalent. Die tetraedische Geometrie wird durch die einfache SMILES-Darstellung nicht festgelegt.

G(d) Ammoniak

Ammoniak hat die SMILES-Darstellung N.

Zeichnen Sie drei Stickstoff-Wasserstoff-Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar am Stickstoff. Vier Elektronendomänen ergeben eine trigonal-pyramidale Molekülgeometrie. Die Bindungen sind polar kovalent.

G(e) Calciumfluorid

Calciumfluorid hat für seine ionische Formeleinheit die SMILES-Darstellung [Ca+2].[F-].[F-].

Zeichnen Sie ein Calcium-Ion, [Ca+2], und zwei separate Fluorid-Ionen, [F-]. Jedes Fluorid-Ion besitzt vier freie Elektronenpaare, womit sein Oktett vollständig ist. Der Feststoff ist ein Ionengitter; es handelt sich nicht um ein diskretes dreiatomiges Molekül.

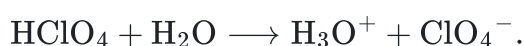
G(f) Wasser

Wasser hat die SMILES-Darstellung O.

Zeichnen Sie zwei Sauerstoff-Wasserstoff-Einfachbindungen und zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoff. Die Molekülgeometrie ist gewinkelt, und die Bindungen sind polar kovalent.

H) Struktur von festem Perchlorsäuremonohydrat

Perchlorsäure, OC1(=O)(=O)=O, überträgt ein Proton auf Wasser:



Der Feststoff wird daher als **Oxoniumperchlorat** formuliert:



mit der SMILES-Darstellung der Formeleinheit [OH3+] . [O-]Cl(=O)(=O)=O.

Zeichnen Sie ein trigonal-pyramidales Oxonium-Kation, [OH3+], und ein separates tetraedrisches Perchlorat-Anion, [O-]Cl(=O)(=O)=O. Im Perchlorat-Ion sind die vier Sauerstoffpositionen gleichwertig, und die Bindung ist über alle vier Chlor-Sauerstoff-Verknüpfungen delokalisiert.

In der gebräuchlichen Lewis-Schreibweise unterscheiden sich vier gleichwertige Grenzstrukturen darin, welches Sauerstoffatom einfach gebunden und negativ geladen ist. Die angegebene SMILES-Darstellung stellt nur eine Grenzstruktur dar. Auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen fehlen in dieser Schreibweise.

Diese ionische Formulierung erklärt vier gleichwertige Chlor-Sauerstoff-Bindungen, ohne einem Sauerstoffatom einen gesonderten, kovalent gebundenen sauren Wasserstoff zuzuordnen.

I) Hydride der Elemente der zweiten Periode

Die hier zusätzlich benötigten Spezies sind:

Substanz	Name	SMILES oder Darstellung mit Einschränkung
LiH	Lithiumhydrid	<chem>[Li+] . [H-]</chem>
BeH ₂	Berylliumhydrid	<chem>[BeH2]</chem> , nur Darstellung der Formeleinheit
B ₂ H ₆	Diboran	<chem>[H]1[BH2][H][BH2]1</chem> , nur schematische Darstellung der Brückenkonnektivität
CH ₄	Methan	<chem>C</chem>
HF	Fluorwasserstoff	<chem>F</chem>

Diboran besitzt vier endständige Wasserstoffatome und zwei verbrückende Wasserstoffatome. Jede Brücke bildet eine Dreizentren-Zweielektronenbindung unter Beteiligung zweier Boratome und eines Wasserstoffatoms. Die obige schematische Zeichenfolge darf nicht als acht gewöhnliche Zweizentren-Zweielektronenbindungen interpretiert werden; gewöhnliche SMILES können diese Bindungsverhältnisse nicht getreu abbilden.

I(a) Bei Raumtemperatur sind **Lithiumhydrid und Berylliumhydrid** fest.

Lithiumhydrid bildet ein Ionengitter mit starken elektrostatischen Anziehungskräften. Berylliumhydrid bildet ein ausgedehntes kovalentes Netzwerk, sodass beim Schmelzen oder Verdampfen zahlreiche Bindungen aufgebrochen werden müssen. Die übrigen Hydride sind niedermolekulare Substanzen; unter üblichen Raumbedingungen sind sie gasförmig oder, im Falle von Wasser, flüssig.

I(b) **Lithiumhydrid** ist ionisch:



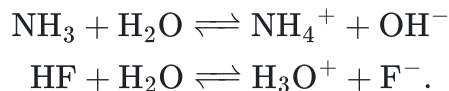
Seine Ionen sind das Lithium-Ion [Li+] und das Hydrid-Ion [H-].

I(c) **Berylliumhydrid** ist polymer und wird üblicherweise als $(\text{BeH}_2)_n$ geschrieben. Beryllium ist in einem ausgedehnten Netzwerk mit elektronenarmen Mehrzentrenbindungen von verbrückenden Wasserstoffatomen umgeben. Die isolierte SMILES-Darstellung der Formeleinheit zeigt dieses Netzwerk nicht.

Diboran ist ein diskretes Molekül mit Brückenbindungen.

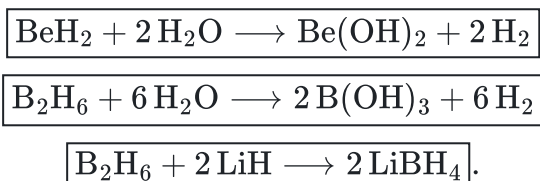
I(d) Methan reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Wasser. Auch Wasser selbst bleibt beim Mischen mit Wasser unverändert, abgesehen von seinem üblichen Autoprotolysegleichgewicht.

Die anderen Hydride sind reaktiv: Lithiumhydrid, Berylliumhydrid und Diboran werden hydrolysiert; Ammoniak und Fluorwasserstoff nehmen an Säure–Base–Gleichgewichten teil:



Hydroxid ist $[\text{OH}^-]$, und Fluorid ist $[\text{F}^-]$.

I(e) Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten:



Die Produkte sind:

Produkt	Name	SMILES
$\text{Be}(\text{OH})_2$	Berylliumhydroxid	<chem>O[Be]O</chem> , Darstellung der Formeleinheit
H_2	Wasserstoff	<chem>[H][H]</chem>
$\text{B}(\text{OH})_3$	Borsäure	<chem>OB(O)O</chem>
LiBH_4	Lithiumborhydrid	<chem>[Li+].[BH4-]</chem>

Bei den Hydrolysereaktionen verbindet sich hydridischer Wasserstoff mit Wasserstoff aus Wasser zu Wasserstoffgas. Bei der letzten Reaktion entstehen durch Hydridaddition an Diboran zwei tetraedrische Borhydrid-Ionen, $[\text{BH}_4^-]$.

I(f) Durch Abspaltung eines Protons erhält man:

Säure	Konjugierte Base	Name der Base und SMILES
NH_3	NH_2^-	Amid-Ion, <chem>[NH2-]</chem>
H_2O	OH^-	Hydroxid-Ion, <chem>[OH-]</chem>
HF	F^-	Fluorid-Ion, <chem>[F-]</chem>

Die Säurestärke nimmt von Ammoniak über Wasser zu Fluorwasserstoff zu. Die Stärke der konjugierten Basen nimmt daher in dieser Richtung ab:



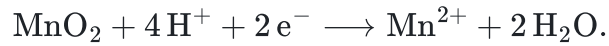
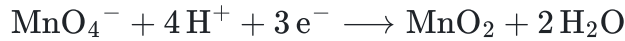
Das Amid-Ion ist ausreichend basisch, um Wasser zu deprotonieren:



J) Standardreduktionspotential

Die relevanten Spezies sind das Permanganat-Ion $[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, Mangan(IV)-oxid $\text{O}=[\text{Mn}]=\text{O}$ als Darstellung einer Formeleinheit seines ausgedehnten Festkörpers und das Mangan(II)-Ion $[\text{Mn}+2]$.

Die Fünfelektronenreduktion ist die Summe der Dreielektronen- und der Zweielektronenreduktion:



Die Standard-Gibbs-Energien sind additiv, wobei gilt:

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

Daher gilt

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

also

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

Einsetzen der angegebenen Werte ergibt:

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

Somit gilt

$$\boxed{E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Zusammensetzung eines CO-CO₂-Gemisches

In einem gasförmigen Gemisch aus CO und CO₂ wurde ein Massenverhältnis von Kohlenstoff : Sauerstoff = 1 : 2 bestimmt.

2.1 Berechnen Sie die Zusammensetzung in Massenprozent.

2.2 Berechnen Sie die Zusammensetzung in Volumenprozent.

2.3 Geben Sie Werte des Verhältnisses Kohlenstoff : Sauerstoff an, bei denen beide Gase nicht gleichzeitig vorliegen können.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1** Kohlenstoffmonoxid, CO ([C-]#[O+]): **38.89 Massen-%**; Kohlenstoffdioxid, CO₂ (O=C=O): **61.11 Massen-%**.
- **2.2** **50 Volumen-%** CO und **50 Volumen-%** CO₂.
- **2.3** Mit der Definition $r = m_{\text{C}}/m_{\text{O}}$ können beide Gase nicht gleichzeitig vorliegen, wenn

$$\boxed{r \leq \frac{3}{8} \quad \text{oder} \quad r \geq \frac{3}{4}}.$$

Gleichheit entspricht einem reinen Gas; Werte außerhalb dieser Grenzen sind für ein Gemisch, das nur diese beiden Gase enthält, unmöglich.

Lösung

2.1 Zusammensetzung in Massenprozent

Mit den üblichen molaren Atommassen $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Es seien n_1 und n_2 die Stoffmengen von CO bzw. CO_2 . Jedes Molekül enthält ein Kohlenstoffatom, während die Anzahl der Sauerstoffatome eins bzw. zwei beträgt. Daher gilt

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{O}}} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

Folglich gilt

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

Geht man von jeweils 1 mol der beiden Gase aus, betragen ihre Massen 28 g und 44 g, was eine Gesamtmasse von 72 g ergibt. Somit gilt

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$
$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 Zusammensetzung in Volumenprozent

Für ideale Gase, die bei gleicher Temperatur und gleichem Druck verglichen werden, gilt $V = nRT/P$, sodass die Volumenanteile den Stoffmengenanteilen entsprechen. Da $n_1 = n_2$, gilt

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

Die Zusammensetzung beträgt daher

$$\boxed{50 \text{ Volumen-\% CO} \quad \text{und} \quad 50 \text{ Volumen-\% CO}_2}.$$

2.3 Verhältnisse, die ein gleichzeitiges Vorliegen ausschließen

Es sei x der Stoffmengenanteil von CO_2 . Das Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff ist

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

Beide Gase liegen nur dann vor, wenn $0 < x < 1$, woraus sich ergibt:

$$\boxed{\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}}.$$

Die Randwerte entsprechen:

- Reinem CO_2 : $r = 12/32 = 3/8$, also Kohlenstoff : Sauerstoff = 3 : 8.
- Reinem CO: $r = 12/16 = 3/4$, also Kohlenstoff : Sauerstoff = 3 : 4.

Daher ist ein gleichzeitiges Vorliegen für $r \leq 3/8$ oder $r \geq 3/4$ ausgeschlossen. An jedem der beiden Randwerte fehlt eine Komponente; außerhalb des Intervalls kann weder ein reines Gas noch ein Gemisch dieser beiden Gase das angegebene Elementverhältnis aufweisen.

Schreibt man Kohlenstoff : Sauerstoff als 1 : a , so erfordert ein gleichzeitiges Vorliegen gleichwertig

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

und ist für $a \leq 4/3$ oder $a \geq 8/3$ ausgeschlossen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Analyse eines NaCl-KCl-Gemisches mit Silbernitrat und einem Kupferstreifen

Eine Probe, die ein Gemisch aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid enthält, wiegt 25 g. Nach dem Auflösen der Probe in Wasser werden 840 ml einer AgNO_3 -Lösung ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$) zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, und ein Kupferstreifen mit einer Masse von 100.00 g wird in das Filtrat eingetaucht. Nach einer bestimmten Zeitspanne wiegt der Streifen 101.52 g.

Berechnen Sie die Zusammensetzung des Gemisches in Massenprozent.

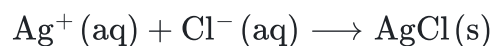
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.** Unter der Annahme, dass die überschüssigen Silberionen vollständig mit Kupfer reagieren, enthält das Gemisch etwa **70% Natriumchlorid**, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, und **30% Kaliumchlorid**, KCl , $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, bezogen auf die Masse.

Lösung

3. Silbernitrat, AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, liefert Silber(I)-Ionen, Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$. Diese fällen Chloridionen, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, als Silberchlorid, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, aus:



Ein Mol jedes der beiden Salze verbraucht daher ein Mol Silbernitrat. Die ionischen SMILES geben die Zusammensetzung an; sie stellen nicht die Kristallgitter der Feststoffe dar.

Die zu Beginn zugegebene Stoffmenge an Silbernitrat beträgt

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

Nach der Filtration reagieren die überschüssigen Silberionen mit Kupfer, Cu , $[\text{Cu}]$, wobei Kupfer(II)-Ionen, Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, entstehen und Silber, Ag , $[\text{Ag}]$, abgeschieden wird:



Auf dem Streifen wird Silber abgeschieden, während Kupfer in Lösung geht. Seine **Nettomassenzunahme** beträgt somit

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

Da keine molaren Massen angegeben sind, werden die üblichen molaren Massen verwendet:

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCl}) = 74.55 \text{ g mol}^{-1}.$$

Wenn sich t Mol Kupfer lösen, werden $2t$ Mol Silber abgeschieden:

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

Daraus folgt

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

Unter der Annahme, dass alle überschüssigen Silberionen reagiert haben und das abgeschiedene Silber auf dem Streifen verbleibt, gilt

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

Die ursprünglich vorhandene Stoffmenge an Chlorid beträgt daher

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

Es seien $x = n(\text{NaCl})$ und $y = n(\text{KCl})$. Aus der Chloridbilanz und der Probenmasse ergibt sich

$$x + y = 0.400025 \text{ mol}, \\ (58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y = 25 \text{ g}.$$

Durch Lösen erhält man

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

und die Massenanteile in Prozent betragen

$$w(\text{NaCl}) = \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\%$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Kinetik und Stereochemie der alkalischen Hydrolyse chlorierter Verbindungen

Für die alkalische Hydrolyse bestimmter chlorierter Verbindungen wurden die folgenden Daten ermittelt:

a) Ein bestimmtes Volumen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes der Chlorbernsteinsäure wird mit dem gleichen Volumen einer Hydroxidlösung gemischt. Die Anfangskonzentration jeder Lösung beträgt 0.2 mol dm^{-3} . Die Kaliumhydroxidkonzentration im Reaktionsgemisch wurde bei 25°C in verschiedenen Zeitabständen bestimmt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

t (Minuten)	10	20	30	45	60	80	100
$c(\text{KOH}) (\text{mol dm}^{-3})$	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

Der Versuch wurde mit denselben Ausgangslösungen bei 35 °C wiederholt. Die Hydroxidkonzentration sinkt nach 21 Minuten auf die Hälfte.

b) Bei der Hydrolyse von 3-Chlor-3-methylhexan mit Kaliumhydroxid wurde festgestellt, dass die Kaliumhydroxidkonzentration bei 25 °C nach 32 Minuten bzw. bei 35 °C nach 11 Minuten auf die Hälfte gesunken war, unabhängig von den (jeweils gleichen) Anfangskonzentrationen der Reaktanten.

c) Bei der alkalischen Hydrolyse von 3-Chlor-2,4-dimethyl-3-isopropylpentan wurde derselbe Reaktionsmechanismus wie bei Reaktion b festgestellt, die Reaktionsgeschwindigkeit war jedoch unter denselben Reaktionsbedingungen etwa 100-mal höher.

Beantworten Sie anhand der obigen Daten die folgenden Fragen:

4.1 Welche Reaktionsordnung liegt in den Fällen a, b und c vor?

4.2 Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion a bei 25 °C? Geben Sie die Einheiten an.

4.3 Berechnen Sie die Aktivierungsenergien der Reaktionen a und b.

4.4 Wenn bei Reaktion a das Dikaliumsalz der L-Chlorbernsteinsäure (das linksdrehend ist) verwendet wird, welchen optischen Drehsinn zeigt dann das entsprechende Salz der durch Hydrolyse gebildeten Äpfelsäure?

4.5 Wenn auch bei Reaktion b das linksdrehende Isomer verwendet wird, welchen optischen Drehsinn zeigt dann das bei der Hydrolysereaktion gebildete 3-Methyl-3-hexanol?

4.6 Warum ist die Geschwindigkeit der Reaktion c viel höher als die der Reaktion b, obwohl beide Reaktionen vom gleichen Typ sind und unter denselben Temperatur- und Konzentrationsbedingungen ablaufen?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1: a: zweite Ordnung; b: erste Ordnung; c: erste Ordnung.** Die zugrunde gelegten Mechanismen sind S_N2 , S_N1 bzw. S_N1 .
- **4.2:** $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **4.3:** $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **4.4:** Durch Inversion entsteht **Dikalium-D-malat**, $[K^+] \cdot [K^+] \cdot O=C([O^-])[C@H](O)CC(=O)[O^-]$. **Rechtsdrehend** ist vermutlich die beabsichtigte Antwort, doch das Vorzeichen der optischen Drehung folgt nicht allein aus der Konfigurationsumkehr; es erfordert eine empirische Zuordnung für das Produktsalz.
- **4.5: Optisch inaktives racemisches 3-Methylhexan-3-ol**, ein äquimolares Gemisch aus $CC[C@](C)(O)CCC$ und $CC[C@@](C)(O)CCC$; im idealen S_N1 -Modell ist die Gesamtdrehung null.

- **4.6:** Die drei sperrigen Isopropylgruppen in **c** verursachen eine erhebliche sterische Spannung. Die Ionisierung unter Bildung eines planaren Carbokations baut diese Spannung ab, wodurch die Aktivierungsbarriere sinkt und die Reaktion beschleunigt wird.

Lösung

4.1 — Reaktionsordnungen

Bei jeder Substitution wird pro organischem Chlorid ein Hydroxidion, OH^- , $[\text{OH}^-]$, verbraucht und ein Chloridion, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, freigesetzt.

Bei **a** halbiert das Mischen gleicher Volumina beide Anfangskonzentrationen:

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Da die Reaktanten anfangs in gleichen Konzentrationen vorliegen und im Verhältnis 1 : 1 verbraucht werden, bleiben ihre Konzentrationen gleich. Beide Konzentrationen werden mit c bezeichnet.

Für die vorgeschlagene bimolekulare Substitution gilt

$$v = k_a[\text{Chlorsuccinat}][\text{OH}^-],$$

sodass für dieses äquimolare Reaktionsgemisch gilt:

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

Die Integration ergibt

$$\boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t}.$$

Die experimentellen Werte liefern einen annähernd konstanten Wert für $(1/c - 1/c_0)/t$, wie in 4.2 berechnet wird. Somit ist **a insgesamt eine Reaktion zweiter Ordnung**, was mit einer S_N2 -Substitution übereinstimmt.

Bei **b** ist die Halbwertszeit unabhängig von der Anfangskonzentration. Dies ist charakteristisch für eine Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}}.$$

Gleiche Anfangskonzentrationen und ein Verbrauch im Verhältnis 1 : 1 bedeuten, dass eine Halbierung der Hydroxidkonzentration auch einer Halbierung der Konzentration des organischen Chlors entspricht. Die Struktur des tertiären Chlors spricht für einen S_N1 -Mechanismus mit langsamer unimolekularer Ionisierung:

$$v = k_b[\text{organisches Chlorid}].$$

Somit ist **b eine Reaktion erster Ordnung**, wobei im idealen Geschwindigkeitsgesetz kein Faktor für die Hydroxidkonzentration auftritt.

Da **c nach demselben Mechanismus wie b abläuft**, ist auch diese Reaktion **erster Ordnung**.

4.2 — Geschwindigkeitskonstante für a bei 25 °C

Mit $c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ gilt

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

Die einzelnen Schätzwerte lauten:

t / min	10	20	30	45	60	80	100
$k_a / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.1765	0.1757	0.1795	0.1746	0.1735	0.1726	0.1778

Beispielsweise gilt nach 45 Minuten:

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Die Anpassung von $1/c - 1/c_0 = k_a t$ an alle sieben Messwerte ergibt ungefähr $0.17546 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Dementsprechend gilt

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Die entsprechende Halbwertszeit beträgt ungefähr

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25} c_0} \approx 57 \text{ min},$$

was damit übereinstimmt, dass die gemessene Konzentration nach 60 Minuten knapp unter der Hälfte ihres Anfangswerts liegt.

4.3 — Aktivierungsenergien

Die Arrhenius-Gleichung für zwei Temperaturen lautet

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Verwendet werden

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Für **Reaktion a** gilt für die Halbwertszeit der äquimolaren Reaktion zweiter Ordnung

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0}.$$

Daher gilt bei 35°C :

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Mit dem ungerundeten Anpassungswert bei 25°C ergibt sich

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für **Reaktion b** gilt

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

und

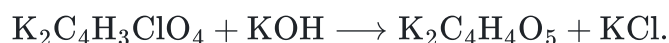
$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — Stereochemie der Hydrolyse von Chlorsuccinat

Kaliumhydroxid hat den SMILES-Code `[K+] . [OH-]`, Kaliumchlorid den SMILES-Code `[K+] . [Cl-]`. Die ausgeglichene Hydrolysegleichung lautet

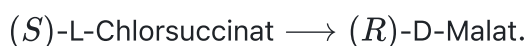


Der organische Reaktant und das Produkt sind:

- **Dikalium-L-chlorsuccinat**, wobei die übliche L-Zuordnung hier *S* entspricht: `[K+] . O=C ([O-]) [C@@H] (Cl) CC(=O) [O-]`.
- **Dikalium-D-malat**, das hier *R* entspricht: `[K+] . [K+] . O=C ([O-]) [C@H] (O) CC(=O) [O-]`.

Bei einer S_N2 -Reaktion greift ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff des Hydroxidions das stereogene Kohlenstoffatom von der der Kohlenstoff–Chlor-Bindung gegenüberliegenden Seite an. Die Bildung der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung und die Spaltung der Kohlenstoff–Chlor-Bindung erfolgen gleichzeitig, wobei das Elektronenpaar der letzteren Bindung auf das Chlor übergeht.

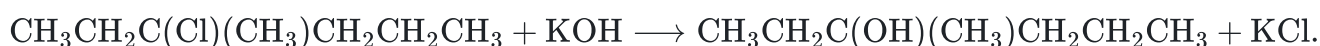
Dies führt zur **Walden-Umkehr**. Hier bleibt die Prioritätsreihenfolge der Substituenten nach dem Ersatz von Chlor durch eine Hydroxygruppe analog, sodass gilt:



Die vermutlich beabsichtigte elementare Antwort lautet, dass das Produkt **rechtsdrehend** ist. Dies erfordert jedoch eine zusätzliche empirische Identifizierung des Produktsalzes als das unter den Messbedingungen positiv drehende Enantiomer. Weder die *R/S*- noch die *D/L*-Nomenklatur legt das Vorzeichen der optischen Drehung fest, und durch den Ersatz von Chlor durch eine Hydroxygruppe entsteht eine andere Verbindung. Folglich **belegen die gegebenen Informationen eine Konfigurationsumkehr, aber für sich allein keine positive Drehung**.

4.5 — Stereochemie der Hydrolyse von 3-Chlor-3-methylhexan

Die ausgeglichene Substitutionsgleichung lautet



Der Ausgangsstoff ist **3-Chlor-3-methylhexan**. Seine beiden Enantiomere sind `CC[C@](C)(Cl)CCC` und `CC[C@@](C)(Cl)CCC`; die Bezeichnung „linksdrehend“ allein legt nicht fest, welche absolute Konfiguration vorliegt.

Durch langsame Ionisierung entsteht das **3-Methylhexan-3-yl-Carbokation**, `CC[C+](C)CCC`:



Das positiv geladene Kohlenstoffatom ist annähernd trigonal-planar. Im idealen Modell eines frei solvatisierten Carbokations greift das Hydroxidion mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten an:



Das Produkt ist daher **racemisches 3-Methylhexan-3-ol**, das die folgenden Enantiomere in gleichen Mengen enthält:



Diese Enantiomere weisen unter identischen Bedingungen betragsgleiche, entgegengesetzte Drehungen auf. Somit gilt

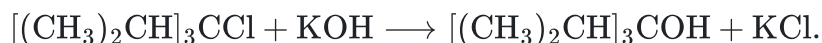
$$\alpha_{\text{mixture}} = 0,$$

und das Produkt ist **durch äußere Kompensation optisch inaktiv**.

4.6 — Warum c viel schneller reagiert

Das Substrat in c, **3-Chlor-2,4-dimethyl-3-isopropylpentan**, hat den SMILES-Code CC(C)C(Cl)(C(C)C)C(C)C. Sein chlortragendes Kohlenstoffatom ist an **drei Isopropylgruppen** gebunden.

Das formale Substitutionsprodukt ist **2,4-Dimethyl-3-(propan-2-yl)pentan-3-ol**, CC(C)C(O)(C(C)C)C(C)C:



Bei der geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierung bildet sich das **Tris(propan-2-yl)methyl-Carbokation**, CC(C)[C+](C(C)C)C(C)C.

Im Ausgangschlorid drängen sich drei sperrige Isopropylgruppen um ein tetraedrisches Kohlenstoffatom. Während die Kohlenstoff–Chlor-Bindung gespalten wird, nähert sich das zentrale Kohlenstoffatom einer trigonal-planaren Geometrie an, wobei die Winkel zwischen seinen drei Kohlenstoffsubstituenten gegen 120° gehen. Durch diese Änderung wird erhebliche sterische Spannung abgebaut.

Bei Reaktion b befinden sich Methyl-, Ethyl- und Propylgruppen um das reagierende Kohlenstoffatom, sodass eine geringere räumliche Bedrängung vorliegt. Folglich profitiert die Ionisierung in c stärker vom Spannungsabbau und weist eine niedrigere Aktivierungsbarriere auf. Diese **sterische Beschleunigung der S_N1 -Ionisierung** erklärt die wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Gleichgewicht der Dehydratisierung von Ethanol und seine Druckabhängigkeit

Beim Leiten von Ethanol über einen Katalysator bei 400 K findet eine Dehydratisierungsreaktion statt, bei der Ethen entsteht:



Bei der oben genannten Temperatur und $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ beträgt der Umsatz von Ethanol 90.6 mol %.

5.1 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion unter den gegebenen Bedingungen.

5.2 Berechnen Sie die Werte der Gleichgewichtskonstanten K_x und K_c bei der oben genannten Temperatur.

5.3 Berechnen Sie den Ethanolumsatz bei den folgenden Drücken:

$5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$ und $200p_0$.

5.4 Stellen Sie die Abhängigkeit des Umsatzes vom Druck grafisch dar.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehenden Konstanten beruhen auf den in der Lösung definierten, nicht normierten Druck- und Konzentrationsquotienten.

- **5.1** $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$.
- **5.2** Bei $p = p_0$ gilt $K_x = 4.58$; bei 400 K gilt $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$.
- **5.3** Die Gleichgewichtsumsätze bei $5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$, $200p_0$ betragen in dieser Reihenfolge 69.1% , 56.1% , 29.0% , 20.9% , 15.0% .
- **5.4** Zeichnen Sie den Graphen von

$$\text{Umsatz (\%)} = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}.$$

Die Kurve fällt glatt ab und ist nach oben konvex; sie nähert sich 100% für $p \rightarrow 0^+$ und 0% für $p \rightarrow \infty$.

Lösung

5.1 — Druckbezogene Gleichgewichtskonstante

Die ausgeglichene Gleichgewichtsreaktion lautet



Die beteiligten Stoffe sind Ethanol (CCO), Ethylen, auch Ethen genannt (C=C), und Wasser (O).

Es werden eine Zufuhr von reinem Ethanol und ideales Gasverhalten angenommen; ferner wird vorausgesetzt, dass die angegebenen Drücke die Gesamtdrücke im Gleichgewicht sind. Dabei sei α der Anteil des ursprünglich vorhandenen Ethanols, der umgesetzt wird. Ausgehend von 1 mol Ethanol ergibt sich:

Stoff	Stoffmenge im Gleichgewicht (mol)	Stoffmengenanteil
Ethanol	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
Ethen	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Wasser	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Gesamt	$1 + \alpha$	1

Da $p_i = x_i p$ gilt, lautet der Druckquotient

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

Bei $p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ beträgt der Umsatz $\alpha_0 = 0.906$. Somit gilt

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

Daher ist

$$\boxed{K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}}.$$

5.2 — Gleichgewichtskonstanten auf der Grundlage von Stoffmengenanteilen und Konzentrationen

Der Quotient der Stoffmengenanteile lautet

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Beim angegebenen Referenzdruck gilt

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

also

$$\boxed{K_x(p_0) = 4.58}.$$

Hier hängt K_x vom Gesamtdruck ab: Bei konstanter Temperatur gilt

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

Für den Konzentrationsquotienten gilt

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

Die Änderung der Molzahl der gasförmigen Stoffe beträgt

$$\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

Mit $p_i = c_i RT$ ergibt sich

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_c RT.$$

Mit $R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ folgt

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

Somit ist

$$K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}.$$

5.3 — Umsatz bei den angegebenen Drücken

Bei konstanter Temperatur bleibt K_p unverändert. Durch Umstellen von

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

erhält man

$$K_p = \alpha^2(K_p + p), \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$$

Mit der Schreibweise $r = p/p_0$ und unter Verwendung von $K_p/p_0 = 4.58148$ ergibt sich

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

Die sich daraus ergebenden Umsätze sind:

Druck	Druck (kPa)	Ethanolumsatz (mol %)
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

Die Hinreaktion setzt ein Mol Gas in zwei Mol Gas um. Eine Druckerhöhung begünstigt daher Ethanol und verringert dessen Gleichgewichtsumsatz.

5.4 — Beschreibung des Graphen

Tragen Sie den Gesamtdruck p/p_0 auf der horizontalen Achse von 0 bis 200 und den Ethanolumsatz in mol % auf der vertikalen Achse von 0 bis 100 auf.

Zeichnen Sie die glatte Kurve

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

durch den Referenzpunkt (1, 90.6) und die fünf berechneten Punkte:

$$(5, 69.1), \quad (10, 56.1), \quad (50, 29.0), \quad (100, 20.9), \quad (200, 15.0).$$

Die Kurve nähert sich $(0, 100)$, wenn der Druck gegen null geht. Sie fällt bei niedrigem Druck steil ab und wird zunehmend flacher; sie ist durchgehend nach oben konvex. Bei unbegrenzt zunehmendem Druck nähert sich der Umsatz asymptotisch null.

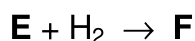
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 6: Identifizierung der Verbindungen A-G anhand einer basenkatalysierten Reaktionsfolge

Ein Mol der Verbindung **A** reagiert schrittweise mit 3 Mol der Verbindung **B** in wässriger Lösung in Gegenwart eines basischen Katalysators (wie etwa $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Die Hydrierung der Verbindung **E** liefert die Verbindung **F**:



F hat die Zusammensetzung: $\text{C} = 44.18\%$, $\text{H} = 8.82\%$, $\text{O} = 47.00\%$.

Die molare Masse beträgt: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass 13.6 g **F** mit 40.8 g Essigsäureanhydrid unter Bildung des Produkts **G** und von Essigsäure reagieren, geben Sie alle Reaktionsgleichungen an und ordnen Sie den Buchstaben **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** und **G** die jeweiligen Formeln der Verbindungen zu.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **Aufgabe 6** — es sind keine nummerierten Teilaufgaben oder Punktzahlen angegeben.

Verbindung	Name und Halbstrukturformel	SMILES
A	Ethanal (Acetaldehyd), CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	Methanal (Formaldehyd), HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-Hydroxypropanal, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCC(O)</chem>
D	3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)propanal, $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(O)CO</chem>
E	3-Hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propanal (Pentaerythrose), $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(O)(O)CO</chem>

Verbindung	Name und Halbstrukturformel	SMILES
F	Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$, Summenformel $C_5H_{12}O_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	Pentaerythrittetraacetat, $C(CH_2OCOCH_3)_4$, Summenformel $C_{13}H_{20}O_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

Alle sieben Verbindungen sind achiral. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen werden im Folgenden in der Reihenfolge der Reaktionsschritte hergeleitet.

Lösung

Bestimmung der Summenformel und der Anzahl der Hydroxygruppen von F.

Die Summenformel wird als $C_xH_yO_z$ geschrieben. Mit den molaren Atommassen von 12, 1 bzw. 16 g mol^{-1} ergibt sich

$$x = \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5,$$

$$y = \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12,$$

$$z = \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.$$

Somit hat **F** die Summenformel $C_5H_{12}O_4$, deren berechnete molare Masse 136 g mol^{-1} beträgt.

Essigsäureanhydrid, $CC(=O)OC(C)=O$, hat die Formel $C_4H_6O_3$ und die molare Masse

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die reagierenden Stoffmengen betragen daher

$$n(\mathbf{F}) = \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol},$$

$$n(\text{Essigsäureanhydrid}) = \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.$$

Ein Mol **F** verbraucht folglich vier Mol Essigsäureanhydrid. Jede alkoholische Hydroxygruppe verbraucht bei der Acetylierung ein Anhydridmolekül, wobei eine Estergruppe und ein Molekül Essigsäure, $CC(=O)O$, entstehen. Folglich **enthält F vier Hydroxygruppen**, auf die alle vier Sauerstoffatome entfallen.

Identifizierung von A und B.

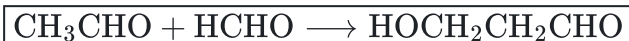
Die wässrig-basischen Bedingungen und die aufeinanderfolgenden Additionen deuten auf gekreuzte Aldoladditionen hin. Bei diesen Reaktionen liefert Methanal eine Hydroxymethylgruppe, $-\text{CH}_2\text{OH}$, während die ursprüngliche Aldehydgruppe für die abschließende Hydrierung erhalten bleibt.

Bei drei Additionen von Methanal mit jeweils einem Kohlenstoffatom zu einem endgültigen Gerüst aus fünf Kohlenstoffatomen müssen zwei Kohlenstoffatome aus **A** stammen. Der erforderliche Aldehyd mit zwei Kohlenstoffatomen ist Ethanal. Seine Methylgruppe besitzt genau drei Wasserstoffatome an dem

der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom, wodurch drei aufeinanderfolgende Hydroxymethylierungen möglich sind.

Somit ist **A Ethanal** und **B Methanal**. Die ersten drei nachstehenden Reaktionen sind basenkatalysiert; Calciumhydroxid, $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$, ist das in der Aufgabe angegebene Beispiel.

Erste Addition: A + B → C.



Ein Wasserstoffatom am Methylkohlenstoffatom des Ethanals wird durch eine Hydroxymethylgruppe ersetzt. Das Produkt ist **C**, 3-Hydroxypropanal.

Zweite Addition: C + B → D.



Das der Aldehydgruppe benachbarte Kohlenstoffatom trägt noch zwei Wasserstoffatome. Eine zweite Hydroxymethylierung liefert **D**, 3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)propanal.

Dritte Addition: D + B → E.



Das letzte Wasserstoffatom an diesem Kohlenstoffatom wird ersetzt, wodurch **E**, Pentaerythrose, mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ entsteht. Ihr zentrales Kohlenstoffatom trägt nun drei Hydroxymethylgruppen und eine Aldehydgruppe. Sie besitzt kein weiteres Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom neben der Aldehydgruppe, sodass diese Folge von Aldoladditionen endet.

Es handelt sich um Additionsreaktionen: Es wird kein kleines Molekül abgespalten.

Hydrierung: E → F.

Wasserstoff, $[\text{H}][\text{H}]$, reduziert die verbleibende Aldehydgruppe zu einer vierten Hydroxymethylgruppe:



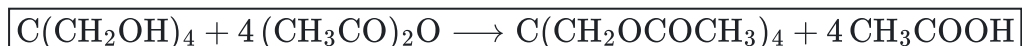
Das Produkt **F** ist daher **Pentaerythrit**, bei dem ein zentrales Kohlenstoffatom an vier identische $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen gebunden ist. Dies stimmt sowohl mit seiner Summenformel als auch mit seinen vier acetylierbaren Hydroxygruppen überein.

Die Gesamtreaktion der Synthese bis einschließlich der Hydrierung lautet



Acetylierung: F → G.

Alle vier Hydroxygruppen werden acetyliert:



Somit ist **G Pentaerythrittetraacetat**. Jedes Wasserstoffatom einer Hydroxygruppe wird durch eine Acetylgruppe ersetzt, sodass pro Hydroxygruppe netto $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ hinzukommt. Seine Summenformel ergibt sich folglich zu

Antworten

7. Die Zuordnungen sind nachstehend angegeben. Sie erfordern eine Umkehrung der drei an *N* angrenzenden Reduktionspfeile. Das Paar *R*, *S* stellt eine chemisch schlüssige Ergänzung dieses Zweigs dar.

Verbindung	Name	Formel	SMILES
A	Benzaldehydoxim (Benzaldoxim)	C_7H_7NO	<chem>ON=Cc1ccccc1</chem>
B	Benzamid	C_7H_7NO	<chem>NC(=O)c1ccccc1</chem>
C	Benzonitril	C_7H_5N	<chem>N#Cc1ccccc1</chem>
D	Benzoessäure	$C_7H_6O_2$	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
E	Benzaldehyd	C_7H_6O	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
F	3-Nitrobenzaldehyd	$C_7H_5NO_3$	<chem>O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>
G	3-Nitrobenzoessäure	$C_7H_5NO_4$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>
H	3-Aminobenzoessäure	$C_7H_7NO_2$	<chem>Nc1cccc(C(=O)O)c1</chem>
I	3-Carboxybenzoldiazoniumchlorid	$[C_7H_5N_2O_2]^+ Cl^-$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
J	3-Hydroxybenzoessäure	$C_7H_6O_3$	<chem>O=C(O)c1cccc(O)c1</chem>
K	Phenol	C_6H_6O	<chem>Oc1ccccc1</chem>
L	Benzoldiazoniumchlorid	$[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$	<chem>N#[N+]c1ccccc1.[Cl-]</chem>
M	Anilin	C_6H_7N	<chem>Nc1ccccc1</chem>
N	Benzylamin	C_7H_9N	<chem>NCc1ccccc1</chem>
P	Benzylalkohol	C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
R	3-Formylbenzoldiazoniumchlorid	$[C_7H_5N_2O]^+ Cl^-$	<chem>O=Cc1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
S	3-Hydroxybenzaldehyd	$C_7H_6O_2$	<chem>O=Cc1cccc(O)c1</chem>

Das Schema enthält keine mit *O* oder *Q* bezeichneten Verbindungen. Die Konfiguration an der Oxim-Doppelbindung in *A* ist nicht angegeben; daher bleibt die *E/Z*-Stereochemie in der zugehörigen SMILES-Zeichenfolge unbestimmt.

Lösung

7. Die Namen und Strukturen der Verbindungen sind oben aufgeführt. In den folgenden Gleichungen stehen die Substituenten jedes disubstituierten Benzolrings in den **1,3-Positionen**. Die Symbole [H] und [O] bezeichnen formale Reduktions- bzw. Oxidationsäquivalente. Hydrolysen werden als ausgeglichene Gesamtgleichungen mit neutralen Produkten angegeben; saure bzw. basische Bedingungen und die Aufarbeitung sind, soweit erforderlich, implizit berücksichtigt.

Identifizierung von B und des Zweigs $M \rightarrow L \rightarrow K$.

Die Reaktion von B mit Natriumhypobromit lässt die **Hofmann-Umlagerung** eines primären Amids erkennen. Dabei wird das Carbonylkohlenstoffatom abgespalten, während der verbleibende organische Rest an die Aminogruppe gebunden wird.

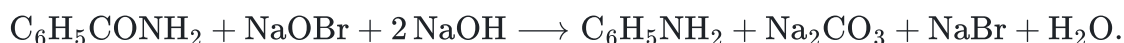
Ausgehend von C_7H_7NO hat das entstehende Amin die Formel C_6H_7N :

$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

Die relative Molekülmasse ist dimensionslos. Dies stimmt mit dem angegebenen Wert überein.

Zusammen mit den Reaktionen aromatischer Verbindungen an anderen Stellen des Schemas lässt sich daraus M als **Anilin** und B als **Benzamid** identifizieren.

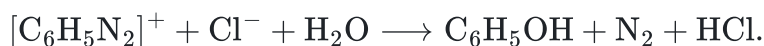
Die ausgeglichene Gleichung unter alkalischen Bedingungen lautet



Anilin wird in kalter Salzsäure diazotiert, wobei L , **Benzoldiazoniumchlorid**, entsteht:



Beim Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Wasser wird die Diazoniumgruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt, wobei K , **Phenol**, entsteht:

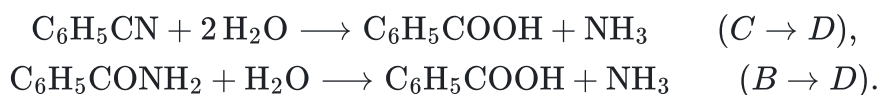


Identifizierung von A , C , D , E .

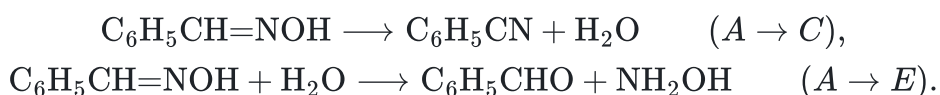
Die Dehydratisierung von Benzamid ergibt C , **Benzonitril**:



Die Hydrolyse sowohl des Nitrils als auch des Amids ergibt D , **Benzoessäure**:



Das Isomer A , das ebenfalls unter Wasserabspaltung Benzonitril bildet, bei der Hydrolyse jedoch eine andere Verbindung ergibt, ist **Benzaldehydoxim**. Seine Dehydratisierung und Hydrolyse lauten

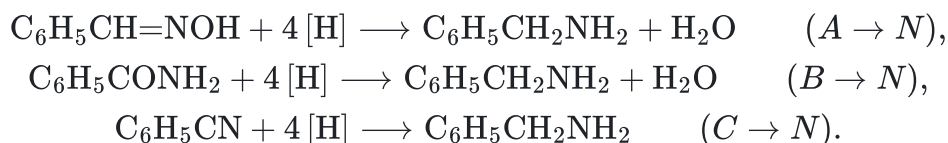


Hier ist das stickstoffhaltige Hydrolyseprodukt Hydroxylamin, NO . Somit ist E **Benzaldehyd**. Die nicht beschriftete Umwandlung $E \rightarrow D$ ist eine Oxidation:



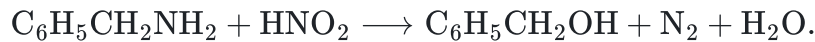
Identifizierung von N , P und Klärung der Reduktionspfeile.

Die Reduktion eines Aldoxims, eines Nitrils oder eines primären Amids ergibt das entsprechende primäre Amin. Folglich ergeben A , B , C alle N , **Benzylamin**:



Diese Reaktionen erfordern eine Umkehrung der neben N eingezeichneten Pfeilrichtungen.

Benzylamin reagiert mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung zu P , **Benzylalkohol**:

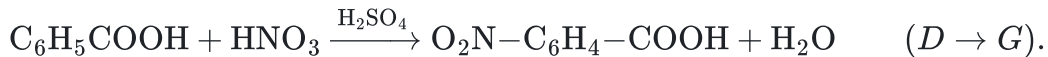
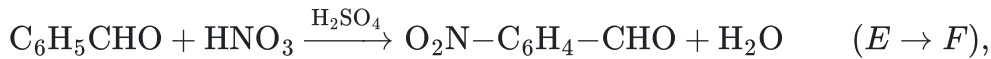


Die kontrollierte Oxidation von Benzylalkohol ergibt Benzaldehyd und bestätigt damit die Verbindung $P \rightarrow E$:

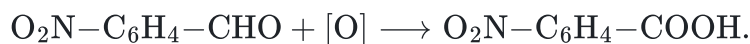


Identifizierung von F, G, H, I, J .

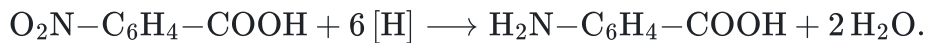
Sowohl die Aldehydgruppe als auch die Carboxygruppe wirken bei der elektrophilen aromatischen Substitution **meta-dirigierend**. Dementsprechend sind die Hauptprodukte der Mononitrierung F , **3-Nitrobenzaldehyd**, und G , **3-Nitrobenzoesäure**:



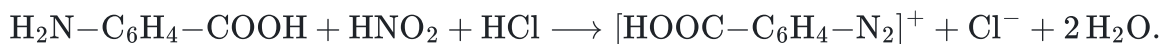
Die Oxidation der Aldehydgruppe in F ergibt dieselbe Säure G :



Die selektive Reduktion der Nitrogruppe ergibt H , **3-Aminobenzoessäure**:



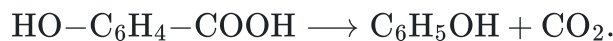
Die Diazotierung ergibt I , **3-Carboxybenzoldiazoniumchlorid**:



Die Hydrolyse dieses Diazoniumsalzes ergibt J , **3-Hydroxybenzoessäure**:



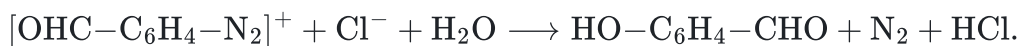
Die Decarboxylierung ergibt Phenol, was mit der unabhängig bestimmten Identität von K übereinstimmt:



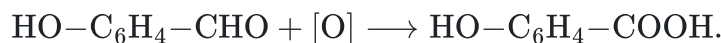
Diese letzte Gleichung beschreibt die Gesamtumwandlung; sie kann unter geeigneten alkalischen Decarboxylierungsbedingungen mit anschließendem Ansäuern durchgeführt werden.

Vervollständigung von $R \rightarrow S \rightarrow J$ mit Standardreaktionen.

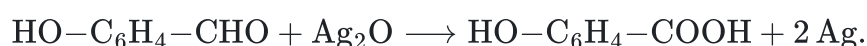
Als R wird **3-Formylbenzoldiazoniumchlorid** gewählt. Seine Hydrolyse ergibt S , **3-Hydroxybenzaldehyd**, durch dieselbe Umwandlung eines Diazoniumsalzes in ein Phenol, die auch in den anderen Zweigen verwendet wird:



Eine milde, aldehydselektive Oxidation ergibt anschließend J :



Beispielsweise lässt sich diese Umwandlung durch Oxidation mit Silber(I) und anschließende saure Aufarbeitung erreichen. Ihre Gesamtstöchiometrie kann wie folgt dargestellt werden:



Die leicht oxidierbare Aldehydgruppe ermöglicht milde Bedingungen, unter denen die phenolische Gruppe erhalten bleibt. Somit sind beide Schritte in diesem vorgeschlagenen Zweig Standardumwandlungen.

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