



**41. Internationale  
ChemieOlympiade  
Cambridge 2009**

**Aufgaben und Lösungen  
des Auswahlverfahrens  
und  
der ChemieOlympiade**

**Band 15**

## Vorwort

Die ChemieOlympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade 2009 in Großbritannien zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmern dazu dienen, sich vorzubereiten und sich mit den Anforderungen vertraut zu machen. Deshalb sind die Lösungen auch sehr ausführlich dargestellt, ausführlicher als sie in den Klausuren von den Schülern gefordert werden.

Der Anhang enthält die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Cambridge und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Wolfgang Hampe

Weitere Informationen über die ChemieOlympiade erhalten Sie über die folgenden Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, PD Dr. Sabine Nick	Tel: 0431-880-3116
Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	E-Mail: <a href="mailto:nick@ipn.uni-kiel.de">nick@ipn.uni-kiel.de</a>

IPN, Universität Kiel, Monika Barfknecht	Tel: 0431-880-3168
Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	E-Mail: <a href="mailto:barfknecht@ipn.uni-kiel.de">barfknecht@ipn.uni-kiel.de</a>

Wolfgang Hampe	Tel: 0431-79433
Habichtweg 11	E-Mail: <a href="mailto:Hampe@t-online.de">Hampe@t-online.de</a>
24222 Schwentimental OT Klausdorf	

<b>Internet:</b>	<a href="http://www.icho.de">www.icho.de</a>
	<a href="http://www.fcho.de">www.fcho.de</a>

### **Förderverein ChemieOlympiade e.V. (FChO)**

Markus Schwind	Tel: 06131-8371811
Breidenbacherstraße 4	
55116 Mainz	E-Mail: <a href="mailto:schwind@fcho.de">schwind@fcho.de</a>

## Inhaltsverzeichnis

### Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde .....	Seite	4
Zweite Runde .....	Seite	8
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	16
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	26
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	36
Vierte Runde (Praxis).....	Seite	46

### Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde .....	Seite	53
Zweite Runde .....	Seite	56
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	62
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	71
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	81

### Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur .....	Seite	91
Praktische Klausur.....	Seite	108
Lösungen .....	Seite	115

### Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Großbritannien.....	Seite	125
--	-------	-----

## **Teil 1**

### **Die Aufgaben der vier Auswahlrunden**

## Erste Runde

### Aufgabe 1-1 Haare und Farbe

Die Umverpackungen von zwei Haarfarben (hellblond und dunkelblond) sind dummerweise entsorgt worden. Die Inhalte sehen leider völlig identisch aus. Der Wasserstoffperoxid-Gehalt der Entwickleremulsion sollte bei hellen Tönen etwas größer sein. Zur Unterscheidung wird der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt in beiden Entwickleremulsionen A und B mit Hilfe von Kaliumpermanganat ermittelt. Von Probe A werden 4,5 mL in einen 100 mL Messkolben überführt und Proben zu 25 mL titriert. Von Probe B werden, um möglichst wenig der Emulsion zu verbrauchen, nur 3,0 mL in einen 100 mL Messkolben überführt und Proben zu 20 mL titriert. (Die Dichte beider Proben beträgt  $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$ ).

a) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat!*

Folgende Volumina an Kaliumpermanganat-Maßlösung,  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$  werden bis zum Erreichen des Endpunktes der Titration benötigt:

Titration Nr.	Probe A	Probe B
1	18,95 mL	19,95 mL
2	19,20 mL	20,00 mL
3	19,15 mL	19,45 mL
4	19,65 mL	20,00 mL

b) *Berechnen Sie den Massenanteil in % an Wasserstoffperoxid in den beiden Entwickler emulsionen. Welche der beiden Proben ist die richtige für die helle Haarfarbe?*

Ein anderes starkes Oxidationsmittel, das sich zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid eignet, ist Cer(IV)-sulfat. Diese Methode wird als Cerimetrie bezeichnet.

c) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion zwischen Cer(IV)-Kationen und Wasser stoffperoxid!*

d) *Aus welchem Grund sollte die Bestimmung mit Cer(IV)-sulfat im stark sauren Bereich durchgeführt werden?*

## Aufgaben Runde 1

Dauerhafte Haarfarbe lagert sich in den Haaren in Form von polymeren Molekülen ein. Hierzu werden ein „Entwickler“ und ein „Kuppler“ mit einem Oxidationsmittel umgesetzt. Die beiden ersten sind in der Farbcreme enthalten, letzteres befindet sich in der Entwickleremulsion. Die kleinen Moleküle dringen in das Haar ein und reagieren erst dort zu den farbgebenden Polymeren, die auf Grund ihrer Größe das Haar nicht mehr verlassen können. Eine Farbe enthält 1,4-Diaminobenzol als Entwickler und Resorcin als Kuppler. Als Oxidationsmittel dient Wasserstoffperoxid. Nachfolgend finden Sie Ausschnitte dieser Reaktion zur Bildung des polymeren Haarfarbstoffes. Aktivierende Reaktion: 1,4-Diaminobenzol + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → X + 2 H<sub>2</sub>O

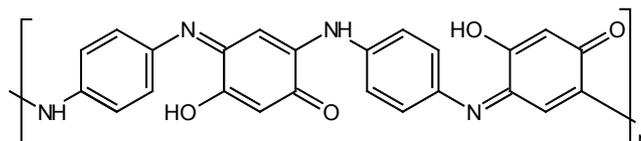
Diese aktivierende Reaktion ist vergleichbar mit der Oxidation von Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol) unter milden Bedingungen (z.B. mit Fe<sup>3+</sup>-Ionen).

- e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Oxidation von Hydrochinon mit Fe<sup>3+</sup>-Ionen.
- f) In welchem Sinne sind die Edukte und Produkte der Oxidation von 1,4-Diaminobenzol und 1,4-Dihydroxybenzol vergleichbar?
- g) Formulieren Sie die Struktur der Verbindung X.

Die Verbindung X reagiert mit einem Molekül Resorcin in einer Substitutionsreaktion zu Verbindung Y. Verbindung Y hat die Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es können insgesamt drei unterschiedliche Substitutionsprodukte Y(1) bis Y(3) entstehen.

- h) Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen Y(1), Y(2) und Y(3). Welche Verbindung wird bevorzugt gebildet, welche nicht? Begründen Sie!

In weiteren Reaktionsschritten zwischen Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel entsteht der polymere Haarfarbstoff. Nachfolgend ein Strukturausschnitt:



- i) Wie kommt die Farbigkeit solcher polymerer Verbindungen zustande?

## Aufgaben Runde 1

Viele der gebräuchlichen Entwickler und Kuppler von derzeit käuflichen Haarfärbemitteln sind toxisch.

j) Geben Sie die R- und S-Sätze von 1,4-Diaminobenzol, Resorcin und Wasserstoffperoxid an.

Eine besonders stark allergene und mutagene Wirkung wird Zwischenprodukten zugeschrieben, die aus Reaktionen der Verbindung X mit sich selbst entstehen:  
 $3 X \longrightarrow Z$ .

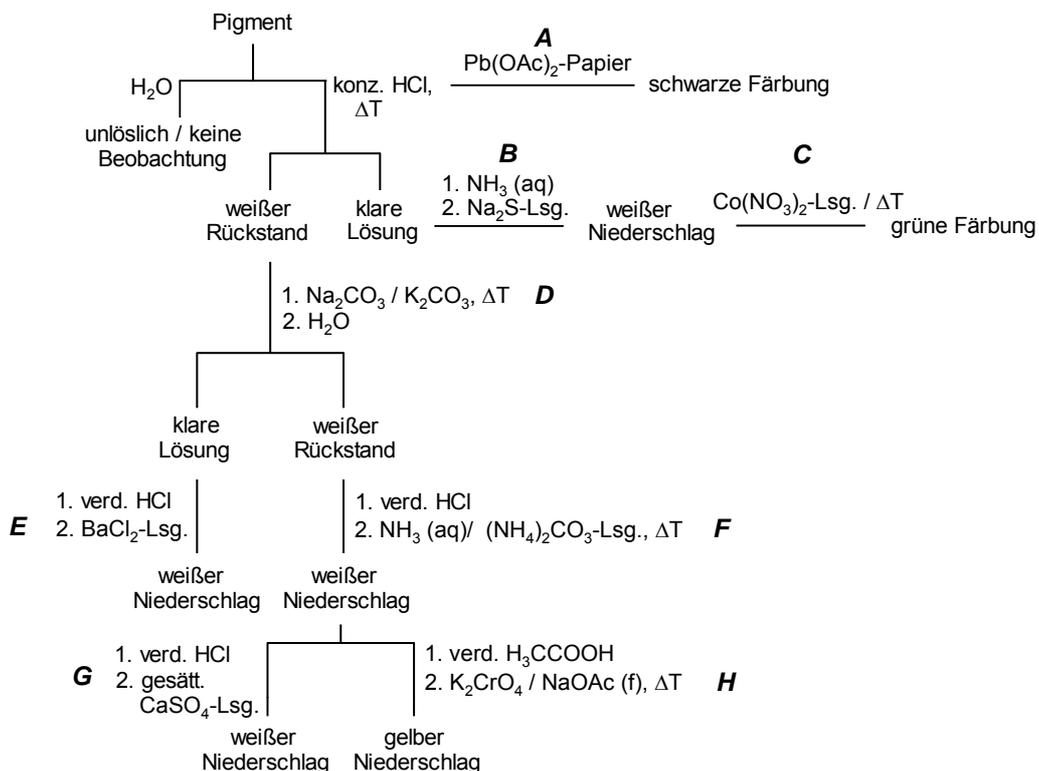
k) Geben Sie die Strukturformel von Z an (Summenformel  $C_{18}H_{18}N_6$ ).

l) Wie kann die Entstehung derartiger Zwischenprodukte Z gemildert werden?

m) Welche praktischen Maßnahmen sind zu ergreifen, um sich vor der Toxizität der verwendeten Substanzen (käuflicher Haarfärbemittel) auf der Haut zu schützen?

In der Lagerhalle einer stillgelegten Pigmentfabrik wird ein großer Sack mit einem Weißpigment gefunden.

Leider steht nicht mehr darauf, um welches Pigment es sich handelt. Die nasschemische Untersuchung im Labor liefert die unten skizzierten Fakten:



## Aufgaben Runde 1

- n) *Um welches Pigment handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktionen (A – H) im rechten Schema!  
(Bedenken Sie auch, dass zweistufige Reaktionen auftreten können!)*

In einer Ausgrabungsstätte wurde im Jahr 2002 mit Naturfarben gefärbte Tierhaare gefunden. Das in den Haaren gefundene Stoffmengenverhältnis  $n(^{14}\text{C})$  zu  $n(^{12}\text{C})$  betrug  $1,1034 \cdot 10^{-12}$ . Die Halbwertszeit des Kohlenstoff-Isotops  $^{14}\text{C}$  beträgt 5730 Jahre, das natürliche Stoffmengenverhältnis  $n(^{14}\text{C}) / n(^{12}\text{C})$  beträgt  $1,176 \cdot 10^{-12}$  und wird im betrachteten Zeitraum als konstant angenommen.

- o) *Aus welchem Jahr stammt der „Haarfund“ wahrscheinlich?*

## Zweite Runde

### Aufgabe 2–1 Verteilungen einer organischen Säure

Viele organische Säuren lösen sich teilweise in aromatischen Lösungsmitteln. Dabei bilden sich Dimere und höhere Aggregate, wobei letztere im Folgenden außer Acht gelassen werden sollen.

Die Dimerisierungskonstante einer Säure HA beträgt in Toluol  $K_{\text{Dim}} = 16,4$ .

a) *Zeigen Sie am Beispiel von Essigsäure an Hand einer Zeichnung, wie Sie sich die Dimeren vorstellen. Geben Sie den Grund für die Bildung von Dimeren an!*

Es werden drei Lösungen von je 5,5 mg der Säure HA in 500 mL Toluol für die weiter unten beschriebenen Versuche hergestellt.

b) *Berechnen Sie den Dimerisierungsgrad  $\beta = \frac{c((\text{HA})_2)}{c_0(\text{HA})}$  in diesen Lösungen.*

*Geben Sie an, welche Folgerungen Sie für die weiteren Rechnungen aus der Größe von  $\beta$  ziehen.*

Je eine der drei Lösungen wird mit

- i) 250 mL Salzsäure ( $c = 1,000 \text{ mol/L}$ )
- ii) 250 mL Natronlauge ( $c = 1,000 \text{ mol/L}$ )
- iii) 250 mL demineralisiertem Wasser

ausgeschüttelt.

c) *Berechnen Sie den Massenanteil der gesamten Säure HA (in %), der durch das Ausschütteln aus der organischen Phase entfernt wurde.*

*Verwenden Sie bei i) und ii) sinnvolle Vereinfachungen und begründen Sie sie.*

Der zugehörige Verteilungskoeffizient der Säure HA zwischen Toluol und Wasser beträgt ( $K_{\text{Verteilung}} = \frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2$ )

d) *Wie oft muss die toluolische Lösung mit 250 mL Salzsäure ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) ausgeschüttelt werden, um insgesamt mehr Säure HA aus der organischen Phase zu extrahieren als mit einem Mal Ausschütteln mit demineralisiertem Wasser?*

## Aufgaben Runde 2

(Gehen Sie hier unabhängig von Ihren Ergebnissen in b)i) und b)iii) davon aus, das mit einem Mal Ausschütteln mit Salzsäure 21 %, mit einem Mal Ausschütteln mit demineralisiertem Wasser 76 % der Säure HA aus der organischen Phase entfernt werden.)

$$pK_s(\text{HA}) = 2,97, M(\text{HA}) = 152,15 \text{ g/mol}$$

### Aufgabe 2-2 Verbindung gesucht!

Eine wässrige Lösung eines Salzes der Zusammensetzung A wird zu einer wässrigen Lösung eines Salzes der Zusammensetzung B gegeben. Dabei fällt ein weißes Produkt C aus, welches abfiltriert und bei 100°C getrocknet wird. Produkt C löst sich nicht in verdünnter Essigsäure. Die Lösungen A und B zeigen folgende Reaktionen:

- i) Lösung A ergibt mit Schwefelsäure einen weißen Niederschlag.
- ii) Wird dieser Niederschlag (i) abfiltriert und das Filtrat mit gesättigter Strontiumchlorid-Lösung versetzt, entsteht wiederum ein weißer Niederschlag.
- iii) Lösung A ergibt einen positiven Nachweis mit Zink/Lunges Reagenz.
- iv) Wird Lösung A mit Natronlauge und Zink versetzt und etwas erwärmt, färbt sich ein über der Lösung befindliches angefeuchtetes pH-Papier blau.
- v) Wird Lösung A mit gesättigter Eisen(II)sulfat-Lösung versetzt und diese Lösung anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht an der Grenzfläche ein braun gefärbter Ring.
- vi) Lösung B ergibt mit Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag.
- vii) Lösung B entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung.
- viii) Bei der Reaktion (vii) wird ein Gas freigesetzt, welches mit Bariumhydroxid-Lösung einen weißen Niederschlag ergibt.
- ix) Bei der Reaktion von Lösung B mit konzentrierter Natronlauge entsteht ein Gas mit einem stechenden Geruch, dessen Lösung in Wasser mit Phenolphthalein eine rosa Färbung ergibt.

Der Niederschlag, der bei der Reaktion von A mit B entstanden ist, wird einer Elementaranalyse unterzogen, bei der nur der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt wird. Ergebnis: C: 16,41 %, H: 1,39 %, N: 0,11%.

- a) *Welches Produkt ist bei der Reaktion von A mit B entstanden? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von A mit B unter Bildung von C!*

## Aufgaben Runde 2

- b) Überprüfen Sie das Ergebnis der Elementaranalyse, indem Sie den theoretischen Massenanteil von C, H und N berechnen. Geben Sie alle Rechenschritte an!
- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen i) – ix)!

Das Produkt C wird einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, bei der die Masse von C als Funktion der Temperatur gemessen wird. Beim Aufheizen bis 750 °C werden 3 Massestufen beobachtet (Abb. 1).

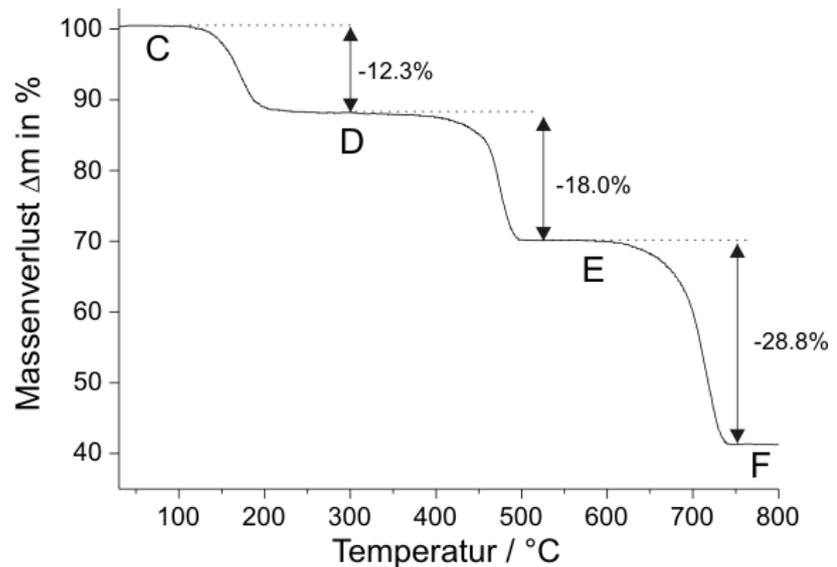


Abb. 1 Thermogravimetriekurve von C

- d) Welche Produkte entstehen nach der 1. (Produkt D), der 2. (Produkt E) sowie der 3. Massstufe (Produkt F)? Argumentieren Sie mit Hilfe der experimentellen und berechneten Massenverluste. Welche Gase werden bei der 1., 2. und 3. Massstufe freigesetzt. Geben Sie die Reaktionsgleichungen der thermischen Abbaureaktion von C zu D, E und F an.

Das Produkt E kommt in drei verschiedenen polymorphen Modifikationen vor.

- e) Benennen Sie diese drei Modifikationen!
- f) Welche der drei Modifikationen ist die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Form?
- g) Wie wird die Eigenschaft genannt, wenn chemische Elemente in verschiedenen Modifikationen vorkommen.

Zur eindeutigen Identifizierung von E wird ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt. Die Indizierung der Beugungsreflexe ergibt eine trigonale (rhomboedri-

## Aufgaben Runde 2

sche) Elementarzelle mit  $a = b = 4.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.121$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ .

h) Welche der drei polymorphen Modifikationen von Produkt E ist bei der thermischen Abbaureaktion nach der zweiten Massestufe entstanden?

i) Berechnen Sie das Volumen der Elementarzelle!

j) Berechnen Sie die Dichte von Produkt E, wenn Sie davon ausgehen, dass die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle  $Z = 6$  beträgt!

Das Produkt F wird mit Wasser versetzt und in diese Lösung wird Kohlenstoffdioxid eingeleitet. Dabei entsteht zunächst ein weißer Niederschlag, der bei weiterem Einleiten wieder in Lösung geht.

k) Welcher Niederschlag entsteht beim Einleiten von Kohlenstoffdioxid? Warum löst sich dieser bei weiterem Einleiten auf? Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen!

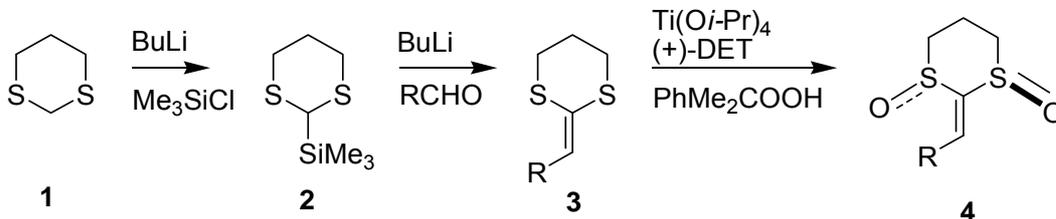
### Aufgabe 2–3      Synthese einer 1,4-Dicarbonylverbindung

Im Folgenden wird eine enantioselektive Synthese der 1,4-Dicarbonylverbindung **11** beschrieben. Die chirale Information wird im Laufe der Synthese durch eine asymmetrische Sharpless-artige Oxidation von Verbindung **3** eingeführt.

Zum Aufbau der C=C-Doppelbindung in Verbindung **3** wird eine sogenannte Peterson-Olefinierung verwendet.

Die Synthese startet wie folgt:

#### Schema 1



$\text{=}$  Doppelbindung, die vor die Zeichenebene zeigt

$\text{---}$  Doppelbindung, die hinter die Zeichenebene zeigt

DET = Diethyltartrat = Weinsäurediethylester

a) Benennen Sie die Verbindungen **1** und **2** in IUPAC-Nomenklatur.

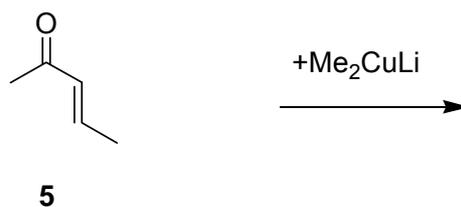
## Aufgaben Runde 2

- b) Markieren Sie alle stereogenen Zentren in Verbindung **4** und zeichnen Sie die Verbindung **4** in der tatsächlich vorliegenden Sesselkonformation. Zeichnen Sie beide möglichen Sessel-Konformationen. Welche sollte bevorzugt gebildet werden? Begründen Sie Ihre Antwort!
- c) Welche Änderung muss im Syntheseweg in **Schema 1** vorgenommen werden, um das andere Enantiomer von Verbindung **4** zu erhalten?
- d) Erklären Sie, warum man Verbindungen vom Typ **3** auch als Ketendithioacetale bezeichnet.

Es gibt viele Namensreaktionen in der organischen Chemie, die eine Doppelbindungsbildung zur Folge haben.

- e) Schreiben Sie mögliche Edukte sowie die abgestimmte Reaktionsgleichung mit allen benötigten Reagenzien auf, um Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion herzustellen.
- f) Was versteht man in der organischen Chemie unter einem Michael-System? An welchen Positionen im Molekül sind Angriffe von Nucleophilen möglich?
- g) Was entsteht bei der 1,4-Addition an einem Michael-System der Verbindung *E*-3-Penten-2-on (**5**) mit  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  (**Schema 2**).

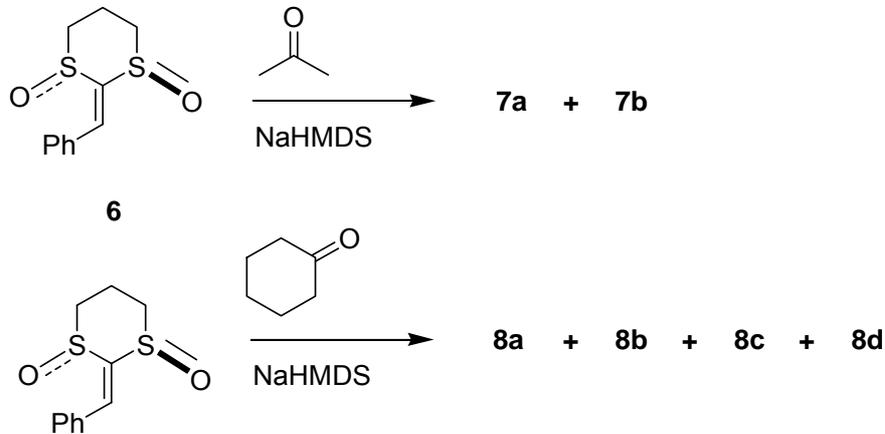
### Schema 2



Die C=C-Doppelbindung in Verbindung **4** steht in Konjugation mit den S=O-Doppelbindungen, es liegt eine dem Michael-System analoge Reaktivität vor.

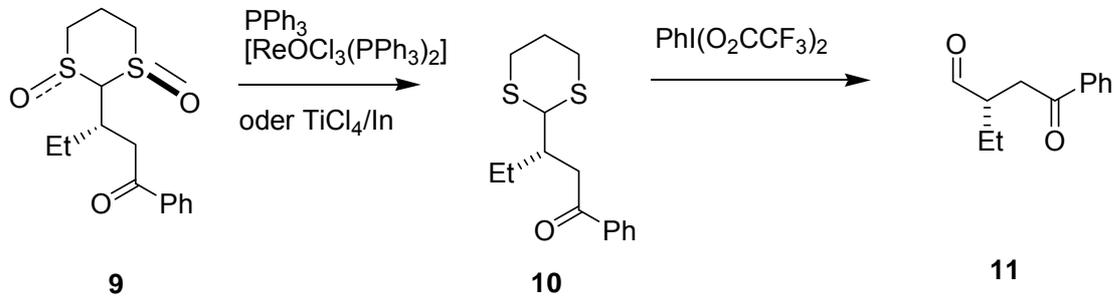
- h) Welche möglichen Produkte **7a**, **7b**, **8a**, **8b**, **8c** und **8d** entstehen jeweils bei der Addition des Enolats von Aceton bzw. Cyclohexanon an Verbindung **6** (**Schema 3**, jeweils nach wässriger Aufarbeitung)? In welcher stereochemischen Beziehung stehen die Produkte jeweils zueinander?

**Schema 3**



Aus den Additionsprodukten kann durch Reduktion (z. B. Katalysiert mit  $\text{PPh}_3$ ) und Umsetzung mit einer hypervalenten Iodverbindung ( $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ) die entsprechende 1,4-Dicarbonylverbindung **11** freigesetzt werden. Diese Sequenz ist für ein beispielhaftes Additionsprodukt in **Schema 4** dargestellt.

**Schema 4**



- i) Welche funktionellen Gruppen sind in Verbindung **10** enthalten?
- j) Bissulfoxide vom Typ **4** (mit  $R=H$ ) können mit der  $C=C$ -Doppelbindung gut Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Welche möglichen Produkte erwarten Sie bei der Reaktion von **4** (mit  $R=H$ ) mit
- 1) Cyclopentadien
  - 2) Butadien?

## **Auswahlverfahren 3. Runde**

### **Klausuren 1 und 2**

**Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.**

<b>Zeit</b>	5 Stunden;
<b>Name</b>	schreiben Sie ihn auf jeden Antwortbogen;
<b>Nötige Berechnungen</b>	schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte;
<b>Atommassen</b>	benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem;
<b>Konstanten</b>	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung;
<b>Ergebnisse</b>	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbögen, nichts anderes wird korrigiert;
<b>Schmierpapier</b>	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet;
<b>Aufgabenheft</b>	Sie können es behalten.

**Viel Erfolg**

## FORMELN und DATEN

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F \quad \Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta U_{\text{Reaktion}} = \Delta H_{\text{Reaktion}} + W$$

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{für ideale Gase und osmotischen Druck}$$

$$\text{Nernstsche Gleichung:} \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$$

Sonderformen	für Metalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Me}^{+z})}{1 \text{ mol/L}}$
	für Nichtmetalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1 \text{ mol/L}}{c(\text{NiMe}^{z-})}$

Geschwindigkeitsgesetze:	0. Ordnung	$c = c_0 - k \cdot t$
	1. Ordnung	$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$
	2. Ordnung	$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$

Arrhenius Gleichung:  $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$   
 mit  $A$  Stoßfaktor  
 $E_a$  Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung:  $n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$

Lambert-Beersches Gesetz:  $A = \varepsilon \cdot c \cdot d$   
 mit  $\varepsilon$  Extinktionsfaktor  
 $d$  Länge der Küvette  
 $c$  Konzentration des farbigen Stoffes

Henrysches Gesetz für die Auflösung von Gasen in Wasser ( $A(g) \rightleftharpoons A(aq)$ )

$$K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))} \quad K_H : \text{Henrykonstante}$$

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

(außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung)

**Aufgabe 3-1 Multiple Choice**

Es können auch mehrere Antworten richtig sein.

- a) Natürlich vorkommendes Antimon besteht aus den zwei stabilen Isotopen  $^{121}\text{Sb}$  und  $^{123}\text{Sb}$ , natürlich vorkommendes Chlor besteht aus den zwei stabilen Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$ , natürlich vorkommender Wasserstoff aus den zwei stabilen Isotopen  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$ .

Wieviele Peaks erwarten Sie in einem Massenspektrum geringer Auflösung für das Fragment-Ion  $\text{SbHCl}^+$ ?

<b>A)</b> 4	<b>B)</b> 5	<b>C)</b> 6	<b>D)</b> 7	<b>E)</b> 8	<b>F)</b> 9
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

- b) Welches Volumen einer Eisen(II)-nitratlösung ( $c = 0,020 \text{ mol/L}$ ) enthält  $0,0080 \text{ mol}$  Nitrationen?

<b>A)</b> $40 \text{ cm}^3$	<b>B)</b> $100 \text{ cm}^3$	<b>C)</b> $200 \text{ cm}^3$	<b>D)</b> $400 \text{ cm}^3$	<b>E)</b> $800 \text{ cm}^3$
-----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

- c) Es werden jeweils Lösungen ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) zweier Stoffe gemischt. Kreuzen Sie an, wo sich ein Niederschlag bildet.

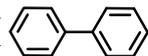
<b>A)</b> $\text{HCl} / \text{AgNO}_3$	<b>B)</b> $\text{NaOH} / \text{CuSO}_4$	<b>C)</b> $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{K}_2\text{SO}_4$	<b>D)</b> $\text{NaNO}_3 / \text{BaCl}_2$	<b>E)</b> $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Ba(OH)}_2$
--	---	--	---	---

- d) Welche der folgenden Lösungen ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) hat den höchsten pH-Wert?

<b>A)</b> Natriumacetat	<b>B)</b> Essigsäure	<b>C)</b> Ammoniumchlorid	<b>D)</b> Natriumsulfat	<b>E)</b> Salzsäure
-------------------------	----------------------	---------------------------	-------------------------	---------------------

- e) Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer unbekannt Substanz mit der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$  zeigt nur zwei Signale,  $2,20 \text{ ppm}$  ( $3\text{H}$  Singulett) und  $4,02$  ( $2\text{H}$  Singulett). Um welche der folgenden Verbindungen könnte es sich handeln?

<b>A)</b> $\text{Cl}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	<b>B)</b> $\text{ClH}_2\text{C-CCl}_2\text{-CH}_3$	<b>C)</b> $\text{ClH}_2\text{C-CHCl-CH}_2\text{Cl}$	<b>D)</b> $\text{ClH}_2\text{C-CH}_2\text{-CHCl}_2$	<b>E)</b> $\text{Cl}_2\text{HC-CHCl-CH}_3$
--	--	---	---	--

- f) Wieviele dideuterierte Biphenyle (  ) gibt es?

<b>A)</b> 10	<b>B)</b> 12	<b>C)</b> 14	<b>D)</b> 16	<b>E)</b> 18
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

- g) Welche der folgenden Bindungen hat die größte Bindungslänge?

<b>A)</b> H-O	<b>B)</b> H-F	<b>C)</b> H-C	<b>D)</b> H-P	<b>E)</b> H-I
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

### Aufgabe 3-2 Strukturen und mehr

Das Gillespie-Nyholm-Modell (VSEPR-Modell) ist bei kleinen Molekülverbindungen recht gut geeignet, Voraussagen über die geometrische Anordnung von Atomen in Molekülen zu machen, ohne moderne Theorien und Hochleistungscomputer zu benutzen.

a) *Geben Sie die nach diesem Modell vorausgesagten idealisierten Strukturen der folgenden Verbindungen in der Gasphase an. Zeichnen Sie die Struktur so, dass man die räumliche Anordnung gut erkennen kann und geben Sie für jeden Einzelfall qualitativ mögliche Abweichungen an:*

*Xenondifluorid, Xenontetrafluorid, Xenontrioxid, Xenontetraoxid, Bortrifluorid, Trimethylamin, Schwefeltetrafluorid.*

*Zeichnen Sie auch, falls vorhanden, die äußeren freien Elektronenpaare am Zentralatom ein.*

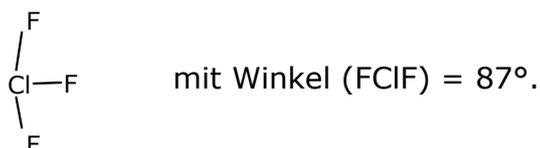
b) *Schlagen Sie Synthesemethoden für die unter a) genannten Xenonfluoride und Xenontrioxid vor.*

*Begründen Sie, warum die Edelgase Helium, Neon, Argon unter gleichen Bedingungen derartige Verbindungen nicht bilden.*

In dem Amid  $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$  liegen die drei Bindungen des Stickstoffs in einer Ebene, was nicht der Voraussage des VSEPR-Modells entspricht.

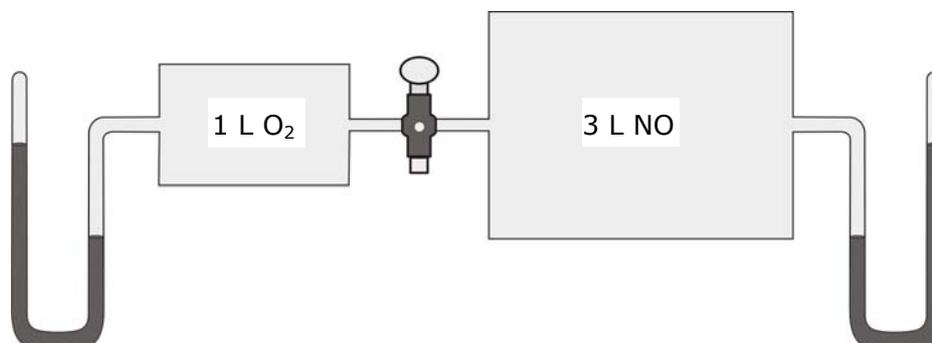
c) *Geben Sie einen Grund dafür an, dass diese drei Bindungen in einer Ebene liegen.*

$\text{ClF}_3$  ist eine hoch reaktive Flüssigkeit, die u.a. zur Synthese von  $\text{UF}_6$  bei der Herstellung von Kernbrennstoff verwendet wird. Es hat die folgende, T-förmige Struktur:



d) *Zeigen Sie, dass sich diese Struktur nach dem VSEPR-Modell aus einer trigonalen Bipyramide herleitet. Zeichnen Sie dazu ein Bild, das diesen Sachverhalt illustriert und begründen Sie, warum der Bindungswinkel nicht  $90^\circ$  wie bei einer regulären Bipyramide beträgt.*

### Aufgabe 3-3 Dimerisierung



Der Höhenunterschied in jedem der beiden Manometern beträgt 10 cm.

Der Hahn zwischen den beiden Gefäßen sei geschlossen. Beim Öffnen werden sich die beiden Gase vermischen und zu  $\text{NO}_2$  reagieren. Ein Teil des  $\text{NO}_2$  wird zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  dimerisieren.

Nachdem das System den Gleichgewichtszustand erreicht und sich die Ausgangstemperatur wieder eingestellt hat, beträgt der Höhenunterschied der Quecksilbersäulen in den angeschlossenen Manometern 7,1 cm statt der 10 cm zu Beginn.

*Wieviel Prozent des  $\text{NO}_2$  hat sich in  $\text{N}_2\text{O}_4$  dimerisiert?*

Annahmen:  $\text{N}_2\text{O}_4$  liegt nur im gasförmigen Zustand vor.

Der Quecksilberdampfdruck in den abgeschlossenen Enden der Manometer kann vernachlässigt werden, dort herrsche Vakuum.

Die Änderungen der Quecksilbersäulen haben keinen Einfluss auf das Gesamtvolumen, das somit als konstant angesehen wird.

1898 entdeckte L. N. Vauquelin das spätere Lieblingsmetall der Autofans, das harte, hell glänzende Chrom. Es ist ein Element, das als Metall, rein und in Legierungen, und auch in Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen vielfach verwendet wird. Die folgenden drei Aufgaben aus verschiedensten Gebieten beziehen sich auf dieses Element.

### Aufgabe 3-4

#### A) Chrom in Rasierklingen

Rasierklingen werden aus einer Legierung von Eisen mit Chrom hergestellt.

Ein Stück einer Rasierklinge mit der Masse 0,1331 g reagiert mit einem Überschuss verdünnter Schwefelsäure. Dabei bilden sich u.a.  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen.

Die entstandene Lösung wird mit Permanganatlösung bei Raumtemperatur titriert: Verbrauch 20,08 cm<sup>3</sup>. Bei diesen Bedingungen reagieren Cr<sup>3+</sup>-Ionen nicht.

10 cm<sup>3</sup> einer Oxalsäurelösung (c = 0,0500 mol/L) werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit derselben Permanganatlösung titriert: Verbrauch 9,75 cm<sup>3</sup>.

- a) Geben Sie abgestimmte Gleichungen für alle beschriebenen Reaktionen an.  
 b) Berechnen Sie die Massenanteile von Eisen und Chrom in der Legierung.

**B) Chrom galvanisch erzeugt**

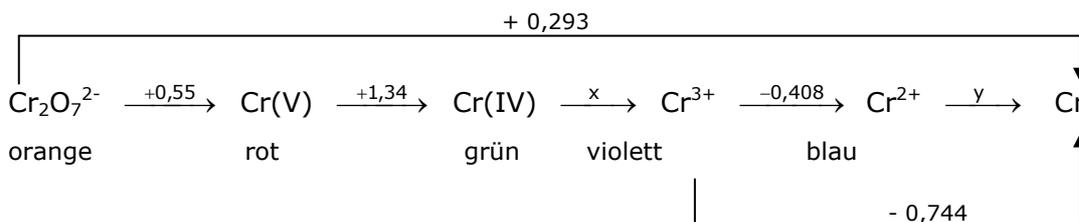
Galvanische Überzüge aus metallischem Chrom können durch Elektrolyse einer Chromsäurelösung angefertigt werden.

Ein Elektrolysegefäß wurde mit 100 L Lösung gefüllt, die 230 g/L „wasserfreie Chromsäure“ (CrO<sub>3</sub>) enthielt. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromstärke von 1500 A 10 Stunden lang durchgeführt. Die mit Chrom überzogenen Gegenstände bildeten die Kathode, die Anode veränderte sich nicht. Die Massenzunahme an der Kathode betrug 670 g, außerdem entstanden an der Kathode und an der Anode Gase.

- c) Geben Sie an, welches Gas an der Kathode, welches an der Anode entstand.  
 d) Berechnen Sie die prozentuale Stromausbeute für die Abscheidung von metallischem Chrom an der Kathode.  
 e) Berechnen Sie die Volumina der Gase, die an der Kathode bzw. an der Anode unter Standardbedingungen (25°C, 1,00 bar) entstanden.

**Aufgabe 3-5 Redoxsysteme**

Chrom (griechisch chroma = Farbe) hat seinen Namen von dem vielfarbigen Erscheinungsbild seiner Verbindungen bzw. Ionen. Die Redoxpotenziale seiner unterschiedlichen Oxidationsstufen lassen sich übersichtlich in einem sog. Latimer-Diagramm darstellen:



(Alle Angaben beziehen sich auf pH = 0.)

- a) Berechnen Sie die fehlenden Standardpotenziale  $x$  und  $y$ .
- b) Prüfen Sie durch eine Rechnung, ob Cr(IV) in Cr(III) und Cr(VI) disproportioniert.

In der analytischen Chemie wird oft das Redoxsystem Chrom(III)/Dichromat, dessen Standardpotenzial  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = + 1,33 \text{ V}$  beträgt, eingesetzt.

- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für dieses Redoxsystem.  
Bestimmen Sie, um welche Spannung sich das Potenzial des Redoxsystems bei Erhöhung des pH-Wertes um 1 ( $T = 298 \text{ K}$ ) verändert. (Annahme: Die Konzentrationen der Chromspezies bleiben unverändert.)

Eine Nachweisreaktion für Chrom ist die Reaktion von Dichromat mit Wasserstoffperoxid, bei der eine intensiv blau gefärbte Verbindung entsteht. Die Reaktionsgleichung lautet:



- d) Geben Sie an, was bei dieser Reaktion oxidiert und was reduziert wird.  
Ordnen Sie allen Atomen Oxidationszahlen zu.

### Aufgabe 3-6 Gleichgewichte

Für die Reaktion  $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  soll die Gleichgewichtskonstante  $K$  bestimmt werden.

Man kann dazu die unterschiedliche UV-Absorption der Ionen  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  bei  $\lambda = 345 \text{ nm}$  ausnutzen und mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die Konzentrationen bestimmen.

Eine bestimmte Menge Kaliumdichromat wurde jeweils in Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 1 L verdünnt und bei dem jeweils gegebenen pH-Wert gepuffert. Dann wurde die Extinktion in einer 1 cm langen Küvette gemessen:

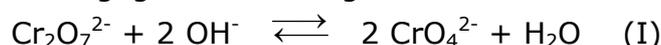
$$\text{pH} = 1,0 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,214$$

$$\text{pH} = 12,0 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,736$$

$$\text{pH} = 5,6 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,827$$

- a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K$ .

Man könnte das oben angegebene Gleichgewicht auch anders formulieren:



In 4 Versuchen wird zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat jeweils eines der folgenden Reagenzien gegeben:

- (i) KOH (ii) HCl (iii) BaCl<sub>2</sub> (iv) H<sub>2</sub>O

Das Löslichkeitsprodukt von BaCrO<sub>4</sub> beträgt  $1,2 \cdot 10^{-10}$ . BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist in Wasser gut löslich.

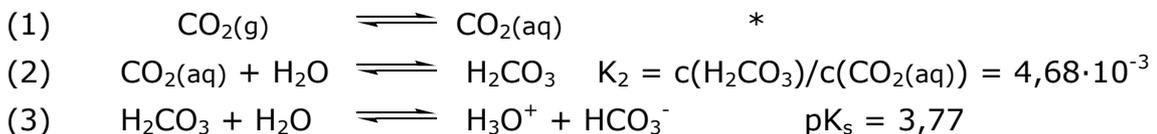
b) *In welche Richtung verlagert sich bei der Zugabe jeweils das Gleichgewicht?*

### Aufgabe 3-7 Gleichgewichte im Blut

Zu einer wichtigen Aufgabe des menschlichen Blutsystems gehört der Gastransport. Dadurch werden die Zellen mit Sauerstoff versorgt, das dort entstehende Kohlenstoffdioxid wird zur Lunge transportiert, wo der Gasaustausch mit der eingeatmeten Luft stattfindet. Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid beeinflusst den pH-Wert des Blutes maßgeblich. In der Literatur findet man für den pH-Wert von Blut im Körper häufig zwei Werte, 7,40 und 7,37.

a) *Ordnen Sie diese Werte sauerstoffarmem bzw. sauerstoffreichem Blut zu und begründen Sie Ihre Zuordnung kurz.*

Für die Pufferung im Blut seien die folgenden Gleichgewichte verantwortlich:



Da die Einstellung des Gleichgewichts (2) kinetisch gehemmt ist und viel langsamer abläuft als (1) und (3), wird in Zellen durch das Enzym Carboanhydrase gelöstes CO<sub>2</sub> direkt in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> umgesetzt:



b) *Berechnen Sie K<sub>4</sub>.*

Im Blut mit dem pH-Wert 7,40 wurde c(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 24,0 mmol/L bestimmt.

c) *Bestimmen Sie c(CO<sub>2</sub>(aq)) im Gleichgewicht in diesem Blut.*

*(Falls Sie b) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier und später K<sub>4</sub> = 8,7 · 10<sup>-7</sup>.)*

d) *Berechnen Sie den CO<sub>2</sub>-Partialdruck, der im Mittel in der Lunge herrscht.*

*(Falls Sie c) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier und später c(CO<sub>2</sub>(aq)) = 2 mmol/L im Blut mit pH = 7,40.)*

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Pro Minute atmet ein Mensch 274 mL CO<sub>2</sub> (37,0 °C, 1013 mbar) aus. Der Blutfluss durch die Lunge beträgt im Mittel 5,40 L/min.

e) Welche Konzentrationen an CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> liegen im kohlenstoffdioxidreichen Blut vor?

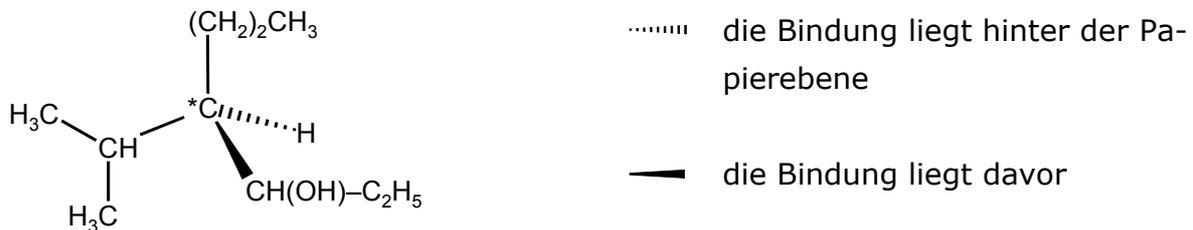
(Sollten Sie die vorherigen Aufgaben nicht gelöst haben, verwenden Sie die angegebenen Alternativwerte.)

\* Es gelte das Henrysche Gesetz mit  $K_H = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{at})$

### Aufgabe 3-8 R/S-Nomenklatur

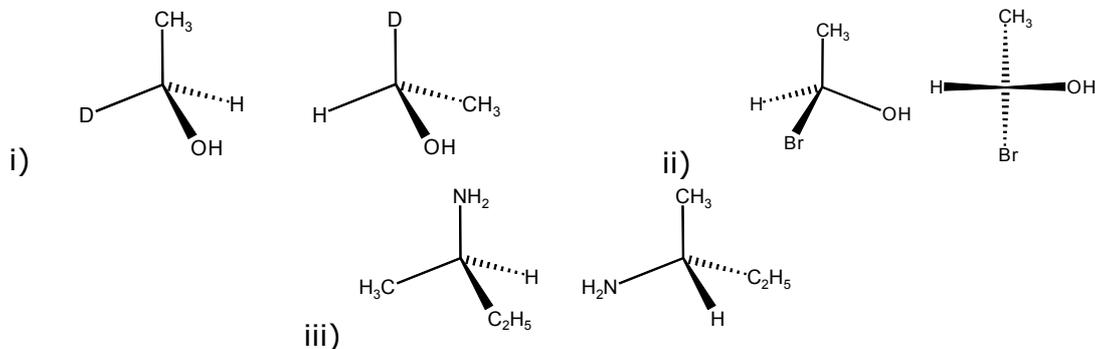
Um die absolute Konfiguration von Stereozentren (auch Chiralitätszentren genannt) in Molekülen eindeutig zu bezeichnen, wurde die R/S-Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog (CIP) eingeführt. Die Bezeichnung basiert auf einer durch Regeln festgelegten Priorität verschiedener Atome bzw. Gruppen am stereogenen Zentrum (hier ein C-Atom (\*)).

Die nachfolgende Verbindung hat eine R-Konfiguration:

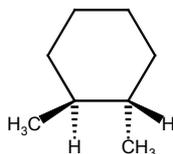


a) Geben Sie die Prioritäten der vier unterschiedlichen Gruppen (Atome) an. Begründen Sie die Reihenfolge durch Angabe der Ordnungszahlen der Atome in der ersten und zweiten Bindung nach dem Chiralitätszentrum.

Gegeben sind drei Paare von Stereoisomeren:

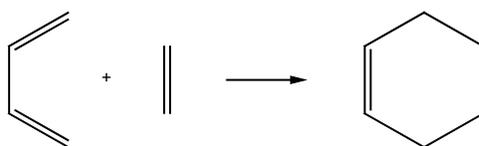


- b) Sind die Verbindungen identische Moleküle oder Enantiomere? Bestimmen Sie für alle Verbindungen die Zugehörigkeit zur R- oder S-Konfiguration.
- c) Geben Sie die absolute Konfiguration (R/S) und den Namen der nachfolgenden Verbindung an.



### Aufgabe 3-9 Diels-Alder-Reaktion

Das Schema einer Diels-Alder-Reaktion wird nachfolgend wiedergegeben.



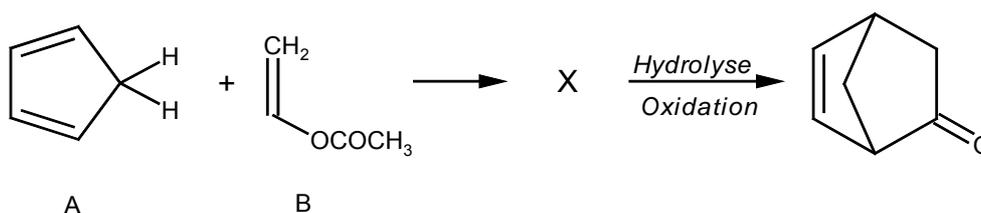
Die Reaktion wird auch als (4+2)-Cycloaddition bezeichnet.

- a) Begründen Sie diese Bezeichnung durch Angabe der beteiligten  $\pi$ -Elektronen am Reaktionsmechanismus. Begründen Sie, warum diese Reaktion exotherm ist.

Elektronenreiche Diene und möglichst elektronenarme Dienophile erhöhen die Reaktionsfähigkeit der Diels-Alder-Reaktion.

- b) Ordnen Sie die nachfolgenden Gruppen entweder Dienen oder dienophilen Reaktionspartnern so zu, dass deren Reaktivität erhöht wird.  
Gruppen:  $-CH_3$ ,  $-CN$ ,  $-CHO$ ,  $-OCH_3$ .

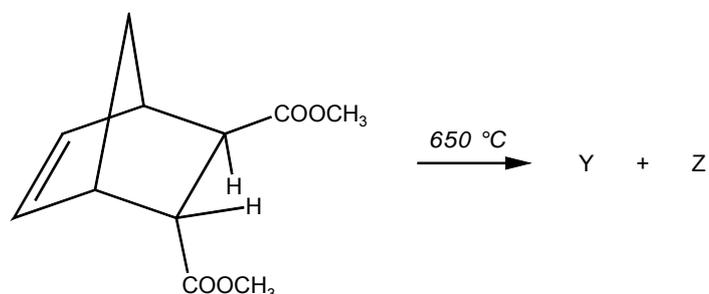
- c) Bestimmen Sie die fehlende Verbindung X im nachfolgenden Reaktionsweg:



- d) Benennen Sie die Verbindungen A und B.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Die nachfolgende Verbindung C wird auf 650°C erhitzt und es entstehen zwei neue Verbindungen Y und Z.



e) Bestimmen Sie die Verbindungen Y und Z.

Die Verbindungen D1 und D2 sind E/Z-Isomere mit der Summenformel  $C_4H_4O_4$ . Beide Isomere reagieren mit Methanol (im Stoffmengenverhältnis  $n(D1/D2) : n(\text{Methanol}) = 1 : 2$ ) zu den Verbindungen E1 bzw. E2. Setzt man zu jeder der Verbindungen E1 und E2 die Ringverbindung F mit der Summenformel  $C_5H_6$  zu, so erhält man unterschiedliche Stereoisomere:



f) Bestimmen Sie die Strukturen von D1, D2, E1 und E2 sowie die der Ringverbindung F. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Stereoisomere U, V, W und X.

### Aufgabe 3-10 Alkenaddition

Propen und Chlorwasserstoff (HCl) reagieren ausschließlich zu 2-Chlorpropan und nicht zu 1-Chlorpropan.

- a) Geben Sie den Mechanismus der Reaktion an und begründen Sie die ausschließliche Bildung von 2-Chlorpropan.
- b) Zeichnen Sie in einem qualitativen Energiediagramm (y-Achse = Energie und x-Achse = Reaktionsverlauf) den Kurvenverlauf der Energie vom Ausgangsstoff über die beiden theoretisch möglichen Carbokationen zu den möglichen Endprodukten.

1-Buten reagiert mit Bromwasserstoff (HBr) zu einem racemischen Gemisch.

- c) Formulieren Sie den Mechanismus der Racematbildung zu den zwei Enantiomeren. Geben Sie den vollständigen Namen (mit R/S-Nomenklatur) der Enantiomere an.

Die Addition von Chlorwasserstoff (HCl) an 3,3-Dimethyl-1-buten führt über zwei Zwischenstufen zu 2-Chlor-2,3-dimethylbutan (Produkt):



- d) Geben Sie die Strukturformeln der Ausgangsverbindung und des Produktes sowie die der beiden Zwischenstufen Z1 und Z2 an. Nach welcher allgemeinen Regel erfolgt die Bildung der Zwischenstufe Z2?

### Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Es können auch mehrere Antworten richtig sein, auch wenn die Frage nur im Singular formuliert ist.

- a) Welche der folgenden Verbindungen werden durch  $\text{NaBH}_4$  zu einem Alkohol reduziert?

<b>A)</b> Ketone	<b>B)</b> Aldehyde	<b>C)</b> Carbonsäuren	<b>D)</b> Ester	<b>E)</b> Ether
------------------	--------------------	------------------------	-----------------	-----------------

- b) Was ist ein Maß für die Tendenz eines gebundenen Atoms Elektronen zu sich heranzuziehen?

<b>A)</b> Ionisierungsenthalpie
<b>B)</b> Elektronenaffinität
<b>C)</b> Elektronegativität
<b>D)</b> Redoxpotenzial
<b>E)</b> Ionisierungsenergie

- c) Welches der folgenden Elemente hat die niedrigste 1. Ionisierungsenergie?

<b>A)</b> Na	<b>B)</b> Al	<b>C)</b> Si	<b>D)</b> P	<b>E)</b> S
--------------	--------------	--------------	-------------	-------------

- d) Welche der folgenden Verbindungen sind jeweils isoelektronisch?

<b>A)</b> $\text{CH}_4 / \text{CH}_3\text{F}$	<b>B)</b> $\text{H}_2\text{O} / \text{OF}_2$	<b>C)</b> $\text{CO} / \text{N}_2$	<b>D)</b> $\text{HCl} / \text{HBr}$	<b>E)</b> $\text{CO}_2 / \text{N}_2\text{O}$
---	--	------------------------------------	-------------------------------------	--

- e) Welches der folgenden Oxide reagiert mit Wasser zu  $\text{HNO}_3$  und ggf. anderen Verbindungen?

<b>A)</b> $\text{N}_2\text{O}$	<b>B)</b> $\text{NO}$	<b>C)</b> $\text{N}_2\text{O}_3$	<b>D)</b> $\text{NO}_2$	<b>E)</b> $\text{N}_2\text{O}_5$
--------------------------------	-----------------------	----------------------------------	-------------------------	----------------------------------

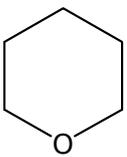
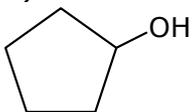
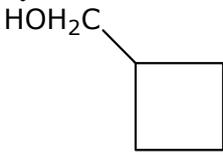
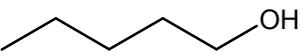
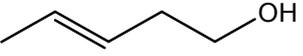
- f) Zu welchen Stoffklassen gehören die Produkte (jedes für sich) der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Ethanol?

<b>A)</b> Alkohole	<b>B)</b> Ketone	<b>C)</b> Aldehyde	<b>D)</b> Ester	<b>E)</b> Carbon-säuren
--------------------	------------------	--------------------	-----------------	-------------------------

- g) Was löst sich in verdünnter Säure **nicht** besser als in Wasser?

<b>A)</b> $\text{CaSO}_4$	<b>B)</b> $\text{BaCO}_3$	<b>C)</b> $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	<b>D)</b> $\text{Mg}$	<b>E)</b> $\text{NaCH}_3\text{COO}$
---------------------------	---------------------------	------------------------------------	-----------------------	-------------------------------------

- h) Die folgenden 5 Verbindungen haben alle 5 Kohlenstoffatome. Welche hat den niedrigsten Siedepunkt?

<b>A)</b> 	<b>B)</b> 	<b>C)</b> 	<b>D)</b> 
			<b>E)</b> 

### Aufgabe 3-12      Suche nach einem unbekanntem Element

1886 experimentierte der deutsche Chemiker C. Winkler mit dem Mineral Argyrodit. Er fand heraus, dass dieses Mineral Silber (als  $\text{Ag}^+$ ), Schwefel (als  $\text{S}^{2-}$ ) und noch ein unbekanntes Element X enthielt. Nach längerem Experimentieren fand er, dass X all die Eigenschaften eines Elements aufwies, dessen Existenz Mendelejeff 15 Jahre zuvor vorhergesagt hatte. Mendelejeff hatte 1871 die Oxidationszahl +4 angegeben.

*1,00 g Argyrodit wurde an der Luft erhitzt, bis sich kein  $\text{SO}_2$  mehr bildete und ein fester Rückstand A übrig blieb.  $\text{SO}_2$  wurde dabei durch eine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung geleitet, der feste Rückstand A in Salpetersäure gelöst, wobei allerdings eine Verbindung B ungelöst zurück blieb.*

*Um die Stoffmenge an Silber zu bestimmen, wurden zu dieser Lösung  $100,0 \text{ cm}^3$  KBr-Lösung ( $c = 0,100 \text{ mol/L}$ ) gegeben. Durch Rücktitration ergab sich ein Überschuss von  $29,1 \text{ mL}$  an KBr-Lösung .*

*In der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung hatten sich  $1,156 \text{ g}$  Niederschlag gebildet.*

*Die in Salpetersäure nicht lösliche Verbindung B stellte sich als amphoterer Oxid heraus, das sich sowohl in konzentrierter Salzsäure als auch in konzentrierter Natronlauge farblos löste.*

- Berechnen Sie die Massen und Stoffmengen von Silber und Schwefel in  $1 \text{ g}$  Argyrodit.*
- Bestimmen Sie, um welches Element X es sich handelt und geben Sie die Summenformel von Argyrodit an.*
- Schreiben Sie die Gleichungen für die Reaktion von B mit konzentrierter Salzsäure bzw. mit konzentrierter Natronlauge auf.*

### Aufgabe 3-13      Stoffe und Reaktionen

Durch Erhitzen findet die folgende Reaktion statt, die offensichtlich eine Redoxreaktion ist:



- Geben Sie das Oxidationsmittel an.*
- Geben Sie das Reduktionsmittel an.*
- Richten Sie die Gleichung ein.*
- Geben Sie den Namen des Komplexes an.*

Geben Sie für die folgenden Reaktionen abgestimmte Gleichungen an.

Verwenden Sie dabei die angemessenen Formeln für Ionen und Moleküle. Alle Reaktionen sollen, sofern nicht anders angegeben, in wässrigen Lösungen stattfinden.

- e) 1 mol Ammoniak wird in 1 L Schwefelsäure ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) eingeleitet.
- f) Ein Überschuss einer Natriumhydroxid-Lösung wird zu einer Lösung von Nickel(II)-chlorid gegeben.
- g) Lösungen von Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid werden in saurer Lösung gemischt.
- h) Chlorwasser wird einer Lösung von Natriumiodid zugefügt.
- i) Essigsäure wird auf festes Natriumhydrogencarbonat getropft.
- j) Ein Überschuss an konzentriertem Ammoniak wird zu einer Lösung von Zinknitrat gegeben.
- k) Ethanol wird zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.

### Aufgabe 3-14 Kinetik<sup>1</sup>

Die alkalische Hydrolyse von Ethylethanoat (Essigsäureethylester) in wässriger Lösung ist eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf den Ester und auch auf  $\text{OH}^-$ -Ionen, also insgesamt 2. Ordnung:

$$\frac{dc(\text{OH}^-)}{dt} = -k_2 \cdot c(\text{Ester}) \cdot c(\text{OH}^-)$$

In einem Experiment soll dieses Zeitgesetz verifiziert werden. Dazu wird eine Lösung mit der Ausgangskonzentration von  $0,025 \text{ mol/L}$  sowohl für den Ester als auch für  $\text{OH}^-$ -Ionen hergestellt.

Nachdem die Reaktion begonnen hat, werden in bestimmten Zeitintervallen jeweils  $10 \text{ cm}^3$  Lösung entnommen und mit  $10 \text{ cm}^3 \text{ HCl(aq)}$  ( $c = 0,050 \text{ mol/L}$ ) gemischt. Diese Menge reicht aus, um nicht reagierte  $\text{OH}^-$ -Ionen zu neutralisieren und damit die Reaktion zu stoppen. Die überschüssige Salzsäure wird mit Natronlauge ( $c = 0,020 \text{ mol/L}$ ) auf die übliche Weise titriert. Diese Methode ergab die folgenden Ergebnisse:

---

<sup>1</sup> nach Keeler, Wothers: Chemical Structure and Reactivity, Oxford 2008

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

t/s	120	300	600	900	1200	1500	1800
Titrationvolumen $V_{\text{titr.}}(\text{NaOH})/\text{cm}^3$	13,4	14,3	15,6	16,4	17,4	18,1	18,5

Da die Ausgangskonzentrationen von Ester und  $\text{OH}^-$ - Ionen gleich sind, kann das Geschwindigkeitsgesetz zu

$$dc(\text{OH}^-)/dt = -k_2 \cdot c(\text{OH}^-)^2$$

vereinfacht werden. Daraus folgt, dass eine Auftragung von  $1/c(\text{OH}^-)$  gegen  $t$  eine Gerade ergeben sollte.

- Bestimmen Sie  $c(\text{OH}^-)$  in jeder einzelnen Probe. Geben Sie die Ergebnisse tabellarisch an.
- Zeichnen Sie  $1/c(\text{OH}^-)$  als Funktion von  $t$ .  
(Es handelt sich hier um reale Daten handelt, sodass mit einer gewissen Streuung gerechnet werden muss.)
- Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  aus dieser Zeichnung.
- Prüfen Sie anhand einer analogen Zeichnung, ob es sich nicht doch um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.

### Aufgabe 3-15 Titrationen mit EDTA

Eine Lösung, die  $\text{Mn}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen enthält, wird auf die folgende Weise analysiert:

25,00 mL der Probe werden mit 0,25 g  $[\text{H}_3\text{N}(\text{OH})]\text{Cl}$  (Reduktionsmittel), 10 mL Ammoniumchlorid/Ammoniakpuffer ( $\text{pH} = 10$ ) und einigen Tropfen Eriochromschwarz T-Indikator versetzt und dann auf 100,00 mL verdünnt.

Diese Lösung wird auf 40 °C erwärmt und mit 39,98 mL EDTA ( $c = 0,04500$  mol/L) bis zum blauen Endpunkt titriert.

Danach werden 2,5 g NaF zugefügt, um  $\text{Mg}^{2+}$  aus dem EDTA-Komplex freizusetzen. Die freigesetzte EDTA benötigt 10,26 mL einer  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung ( $c = 0,02065$  mol/L) zur vollständigen Titration.

Nachdem dieser 2. Endpunkt erreicht wurde, werden 5 mL einer 15 %igen (w/w) wässrigen KCN-Lösung zugegeben, um  $\text{Zn}^{2+}$  aus dem Komplex freizusetzen.

Diesmal brauchte man 15,47 mL der selben  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung bis zum Endpunkt.

- Geben Sie an, welche Stoffmenge Metallionen von 1 mol EDTA komplexiert werden können.

- b) Berechnen Sie, welche Masse an  $Mn^{2+}$ -,  $Mg^{2+}$ - bzw.  $Zn^{2+}$ -Ionen sich in 25 mL der unbekanntem Lösung befinden.
- c) Aus welchem Grund wurde Hydroxylaminhydrochlorid  $[H_3N(OH)]Cl$  zugegeben?
- d) Zeichnen Sie die Strukturformel des Anions der EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) und kennzeichnen Sie die Stellen, die für die Komplexbildung verantwortlich sind.

### Aufgabe 3-16 Thermodynamik

- a) Schreiben Sie in die Leerstellen auf dem Antwortbogen bei (i) bis (v) alle passenden der folgenden Größen ein

Gleichgewichtskonstante K

Entropieänderung  $\Delta S$

Enthalpieänderung  $\Delta H$

Änderung der freien Energie  $\Delta G$

- (i)  ist stark temperaturabhängig.
- (ii)  weist einen engen Zusammenhang mit der Bindungsstärke auf
- (iii)  gibt Auskunft über die Menge von Edukten und Produkten einer Reaktion.
- (iv)  misst die Spontaneität einer Reaktion.
- (v)  ist ein Maß für die aufgenommene bzw. abgegebene Wärme bei einer Reaktion.

In der Gasphase existiert das folgende Dissoziationsgleichgewicht einer Additionsverbindung zwischen einem Donormolekül und  $BMe_3$  ( $Me = CH_3$ ):



Bei 100°C liegen die  $K_p$ - und  $\Delta S$ -Werte der folgenden Additionsverbindungen vor:

Addukt 1:  $Me_3NBMe_3$   $K_{p1} = 0,472$   $\Delta S = 191,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Addukt 2:  $Me_3PBMe_3$   $K_{p2} = 0,128$   $\Delta S = 167,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

- b) Berechnen Sie  $\Delta G$  für die Dissoziation dieser Addukte bei 100°C und geben Sie an, welches in Bezug auf die Dissoziation stabiler ist.

- c) Berechnen Sie die Standardenthalpie für die Dissoziation dieser Addukte und geben Sie an, welche der Bindungen N-B oder P-B stärker ist.

Betrachten Sie die Reaktion  $2 \text{Ni(l)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NiO(s)}$  bei  $1627^\circ\text{C}$ .

Es liegt hier ein Gemisch aus Ni(l) und NiO(s) vor.

- d) Kann die Reaktion bei einem Sauerstoffdruck von unter 150 Pa überwiegend von links nach rechts ablaufen?

$$\Delta G^\circ_f(\text{NiO}) \text{ bei } 1627^\circ\text{C} = -72,1 \text{ kJ/mol}$$

(Bedenken Sie, dass der Standarddruck  $p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  beträgt.)

### Aufgabe 3-17 Säure/Base

Die folgenden Aussagen spiegeln Beobachtungen bei Säuren wider:

- (i) In wässrigen Lösungen hängt die Säurestärke der Chlorsauerstoffsäuren, HOCl, HOClO, HOClO<sub>2</sub> und HOClO<sub>3</sub>, von der Anzahl der Sauerstoffatome ab, an die kein Wasserstoffatom gebunden ist.
- (ii) Die aufeinander folgenden Protolysekonstanten mehrprotoniger Säuren verringern sich stark, etwa um den Faktor  $10^{-5}$ .
- (iii) HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besitzen offensichtlich in Wasser die gleichen Säurestärken, in Eisessig (reine Essigsäure) jedoch unterscheiden diese sich.

- a) Geben Sie jeweils eine kurze Erklärung, die jede dieser Aussagen plausibel macht.

0,010 mol einer zweiprotonigen Säure H<sub>2</sub>A ( $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{a2} = 8,0 \cdot 10^{-7}$ ) werden mit Wasser auf 100 mL verdünnt. Diese Lösung wird mit sehr konzentrierter KOH-Lösung titriert, wobei angenommen werden kann, dass das Volumen der Lösung beim Titrieren konstant bleibt.

- b) Skizzieren Sie die erwartete Titrationskurve. Geben Sie auf der Abszisse (x-Achse) die Stoffmenge KOH an, auf der Ordinate den pH-Wert. Berechnen Sie dazu mindestens die pH-Werte an den Äquivalenz- und den Halbäquivalenzpunkten sowie zu Beginn der Titration und nach der Zugabe von 0,025 mol KOH.

### Aufgabe 3-18 Massenspektrum

In einem Massenspektrometer wurde ein Alkan untersucht.

Das nachfolgende Massenspektrum mit u.a. folgenden Daten wurde gefunden:

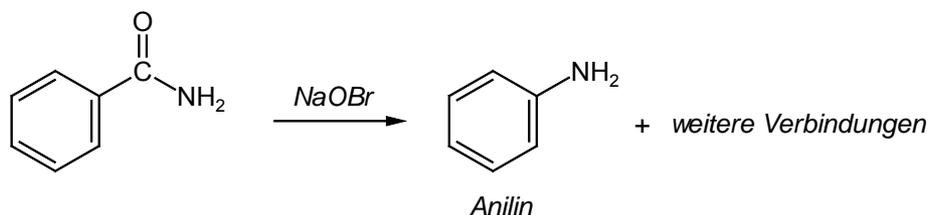
- i) ein intensiver Peak  $m/z = 72$
- ii) ein weiterer kleinerer Peak bei  $m/z = 57$
- iii) ein sehr großer Peak bei  $m/z = 43$  (Basispeak)
- iv) ein weiterer größerer Peak bei  $m/z = 29$

- a) Was bedeutet die Bezeichnung  $m/z$  in einem Massenspektrum?
- b) Um welches Alkan handelt es sich im Spektrum?
- c) Interpretieren Sie die Fragmente  $m/z = 72, 57, 43$  und  $29$ .

Es fand sich bei  $m/z = 73$  ein weiterer sehr schwacher Peak.

- d) Interpretieren Sie diesen Peak bei  $m/z = 73$ .

Benzamid reagiert unter dem Einfluss von Natriumhypobromit ( $\text{NaOH}/\text{Br}_2$ ) zu Anilin:



Bei dieser Reaktion soll untersucht werden, ob der unter diesen Reaktionsbedingungen beobachtbaren Bildung von Anilin ein **intermolekularer** oder **intramolekularer** Mechanismus zu Grunde liegt.

Dafür wurde folgendes Gemisch als Edukt eingesetzt:



Nach der Reaktion wurde vom Rohprodukt ein Massenspektrum aufgenommen: Es zeigte sich, dass nur ein einziger Peak bei  $m/z = 94$  auftrat. Damit wurde ein **intramolekularer** Ablauf postuliert.

- e) Begründen Sie, warum das Auftreten eines einzigen Peaks bei  $m/z = 94$  im Massenspektrum einen **intramolekularen** Ablauf verlangt.

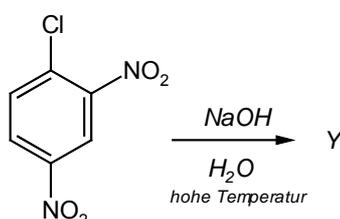
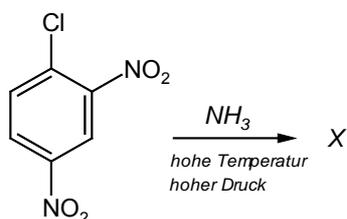
### Aufgabe 3-19 Substitutionen an Benzen (Benzol)

Eine Reihe von Verbindungen reagiert mit Benzol in einer elektrophilen Substitution zu unterschiedlichen Produkten.

- i) Benzen + Halogen ( $\text{Br}_2$ )  $\rightarrow$
- ii) Benzen + Salpetersäure  $\rightarrow$
- iii) Benzen + konz. Schwefelsäure  $\rightarrow$
- iv) Benzen + Alkylhalogenid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ )  $\rightarrow$
- v) Benzen + Acylhalogenid ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ )  $\rightarrow$

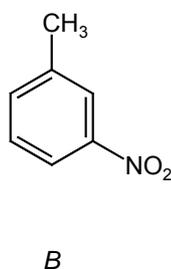
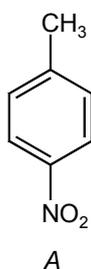
- a) Vervollständigen Sie die gegebene Tabelle, in dem Sie für jede Reaktion
- das reagierende Elektrophil
  - einen evtl. notwendigen Katalysator
  - das Endprodukt der Reaktion angeben.

- b) Welche Substitutionsprodukte X und Y bilden sich bei folgenden Reaktionen?



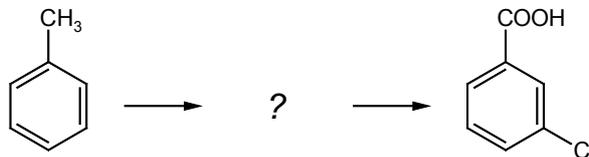
- c) Geben Sie an, um welche Reaktion es sich handelt und wodurch diese Reaktion ermöglicht wird.

Eine weitere Substitution soll an folgenden zwei Verbindungen A und B erfolgen.



- d) Geben Sie an und begründen Sie, welche Positionen am aromatischen Ring jeweils bezüglich einer elektrophilen Substitution bevorzugt sind.

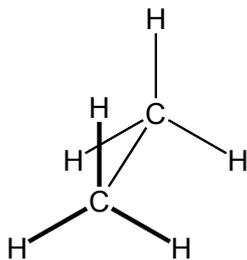
Aus Toluol soll nachfolgende substituierte Benzoesäure dargestellt werden.



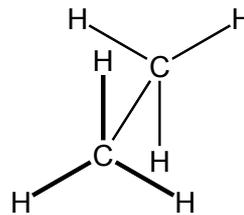
e) Geben Sie den Syntheseweg und die Reagenzien für die Synthese der obigen Verbindung aus Toluol an (maximal 2 Stufen).

### Aufgabe 3-20 Konformere

Energetisch unterschiedliche Molekülstrukturen, die durch Drehung um eine C-C-Einfachbindung entstehen, nennt man Konformere (Konformationsisomere). Für beispielsweise das Ethan-Molekül gibt es zwei ausgezeichnete Stellungen der beiden Methylgruppen bei einer Drehung um die C-C-Einfachbindung: Die ekliptische und gestaffelte Form.

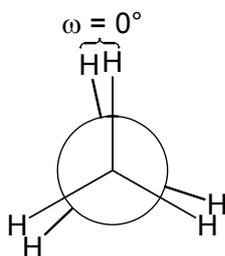


Ethan: ekliptische (syn) Struktur

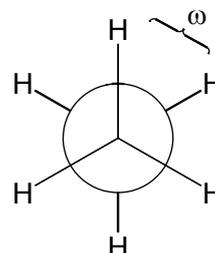


Ethan: gestaffelte (anti) Struktur

Als Newman-Projektion (Blickrichtung entlang der C-C-Bindung) wird folgendes Bild erhalten:



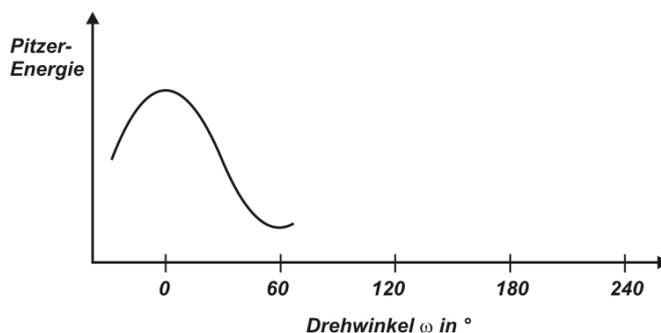
ekliptisch



gestaffelt

In einem Energiediagramm lässt sich die Veränderung der Torsionsspannung des Ethans (Pitzer-Energie) in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\omega$  aufzeichnen:

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2



- a) Vervollständigen Sie das Energiediagramm bis zu einem Drehwinkel  $\omega = 180^\circ$ .
- b) Interpretieren Sie den Kurvenverlauf der Torsionsspannung (Pitzer-Energie) in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\omega$  von 0 bis  $180^\circ$ .

Cyclohexan kommt in verschiedenen konformerer Strukturen vor. Es lassen sich zwei energiegleiche sesselförmige und eine wannenförmige Struktur mit einem unterschiedlichen Energiebetrag unterscheiden. Die sesselförmigen Konformerer können sich über wannenförmige Strukturen ineinander umwandeln.

- c) Zeichnen Sie diese drei Konformerer des Cyclohexans und deren gegenseitige Umwandlung.
- d) Begründen Sie, ob der Energiegehalt des wannenförmigen Cyclohexans größer oder kleiner gegenüber den sesselförmigen Konformerer ist.
- e) Zeichnen Sie die räumliche Struktur von cis-1,4 Dimethylcyclohexan in einer der sesselförmigen Konformationen. Geben Sie dabei an, ob die jeweiligen Methylgruppen an C1 und C4 axial (a-Position) oder äquatorial (e-Position) angeordnet sind.
- f) Wie verändert sich die Symmetrie bei cis-1,4 Dimethylcyclohexan bei einer Umwandlung in die zweite Sesselform? Wie verändern sich die Positionen der Methylgruppen (a- bzw. e-Position) an C1 und C4 bei einer entsprechenden Umwandlung in die zweite Sesselform?

Die beiden möglichen Konformerer von 1-Methylcyclohexan in Sesselform, in welchen die Methylgruppen einmal in der a-Position und zum anderen in der e-Position vorliegen, sind unterschiedlich verteilt. Eines der Konformerer liegt im Überschuss (90%) vor.

- g) Welches der beiden möglichen Konformerer –  $\text{CH}_3$ -Gruppe in a-Position oder e-Position – liegt im Überschuss vor? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit Hilfe von Newman-Projektionen (s. oben).

## Vierte Runde (Theorie)

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie in der 3.Runde und ein PSE zur Verfügung)

### Aufgabe 4-1 Altersbestimmung

Der radioaktive Zerfall von  $^{238}\text{U}$  wird zur Altersbestimmung von Mineralien verwendet. Es zerfällt letztendlich mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 4,511 \cdot 10^9 \text{ a}$  zu  $^{206}\text{Pb}$ .

Bei der Untersuchung eines Minerals wurde die folgenden Stoffmengenverhältnisse festgestellt:

$$\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{238}\text{U})} = 0,1224 \quad \text{und} \quad \frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})} = 75,41.$$

Da ebenfalls  $^{204}\text{Pb}$  detektiert wurde, ist zu schließen, dass in dem Mineral von vornherein auch natürliches Blei enthalten war.

Isotopenverhältnis im natürlichen Blei:

$$n(^{204}\text{Pb}) : n(^{206}\text{Pb}) : n(^{207}\text{Pb}) : n(^{208}\text{Pb}) = 1,48\% : 23,6\% : 22,6\% : 52,3\%$$

- Geben Sie an, wie sich die Atommasse (in u) und die Ordnungszahl eines Elementes bei einem  $\alpha$ -Zerfall bzw. bei einem  $\beta$ -Zerfall verändern.
- Bestimmen Sie das Alter des Minerals.

### Aufgabe 4-2 Kinetik

Saccharose wird in Wasser hydrolysiert und bildet dabei zwei Monosaccharide. Es handelt sich dabei um eine Reaktion erster Ordnung, die durch Wasserstoffionen katalysiert wird.

Bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit stellt man fest, dass sie bei  $35^\circ\text{C}$  4,1 mal größer ist als bei  $25^\circ\text{C}$ .

- Berechnen Sie die Aktivierungsenergie.

Ethanal zerfällt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt:

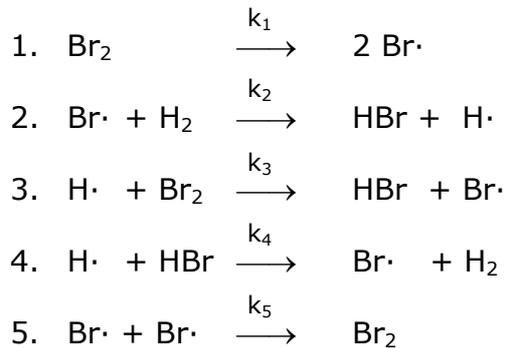
T / K	700	730	760	790	810	840	910	1000
k / [(mol/L) <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

b) Fertigen Sie eine Zeichnung an, die zu einer Geraden führt, und bestimmen Sie daraus die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor. Geben Sie diese Größen mit Einheiten an.

Das experimentell ermittelte Zeitgesetz für die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{HBr}$  hat eine recht komplizierte Form: 
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b \cdot [\text{HBr}]}$$
.

Man nimmt den folgenden Reaktionsmechanismus an:



Das Ganze kann als Kettenmechanismus aufgefasst werden.

c) Geben Sie für jede Reaktion an, ob es sich um Kettenstart (S), Kettenwachstum (W), Verzögerung (V) oder Kettenabbruch (A) handelt.

Um die Aufgabe zu erleichtern, soll die Reaktion im frühen Stadium, wenn die Konzentration von HBr sehr klein ist, betrachtet werden.<sup>2</sup>

d) Geben Sie an, wie sich die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit vereinfacht und welchen der Kettenschritte 1) bis 5) man unter diesen Voraussetzungen vernachlässigen kann.

Für die Radikale  $\text{H}\cdot$  und  $\text{Br}\cdot$  soll im Weiteren die Näherung des stationären Zustandes (steady state) benutzt werden.

e) Geben Sie die daraus folgenden Gleichungen an, und leiten Sie das in d) gefundene Zeitgesetz ab.

---

<sup>2</sup> nach Keeler, Wothers: Chemical Structure and Reactivity, Oxford 2008, Seite 436

### Aufgabe 4-3 Thermodynamik

a) Bestimmen Sie für die Darstellung von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren die thermodynamischen Größen Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie (Gibbs Energie), sowie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für diese Reaktion bei Standardbedingungen.

Bei Standardtemperatur läuft diese Reaktion wegen der hohen Aktivierungsenergie ( $\approx 230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) kaum ab, so dass im technischen Verfahren höhere Temperaturen und höhere Drücke gewählt werden. So ergibt sich z.B. bei erhöhter Temperatur und einem Druck von 200 bar eine Gleichgewichtsmischung mit 18 Vol.% Ammoniak.

Gehen Sie bei b) und c) davon aus, dass sich die Gase ideal verhalten und  $\Delta H$  bzw.  $\Delta S$  konstant sind.

b) Berechnen Sie  $K_p$  unter diesen Bedingungen.

c) Berechnen Sie die Temperatur, bei der diese Ausbeute erzielt wurde.

Im Gegensatz zu der in c) errechneten Temperatur liegt die tatsächliche Temperatur, die zu dem oben genannten Ergebnis (18 Vol%  $\text{NH}_3$ ) führt, tiefer.

d) Geben Sie Gründe für diese Abweichung an.

e) Berechnen Sie die Bindungsenthalpie  $\Delta_b H^\circ$  einer N-H – Bindung in  $\text{NH}_3$ .  
(hier: Bindungsenthalpie = Bindungsdissoziationsenthalpie, die Energie, die zur Trennung einer Bindung aufgewandt werden muss.)

f) Schätzen Sie die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$  des Radikals  $\cdot\text{NH}_2$  rechnerisch ab.

Verwenden Sie hier  $\Delta_b H^\circ(\text{H}-\text{NH}_2) = 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , unabhängig von Ihrem Ergebnis in e).

Daten:

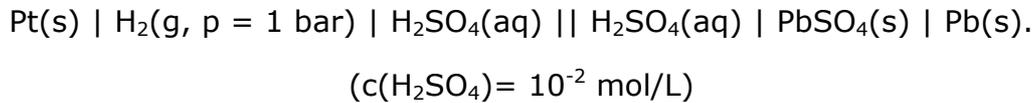
**Standarddruck  $p^0 = 1,000 \text{ bar} = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$**

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	- 45,9
$\Delta_f S^\circ$ in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	130,7	191,6	192,8

	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\text{N} = \text{N}$	$\text{N} - \text{N}$	$\text{H} - \text{H}$
Bindungsenthalpien $\Delta_b H^\circ$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	945	466	159	436

### Aufgabe 4-4 Elektrochemie

Gegeben sei die folgende galvanische Zelle:



- a) *Bestimmen Sie die Konzentration der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen in der Schwefelsäure und den pH-Wert der Lösung. Beachten Sie dabei  $pK_{s2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ !*
- b) *Geben Sie die konventionellen Zellreaktionen an.*  
(Konventionelle Zellreaktionen werden als Reduktionsgleichungen geschrieben, einerlei ob diese Reaktion in der Zelle stattfindet oder nicht.)

Das Potenzial der oben genannten Zelle beträgt  $-0,188 \text{ V}$  bei  $298,15 \text{ K}$ .  
Gehen Sie hier von  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  und  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  aus, unabhängig von dem Ergebnis in a).

- c) *Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von  $\text{PbSO}_4$ .*
- d) *Bestimmen Sie, um welchen Wert sich das Potenzial der Zelle ändert, wenn der Wasserstoffdruck halbiert wird.*

Gold löst sich nicht (besser reagiert nicht) in Salpetersäure, wohl aber in Königswasser, einer 3:1-Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure, die von Alchimisten entwickelt wurde, um Gold zu „lösen“.

Bei der Reaktion mit Königswasser entsteht der Komplex  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

- e) *Berechnen Sie aus den gegebenen Standardpotenzialen die Komplexbildungskonstante von  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $K_b = \frac{c([\text{AuCl}_4^-])/c_0}{(c(\text{Au}^{3+})/c_0) \cdot (c(\text{Cl}^-)/c_0)^4}$ .*

Daten:  $pK_{s2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = pK_s(\text{HSO}_4^-) = 1,92$   
 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$   
 $E^\circ([\text{AuCl}_4^-]/\text{Au} + 4 \text{ Cl}^-) = +1,00 \text{ V}$

### Aufgabe 4-5 Sauerstoff auf Kollisionskurs

In einem idealen Gas berechnet sich die Anzahl der Kollisionen mit einer Oberfläche nach der Formel

$$Z_{\text{Oberfläche}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_b \cdot T}}$$

mit  $p$  = Druck und  $T$  = abs. Temperatur des Gases,  $m$  = Masse eines Gaspartikels,  $k_b = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  Boltzmann-Konstante.

a) Bestimmen Sie die Einheit, in der sich  $Z_{\text{Oberfläche}}$  in dieser Formel errechnet, wenn Sie alle Größen in SI-Einheiten einsetzen.

In Notfällen werden Menschen mit reinem Sauerstoff beatmet.

Menschliche Lungen haben ungefähr  $75 \text{ m}^2$  Oberfläche. Die durchschnittliche Dauer eines Atemzuges beträgt  $5 \text{ s}$ , die durchschnittliche Temperatur im Krankenhaus  $20^\circ\text{C}$ . Man kann annehmen, dass der Atmosphärendruck ( $1,013 \text{ bar}$ ) in der Lunge während des Atmens gleich bleibt. Tatsächlich ändert er sich um weniger als  $1 \%$  während eines Atemzuges.

b) Schätzen Sie die Anzahl der Kollisionen von Sauerstoffmolekülen mit der Lungenoberfläche während eines Atemzuges ab.

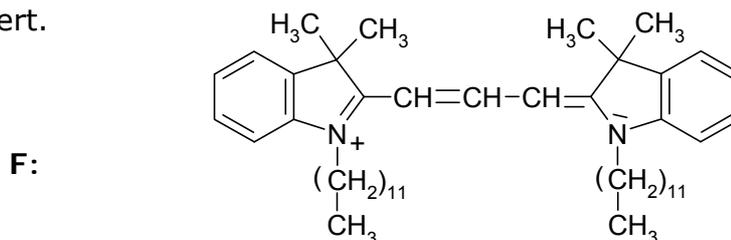
Pro Minute atmet der Mensch ungefähr  $270 \text{ mL CO}_2$  ( $37^\circ\text{C}$ ,  $1,013 \text{ bar}$ ) aus.

c) Wie viele Kollisionen des Sauerstoffs führen zu einem Austausch mit  $\text{CO}_2$ ? Welcher Anteil der Stöße war demnach „erfolgreich“?

Nehmen hier für die Zahl der Sauerstoffkollisionen  $Z = 9 \cdot 10^{29}$  an, unabhängig von Ihrem Ergebnis in b).

### Aufgabe 4-6 Lichtabsorption

An einem Carbocyanin-Farbstoff (F) der unten stehenden Formel kann die Beobachtung einzelner Moleküle demonstriert werden. Dazu werden Farbstoffmoleküle auf eine Oberfläche übertragen und dann mit Hilfe ihrer Fluoreszenzsignale lokalisiert.



#### Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche muss hinreichend niedrig sein, um einzelne Fluoreszenzpunkte unter dem Mikroskop erkennen zu können. Nicht mehr als 10 Moleküle pro  $\mu\text{m}^2$  auf der Probenoberfläche ist ein guter Wert.

10  $\mu\text{L}$  einer Lösung von F in Methanol wurden auf einen sehr sauberen Objektträger aus Glas übertragen. Der aufgetragene Tropfen bedeckte eine kreisförmige Fläche mit dem Durchmesser 4 mm.

a) *Berechnen Sie die molare Konzentration, die zu dem Wert 10 Moleküle pro  $\mu\text{m}^2$  führt.*

*(Nehmen Sie an, dass nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die Farbstoffmoleküle gleichmäßig auf der vorher benetzten Fläche verteilt sind.)*

Die Probe wurde mit dem Licht der 543,5 nm-Linie eines grünen He-Ne-Lasers belichtet. Die Leistung des Lasers zur Anregung der Farbstoffmoleküle wurde so abgestimmt, dass die belichtete kreisförmige Fläche (100 nm im Durchmesser) von  $3 \cdot 10^{10}$  Photonen pro Sekunde getroffen wurde.

b) *Berechnen Sie die Leistung, auf die der Laser abgestimmt wurde.*

Der Wirkungsquerschnitt eines Moleküls (cross section) ist seine effektive Fläche, die bei schwacher Belichtung alle ankommenden Photonen aufnimmt (wie eine idealisierte Solarzelle, die alle auf die Oberfläche fallenden Photonen einfängt).

c) *Berechnen Sie, auf welcher Fläche sich durchschnittlich ein Farbstoffmolekül befindet.*

Die belichteten Farbstoffmoleküle absorbieren unter den beschriebenen Bedingungen  $2,3 \cdot 10^5$  Photonen/s.

d) *Berechnen Sie den Wirkungsquerschnitt eines Moleküls.*

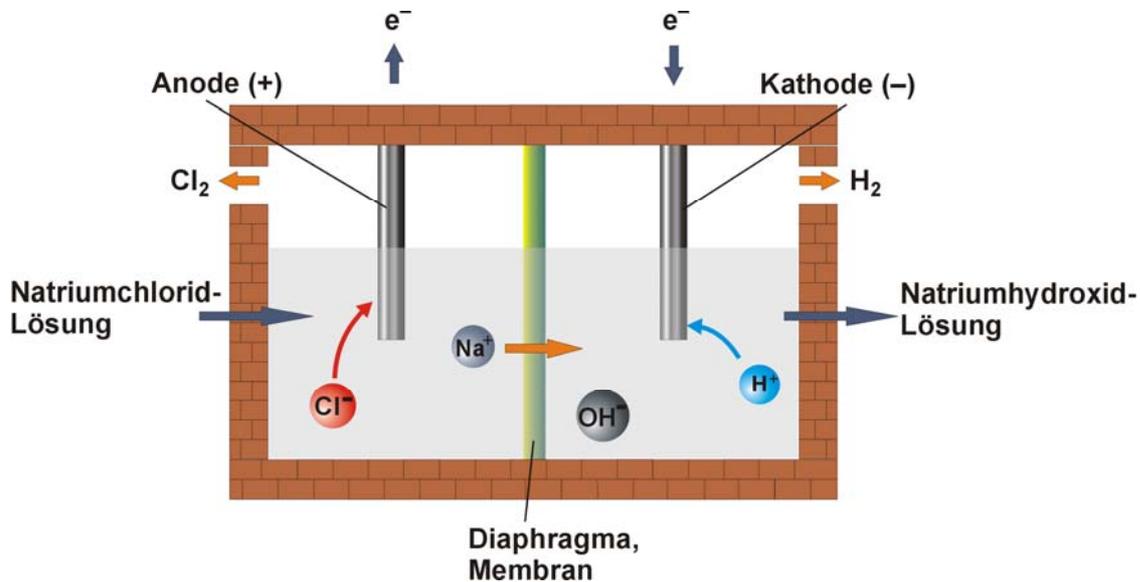
#### **Aufgabe 4-7            Etwas Chlorchemie**

Die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt eine schematische Darstellung des Membranverfahrens, welches zur Gewinnung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus einer Kochsalz-Lösung angewandt wird (Chlor-Alkali-Elektrolyse).

Wichtig ist bei dem Verfahren, dass die beiden Reaktionsräume voneinander getrennt sind. Ansonsten würde neben einem Gasgemisch aus Chlor und Wasserstoff (welches bei Tageslicht langsam zu Chlorwasserstoff reagiert) ein weiteres

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Produkt **A** aus Chlor und Natronlauge auftreten, das sonst beim Diaphragmaverfahren nicht entsteht.



a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von **A**.

Die Verbindung **A** wird andererseits gezielt hergestellt und in Form einer 1,5%-igen Lösung in Wasser als Bleichmittel für den Haushalt angeboten. Die Werbung verspricht: „...zerfällt zu Kochsalz und Sauerstoff und gefährdet so nicht die Umwelt...“. Hat die Werbung Recht?

b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des in der Werbung propagierten Zerfalls einer wässrigen Lösung der Verbindung **A**.

Konzentriertere wässrige Lösungen von **A** sind oftmals gelblich verfärbt.

c) Welche Verbindung ist für die gelbliche Verfärbung verantwortlich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung dieser Verbindung.

Wird eine wässrige (besser noch alkalische) Lösung der Verbindung **A** erhitzt (das Bleichmittel wird beispielsweise zur Kochwäsche gegeben) entsteht neben Kochsalz eine umweltgefährliche Verbindung **B**.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von **B**.

#### Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Wird eine wässrige Lösung von **B** mit einer wässrigen Bariumnitrat-Lösung versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag **C** aus, der beim Erhitzen Bariumchlorid und einen weißen Feststoff **D** bildet.

e) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von C.*

f) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von D.*

Elementares Chlor reagiert mit fast allen Elementen direkt, ausgenommen sind die Edelgase, Stickstoff und Sauerstoff.

Wird Chlorgas z. B. bei einer Temperatur von 240°C in geschmolzenen Schwefel eingeleitet, entsteht eine binäre Verbindung **E**, welche mit weiterem Chlorgas langsam (rasch in Gegenwart von Fe(III) oder Iod) in eine rotgefärbte Flüssigkeit **F** übergeht. Diese binäre Verbindung **F** enthält 68,9 Massenprozent Chlor und bildet im Gleichgewicht stets etwas Verbindung **E** und Chlor.

g) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von E.*

h) *Formulieren Sie die Gleichung für das Gleichgewicht zwischen E und F.*

Die Oxidation von Verbindung **F** liefert eine sauerstoffarme Verbindung **G** und eine sauerstoffreiche Verbindung **H**.

i) *Formulieren Sie die Bildungsgleichung von G und H aus F.*

Die bei Standardbedingungen flüssigen Verbindungen **G** und **H** reagieren heftig mit Wasser. Daher eignet sich Verbindung **G** hervorragend für die Entfernung geringster Wasserspuren in Apparaturen, in dem **G** einfach unter Rückfluss gekocht wird und die gasförmigen Produkte aus der Reaktion mit Wasser entweichen. Nicht hydrolysiertes (umgesetztes) **G** lässt sich durch Erhitzen im Vakuum entfernen.

j) *Formulieren Sie die Gleichung für die Reaktion von G mit Wasser.*

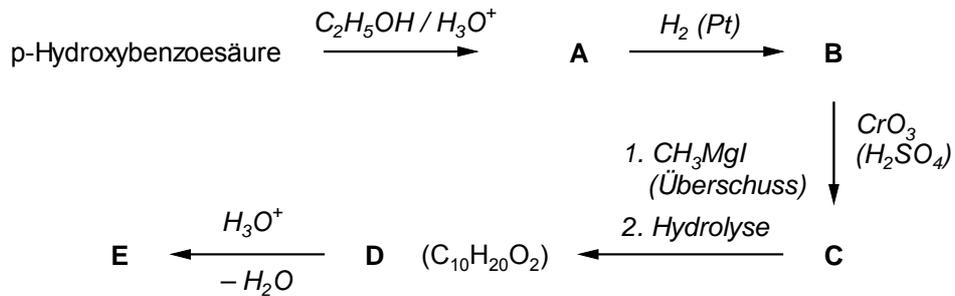
k) *Formulieren Sie die Lewis-Formeln für die Verbindungen E, F, G und H. Welche Strukturen wären nach dem VSEPR-Modell für F, G und H zu erwarten? Fertigen Sie räumliche Zeichnungen unter Berücksichtigung freier Elektronenpaare an und benennen Sie die jeweilige Struktur.*

l) *Von welchen Sauerstoffsäuren lassen sich G und H formal ableiten?*

**Aufgabe 4-8      Synthesen organischer Verbindungen**

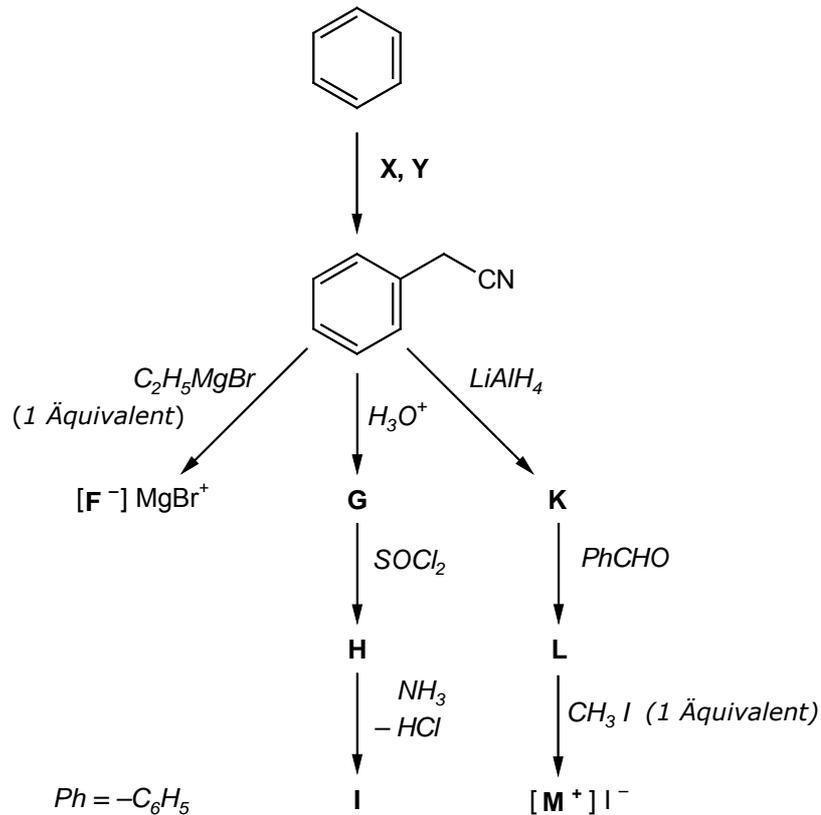
Vervollständigen Sie in den nachfolgenden Reaktionsschemata die einzelnen Reaktionen durch Einfügen der entsprechenden Strukturformeln.

a)



Verbindung C zeigt im IR eine starke Absorptionsbande bei ca.  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Verbindung E enthält keine C = C -Doppelbindung.

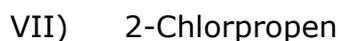
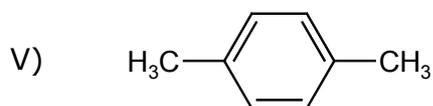
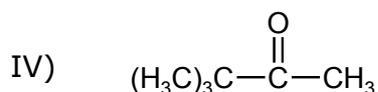
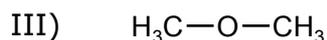
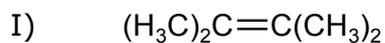
b)



(das Reaktionsschema enthält keine stöchiometrischen Angaben)

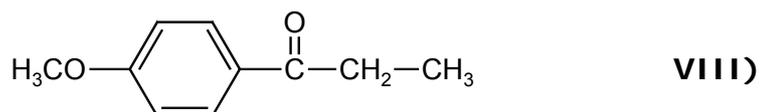
### Aufgabe 4-9 NMR-Spektroskopie und Struktur

Die nachfolgenden Verbindungen sollen mit Hilfe  $^1\text{H-NMR}$  und mit  $^{13}\text{C-NMR}$  untersucht werden:



- a) *Wie viele Signale erwarten Sie jeweils in den  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei den verschiedenen Verbindungen I) bis VII)? (Die Spektren sollen bei Raumtemperatur aufgenommen werden.)*

Das  $^1\text{H NMR}$  von **VIII)** zeigt insgesamt 5 Signale.



Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) liegen bei

$$\delta_1 = 6,98 \text{ (Dublett)}$$

$$\delta_2 = 8,0 \text{ (Dublett)}$$

$$\delta_3 = 3,90 \text{ (Singulett)}$$

$$\delta_4 = 2,95 \text{ (Quartett)}$$

$$\delta_5 = 1,2 \text{ (Triplet)}$$

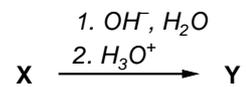
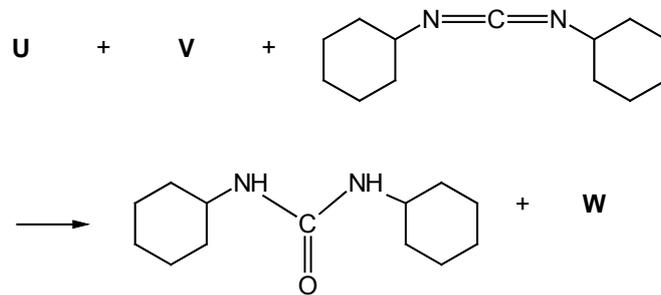
- b) *Ordnen Sie die 5 Signale den jeweiligen Protonen der Verbindung **VIII)** zu.*

Mit Hilfe der Begriffe „abgeschirmt“ und „entschirmt“ werden Unterschiede in der Lage der chemischen Verschiebung  $\delta$  von Protonen interpretiert.



Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Schritt 3:



Schritt 5:

- b) Bestimmen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **U** bis **Y**.  
Geben Sie jeweils kurz an, zu welchem Zweck die einzelnen Schritte durchgeführt werden.

## Vierte Runde (Praxis)

### Aufgabe 4-11 Synthese von Zimtsäuremethylester

In diesem Experiment wird Zimtsäure (E-3-Phenylacrylsäure, E-3-Phenylpropensäure) protonenkatalysiert in den Methylester überführt.

#### Geräte:

100-mL-Rundhalskolben, 10-mL-Messzylinder, 1 mL-Messpipette, Rückflusskühler, Schläuche, 300 mL Becherglas, Stativmaterial, Heizhaube, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, Filtrierpapier und Druckschlauch, DC-Platte, DC-Kammer.

#### Chemikalien:

Zimtsäure,  $C_9H_8O_2$  (s), (reizend, Xi),  
Methanol,  $H_3COH$  (l), (giftig, T; leichtentzündlich, F),  
Ethanol,  $C_2H_5OH$  (l),  
konzentrierte Schwefelsäure,  $H_2SO_4$  (l), (ätzend, C),  
Laufmittel Toluol/Eisessig (30:5),  
demineralisiertes Wasser, Eis

#### Sicherheitsvorschriften:

Vorsicht beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure. Methanol ist giftig!  
Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

#### Durchführung:

5,00 g Zimtsäure werden in einen 100-mL-Rundhalskolben gegeben und mit 10 mL Methanol versetzt. Im Abzug werden mit einer Pipette 0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt und kurz geschüttelt. Es wird für etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in ein 300-mL-Becherglas gegeben, in dem sich etwas zerkleinertes Eis befindet.

Der ausgefallene Niederschlag wird mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert und mit wenig kaltem, demineralisiertem Wasser gewaschen. Im Anschluss wird zur Umkristallisation in wenig Ethanol gelöst und die Lösung zur Kristallisation stehen gelassen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und in das vorgesehene, tarierte Becherglas gegeben.

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm von Zimtsäure und dem Produkt an. Übertragen Sie das DC in die Antwortbögen und geben Sie das DC zusammen mit dem Produkt (Becherglas) beim Assistenten ab.

#### Entsorgung:

Die abgesaugte Flüssigkeit wird im Behälter für organische Abfälle entsorgt.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Zimtsäure.
- b) Berechnen Sie die theoretisch maximale Ausbeute an Zimtsäuremethylester.
- c) Ermitteln Sie die  $R_f$ -Werte des Eduktes und des Produktes

### Aufgabe 4-12 Herstellung und Einstellung einer Zinksulfat-Maßlösung

#### Geräte:

Trichter ( $\varnothing = 10$  cm), 250-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, Peleusball, 300-mL-Weithals-Erlenmeyerkolben, 5-mL-Messpipette, 25-mL-Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial, Spatel

#### Chemikalien:

Zinksulfat-Heptahydrat,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (s), (gesundheitsschädlich, Xn; umweltgefährlich, N),

Indikator-Puffertabletten, (gesundheitsschädlich, Xn),

Ammoniak-Lösung,  $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ , (C, ätzend; N, umweltgefährlich),

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung  
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ,

demineralisiertes Wasser

#### Sicherheitsvorschriften:

Schutzbrille tragen!

#### Durchführung:

Das Zinksulfat-Heptahydrat wird vollständig in einen 250-mL-Messkolben überführt, in 50 - 100 mL demineralisiertem Wasser unter leichtem Schwenken gelöst, mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut geschüttelt.

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Mit einer Vollpipette werden genau 20 mL Na<sub>2</sub>EDTA-Maßlösung,  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ , in einen Erlenmeyerkolben gegeben und auf ein Arbeitsvolumen von 100 mL aufgefüllt. Zu dieser Lösung werden eine Indikatorpuffertablette und nach deren Lösung 2 mL einer Ammoniak-Lösung,  $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ , hinzugefügt. Es wird zügig mit der hergestellten Zinksulfat-Lösung bis zum Umschlag von grün nach rot titriert.

#### Entsorgung:

**Die austitrierten Lösungen werden in den Behälter für wässrige Schwermetallabfälle überführt.**

- a) *Berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta$  in mg/L an Zink in Ihrer Probelösung!*
- b) *Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration Ihrer Zinksulfat-Maßlösung.*

### **Aufgabe 4-13      Komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium**

In diesem Experiment werden die Metall-Ionen Eisen und Aluminium mit Hilfe der Komplexometrie bestimmt. Zunächst ermittelt man die Massenkonzentration  $\beta_1$  von Eisen durch eine direkte Titration mit Na<sub>2</sub>EDTA-Maßlösung gegen 5-Sulfosalicylsäure. Im Anschluss wird in der gleichen Probe die Massenkonzentration  $\beta_2$  von Aluminium durch eine Rücktitration von Na<sub>2</sub>EDTA-Maßlösung mit Zinksulfat-Maßlösung gegen Xylenolorange bestimmt.

#### Geräte:

100-mL-Messkolben mit Stopfen, 10-mL-Vollpipette, 25-mL-Vollpipette, 5-mL-Messpipette, Peleusball, 300-mL-Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, Pasteurpipetten mit Gummihütchen, Universal-Indikator-Papier, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Ceranplatte

#### Chemikalien:

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, Na<sub>2</sub>EDTA · 2 H<sub>2</sub>O-Maßlösung  
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ,

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung  
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  
5-Sulfosalicylsäure-Lösung,  
Xylenolorange-Indikatorverreibung  
Natriumacetat,  
Zinksulfat-Maßlösung ( $c = 0,100 \text{ mol/L}$ )  
Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ , (reizend, Xi)  
demineralisiertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$

**Sicherheitshinweise:** Schutzbrille tragen!

#### **Durchführung:**

Die Probelösung (100 mL Messkolben) wird mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchmischt

Zur **Bestimmung des Eisens** werden mit einer Vollpipette genau 10 mL der Probelösung in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von 150-200 mL aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf einen Wert von 2 – 2,5 eingestellt. Nach Zugabe von 1 mL der 5-Sulfosalicylsäure-Lösung wird mit  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ) von violett nach leicht gelb titriert. Kurz vor Ende der Titration sollte die Zugabe der  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung langsam erfolgen.

Zur **Bestimmung des Aluminiums** werden der Lösung nach der Bestimmung des Eisens genau 25 mL  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) hinzugesetzt und für 5 – 10 Minuten aufgeköcht. Nachdem die Probelösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird durch Zugabe von 2 – 3 gehäuften Spateln Natriumacetat der pH-Wert auf 5 eingestellt und die Lösung mit 2 Mikrospatelspitzen Xylenolorange-Indikatorverreibung versetzt. Es wird mit Zinksulfat-Maßlösung ( $c = 0,100 \text{ mol/L}$ ) bis zum Farbumschlag von gelb nach rosa/rot titriert.

#### **Entsorgung:**

Die austitrierte Lösung wird in den Sammelbehälter für schwermetallhaltige Abfälle gegeben. Reste der  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Lösung können in den Ausguss gegeben werden.

- a) Berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta_1$  in mg/L an Eisen in Ihrer Probelösung!
- b) Berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta_2$  in mg/L an Aluminium in Ihrer Probelösung!

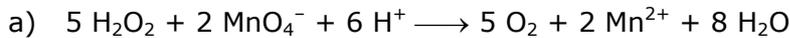
## **Teil 2**

### **Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden**

Die Lösungen sind ausführlicher dargestellt, als es von den Schülern erwartet wird. Es soll denen, die ein Fachgebiet nicht so gut beherrschen, helfen, die Lösungswege nachzuvollziehen.

## Die Lösungen der ersten Runde

### Lösung Aufgabe 1-1



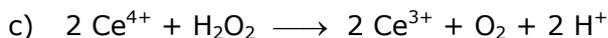
b) Probe A: durchschn. Verbrauch = 19,10 mL (Titration Nr. 4 nicht berücksichtigt)

$$\begin{aligned} \text{Massenanteil in \%} &= \frac{\text{Verbrauch} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 5 \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 4 \cdot 100}{2 \cdot m(\text{Probe A})} \% \\ &= \frac{19,10 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 5 \cdot 34,02 \text{ g/mol} \cdot 4 \cdot 100}{2 \cdot 5,175 \text{ g}} \% = 2,51 \% \end{aligned}$$

Probe B: durchschn. Verbrauch = 19,98 mL (Titration Nr. 3 nicht berücksichtigt)

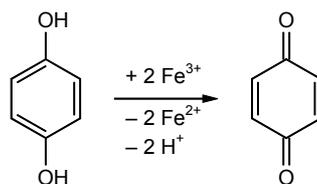
$$\begin{aligned} \text{Massenanteil in \%} &= \frac{\text{Verbrauch} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 5 \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 5 \cdot 100}{2 \cdot m(\text{Probe B})} \% \\ &= \frac{19,98 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 5 \cdot 34,02 \text{ g/mol} \cdot 5 \cdot 100}{2 \cdot 3,450 \text{ g}} \% = 4,93 \% \end{aligned}$$

Die Entwickleremulsion der Probe B sollte auf Grund der höheren Wasserstoffperoxid-Konzentration die für die hellere Haarfarbe sein.



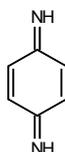
d) Bereits in neutraler und vor allem in alkalischer Lösung entstehen schwerlösliche Cerperoxidhydrate der Zusammensetzung  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{OOH})$  und je nach pH auch  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , so dass eine Reduktion ausbleibt. In stark saurer Lösung wird Ce(IV) dagegen quantitativ durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert.

e) Oxidation von 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon)



f) Dihydroxybenzole und Diaminobenzole haben die gleiche Elektronenzahl (sie sind isoelektronisch): Phenylenrest mit den Substituenten  $-\text{OH}$  und  $-\text{NH}_2$ , die jeweils 7 Elektronen besitzen. Ebenfalls sind die Oxidationsprodukte mit  $=\ddot{\text{O}}$  und  $=\bar{\text{N}}\text{H}$  als Substituenten mit jeweils 6 Elektronen isoelektronisch. Die Reaktionen sind in diesem Sinne vergleichbar.

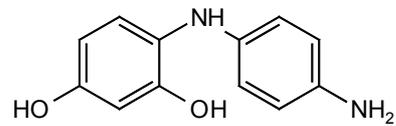
g) Struktur der Verbindung X.



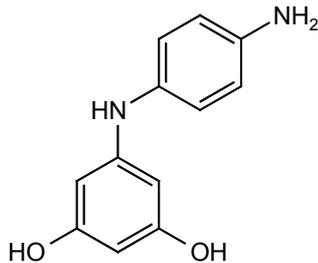
## Lösungen 1.Runde

h)

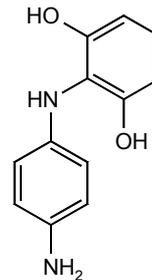
Y(1)



Y(2)



Y(3)



Y(1) wird bevorzugt gebildet. Grund: Zweitsubstitutionen in o- und p-Positionen

Y(2) Entstehung ist durch Metasubstitution verhindert

Y(3) Nebenreaktion, da durch sterische Hinderung die o-Substitution behindert ist.

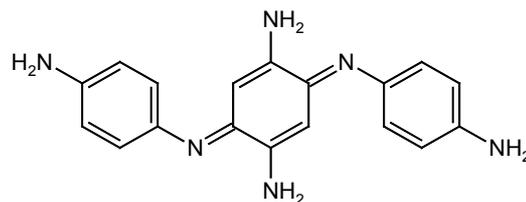
- i) Farbigkeit: Organische Moleküle mit einem „Chromophor“ (von griech.: chroma = Farbe und phoros = tragend) sind farbig. Bei den chromophoren Gruppen handelt es sich im Allgemeinen um ausgedehnte  $\pi$ -Systeme, die aus ungesättigten Atom-Gruppierungen, wie beispielsweise den Chromophoren C=C, C=O, C=S, C=N, N=O, aufbauen. Betrachtet man ein solches isoliertes Chromophor, so erscheint dieses farblos, da dessen Absorption im kurzwelligen Bereich liegt. Durch die Konjugation der  $\pi$ -Elektronen des einzelnen Chromophors zu weiteren ungesättigten Atom-Gruppierungen entstehen Moleküle, deren Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet liegen. Hochkonjugierte, aus einzelnen Chromophoren aufgebaute Systeme sind farbig. Organische Farbstoffe enthalten daher oftmals Gruppierungen, wie Imino- Azo-, Azoxy- oder Chinon-Gruppen und besitzen häufig chinoide oder indigoide Systeme.

- j) 1,4-Diaminobenzol (1,4-Phenylendiamin): R 23/24/25-36-43-50/53, S 28.1-36/37-45-60-61

Resorcin: R 22-36/38-50, S 26-61

Wasserstoffperoxid w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 35 %: R 22-37/38-41, S 26-39

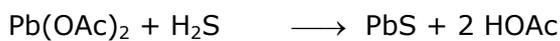
- k) Struktur Z:



## Lösungen 1.Runde

- l) Durch Zugabe des Kupplers (Resorcin) im Überschuss kann die Zwischenreaktion zu Z unterdrückt werden.
- m) Praktische Maßnahmen: Wasserdichte Handschuhe, kein Kontakt mit der Kopfhaut (keine Entfettung der Kopfhaut durch Waschen), längerfristige Resorption durch die Haut vermeiden (z. B. Einwirkzeit nicht überschreiten).
- n) Bei den Pigment handelt es sich um eine Mischung von Zinksulfid und Bariumsulfat (Lithopone).

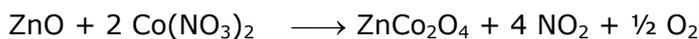
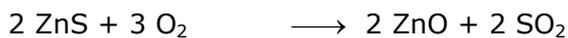
**A** Nachweis von Sulfid als schwarzes Bleisulfid:



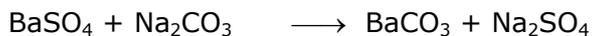
**B** Fällung von weißem Zinksulfid:



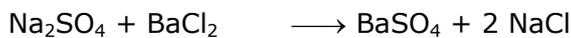
**C** Bildung von grünem Rinmans Grün:



**D** Aufschluss von Bariumsulfat:



**E** Nachweis der Sulfat-Anionen als weißes Bariumsulfat:



**F** Fällung von weißem Bariumcarbonat:



**G** Nachweis von Barium als weißes Bariumsulfat:



**H** Nachweis von Barium als gelbes Bariumchromat:



- o) Verhältnis zur Zeit  $t_x$   $n(^{14}C)/n(^{12}C) = 1,176 \cdot 10^{-12}$   
 Verhältnis zur Zeit  $t_{2002}$   $n(^{14}C)/n(^{12}C) = 1,1034 \cdot 10^{-12}$

beide Gleichungen werden nach  $n(^{12}C)$  aufgelöst, die rechten Seiten gleichgesetzt:

$$n(^{14}C_{t_x}) = \frac{n(^{14}C_{t_{2002}}) \cdot 1,176 \cdot 10^{-12}}{1,1034 \cdot 10^{-12}} = 1,0658 \cdot n(^{14}C_{t_{2002}})$$

damit folgt mit  $n(^{14}C_{t_{2002}}) = n(^{14}C_{t_x}) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$

$(\lambda = \ln 2 / t_{1/2} \text{ und } t = (2002 - t_x) \text{ Jahre})$

$$\ln \frac{1,0658 \cdot n(^{14}C_{t_{2002}})}{n(^{14}C_{t_{2002}})} = \frac{0,693}{5730 \text{ a}} \cdot t \Leftrightarrow t = 526,88 \text{ a}$$

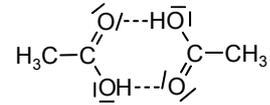
$$t_x = 2002 - 526,88 = \underline{1675,12}$$

Die Haarprobe stammt aus dem Jahr 1675.

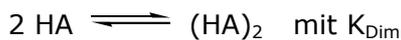
## Die Lösungen der zweiten Runde

### Lösung Aufgabe 2-1

- a) Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sich die Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel erhöht.



$$b) c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = \frac{n_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Tol}}} = \frac{m_{\text{gesamt}}}{M_{\text{HA}} \cdot V_{\text{Tol}}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{152,15 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ L}} = 7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$\frac{c((\text{HA})_2)}{c(\text{HA})^2} = 16,4 \text{ (mol/L)}^{-1} \quad c((\text{HA})_2) \cdot 1 \text{ mol/L} = 16,4 \cdot c(\text{HA})^2 \quad (1)$$

außerdem gilt  $c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + 2 \cdot c((\text{HA})_2)$

$$7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = c(\text{HA}) + 2 \cdot c((\text{HA})_2) \quad (2)$$

$$\Rightarrow \text{ mit } x = c(\text{HA})/(\text{mol/L}) \quad 7,23 \cdot 10^{-5} = x + 2 \cdot 16,4 \cdot x^2$$

$$x^2 + (2 \cdot 16,4)^{-1} \cdot x - 7,23 \cdot 10^{-5}/(2 \cdot 16,4) = 0$$

$$x = 7,21 \cdot 10^{-5} \quad c(\text{HA}) = 7,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad c((\text{HA})_2) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\beta = c((\text{HA})_2)/c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = 10^{-7}/7,23 \cdot 10^{-5} \quad \beta = 1,38 \cdot 10^{-3}$$

(Benutzt man zur Berechnung von  $c((\text{HA})_2)$  Gleichung (1), ergibt sich

$$c((\text{HA})_2) = 8,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L und } \beta = 1,18 \cdot 10^{-3}$$

**Folgerung:** Das Ausmaß der Dimerisierung ist so gering, dass sie bei den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt werden muss.

- c) In allen drei Fällen gilt:

$$m_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = 5,5 \text{ mg}, \quad n_{\text{gesamt}} = 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol (siehe b)}$$

$$\frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2 \quad \frac{n(\text{HA})_{\text{Tol}}/0,5 \text{ L}}{n(\text{HA})_{\text{Was}}/0,25 \text{ L}} = 2 \quad \Rightarrow n(\text{HA})_{\text{Tol}} = 4 \cdot n(\text{HA})_{\text{Was}} \quad (3)$$

$$n_{\text{gesamt}} = n(\text{HA})_{\text{Tol}} + n(\text{HA})_{\text{Was}} + n(\text{A}^-)_{\text{Was}} \quad (4)$$

(i) Vereinfachung: Die Lösung ist so sauer, dass die Säure HA praktisch nicht in Ionen zerfällt, d.h.  $n(\text{A}^-)_{\text{Was}} = 0 \text{ mol/L}$

$$\text{mit (3) und (4)} \Rightarrow n_{\text{gesamt}} = 5 \cdot n(\text{HA})_{\text{Was}}$$

$$\Rightarrow n(\text{HA})_{\text{Was}} = 0,2 \cdot n_{\text{gesamt}} \quad \Rightarrow 20\% \text{ (w/w) werden extrahiert.}$$

Anmerkung: Bei der geringen Menge Säure, die eingetragen wird, verändert sich die Wasserstoffionenkonzentration sicher nicht im Bereich der in dieser Aufgabe verwendeten Genauigkeit, d.h.  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,000 \text{ mol/L}$ . Dann ergibt sich nach dem Protolysegleichgewicht  $10^{-2,97} = 1,072 \cdot 10^{-3} = c(\text{A}^-)_{\text{Was}}/c(\text{HA})_{\text{Was}}$ , d.h. nur 0,107 % von HA liegen in Form von  $\text{A}^-$  vor. Rechnet man mit  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,000 \text{ mol/L}$  und bezieht dennoch die Protolyse mit ein, kommt man ebenfalls auf den Wert 20,0 %!

## Lösungen 2. Runde

- (ii) Vereinfachung: Durch die geringe Menge Säure, die extrahiert wird, ändert sich  $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$  praktisch nicht und damit auch  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ mol/L}$  nicht.

$$n_{\text{gesamt}} = 5 \cdot n(\text{HA})_{\text{Was}} + n(\text{A}^-)_{\text{Was}}$$

$$\text{Protolysegleichgewicht: } K_s = \frac{c(\text{A}^-)_{\text{Was}} \cdot 10^{-14}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} \Rightarrow c(\text{HA})_{\text{Was}} = 10^{-11,03} \cdot c(\text{A}^-)_{\text{Was}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{gesamt}} = (5 \cdot 10^{-11,03} + 1) \cdot n(\text{A}^-)_{\text{Was}} \quad \Rightarrow \quad n(\text{A}^-)_{\text{Was}} = n_{\text{gesamt}}$$

d.h. die gesamte Säure HA liegt als  $\text{A}^-$  vor, 100% werden extrahiert.

- (iii) Wegen der Protolyse der Säure in Wasser ist hier  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)_{\text{Was}}$

$$10^{-2,97} = \frac{c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} \quad c(\text{HA})_{\text{Was}} = 10^{+2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}}$$

$$\frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2 \quad c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 2 \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}}$$

$$n_{\text{gesamt}} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot 0,5 \text{ L} + [c(\text{HA})_{\text{Was}} + c(\text{A}^-)_{\text{Was}}] \cdot 0,25 \text{ L}$$

$$\Rightarrow 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 1 \cdot 10^{2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + 0,25 \cdot 10^{2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + 0,25 \cdot c(\text{A}^-)_{\text{Was}}$$

$$c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + \frac{0,25}{1,25 \cdot 10^{2,97}} c(\text{A}^-)_{\text{Was}} - \frac{3,62 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{2,97}} \text{ mol/L} = 0$$

$$(c_1(\text{A}^-)_{\text{Was}} = 9,903 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L})$$

$$c_2(\text{HA})_{\text{Was}} = 9,153 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 2 \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}}$$

$$c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$\text{mit } c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = 7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\frac{1,83 \cdot 10^{-5}}{7,23 \cdot 10^{-5}} \cdot 100\% = 74,7\% \text{ sind in die wässrige Phase übergegangen.}$$

- d) Wenn mindestens 76 % der Säure ausgeschüttelt werden sollen, verbleiben höchstens 24 % in der toluolischen Lösung. Nach dem 1. Ausschütteln befinden sich noch (100 - 21) % der Ausgangsstoffmenge in der organischen Phase.

$$\text{Nach dem 1. Ausschütteln } n_{1,\text{Tol}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79$$

$$\text{nach dem 2. Ausschütteln } n_{2,\text{Tol}} = n_{1,\text{To}} \cdot 0,79 = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^2 \quad \text{usw.}$$

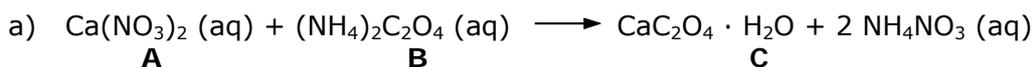
$$\text{nach dem i. Ausschütteln } n_{i,\text{Tol}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^i$$

$$n_{i,\text{Tol}} \leq 0,24 \cdot n_{\text{gesamt}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^i$$

$$\Rightarrow \lg 0,24 = i \cdot \lg 0,79 \quad i = 6,05$$

Man muss mindestens 7 Mal Ausschütteln.

### Lösung Aufgabe 2-2



$$\text{b) } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = \frac{16,41}{12,011} : \frac{1,39}{1,008} : \frac{0,11}{14,007} = 1,37 : 1,38 : 0,008$$

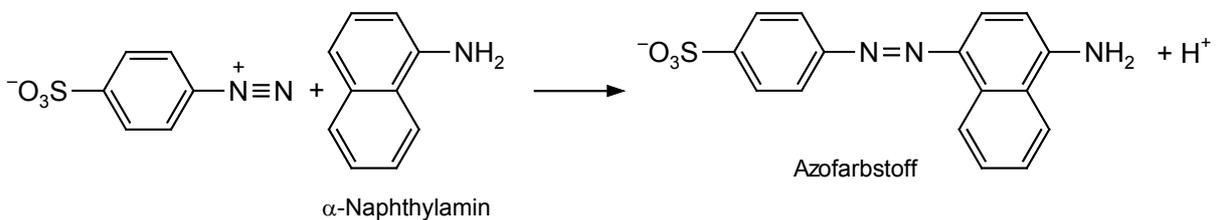
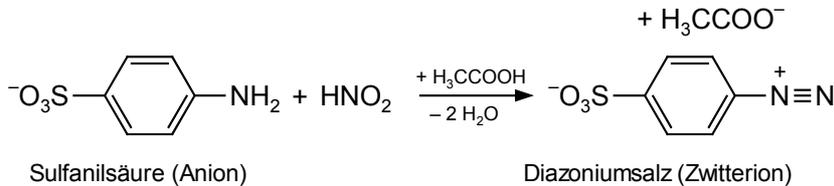
$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = 171,3 : 172,5 : 1 \quad \text{Stickstoff wird nicht berücksichtigt (stammt aus einer Verunreinigung)}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 1 : 1$$

## Lösungen 2. Runde

$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,11 \text{ g/mol} \Rightarrow$  theoretisch: C: 16,44%, H: 1,38 %, N: ./.

- c) i)  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$   
 ii)  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Sr}^{2+} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4$   
 iii)  $\text{NO}_3^- + \text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$



- iv)  $\text{NO}_3^- + 4 \text{Zn} + 7 \text{OH}^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 4 [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$   
 v)  $\text{NO}_3^- + 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NO} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$   
 vi)  $2 \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$   
 vii)  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$   
 viii)  $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 ix)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

d) 1. Massestufe:  $\text{H}_2\text{O}$ , theo.: 12,3%, exp.: 12,3%



2. Massestufe:  $\text{CO}$ , theo.: 19,2%, exp.: 18,0%



3. Massestufe:  $\text{CO}_2$ , theo.: 30,1%, exp.: 28,8%



- e) Calcit, Aragonit, Vaterit  
 f) Calcit  
 g) Allotropie  
 h) Es ist Calcit entstanden  
 i) Mathematisch handelt es sich bei der Elementarzelle um ein rechtwinkeliges Prisma mit einer Raute als Grundfläche.

Die Grundfläche berechnet sich zu  $A = a^2 \cdot \sin \gamma \Rightarrow V = a^2 \cdot \sin \gamma \cdot c$

mit den angegebenen Daten ergibt sich für das Volumen:

$$A = 21,512 \text{ \AA}^2,$$

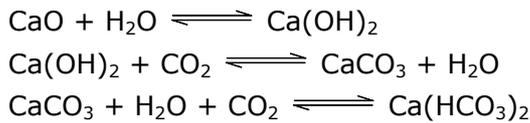
$$V = 368,3 \text{ \AA}^3 \text{ (0,3683 nm}^3\text{)}$$

## Lösungen 2. Runde

j)  $d = m/V$ ;  $M(\text{CaCO}_3) = 100,08 \text{ g/mol}$ ,  $Z = 6$ ,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$   

$$d = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V} = \frac{100,08 \text{ g/mol} \cdot 6}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 368,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 2,71 \text{ g/cm}^3 \quad \mathbf{d = 2,71 \text{ g/cm}^3}$$

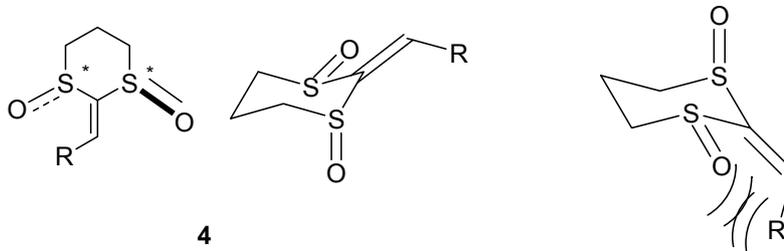
k) Es bildet sich Calciumcarbonat, welches sich im Überschuss von Kohlenstoffdioxid durch Verschiebung des Gleichgewichts wieder löst:



### Lösungen Aufgabe 2-3

a) **1** [1,3]-Dithian                      **2** 2-Trimethylsilyl-[1,3]-dithian

b)

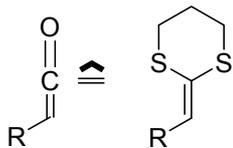


sterische Hinderung

Die Konformation mit der äquatorialen Position des Restes CHR ist sterisch weniger gehindert und sollte daher bevorzugt eingenommen werden.

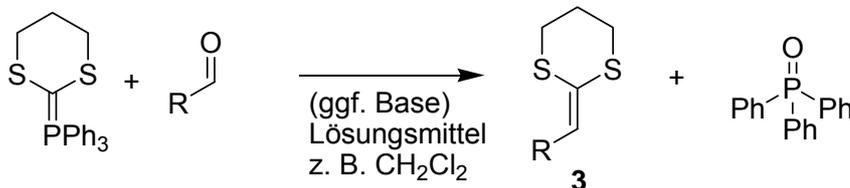
c) Man muss (-)-DET in der Sharpless-artigen Oxidation von **3**  $\rightarrow$  **4** verwenden

d)

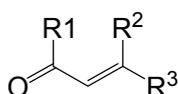


Betrachtet man die Verbindung links, die als Keten bezeichnet wird, so erhält man durch eine formale Dithioacetalisierung der Carbonylgruppe Verbindungen vom Typ **3** in Schema 1 (vgl. Aufgabenteil).

e)

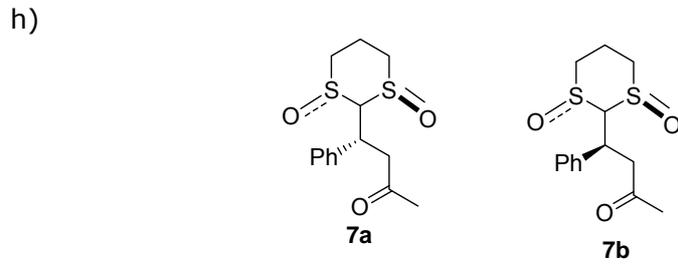
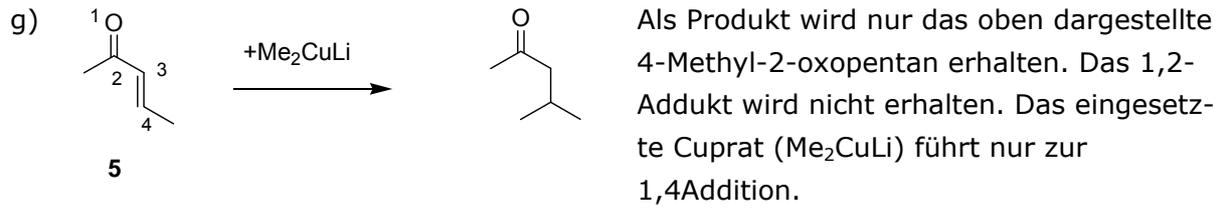


f)

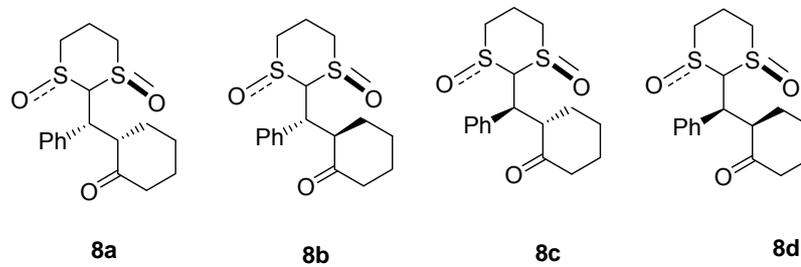


Eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. Reaktivität: In  $\beta$ -Position ist ein Angriff von Nucleophilen begünstigt (1,4-Addition). Der Angriff von Nucleophilen direkt am Carbonyl-C-Atom ist eben falls möglich und führt zum 1,2-Additionsprodukt.

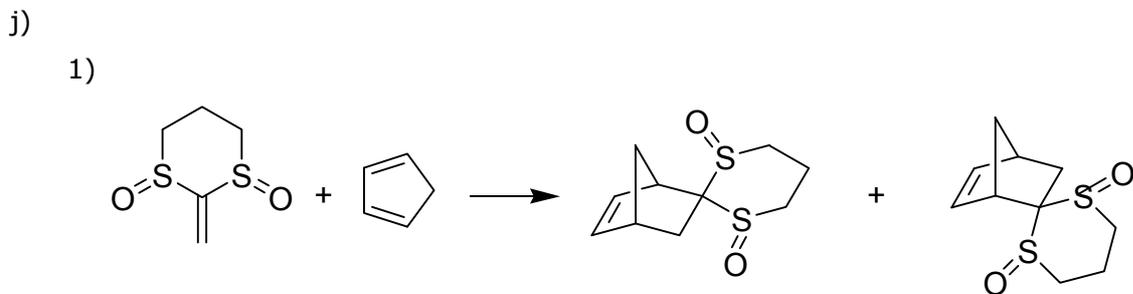
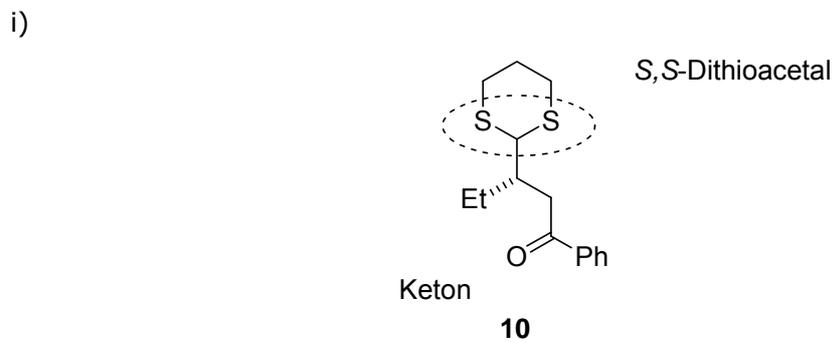
Lösungen 2. Runde



Diastereomere



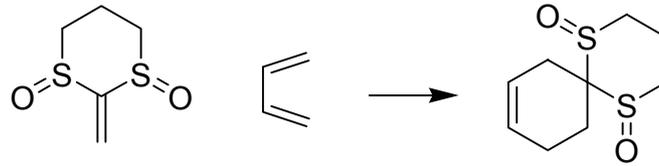
alle zueinander in diastereomerer Beziehung



## Lösungen 2. Runde

Anmerkung: Es entstehen beide (endo und exo) Produkte. Da die Stereochemie des Methylenbissulfoxides in der Aufgabe nicht näher spezifiziert ist, ist von einem Racemat auszugehen, d. h. man erhält 2 Endo-Produkte (Enantiomere) und 2 Exo-Produkte aber nach der Stereochemie war nicht gefragt.

2)



Hier entsteht nur ein Produkt.

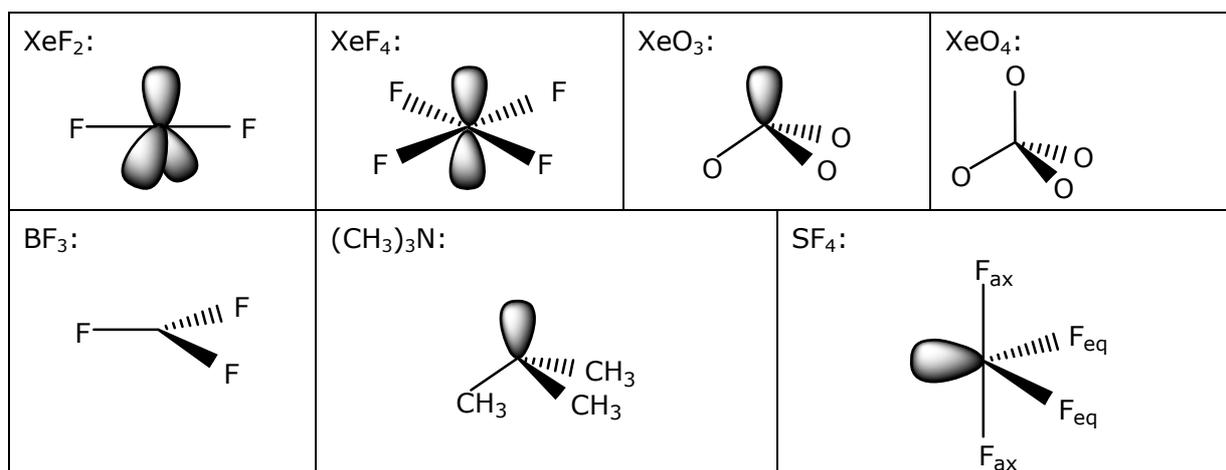
## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

### Lösung Aufgabe 3-1

a) Cb) C c) A, B, E d) Ae) Bf) B g) E

### Lösung Aufgabe 3-2

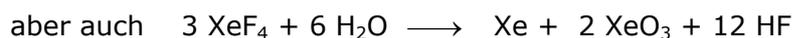
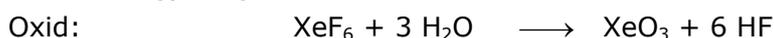
a <sub>1</sub> )	XeF <sub>2</sub>	linear	keine Abweichung
a <sub>2</sub> )	XeF <sub>4</sub>	quadratisch planar	keine Abweichung
a <sub>3</sub> )	XeO <sub>3</sub>	trigonal pyramidal	verzerrt *
a <sub>4</sub> )	XeO <sub>4</sub>	tetraedrisch	keine Abweichung
a <sub>5</sub> )	BF <sub>3</sub>	trigonal planar	keine Abweichung
a <sub>6</sub> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	trigonal pyramidal	verzerrt *
a <sub>7</sub> )	SF <sub>4</sub>	(verzerrt) tetraedrisch	verzerrt **



\* Das freie Elektronenpaar benötigt mehr Raum, deshalb sollten die Winkel (OXeO) bzw. (CNC) kleiner als der Tetraederwinkel sein.

\*\* Aus dem gleichen Grund ist hier der Winkel ( $F_{ax}SF_{ax}$ ) < 180° (173°) und der Winkel ( $F_{eq}SF_{eq}$ ) < 120° (101°).

b) Beide Xenonfluoride werden aus den Elementen durch geeignete Aktivierung (z.B. Bestrahlung) hergestellt.

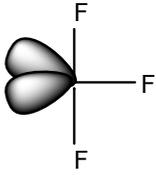


Helium, Neon und Argon reagieren nicht so aufgrund wesentlich höherer Ionisierungsenergien.

c) Diese planare Anordnung hängt damit zusammen, dass die Bindung zwischen Stickstoff und dem Carbonyl-Kohlenstoff teilweise Doppelbindungscharakter hat.

## Lösungen 3. Runde, Klausur 1

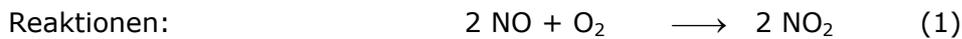
d)



Die 5 Elektronenpaare ordnen sich zu einer trigonalen Bipyramide, um ihre Abstoßung zu minimieren.

Nimmt man an, dass die Abstoßung zwischen einem bindenden und einem freien Elektronenpaar größer ist als zwischen zwei bindenden, dann führt dieser Unterschied in der Abstoßung dazu, dass die Cl-F - Bindungen dichter zusammenrücken und der Bindungswinkel F-Cl-F dadurch verkleinert wird.

### Lösung Aufgabe 3-3



Stoffmengen zu Beginn  $n \text{ mol O}_2 + 3 \cdot n \text{ mol NO} \quad \Sigma = 4 \cdot n \text{ mol}$

Stoffmengen nach Reaktion (1)  $2 \cdot n \text{ mol NO}_2 + n \text{ mol NO} \quad \Sigma = 3 \cdot n \text{ mol}$

danach zu erwartenden Stand der Manometer  $10 \text{ cm} \cdot \frac{3}{4} = 7,5 \text{ cm}$

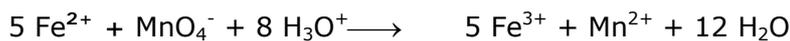
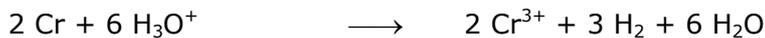
nach Reaktion (2) wurden aber nur 7,1 cm festgestellt  $\Rightarrow$

$n_{\text{gesamt}} = 3 \cdot n \cdot \frac{7,1}{7,5} = 2,84 \cdot n$  davon sind 1 n mol NO

d.h. aus 2 n mol NO<sub>2</sub> entstehen 1,84 n mol eines Gemisches aus NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $\Rightarrow$

$2 \cdot (2 - 1,84) \cdot n = 0,32 \text{ n mol NO}_2$  haben sich umgesetzt, das sind  $\frac{0,32 n}{2 n} \cdot 100 \% = 16 \%$

### Lösung Aufgabe 3-4



Cr<sup>3+</sup>-Ionen reagieren bei den gegebenen Bedingungen nicht mit der Permanganatlösung.

b) Bestimmung der Konzentration der Permanganatlösung:

$10 \text{ cm}^3$  Oxalsäure enthalten  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } (\text{COOH})_2$ . Dafür werden  $n = \frac{2}{5} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  Permanganat gebraucht  $\Rightarrow c(\text{Permanganat}) = n/V = 0,0205 \text{ mol/L}$ .

Bestimmung des Eisens:

$20,08 \text{ cm}^3$  dieser Permanganatlösung enthalten  $4,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  Permanganat, mit denen  $20,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Fe}^{2+}$  oxidiert werden.

$m(\text{Fe}) = 20,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1150 \text{ g}$   $0,1150 / 0,1331 = 0,8640$   
 $\Rightarrow 86,4 \% \text{ Eisen und } 13,6 \% \text{ Chrom in der Legierung}$

c) An der Kathode entsteht Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff.

d) Ladung  $Q = I \cdot t$   $Q = 1500 \text{ A} \cdot 10 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} \quad Q = 54 \cdot 10^6 \text{ C}$

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

Wegen  $\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr} + 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $Q = n \cdot z \cdot F$  ist bei 100%iger Stromausbeute  $n(\text{Chrom}) = \frac{Q}{6 \cdot F}$ ,  $n(\text{Chrom}) = \frac{54 \cdot 10^6}{6 \cdot 96485} \text{ mol} = 93,28 \text{ mol}$

Es wurden nur 670 g Chrom, das sind  $670/52,00 \text{ mol} = 12,88 \text{ mol}$ , abgeschieden. Damit beträgt die gesuchte Stromausbeute  $100\% \cdot 12,88/93,28 = 13,81\%$ .

- e) An der Kathode läuft außerdem die Reaktion  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  ab. An dieser Reaktion sind die nicht für die Chromabscheidung verantwortlichen Elektronen beteiligt.

$$n(\text{H}_2) = \frac{54 \cdot 10^6}{2 \cdot 96485} \cdot \frac{100 - 13,81}{100} \text{ mol} \quad n(\text{H}_2) = 241,19 \text{ mol},$$

mit  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  sind das  $V(\text{H}_2) = 5,98 \text{ m}^3$  Wasserstoff.

An der Anode läuft die Reaktion  $6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- + \text{O}_2$  ab.

Hier wird die gesamte Ladung verwendet:  $n(\text{O}_2) = \frac{54 \cdot 10^6}{4 \cdot 96487} \text{ mol} = 139,92 \text{ mol}$ ,

mit  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  sind das  $V(\text{O}_2) = 3,47 \text{ m}^3$  Sauerstoff.

### Lösung Aufgabe 3-5

$$\text{a) } 3 \cdot (-0,744 \text{ V}) = -0,408 \text{ V} + 2 \cdot y \quad y = -0,912 \text{ V}$$

$$0,55 \text{ V} + 1,34 \text{ V} + x - 3 \cdot 0,744 \text{ V} = 6 \cdot 0,293 \text{ V} \quad x = +2,1 \text{ V}$$

$$\text{b) } 2 \text{Cr(IV)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr(III)} \quad E^\circ = 2,1 \text{ V} \quad \Delta G_1^0 = -2 \cdot F \cdot 2,1 \text{ V}$$

$$1 \text{Cr(VI)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 1 \text{Cr(IV)} \quad E^\circ = \frac{1}{2} \cdot (0,55 + 1,34) \text{ V}$$

$$\Delta G_2^0 = -2 \cdot F \cdot \frac{1}{2} \cdot (0,55 + 1,34) \text{ V}$$

Disproportionierung:  $3 \text{Cr(IV)} \longrightarrow 2 \text{Cr(III)} + \text{Cr(VI)}$

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 \quad \Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot (2,1 - 1,89/2) < 0$$

$\Rightarrow \text{Cr(IV)}$  disproportioniert.

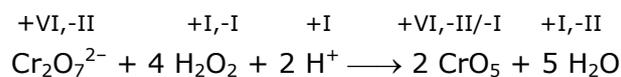
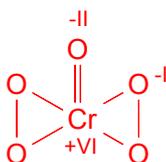
$$\text{c) } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cr}^{3+}$$

$$E_1 = 1,33 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot (10^{-\text{pH}} \text{ mol/L})^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2}$$

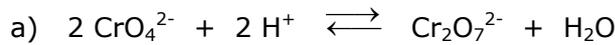
$$E_2 = 1,33 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot (10^{-(\text{pH}+1)} \text{ mol/L})^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2}$$

$$\text{Um } E_2 - E_1 = \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \text{ V} \cdot 14 \cdot \ln 10^{-1} = -0,138 \text{ V} \text{ verändert sich das Potenzial.}$$

- d) Die Oxidationsstufen ändern sich nicht, es findet keine Reduktion und keine Oxidation statt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagert sich als Peroxid-Dianion an das Chrom-Zentrum an.



**Lösung Aufgabe 3-6**



pH = 1: Es liegt nur  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , kein  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor  $\Rightarrow E = \epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot d$   
 $0,214 = \epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ cm} \Rightarrow \epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,07 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

pH = 12: Es liegt nur  $\text{CrO}_4^{2-}$ , kein  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  vor  $\Rightarrow E = \epsilon(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot d$   
 (aus 2 mol Chromat werden 1 mol Dichromat!)  
 $0,736 = \epsilon(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ cm} \Rightarrow \epsilon(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,84 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

pH = 5,6: Es liegen  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  vor. Es seien  $c(\text{CrO}_4^{2-}) = x$  und  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = y$   
 $0,827 = (1,84 \cdot x + 1,07 \cdot y) \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  (i)  
 $1/2 \cdot x + y = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  (ii)  
 $\Rightarrow x = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad y = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c(\text{CrO}_4^{2-})^2 \cdot c(\text{H}^+)^2} \quad K = \frac{2,47 \cdot 10^{-4}}{(3,06 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (10^{-5,6})^2} \quad K = 4,2 \cdot 10^{14}$

b)

Das Gleichgewicht verschiebt sich	nach links	nach rechts	nicht
i)		✓	
ii)	✓		
iii)		✓	
iv)	✓		

Begründung (in der Lösung nicht gefordert):

Die Ergebnisse von (i) und (ii) ergeben sich unmittelbar aus der Reaktionsgleichung. Bei (iii) entsteht schwerlösliches  $\text{BaCrO}_4$ .

Hinzufügen von Wasser zu einer Dichromat-Lösung (bei iv) entspricht einer Verdünnung, z.B. auf das doppelte Volumen. Dadurch halbieren sich die Konzentrationen. Betrachtet man nun den Term für die Gleichgewichtskonstante und setzt dort für die Konzentrationen je die Hälfte der ursprünglichen Gleichgewichtskonzentrationen ein, sieht man, dass der Wert des Nenners stärker erniedrigt wird als der des Zählers. Um wieder Gleichgewicht zu erreichen, muss also der Zähler verkleinert, der Nenner erhöht werden, also Reaktion von rechts nach links verlaufen.

**Lösung Aufgabe 3-7**

a) reich an  $\text{O}_2 \Rightarrow$  arm an  $\text{CO}_2 \Rightarrow$  weniger sauer  $\Rightarrow$  höherer pH-Wert = 7,40  
 arm an  $\text{O}_2 \Rightarrow$  reich an  $\text{CO}_2 \Rightarrow$  stärker sauer  $\Rightarrow$  niedrigerer pH-Wert = 7,37

b)  $(2) + (3) = (4) \Rightarrow K_4 = K_2 \cdot 10^{-\text{pK}_s} = 4,68 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3,77} \quad K_4 = 7,95 \cdot 10^{-7}$

c)  $K_4 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2(\text{aq})) \cdot 1 \text{ mol/L}} \quad c(\text{CO}_2(\text{aq})) = \frac{10^{-7,40} \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{7,95 \cdot 10^{-7}} \text{ mol/L}$

$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$d) \quad K_H = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{p(\text{CO}_2)} \qquad p(\text{CO}_2) = \frac{1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{atm)}}$$

$$p(\text{CO}_2) = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ atm} = 0,0358 \text{ bar (d.h. } \approx 4\% \text{ der ausgeatmeten Luft)}$$

e) Das abgeatmete  $\text{CO}_2$  ( $V(\text{CO}_2, \text{abg.})$ ) pro 1 L Blut entspricht dem Konzentrationsunterschied von kohlenstoffdioxidreichem ( $\text{pH} = 7,37$ ) zu kohlenstoffdioxidarmem Blut.

$$V(\text{CO}_2, \text{abg.})/\text{L} = \frac{274 \text{ mL CO}_2}{5,4 \text{ L Blut}} = 50,74 \text{ mL CO}_2 \text{ pro 1 L Blut}$$

$$\text{mit } n = p \cdot V / (R \cdot T): \quad n(\text{CO}_2, \text{abg.})/\text{L} = \frac{1013 \cdot 10^2 \text{ Pa} \cdot 50,74 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K}} \cdot \frac{1}{\text{L}}$$

$$c(\text{CO}_2, \text{abg.}) = 1,993 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow$$

$$[c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{HCO}_3^-)]_{\text{CO}_2 \text{ reich}} = [c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{HCO}_3^-)]_{\text{CO}_2 \text{ arm}} + 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{HCO}_3^-)]_{\text{CO}_2 \text{ reich}} = (1,20 + 24,0 + 1,99) \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{HCO}_3^-)]_{\text{CO}_2 \text{ reich}} = 27,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{außerdem gilt } K_4 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2(\text{aq})) \cdot 1 \text{ mol/L}}$$

$$7,95 \cdot 10^{-7} = \frac{10^{-7,37} \cdot c(\text{HCO}_3^-)_{\text{CO}_2 \text{ reich}}}{27,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - c(\text{HCO}_3^-)_{\text{CO}_2 \text{ reich}}}$$

$$\Rightarrow c(\text{HCO}_3^-)_{\text{CO}_2 \text{ reich}} = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \qquad c(\text{CO}_2)_{\text{CO}_2 \text{ reich}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

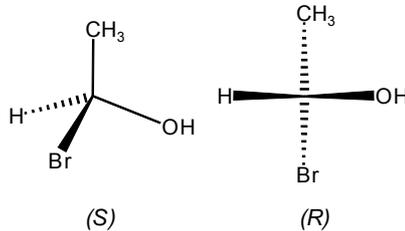
### Lösung Aufgabe 3-8

a) Prioritäten

	Ordnungszahl des Atoms an Bindung 1	Ordnungszahlen der Atome an Bindung 2	Priorität
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{---C---C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$	6 (C)	8 (O) 6 (C) 1 (H)	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \\ \text{---CH} \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6 (C)	6 (C) 6 (C) 1 (H)	2
$\text{---CH}_2\text{---C}_2\text{H}_5$	6 (C)	6 (C) 1 (H) 1 (H)	3
$\text{---H}$	1 (H)		4

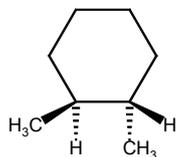
## Lösungen 3. Runde, Klausur 1

- b) Identische Moleküle oder Enantiomere  
 i) identische Moleküle, beide S-Konfiguration  
 ii) Enantiomere:



- iii) identische Moleküle, beide R-Konfiguration

- c) R/S-Nomenklatur cyclischer Verbindungen



(1S,2S)-1,2-Dimethylcyclohexan

### Lösung Aufgabe 3-9

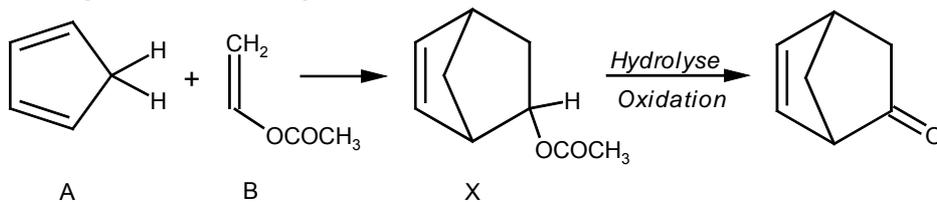
- a) Das Dien (z. B. 1,3-Butadien) stellt in der Diels-Alder-Reaktion 4  $\pi$ -Elektronen, während das Dienophil (z.B. Ethen) zwei  $\pi$ -Elektronen beisteuert. Aus insgesamt 3  $\pi$ -Bindungen der Edukte werden im Produkt mehrere  $\sigma$ -Bindungen.  $\sigma$ -Bindungen sind energieärmer als entsprechende  $\pi$ -Bindungen, daher exotherme Reaktion.

- b) Zuordnungen:

Gruppen zur Verstärkung der Reaktivität:

Dien	Dienophil
-CH <sub>3</sub> -Gruppe	-CHO Gruppe
-OCH <sub>3</sub> -Gruppe	-CN Gruppe

- c) Bestimmung der Verbindung X:

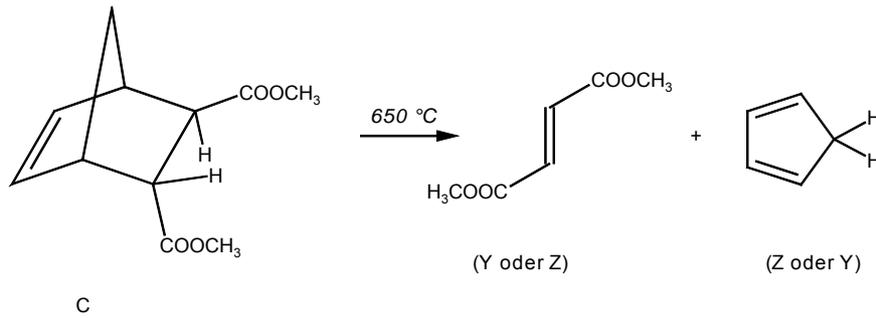


- d) Namen der Verbindungen:

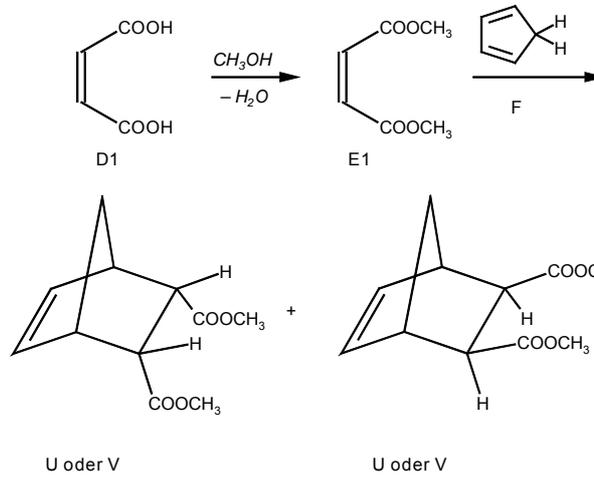
Verbindung A: Cyclopentadien; Verbindung B: Vinylacetat, Essigsäurevinylester

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

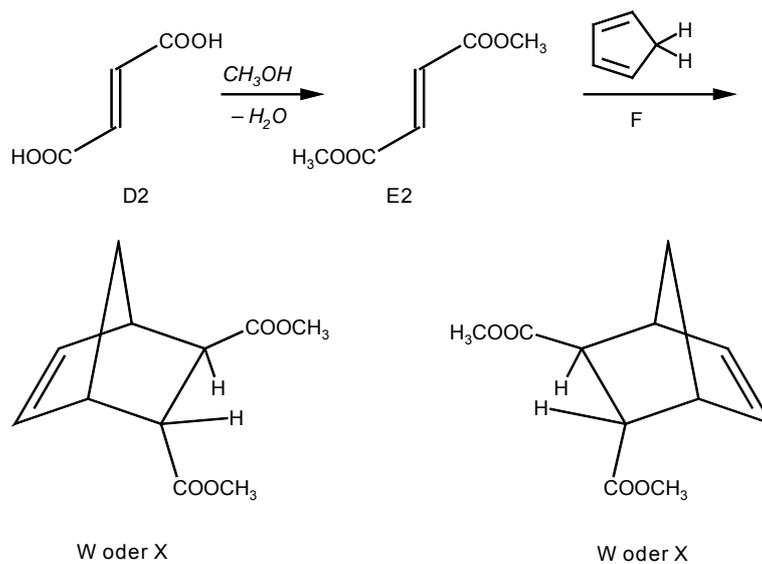
e) Retro-Reaktion



f) Stereochemie



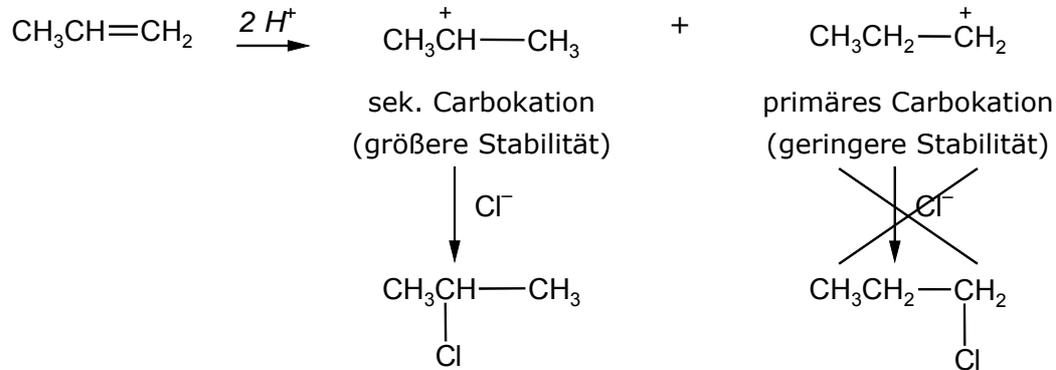
beide Gruppen axial angeordnet, beide Gruppen äquatorial angeordnet (Diastereomere)



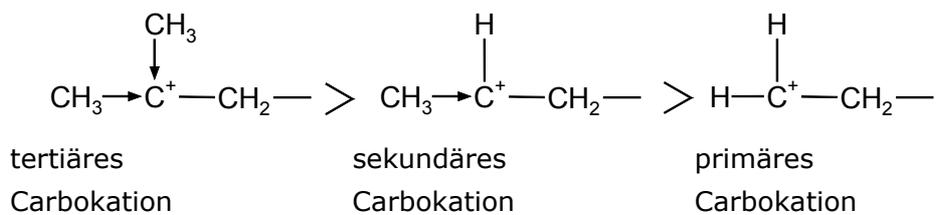
wechselseitig axiale oder äquatoriale Positionen der Gruppen (Enantiomere)

**Lösung Aufgabe 3-10**

a) Mechanismus Alkenaddition

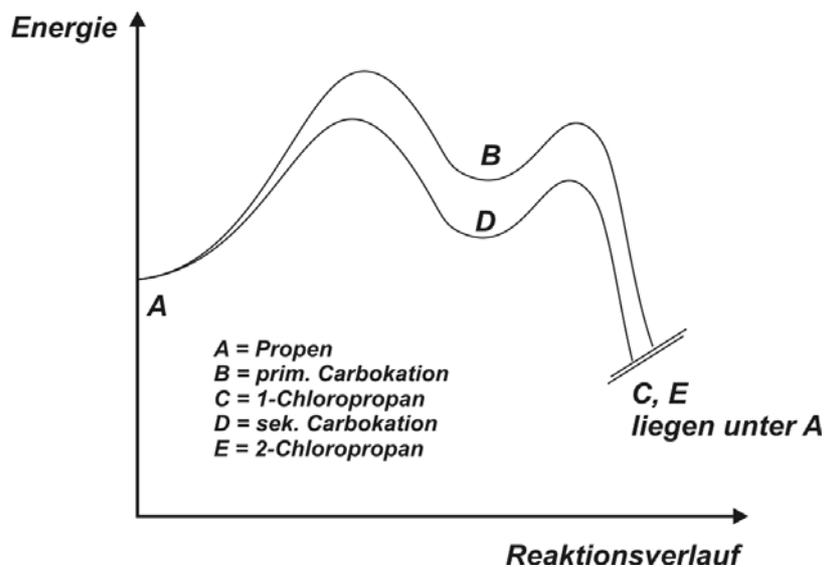


Stabilität von Carbokationen durch induktive Effekte von Alkylgruppen:



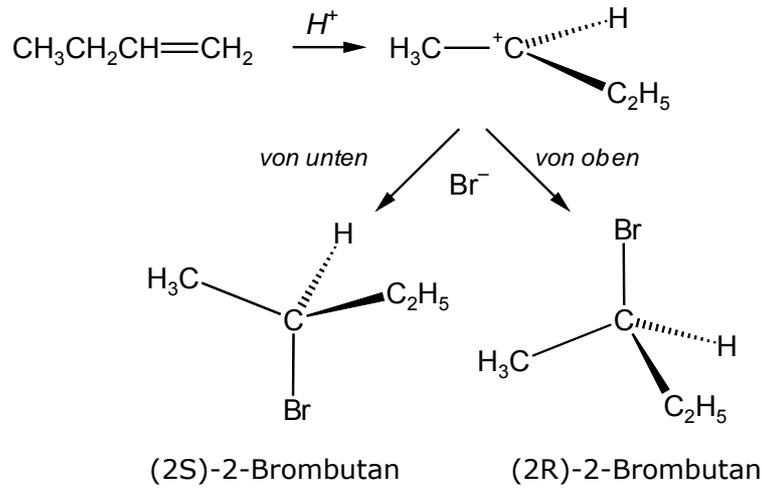
> bedeutet hier: ist stabiler als

b) Energiediagramm:

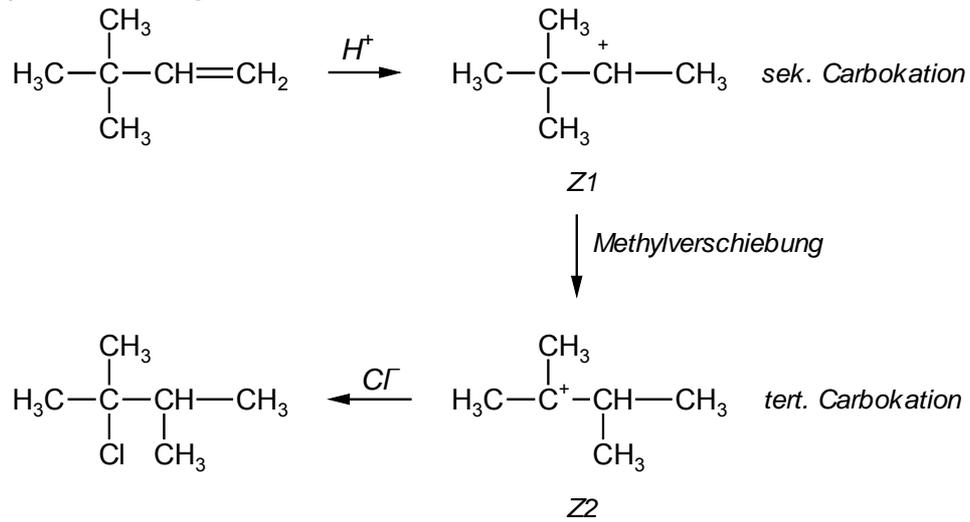


Lösungen 3. Runde, Klausur 1

c) Mechanismus Racematbildung:



d) Methylverschiebung



Carbokationen schaffen durch Methyl-(bzw. Hydrid-) Verschiebungen stabilere Carbokationen.

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

### Lösung Aufgabe 3-11

- a) A, B    b) C    c) A    d) C, E    e) C, D, E    f) D, E    g) A    h) A

### Lösung Aufgabe 3-12



$$n(\text{Ag}) = (0,1000 - 0,0291) \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 7,090 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Ag}) = 7,090 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 107,9 \text{ g/mol} \quad m(\text{Ag}) = 0,765 \text{ g}$$



$$n(\text{S}) = 1,156 \text{ g} / 217,37 \text{ g/mol} = 5,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{S}) = 5,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 32,07 \text{ g/mol} \quad m(\text{S}) = 0,1706 \text{ g}$$

- b) Im Argyrodit sind mehr Schwefelionen vorhanden als zum Ladungsausgleich für die Silberionen nötig sind.

Bestimmung der Stoffmenge Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) und der noch verbliebenen Schwefelionen:

$$= 5,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - \frac{1}{2} \cdot 7,090 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,773 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{X}) = 1 \text{ g} - (0,7650 \text{ g} + 0,1706 \text{ g}) = 0,0644 \text{ g}$$

Ausgehend von der Oxidationszahl +4 ergibt sich für die Formel des Sulfids  $\text{XS}_2$

$$n(\text{X}) = n(\text{XS}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{S}_{\text{Rest}}^{2-})$$

$$M(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{n(\text{X})} = \frac{m(\text{X})}{\frac{1}{2} \cdot n(\text{S}_{\text{Rest}}^{2-})} = \frac{2 \cdot 0,0644 \text{ g}}{1,773 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 72,65 \text{ g/mol} \quad \text{X} = \text{Ge}$$

$$n(\text{GeS}_2) = n(\text{S}_{\text{Rest}}^{2-})/2 = 1,773 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/2 \quad n(\text{GeS}_2) = 0,8865 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

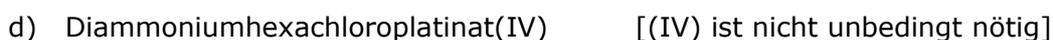
$$n(\text{Ag}_2\text{S}) : n(\text{GeS}_2) = (7,090/2) : 0,8865 = 4 : 1$$

⇒ Die Summenformel für Argyrodit ist  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .



Anmerkung: Die Eigenschaften von Germanium entsprachen denen des von Mendelejeff vorhergesagten Eka-silicium. Die Entdeckung war eine wichtige Bestätigung von Mendelejefs Idee der Periodizität der Elemente.

### Lösung Aufgabe 3-13



### Lösungen 3.Runde, Klausur 2

- e)  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- f)  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$
- g)  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$
- h)  $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$
- i)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- j)  $4 \text{NH}_3 + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$       oder auch  
 $6 \text{NH}_3 + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- k)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

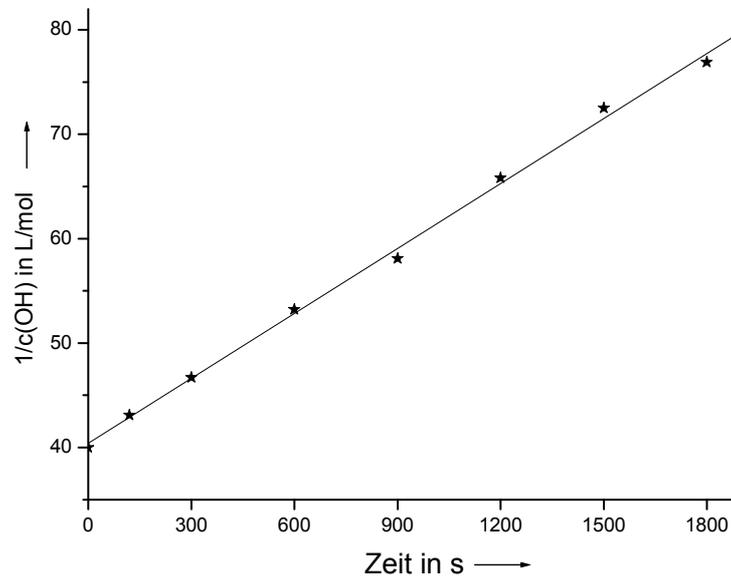
#### Lösung Aufgabe 3-14

- a)  $n_{\text{titr.}} = V_{\text{titr.}} \cdot 0,02 \text{ mol/L}$        $n_{\text{Probe}}(\text{OH}^-) = n(\text{HCl}) - n_{\text{titr.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - n_{\text{titr.}}$   
 $c_{\text{Probe}}(\text{OH}^-) = n_{\text{Probe}}(\text{OH}^-) / 0,01 \text{ L}$

1	2	3	4	5	6	7
t/s	$\frac{V_{\text{titr.}}}{\text{cm}^3}$	$\frac{n_{\text{titr.}}}{\text{mol}}$	$\frac{n_{\text{Probe}}(\text{OH}^-)}{\text{mol}}$	$\frac{c_{\text{Probe}}(\text{OH}^-)}{\text{mol/L}}$	$\frac{1 \text{ mol/L}}{c_{\text{Probe}}(\text{OH}^-)}$	$\ln \frac{c_{\text{Probe}}(\text{OH}^-)}{\text{mol/L}}$
0	12,5	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,025	40	- 3,69
120	13,4	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	0,0232	43,1	- 3,76
300	14,3	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	0,0214	46,7	- 3,84
600	15,6	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,0188	53,2	- 3,97
900	16,4	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,0172	58,1	- 4,06
1200	17,4	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	0,0152	65,8	- 4,19
1500	18,1	$3,62 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	0,0138	72,5	- 4,28
1800	18,5	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	0,0130	76,9	- 4,34

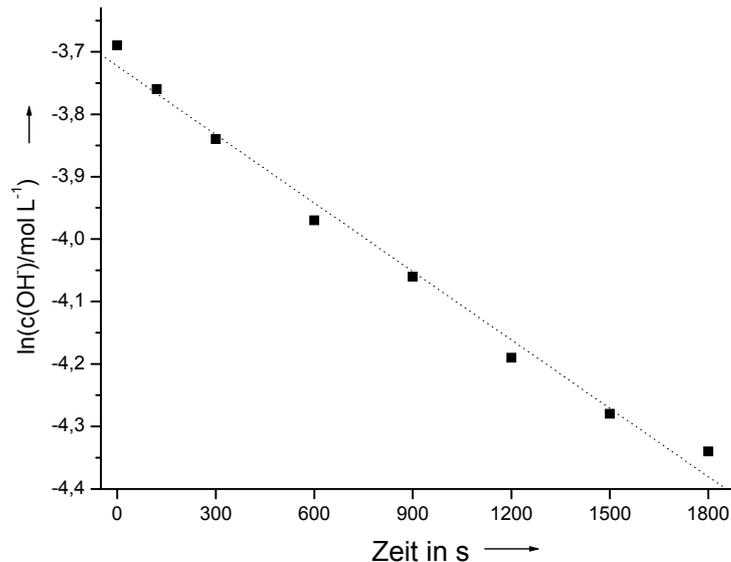
(Als Lösung werden nur der Rechenweg und die Ergebnisse der Spalte 5 gefordert. Die Spalten 6 und 7 liefern die nötigen Daten für b) und d).)

b)



## Lösungen 3.Runde, Klausur 2

- c) Wegen  $\frac{1}{c} = k_2 \cdot t + \frac{1}{c_0}$  stellt  $k_2$  die Steigung der Geraden dar.  
 $m = 0,021 \quad k_2 = 0,021 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$
- d) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt:  $c = c_0 \cdot e^{-kt} \Leftrightarrow \ln c = -k \cdot t + \ln c_0$ ,  
 danach müsste  $\ln c$  als Funktion von  $t$  eine Gerade ergeben.



Es liegt keine Gerade vor, was deutlich wird, wenn man versucht, eine Ausgleichsgerade hineinzulegen.

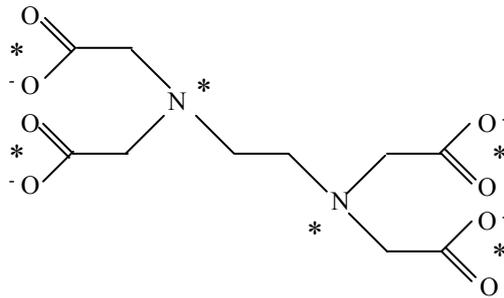
### Lösung Aufgabe 3-15

- a) 1 mol EDTA komplexiert 1 mol Metallionen.
- b) 1. Titration: Alle Metallionen werden komplexiert:  
 $n_{\text{total}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \quad n_{\text{total}} = 0,04500 \text{ mol/L} \cdot 39,98 \text{ mL} = 1,7991 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
2. Titration: Bestimmung der  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration:  
 $n_{\text{Mg}} = c_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{Mn}} \quad n_{\text{Mg}} = 0,02065 \text{ mol/L} \cdot 10,26 \text{ mL} = 0,2119 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
3. Titration: Bestimmung der  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration:  
 $n_{\text{Zn}} = c_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{Mn}} \quad n_{\text{Zn}} = 0,02065 \text{ mol/L} \cdot 15,47 \text{ mL} = 0,3195 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{Mn}} = n_{\text{total}} - n_{\text{Mg}} - n_{\text{Zn}} \quad n_{\text{Mn}} = 1,2677 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $m = n_{\text{Metallion}} \cdot M_{\text{Metallion}} \quad m_{\text{Mn}} = 69,65 \text{ mg}$   
 $m_{\text{Mg}} = 5,151 \text{ mg}$   
 $m_{\text{Zn}} = 20,89 \text{ mg}$

- c)  $[\text{NH}_3(\text{OH})]\text{Cl}$  dient als Reduktionsmittel, um die Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  zu verhindern.

## Lösungen 3.Runde, Klausur 2

d)



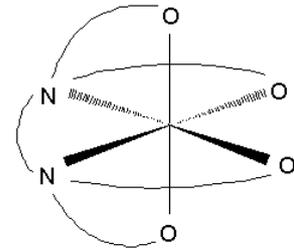
Anmerkung (in der Lösung nicht gefordert): Das Anion der Ethylendiamintetraessigsäure  $(^-\text{OOC-CH}_2)_2 \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_2$  hat 6 Koordinationsstellen, die ein Metallion binden können.

Von den beiden gleichwertigen (Mesomerie) Sauerstoffatomen einer  $\text{COO}^-$  - Gruppe ist eines Bindungsstelle.

Der Komplex hat dann die folgende Gestalt mit dem Metallion in der Mitte.

$\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bilden mit dem Indikator einen roten Komplex, der freie Indikator ist blau.

So bildet sich bei der Zugabe des Indikators zur Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  eine rote Lösung. Durch die Zugabe von EDTA-Lösung verschwindet der rote Komplex. Am Äquivalenzpunkt wird in einem relativ scharfen Farbwechsel von rot nach blau die Farbe des freien Indikators sichtbar.



### Lösung Aufgabe 3-16

- a) (i)  $(K, \Delta G)$  sind stark temperaturabhängig.  
 (ii)  $(\Delta H)$  weist einen engen Zusammenhang mit der Bindungsstärke auf.  
 (iii)  $(K)$  gibt Auskunft über die Menge von Edukten und Produkten einer Reaktion.  
 (iv)  $(\Delta G)$  misst die Spontanität einer Reaktion.  
 (v)  $(\Delta H)$  ist ein Maß für die aufgenommene bzw. abgegebene Wärme bei einer Reaktion.

b)  $\Delta G = -RT \ln K$        $\Delta G_1 = (-8,314 \cdot 373,15 \cdot \ln 0,472) \text{ J/mol} = 2329 \text{ J/mol}$   
     $\Delta G_2 = (-8,314 \cdot 373,15 \cdot \ln 0,128) \text{ J/mol} = 6378 \text{ J/mol}$

Damit ist Addukt 2 stabiler bzgl. der Dissoziation.

c)  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$        $\Delta H_1 = (2329 + 373,15 \cdot 191,3) \text{ J/mol} = 73,7 \text{ kJ/mol}$   
     $\Delta H_2 = (6378 + 373,15 \cdot 167,6) \text{ J/mol} = 68,9 \text{ kJ/mol}$

Die N-B - Bindung im Addukt 1 stärker als die P-B - Bindung im Addukt 2.



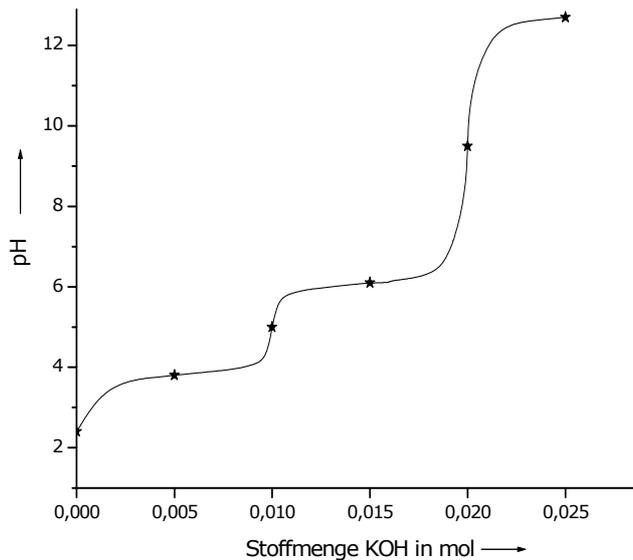
## Lösungen 3.Runde, Klausur 2

(iv) Nach Zugabe von 0,025 mol KOH liegt eine Salzlösung von  $K_2A$  ( $c = 0,01$  mol/L) vor mit einer  $OH^-$ -Konzentration von  $0,005$  mol/100 ml =  $0,05$  mol/L. Diese  $OH^-$ -Ionen bestimmen den pH-Wert.

$$c(OH^-) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$pOH = 1,3$$

$$pH = 12,7$$



### Lösung Aufgabe 3-18

a) Bezeichnung  $m/z$

Die Bezeichnung  $m/z$  (auch Massenzahl genannt) gibt das Verhältnis der Masse  $m$  eines Moleküls oder Molekülfragments zur Ladung  $z$  an.

Weitere Hinweise zur Massenspektroskopie:

Im Massenspektrometer können nur Ionen detektiert werden. Die Ablenkung der Ionen im magnetischen Feld ist nicht nur von der Masse sondern auch von der Ladung der Ionen abhängig. Alle Ionen mit einem gleichem  $m/z$ -Verhältnis werden gleichermaßen abgelenkt und ergeben ein Signal. Daher werden im Massenspektrum die Signale in der Einheit  $m/z$  angegeben.

b) Massenspektrum von Pentan:  $C_5H_{12}$

c)  $m/z = 72$ : molare Masse (Molekularpeak) von Pentan.

$m/z = 57$ : Fragment, molare Masse minus Methylgruppe ( $72 - 15$ )

$m/z = 43$ : Fragment, molare Masse minus Ethylgruppe ( $72 - 29$ )

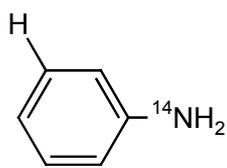
$m/z = 29$ : Fragment, Ethylgruppe (29)

d)  $m/z = 73$ :  $M + 1$ -Peak entstanden durch Isotopenanteil von  $^{13}C$ -Atomen (ca. 1%).

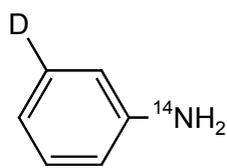
e) Beweis intramolekularer Ablauf

Intermolekularer Ablauf führt zu drei verschiedenen Molekularpeaks:

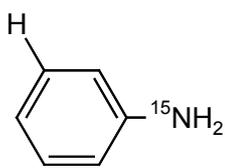
### Lösungen 3.Runde, Klausur 2



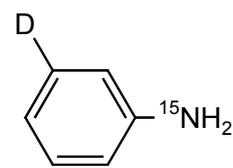
$m/z = 93$



$m/z = 94$

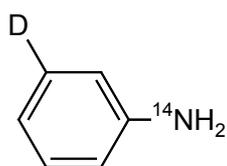


$m/z = 94$

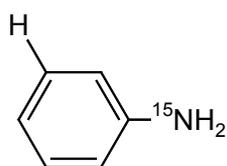


$m/z = 95$

Intramolekularer Ablauf führt zu einem Peak mit  $m/z = 94$ :



$m/z = 94$



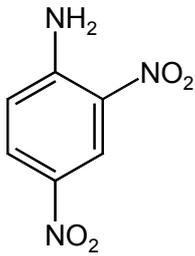
$m/z = 94$

### Lösung Aufgabe 3-19

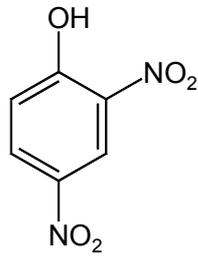
a) Elektrophile Substitution

Reaktion mit	Elektrophil	Katalysator	Produkt
i) Br <sub>2</sub> ( Halogen)	Br <sup>+</sup>	FeBr <sub>3</sub> allgemein Lewis-Säuren	
ii) HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
iii) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> , HSO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	
iv) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (Alkylhalogenid)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> -ClAlCl <sub>3</sub> )	AlCl <sub>3</sub> allgemein Lewis-Säuren	
v) CH <sub>3</sub> COCl (Acyhalogenid)	H <sub>3</sub> C—C <sup>+</sup> ≡O	AlCl <sub>3</sub> allgemein Lewis-Säuren	

b) Substitutionsprodukte X und Y



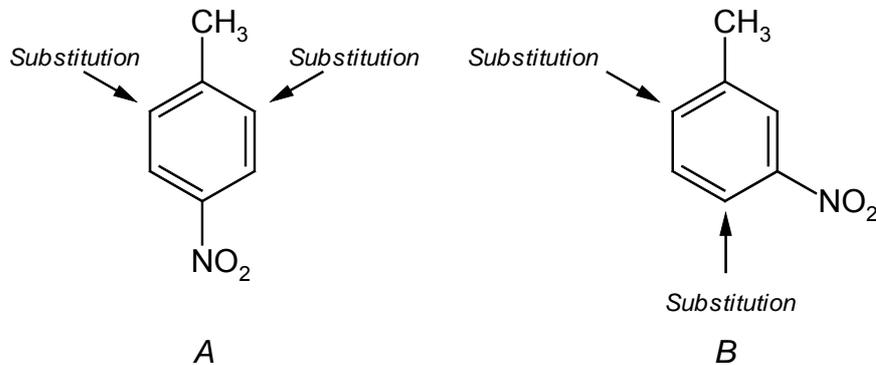
X



Y

c) Nucleophile Substitution am Aromaten; gefördert durch zwei NO<sub>2</sub>-Gruppen, die Elektronen aus dem Ringsystem entziehen, wird ein nucleophiler Angriff ermöglicht.

d) Substitutionen am Ring



Begründung direkte Wirkungen:

Zu A: -CH<sub>3</sub> (führt zu o- und p-Substitutionen)

-NO<sub>2</sub> (führt zu m-Substitutionen)

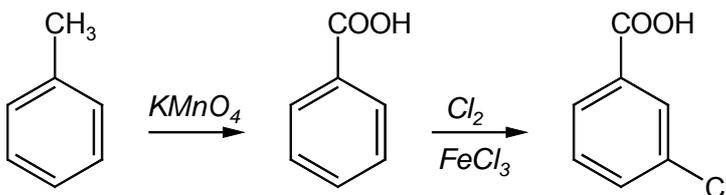
Fazit: Beide Gruppen verstärken ihre direkte Wirkung.

Zu B: -CH<sub>3</sub> (führt zu o- und p-Substitutionen)

-NO<sub>2</sub> (führt zu m-Substitutionen)

Fazit: Beide Gruppen widersprechen in ihren direkten Wirkungen. Die Methylgruppe hat eine größere direkte Wirkung und überwiegt.

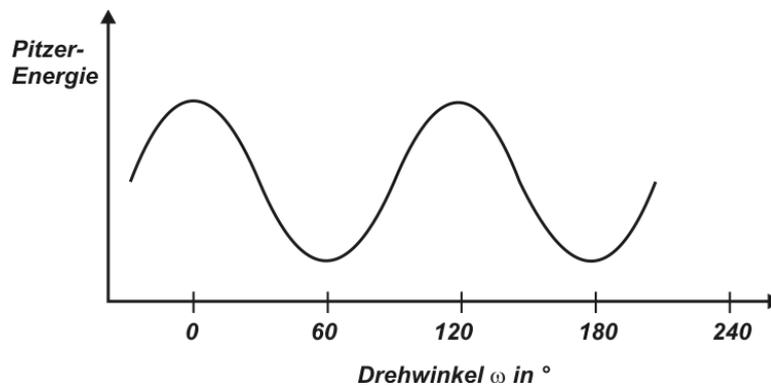
e) Darstellung von substituierter Benzoesäure



Notwendig ist zuerst die Oxidation der Methylgruppe zur Benzoesäure. Im Gegensatz zur Methylgruppe dirigiert die Säuregruppe das Halogen in die gewünschte Meta-Position.

### Lösung Aufgabe 3-20

a) Diagramm Torsionsenergie des Ethans



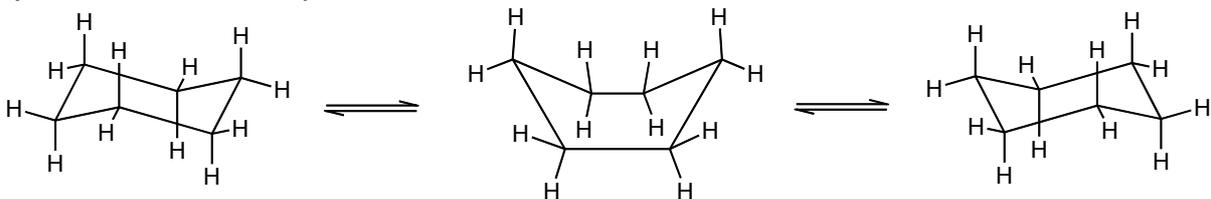
b) Interpretation des Energiediagramms

$\omega = 0^\circ$ : Bei diesem Winkel  $\omega$  liegen die C-H-Bindungen der vorderen und hinteren Methylgruppe des Ethans direkt hintereinander. Für diese „ekliptische Konformation“ hat die Überlappung und damit die Torsionsspannung („Pitzer-Spannung“) ihr Maximum.

$\omega = 60^\circ$ : Durch Drehung einer Methylgruppe um den Winkel  $\omega$  vermindert sich diese Spannung wieder und erreicht bei  $\omega = 60^\circ$  eine „gestaffelte Konformation“ mit einer minimalen Spannung zwischen den C-H-Bindungen der beiden Methylgruppen.

$\omega = 120^\circ$ : Die Torsionsspannung wird bei einem größeren Winkel von  $\omega$  wieder zunehmen und erreicht ein neues Maximum in der „ekliptischen Konformation“ bei  $\omega = 120^\circ$ , die bei weiterer Drehung der Methylgruppen bis zum Winkel  $\omega = 180^\circ$  ein neues Minimum der Torsionsspannung einnimmt.

c) Konformere des Cyclohexans



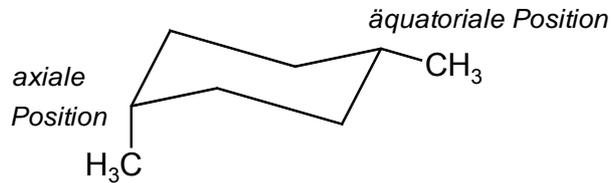
d) Begründung: Energiegehalt

Die wannenförmige Struktur hat eine höhere Torsionsspannung (Energiegehalt). Grund: Alle sechs C-C-Ringbindungen in den beiden sesselförmigen Konformeren liegen mit ihren C-H-Bindungen – analog dem Ethan – in einer gestaffelten Form (gauche-gestaffelt) vor. Das Molekül liegt daher in einer „Energiefurche“.

Im Gegensatz dazu sind bei zwei C-C-Ringbindungen in der wannenförmigen Struktur (C2 zu C3 und C5 zu C6, gezählt „Spitze“ entspricht C1) die entsprechenden C-H-Bindungen in einer spannungsreichen ekliptischen Form angeordnet. Das Molekül liegt daher auf einem „Energieberg“.

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

e) Räumliche Struktur von cis-1,4-Dimethylcyclohexan

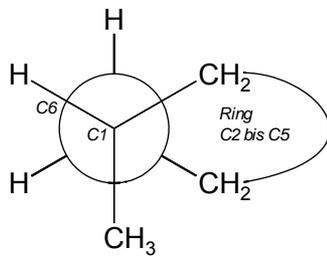
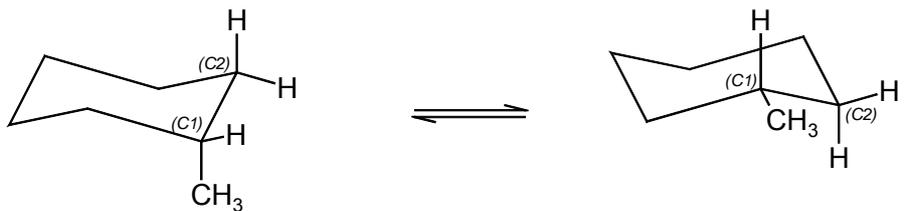


(C-H-Bindungen sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet)

f) Veränderungen von Symmetrie und a-e-Position

Die cis-trans Symmetrie ändert sich nicht, wenn eine Sesselform sich in die zweite Form umwandelt. Dagegen wandeln sich die a- bzw. e-Positionen von Liganden ineinander um, wenn eine Sesselform in die zweite übergeht.

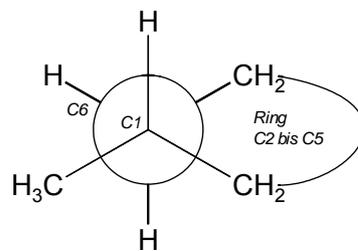
g) Konformer im Überschuss bei 1-Methylcyclohexan



axiale Position

CH<sub>3</sub>-Gruppe Nähe zu C6 (Ring)

höhere Spannung



äquatoriale Position

CH<sub>3</sub>-Gruppe anti-Stellung zu C6 (Ring)

niedrige Spannung

Die Sesselform mit der Methylgruppe in äquatorialer Position wird im Überschuss vorliegen.

## Die Lösungen der vierten Runde (Theorie)

### Lösung Aufgabe 4-1

- a)  $\alpha$ -Zerfall: Ordnungszahl -2       $\Delta(\text{Atommasse}) \approx -4u$   
 $\beta$ -Zerfall: Ordnungszahl +1      Atommasse unverändert
- b) Neben dem aus dem Zerfall des Urans entstandenen  $^{206}\text{Pb}$  (Uranblei) ist auch noch natürliches  $^{206}\text{Pb}$  im Mineral enthalten. Um die Zerfallsgesetze anwenden zu können, muss man zuerst die Menge Uranblei ermitteln.

Natürliches Verhältnis  $\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})} = \frac{23,6}{1,48} = 15,95.$

Von 0,1224 mol  $^{206}\text{Pb}$  sind  $0,1224 \text{ mol} \cdot \frac{15,95}{75,41} = 0,0259 \text{ mol}$  natürliches  $^{206}\text{Pb}$ ,

also  $(0,1224 - 0,0259) \text{ mol} = 0,0965 \text{ mol}$  Uranblei  $\Rightarrow \frac{n(^{206}\text{Pb}_{\text{Uran}})}{n(^{238}\text{U})} = 0,0965.$

Auf 1 mol Uran kommen demnach 0,0965 mol  $^{206}\text{Pb}$ , die aus ursprünglich 0,0965 mol Uran entstanden sind  $\Rightarrow \frac{n_0(^{238}\text{U})}{n_t(^{238}\text{U})} = \frac{1+0,0965}{1} = 1,0965$

$n_t = n_0 \cdot e^{-k \cdot t} \Rightarrow t = k^{-1} \cdot \ln \frac{n_0}{n_t}$  mit  $k = \ln 2 / t_{1/2}$

$t = (\ln 1,0965) \cdot 4,511 \cdot 10^9 \text{ a} / \ln 2 \quad t = 600 \cdot 10^6 \text{ a}$

### Lösung Aufgabe 4-2

a)  $k_{25} = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 298,15 \text{ K}} \quad (1)$

$k_{35} = 4,1 \cdot k_{25} = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 308,15 \text{ K}} \quad (2)$

$(2) / (1) \quad 4,1 = e^{-E_a/R \cdot 308,15 \text{ K}} / e^{-E_a/R \cdot 298,15 \text{ K}}$

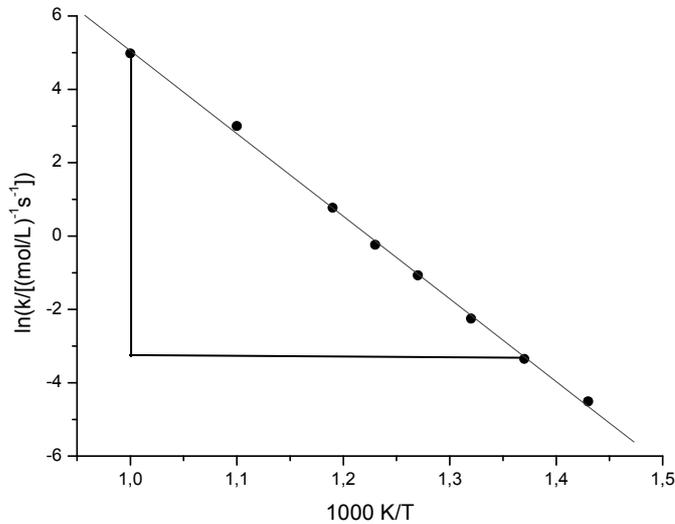
$\Rightarrow E_a = R \cdot (\ln 4,1) \cdot \left( \frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{308,15 \text{ K}} \right)^{-1} \quad E_a = 107,8 \text{ kJ/mol}$

b)  $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} \Rightarrow \ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$

Trägt man  $\ln k$  gegen  $1/T$  auf, sollte es eine Gerade ergeben mit der Steigung  $m = -E_a/R$  und dem Achsenabschnitt  $b = \ln A$ .

$(1/T) \cdot 10^3 \text{ K}$	1,43	1,37	1,32	1,27	1,23	1,19	1,10	1,00
$\ln \frac{k}{(\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	-4,51	-3,35	-2,25	-1,07	-0,24	0,77	3,00	4,98

## Lösungen 4.Runde (Theorie)



$$m = \frac{-3,35 - 4,98}{(1,37 - 1,00)/1000} = -2,25 \cdot 10^4 \quad \Rightarrow \quad E_a = 187 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln A = \ln k + 22500/T$$

Einsetzen des Punktes (1,23/-0,24):

$$A = e^{27,4} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 7,9 \cdot 10^{11} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) 1) S      2) W      3) W      4) V      5) A

d)  $k_b \cdot [\text{HBr}] \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_a \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$

4.  $\text{H}\cdot + \text{HBr} \longrightarrow \text{Br}\cdot + \text{H}_2$  kann vernachlässigt werden.

e)  $(d[\text{H}\cdot]/dt =) \quad 0 = k_2 \cdot [\text{Br}\cdot] \cdot [\text{H}_2] - k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}\cdot] \quad (1)$

$(d[\text{Br}\cdot]/dt =) \quad 0 = 2 \cdot k_1 \cdot [\text{Br}_2] - k_2 \cdot [\text{Br}\cdot] \cdot [\text{H}_2] + k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}\cdot] - 2 \cdot k_5 \cdot [\text{Br}\cdot]^2 \quad (2)$

$(1) + (2) \quad 0 = 2 \cdot k_1 \cdot [\text{Br}_2] - 2 \cdot k_5 \cdot [\text{Br}\cdot]^2 \quad \Rightarrow \quad [\text{Br}\cdot] = \left( \frac{k_1}{k_5} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \quad (3)$

$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Br}\cdot] \cdot [\text{H}_2] + k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}\cdot]$  wegen (1) ist  $k_2 \cdot [\text{Br}\cdot] \cdot [\text{H}_2] = k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}\cdot]$

$\Rightarrow \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot [\text{Br}\cdot] \cdot [\text{H}_2]$

mit (3)  $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot \left( \frac{k_1}{k_5} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \cdot [\text{H}_2]$

Das ist das gesuchte Gesetz mit  $k_a = 2 \cdot k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2}$

### Lösung Aufgabe 4-3



$\Delta_r H^0 = -91,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0 = -198,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298,15 \text{ K} \cdot \Delta_r S^0$

$\Delta_r G^0 = -32,7 \text{ kJmol}^{-1}$

$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$

$\ln K_p = -\Delta_r G^0 / (R \cdot T)^{-1}$

Lösungen 4.Runde (Theorie)

$$\ln K_p = 13,19$$

$$K_p(298,15) = 5,35 \cdot 10^5$$

$$b) K_p = \frac{(p(\text{NH}_3)/p_0)^2}{p(\text{N}_2)/p_0 \cdot (p(\text{H}_2)/p_0)^3}$$

Die Stoffmengenanteile entsprechen den Anteilen der Partialdrücke am Gesamtdruck und es ist  $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 1 : 3$ .

$$p(\text{NH}_3) = 0,18 \cdot 200 \text{ bar} \quad p(\text{N}_2) = (1-0,18) \cdot 200/4 \quad p(\text{N}_2) = 0,205 \cdot 200 \text{ bar}$$

$$p(\text{H}_2) = 3 \cdot p(\text{N}_2) \quad p(\text{H}_2) = 0,615 \cdot 200 \text{ bar}$$

$$K_p(T) = \frac{(0,18)^2}{0,205 \cdot (0,615)^3 \cdot 200^2}$$

$$K_p(T) = 1,70 \cdot 10^{-5}$$

c) Nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren ist

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(298,15)} = -\frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) \Rightarrow T = \left( -\frac{R}{\Delta H} \cdot \ln \frac{K_p(T)}{K_p(298,15 \text{ K})} + \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right)^{-1}$$

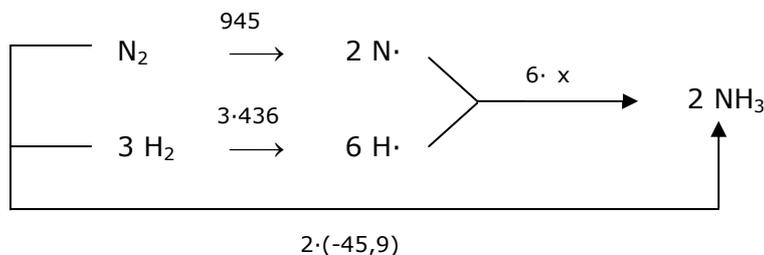
$$T = \left( -\frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{-91800 \text{ J mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1,70 \cdot 10^{-5}}{5,36 \cdot 10^5} + \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right)^{-1} \quad T = 859 \text{ K}$$

d) Die Annahmen in der Rechnung entsprechen nicht den Gegebenheiten:

$\Delta H$  und  $\Delta S$  sind über den gegebenen Temperaturbereich nicht konstant – darauf beruht jedoch die Gültigkeit der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren.

Zum anderen verhalten sich die Gase bei diesen hohen Drücken nicht ideal, wodurch die durchgeführte Berechnung der Partialdrücke ungenau wird.

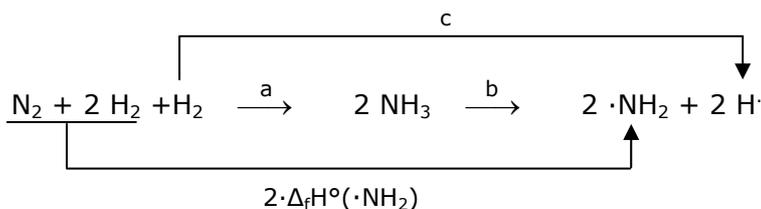
e)



$$945 + 3 \cdot 436 + 6 \cdot x = -2 \cdot 45,9 \quad x = -391$$

$$\Rightarrow \Delta_b H^\circ(\text{N-H - Bindung}) = +391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

f)



$$2 \cdot \Delta_f H^\circ(\cdot\text{NH}_2) + c = a + b$$

$$a = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) \quad b = 2 \cdot \Delta_b H^\circ(\text{N-H - Bindung}) \quad c = \Delta_b H^\circ(\text{H-H})$$

## Lösungen 4.Runde (Theorie)

$$\Delta_f H^\circ(\cdot\text{NH}_2) = \frac{1}{2} \cdot (-2 \cdot 45,9 + 2 \cdot 380 - 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\cdot\text{NH}_2) = 116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Lösung Aufgabe 4-4

a) Der erste Protolyseschritt ist vollständig,  $c(\text{SO}_4^{2-})$  wird durch  $K_{s2}$  bestimmt.

	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
c(Beginn)/ $c_0$	$10^{-2} \qquad\qquad\qquad 0 \qquad 10^{-2}$
c(Gleichgewicht)/ $c_0$	$10^{-2} - x \qquad\qquad\qquad x \qquad 10^{-2} + x$

$$K_{s2} = \frac{x \cdot (10^{-2} + x)}{10^{-2} - x} \Rightarrow x^2 + x \cdot (10^{-2} + 10^{-1,92}) - 10^{-1,92} \cdot 10^{-2} = 0$$

$$x_1 = 4,53 \cdot 10^{-3} \quad (x_2 = -0,027)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 14,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 1,84$$

b)  $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$       und       $\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$

c)  $E(\text{Zelle}) = E(\text{rechte Halbzelle}) - E(\text{linke Halbzelle})$

$$-0,188 \text{ V} = E(\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) - (0 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{15 \cdot 10^{-3}}{(1)^{1/2}})$$

$$E(\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) = -0,188 \text{ V} - 0,108 \text{ V} = -0,296 \text{ V}$$

$$E(\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) = E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \text{ mit } c(\text{Pb}^{2+}) = x \text{ mol/L,}$$

$x$  ist dabei die in der rechten Halbzelle vorliegende  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration.

$$E = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln (c(\text{Pb}^{2+})/c_0)$$

$$-0,296 \text{ V} = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln x \quad x = 1,79 \cdot 10^{-6}$$

$$K_L = c(\text{SO}_4^{2-})/c_0 \cdot c(\text{Pb}^{2+})/c_0 \quad K_L = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,79 \cdot 10^{-6} \quad K_L = 0,90 \cdot 10^{-8}$$

d)  $\Delta E = \frac{R \cdot T}{F} \left( \ln \frac{15 \cdot 10^{-3}}{(1/2)^{1/2}} - \ln \frac{15 \cdot 10^{-3}}{(1)^{1/2}} \right) = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{2} \quad \Delta E = 0,0089 \text{ V}$

e) (1)  $\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} \quad E_1^\circ = +1,50 \text{ V} \quad \Delta G_1^\circ = -3 \cdot F \cdot 1,5 \text{ V}$

(2)  $[\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 4 \text{Cl}^- \quad E_2^\circ = +1,00 \text{ V} \quad \Delta G_2^\circ = -3 \cdot F \cdot 1,0 \text{ V}$

Gesucht ist die Gleichgewichts(= Komplexbildungs)-Konstante  $K_b$  für die Reaktion



(3) = (1) - (2)       $\Delta G_3 = -3 \cdot F \cdot (1,50 \text{ V} - 1,00 \text{ V})$

$\Delta G_3 = -R \cdot T \cdot \ln K_b \quad \ln K_b = 58,39 \quad K_b = 2,27 \cdot 10^{25}$

## Lösungen 4.Runde (Theorie)

### Lösung Aufgabe 4-5

a)  $1 \text{ Joule} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

$p = \text{Kraft/Fläche} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung/Fläche}$

$[p] = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} / \text{m}^2 = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

$[\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_b \cdot T}] = \sqrt{\text{kg} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}} = \sqrt{\text{kg} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

$[Z] = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

d.h.  $Z_{\text{Oberfläche}}$  gibt die Kollisionen pro Quadratmeter pro Sekunde an.

b)  $Z_{\text{gesamt}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot 0,032 \text{ kg/mol} \cdot (6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol})^{-1} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} \cdot 75 \text{ m}^2 \cdot 5 \text{ s}$

$Z_{\text{gesamt}} = 1,034 \cdot 10^{30} \text{ Kollisionen}$

c)  $270 \text{ mL/min.} = 22,5 \text{ mL/5 s}$

das sind mit  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   $n = 8,839 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 5,323 \cdot 10^{20} \text{ Moleküle CO}_2$

Ebenso viele  $\text{O}_2$ -Moleküle wurden ausgetauscht,

das sind  $\frac{5,323 \cdot 10^{20}}{9 \cdot 10^{29}} \cdot 100\% = 5,9 \cdot 10^{-8} \%$ .

### Lösung Aufgabe 4-6

a)  $A_{\text{Kreis}} = \pi \cdot r^2$  mit  $r = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$   $A_{\text{Kreis}} = 1,257 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

Anzahl der Moleküle in diesem Kreis  $N = 1,257 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot 10 / (10^{-6} \text{ m})^2 = 1,257 \cdot 10^8$

Diese wurden in einem Tropfen von  $10 \mu\text{L}$  auf die Oberfläche transportiert

$\Rightarrow$  Konzentration =  $1,257 \cdot 10^8 \text{ Moleküle} / (10 \cdot 10^{-6} \text{ L}) = 1,257 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/L}$

$c = 1,257 \cdot 10^{13} \text{ L}^{-1} / N_A = 2,087 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$

b)  $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$   $E = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} / (543,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 3,657 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

mit  $3 \cdot 10^{10}$  Photonen/s ergibt sich

$P = 3,657 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ J s}^{-1}$   $P = 11,0 \text{ nW}$

c)  $10 \text{ Moleküle}/\mu\text{m}^2$ , 1 Molekül besetzt eine Fläche von  $(10^{-6} \text{ m})^2 / 10 = 10^{-13} \text{ m}^2$

d) Die gesamte belichtete Fläche  $\pi \cdot (50 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 = 7,85 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  wird von  $3 \cdot 10^{10}$  Photonen/s getroffen, die von einem Molekül beanspruchte Fläche demnach von  $3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 / 7,85 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 = 3,82 \cdot 10^{11} \text{ Photonen/s}$ .

Da aber nur  $2,3 \cdot 10^5$  Photonen aufgenommen werden, ist die Fläche  $\sigma$ , die Photonen aufnimmt  $\sigma = 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot 2,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} / 3,82 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 = 6 \text{ \AA}^2$ .

**Lösung Aufgabe 4-7**

a) Bildung von Natriumhypochlorit



b)  $2 \text{NaOCl} \rightleftharpoons 2 \text{NaCl} + \text{O}_2$

c) Bei der Verbindung handelt es sich um Dichloroxid, welches das Anhydrid der hypochlorigen Säure ist und sich beim Einengen von Hypochlorit-Lösungen bildet.



d)  $3 \text{NaOCl} \rightleftharpoons \text{NaClO}_3 \text{ (B)} + 2 \text{NaCl}$

e)  $2 \text{NaClO}_3 + \text{Ba(NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaNO}_3 + \text{Ba(ClO}_3)_2 \text{ (C)}$

f)  $4 \text{Ba(ClO}_3)_2 \rightleftharpoons 3 \text{Ba(ClO}_4)_2 \text{ (D)} + \text{BaCl}_2$

g)  $\text{Cl}_2 + \frac{2}{8} \text{S}_8 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2 \text{ (E)}$



h)  $\text{S}_2\text{Cl}_2 \text{ (E)} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SCl}_2 \text{ (F)}$

i)  $2 \text{SCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SOCl}_2 \text{ (G)}$

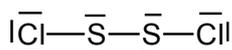


j)  $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{HCl}$

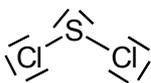
k)

Lewisformeln:

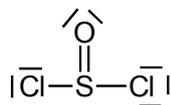
**E**



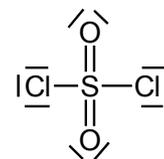
**F**



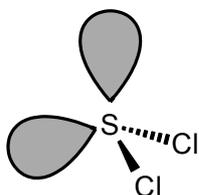
**G**



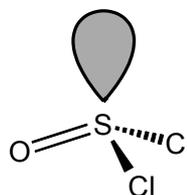
**H**



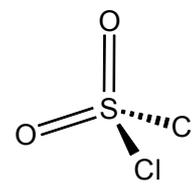
VSEPR-Strukturen:



gewinkelt



trigonal pyramidal



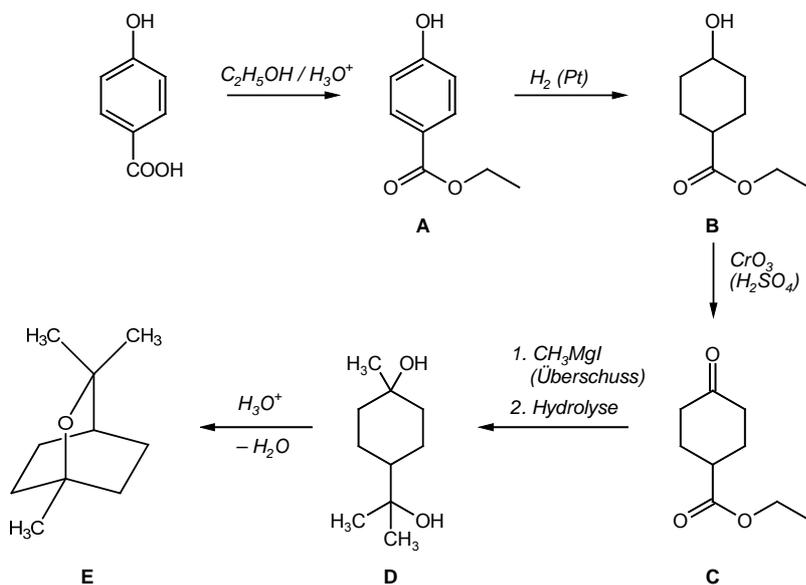
tetraedrisch

l) **G** von der Schwefligen Säure (Ersatz zweier OH-Gruppe durch -Cl), **H** von der Schwefelsäure (Ersatz zweier OH-Gruppen durch -Cl)

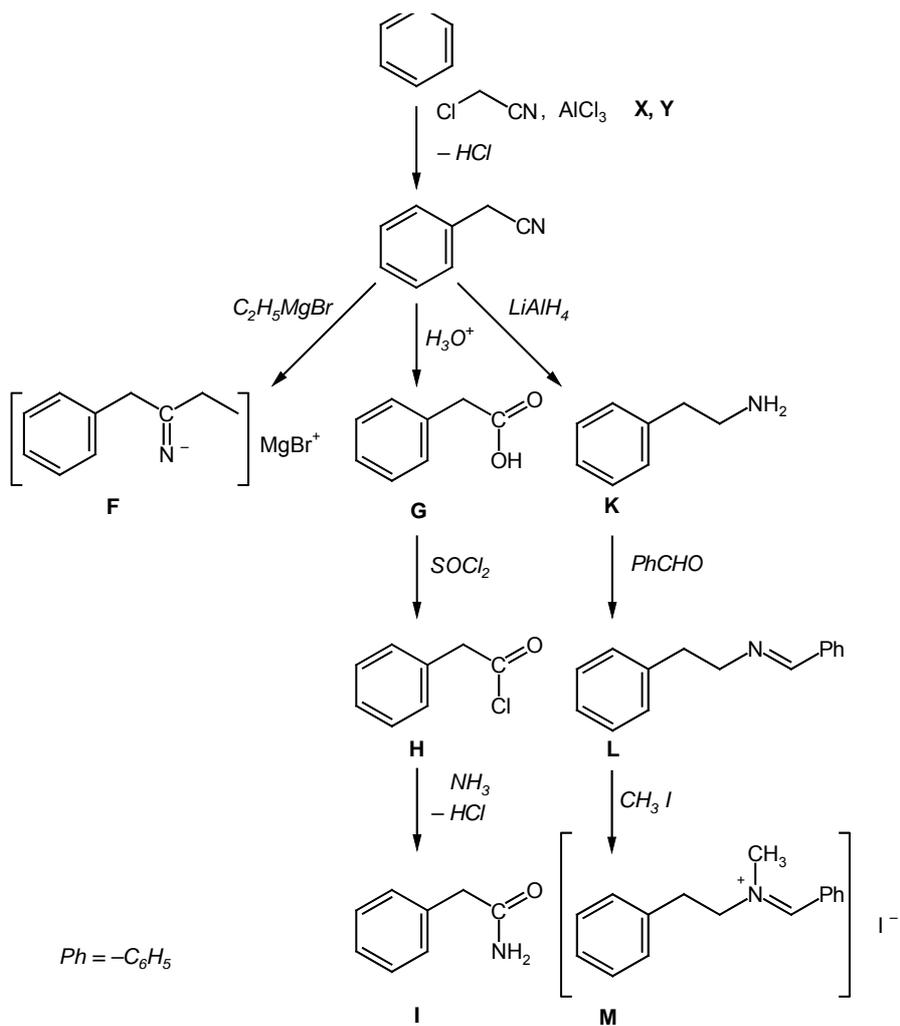
Lösungen 4.Runde (Theorie)

Lösung Aufgabe 4-8

a)



b)



Bei L und M wird nicht nach einer Bildung von E/Z-Isomeren gefragt.

### Lösung Aufgabe 4-9

a) Anzahl der Signale

	I)	II)	III)	IV)	V)	VI)	VII)
$^{13}\text{C-NMR}$	2	1	1	4	3	3	3
$^1\text{H-NMR}$	1	1*	1	2	2	2	3**

\* Bei tiefen Temperaturen kann man die äquatorialen und axialen Protonen unterscheiden, nämlich dann wenn der Sessel langsamer umklappt als die NMR-Messung dauert.

\*\* (wegen cis-trans-Stellung!)

b) Zuordnung der Signale

$\delta_1$  und  $\delta_2$  (Dublett): beide Dubletts gehören zu den 4 Ringprotonen des Benzen; zwei Arten von Protonen, jeweils Wechselwirkung mit Nachbar (Dublett). Aufgrund der Symmetrie der Verbindung lässt sich schließen, dass die Protonen an Position 2 und 6 zusammen ein Signal (Dublett) geben. Die Protonen 2 und 6 sind magnetisch äquivalent. Ebenso geben die Protonen an Position 3 und 5 zusammen ein Signal (Dublett).

$\delta_3$  (Singulett): entspricht den Protonen in  $\text{OCH}_3$ , keine Wechselwirkung mit Nachbarprotonen (Singulett).

$\delta_4$  (Quartett): wird zurückgeführt auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart zur Carbonyl-Gruppe; Wechselwirkung mit  $\text{CH}_3$ -Gruppe (Quartett).

$\delta_5$  (Triplet): bezieht sich auf die Protonen der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe; Wechselwirkung mit benachbarter  $\text{CH}_2$ -Gruppe (Triplet).

c) Die Lage der chemischen Verschiebung

Die NMR-Signale von Methylprotonen absorbieren bei verschiedenen Feldern, wenn in einer Struktur die Umgebung der Methylgruppen unterschiedlich ist. So werden die Protonen in  $\text{OCH}_3$  stark entschirmt. Die Absorptionssignale der Protonen in dieser Gruppe liegen daher bei niedrigerer Feldstärke (höheres  $\delta$  gegenüber TMS).

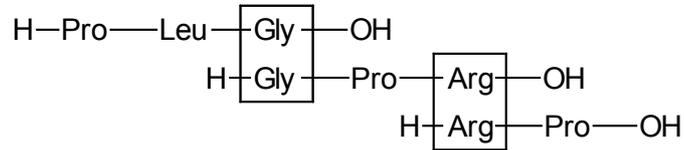
Geringe Abschirmung liegt dagegen bei der  $\text{CH}_3$ -Gruppe vor. Dies führt zu einer Zunahme in der Feldstärke bei der Absorption (kleine Verschiebung  $\delta$  gegenüber TMS). Ursache für die hohe Entschirmung der Protonen in  $\text{O-CH}_3$  ist die Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms. Der elektronenanziehende Effekt des Sauerstoff-Atoms führt zu einer geringeren Elektronendichte bei der Methylgruppe und damit am Ort der Protonen. Damit wird das durch das äußere Feld  $H_0$  induzierte Sekundärfeld, das dem äußeren Feld entgegengesetzt ist, abgeschwächt.

d) Strukturformel:  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$

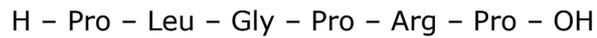
Die Verbindung enthält zwei unterschiedliche Protonenarten. Beide Protonen koppeln jeweils mit zwei weiteren Protonen. Damit entstehen zwei Triplets.

**Lösung Aufgabe 4-10**

a)

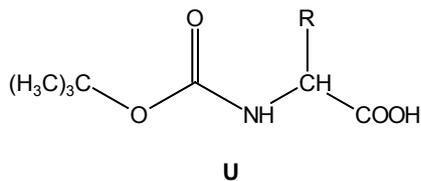
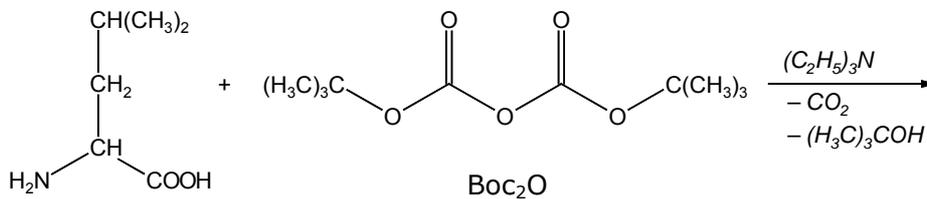


Sequenz des Peptids

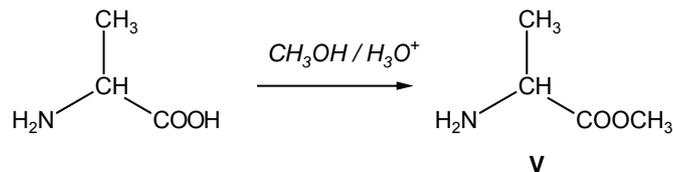


b) **Schritt 1:** Schutzgruppe für die NH<sub>2</sub>-Gruppe bei Leu einführen

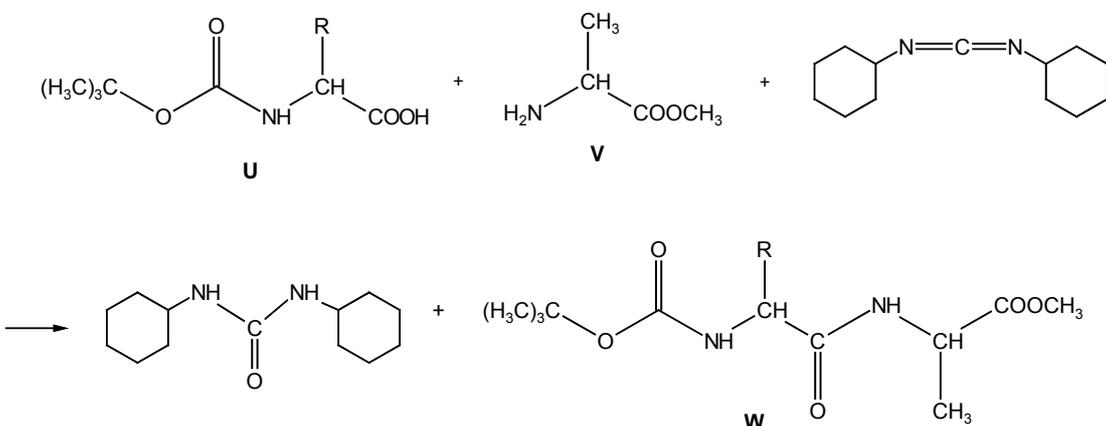
(R = -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)



**Schritt 2:** Schutzgruppe für die Säuregruppe bei Ala einführen

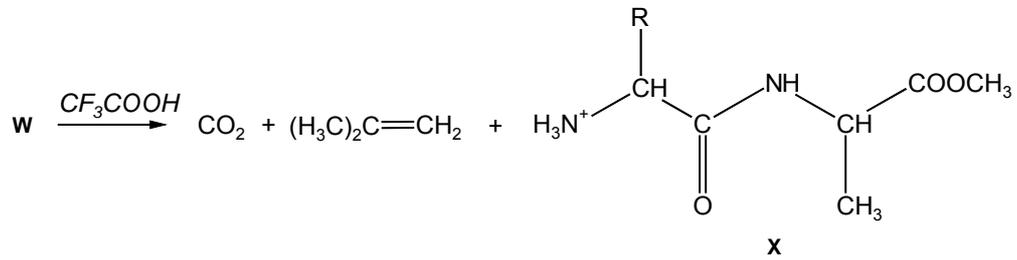


**Schritt 3:** Kopplung der (geschützten) Aminosäuren

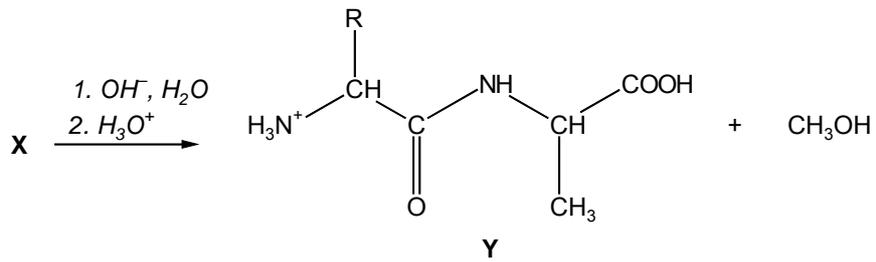


Lösungen 4.Runde (Theorie)

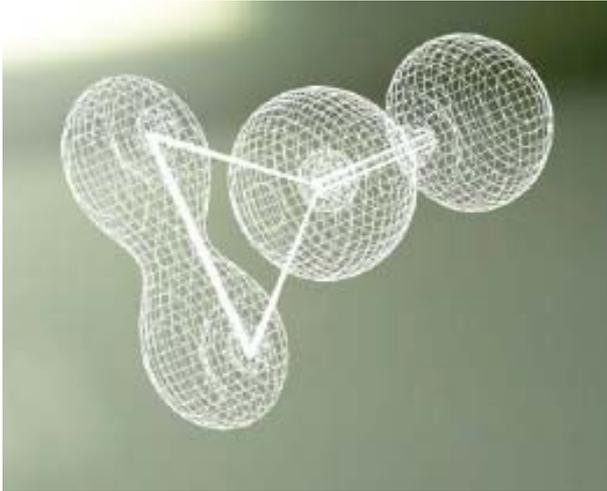
**Schritt 4:** Abspaltung der Schutzgruppe Leu



**Schritt 5:** Abspaltung der Schutzgruppe Ala führt zu **Y** = H-Leu-Ala-OH



# Teil 3



41.  
Internationale  
Chemie  
Olympiade

**Theoretische und praktische Klausur**

23. + 21. July 2008



## Theoretische Klausur

### Pysikalische Konstanten:

Name	Symbol	Wert
Avogadro Konstante	$N_A$	$6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann Konstante	$k_B$	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
allgemeine Gaskonstante	$R$	$8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday Konstante	$F$	$96485 \text{ C mol}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c$	$2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck-Konstante	$h$	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Standard-Druck	$p^\circ$	$10^5 \text{ Pa}$
Atmosphären-Druck	$p_{\text{atm}}$	$1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Nullpunkt der Celsius-Skala		$273,15 \text{ K}$
Erdbeschleunigung	$g$	$9,807 \text{ m s}^{-2}$
Bohrsches Magneton	$\mu_B$	$9,274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

### Hilfreiche Formeln

Volumen eines Würfels  $V = l^3$

Volumen einer Kugel  $V = (4/3) \pi r^3$

Potenzielle Energie im Schwerfeld  $E = mgh$

Gleichung für ideale Gase  $pV = nRT$

Arrheniusgleichung  $k = A \exp(-E_a / RT)$

Magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$

Ein Periodensystem stand zur Verfügung

**Aufgabe 1**

Es gibt viele verschiedene Methoden die Avogadrokonstante zu bestimmen. Drei dieser Methoden werden im Folgenden beschrieben.

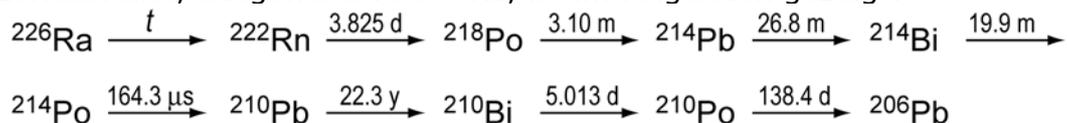
**Methode A – aus Röntgenstrukturdaten (modern)**

Eine Elementarzelle ist die kleinste sich wiederholende Einheit in einem Kristall. Mit Hilfe von Röntgenstrukturdaten wurde festgestellt, dass die Elementarzelle von Gold kubisch flächenzentriert ist (jede Ecke eines Würfels und jede Mitte einer Seitenfläche werden von je einem Atom besetzt). Die Kantenlänge der Zelle beträgt 0,408 nm.

- Zeichnen Sie die Elementarzelle und berechnen Sie die Anzahl der Au-Atome in einer Zelle.
- Die Dichte von Au beträgt  $1,93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ . Berechnen Sie das Volumen und die Masse der kubischen Elementarzelle.
- Berechnen Sie jetzt die Masse eines Goldatoms und die Avogadrokonstante, unter der Annahme, dass die relative Atommasse von Au den Wert 196,97 besitzt.

**Methode B – mit Hilfe des radioaktiven Zerfalls (Rutherford, 1911)**

Die Zerfallsreihe, ausgehend von  $^{226}\text{Ra}$ , ist im Folgenden gezeigt:



Die angegebenen Zeiten sind Halbwertszeiten mit y = Jahre, d = Tage, m = Minuten. Der erste Zerfall, der mit  $t$  bezeichnet ist, besitzt eine viel größere Halbwertszeit als alle anderen Zerfälle.

- Markieren Sie in der auf dem Antwortbogen stehenden Tabelle die einzelnen Umwandlungen als  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Zerfälle.
- Eine Probe mit 192 mg  $^{226}\text{Ra}$  wurde gereinigt und dann 40 Tage stehen gelassen. Schreiben Sie das erste Nuklid (Isotop) aus der Zerfallsreihe auf, das keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat (ausgenommen Ra).
- Die gesamte Aktivität der  $\alpha$ -Zerfälle aus dieser Probe wurde durch Szintillationszählung mit 27,7 GBq ( $1 \text{ Bq} = 1 \text{ Zerfall s}^{-1}$ ) bestimmt. Die Probe wurde dann für 163 Tage verschlossen. Berechnen Sie die Gesamtanzahl von  $\alpha$ -Partikeln, die in dieser Zeit produziert wurden.

- g) Nach 163 Tagen enthielt die Probe  $10,4 \text{ mm}^3$  He, gemessen bei 101325 Pa und 273 K. Berechnen Sie die Avogadrokonstante aus diesen Daten.
- h) Die durch Massenspektrometrie festgestellte Isotopenmasse von  $^{226}\text{Ra}$  beträgt 226,25. Verwenden Sie den Literaturwert der Avogadrokonstante ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), um die Anzahl der  $^{226}\text{Ra}$ -Atome in der ursprünglichen Probe  $n_{\text{Ra}}$ , die Zerfallskonstante  $\lambda$ , und die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von  $^{226}\text{Ra}$  (in Jahren) zu berechnen. Betrachten Sie dabei nur die Zerfälle bis zu dem in (e) festgestellten Nuklid, dessen Zerfall Sie aus der Betrachtung ausschließen.

### Methode C – Teilchendispersion (Perrin, 1909)

Eine der ersten genauen Bestimmungen der Avogadrokonstante wurde mit Hilfe von in Wasser suspendierten kolloidalen Teilchen ausgeführt, die sich im Schwerfeld vertikal verteilen. In einem solchen Experiment wurden Teilchen mit dem Radius  $2,12 \times 10^{-7} \text{ m}$  und der Dichte  $1,206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  in einer Wasserröhre bei 15 °C suspendiert. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde die mittlere Teilchenzahl pro Einheitsvolumen in vier verschiedenen Höhen durch Zählen festgestellt:

Höhe / $10^{-6} \text{ m}$	5	35	65	95
Mittlere Zahl pro Einheitsvolumen	4,00	1,88	0,90	0,48

- i) Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Teilchen kugelförmig sind, die Masse  $m$  eines Teilchens, die Masse des vom Teilchen verdrängten Wassers  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  und die effektive Masse  $m^*$  des Teilchens in Wasser unter Berücksichtigung des Auftriebes (d.h. beachten Sie die Masse des verdrängten Wassers). Die Dichte des Wassers beträgt  $999 \text{ kg m}^{-3}$ .

Im Gleichgewicht gehorchen die Teilchenzahlen pro Einheitsvolumen in verschiedenen Höhen einer Boltzmannverteilung,

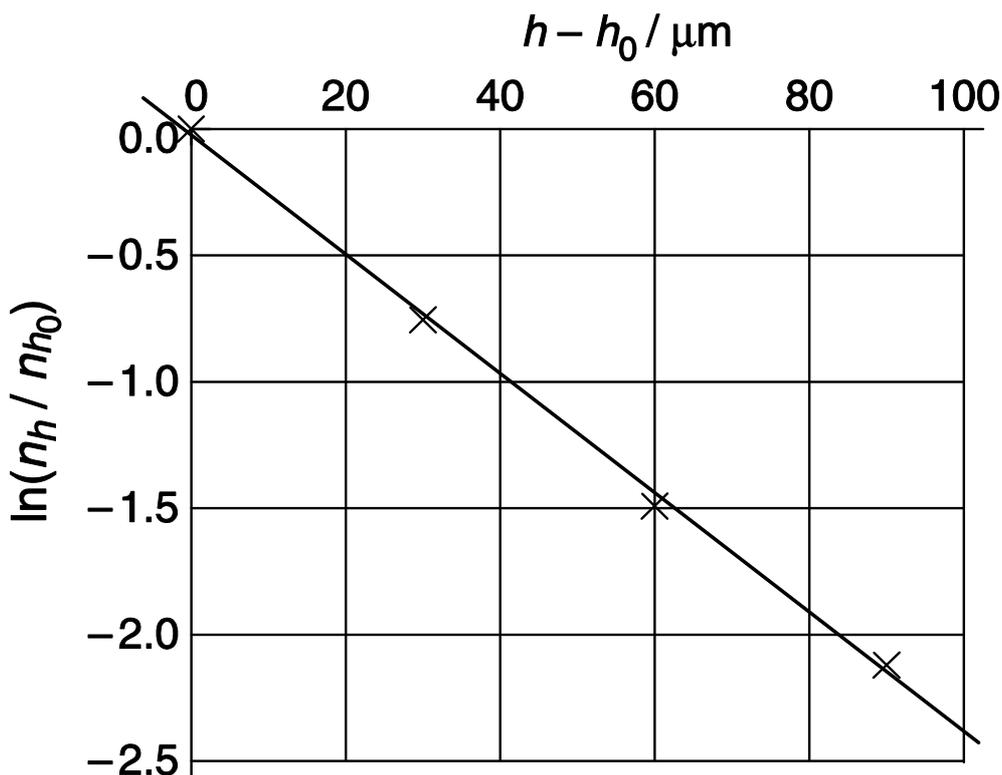
$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

wobei  $n_h$  die Teilchenzahl pro Einheitsvolumen in der Höhe  $h$ ,  
 $n_{h_0}$  die Teilchenzahl pro Einheitsvolumen in der Referenzhöhe  $h_0$ ,

$E_h$  die potenzielle Energie pro **Mol** Teilchen in der Höhe  $h$  relativ zu den Teilchen am Boden der Röhre und

$R$  die allgemeine Gaskonstante,  $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  sind.

Basierend auf den obigen Daten ist unten der Graph  $\ln(n_h / n_{h_0})$  gegen  $(h - h_0)$  gezeichnet. Die Referenzhöhe wird mit  $5 \mu\text{m}$  über dem Boden der Röhre angenommen.



- j) Leiten Sie einen Ausdruck für die Steigung (den Anstieg) des Graphen her.  
 k) Berechnen Sie die Avogadrokonstante aus diesen Daten.

## Aufgabe 2

Wenn im interstellaren Raum zwei Atome kollidieren, ist die Energie des entstehenden Moleküls so groß, dass es gleich wieder zerfällt. Wasserstoffatome reagieren zu Wasserstoffmolekülen nur an der Oberfläche von Staubteilchen. Diese Staubteilchen absorbieren einen Großteil der überschüssigen Energie. Die neu gebildeten  $\text{H}_2$ -Teilchen desorbieren sehr schnell.

Diese Aufgabe untersucht zwei kinetische Modelle der  $\text{H}_2$ -Bildung an der Oberfläche eines Staubteilchens.

In beiden Modellen beträgt die Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption von H-Atomen an die Oberfläche von Staubteilchen  $k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Teilchendichte von H-Atomen (Zahl von H-Atomen pro Einheitsvolumen) beträgt im interstellaren Raum  $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ .

[Hinweis: Sie können im Folgenden die Zahl die an der Oberfläche adsorbierten Atome und die Teilchendichte von Gasphasenatomen in der gleichen Weise behandeln wie Sie es normalerweise mit Konzentrationen in Geschwindigkeitsgleichungen tun würden. Als Folge haben Reaktionsgeschwindigkeiten dabei die Einheiten von Atom- oder Molekülzahlen pro Zeiteinheit.]

- a) Berechnen Sie die Geschwindigkeit, mit der H-Atome an der Oberfläche eines Staubteilchens adsorbiert werden. Sie können diese Geschwindigkeit als durchgehend konstant annehmen.

Die Desorption von H-Atomen ist ein Vorgang 1. Ordnung in Bezug auf die Zahl der adsorbierten H-Atome. Die Geschwindigkeitskonstante des Desorptionsschrittes beträgt  $k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- b) Nehmen Sie an, dass nur Adsorption und Desorption stattfinden. Berechnen Sie die quasi-stationäre Zahl  $N$  der H-Atome auf der Oberfläche eines Staubteilchens.

Die H-Atome sind auf der Oberfläche beweglich. Bei Begegnung reagieren sie miteinander zu  $\text{H}_2$ , das dann desorbiert. Die zwei betrachteten kinetischen Modelle unterscheiden sich in der Art des Reaktionsablaufes, sie besitzen aber die gleichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$ ,  $k_d$ , und  $k_r$ , für Adsorption, Desorption und bimolekulare Reaktion:

$$k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_r = 5,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

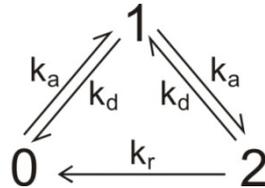
### Modell A

Die Bildung von  $\text{H}_2$  wird als Reaktion 2. Ordnung betrachtet. Die Geschwindigkeit, mit der H-Atome auf einem Staubteilchen verschwinden, wird mit  $v = k_r N^2$  angenommen.

- c) Geben Sie eine Gleichung für die Geschwindigkeit der Änderung von  $N$  an. Berücksichtigen Sie dabei Adsorption, Desorption und Reaktion. Berechnen Sie unter der Annahme eines quasi-stationären Zustandes den Wert von  $N$ .
- d) Berechnen Sie die Geschwindigkeit der  $\text{H}_2$ -Bildung pro Staubteilchen in diesem Modell.

**Modell B**

Modell B versucht die Wahrscheinlichkeit festzustellen, mit der Staubteilchen 0, 1 oder 2 H-Atome tragen. Diese drei Möglichkeiten sind im folgenden Schema dargestellt. Es wird angenommen, dass nie mehr als zwei Teilchen gleichzeitig adsorbiert werden können.



$x_0$ ,  $x_1$  und  $x_2$  sind die Anteile von Staubteilchen, die in den Zuständen 0, 1 oder 2 existieren. Diese Anteile können in der folgenden kinetischen Betrachtung wie Konzentrationen behandelt werden. In einem System im Zustand  $m$  mit dem Anteil  $x_m$  sind die Geschwindigkeiten der drei mögliche Prozesse wie folgt gegeben:

Adsorption ( $m \rightarrow m + 1$ ):  $v = k_a[H]x_m$

Desorption ( $m \rightarrow m - 1$ ):  $v = k_d m x_m$

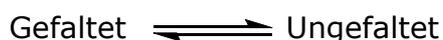
Reaktion ( $m \rightarrow m - 2$ ):  $v = \frac{1}{2} k_r m(m - 1)x_m$

- e) Schreiben Sie Gleichungen für die Geschwindigkeiten  $dx_m / dt$  der Anteile  $x_0$ ,  $x_1$  und  $x_2$  auf.
- f) Leiten Sie mit Hilfe der obigen Geschwindigkeitsgleichungen Ausdrücke für die Verhältnisse  $x_2/x_1$  und  $x_1/x_0$  her und berechnen Sie deren Zahlenwerte. **Fehler! Textmarke nicht definiert.** Nehmen Sie dabei steady-state-Bedingungen an.
- g) Berechnen Sie die steady-state-Anteile  $x_0$ ,  $x_1$  und  $x_2$ .  
[Wenn Sie keine Werte für die Verhältnisse in (f) erhalten, verwenden Sie  $x_2/x_1 = a$  und  $x_1/x_0 = b$  und bestimmen Sie einen algebraischen Wert].
- h) Berechnen Sie die Geschwindigkeit der Produktion von  $H_2$  pro Staubteilchen in diesem Modell
- i) Derzeit ist es nicht möglich die Geschwindigkeit dieser Reaktion experimentell zu messen, Computersimulationen ergeben jedoch für die Geschwindigkeit einen Wert von  $9,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Welche der folgenden Aussagen passen zu den einzelnen Modellen? Markieren Sie die entsprechenden Kästchen auf dem Antwortbogen.

Aussage	Modell A	Modell B	Keines der beiden
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Adsorption von H-Atomen.			
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Desorption von H <sub>2</sub> -Molekülen.			
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die bimolekulare Reaktion von H-Atomen an der Oberfläche.			
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Adsorption des zweiten H-Atoms.			
Die Annahme, dass die Reaktion unabhängig von der Anzahl der adsorbierten Atome stattfindet, führt zu einem substantiellen Fehler (mindestens um den Faktor 2).			
Die Begrenzung der Zahl der auf dem Teilchen adsorbierten Atome auf 2 führt zu einem substantiellen Fehler (mindest. den Faktor 2).			

### Aufgabe 3 Proteinfaltung

Die Entfaltungsreaktion vieler kleiner Proteine kann durch das folgende Gleichgewicht beschrieben werden:



Sie können annehmen, dass die Faltungsreaktion in einem einzigen Schritt stattfindet. Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig von der Temperatur. Die Schmelztemperatur  $T_m$  ist definiert als die Temperatur, bei der die Hälfte der Moleküle gefaltet ist und die andere Hälfte ungefaltet.

Es wurde die Intensität der Fluoreszenz einer 1,0  $\mu\text{M}$  Lösung des Proteins Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2) bei der Wellenlänge 356 nm gemessen. Die Temperatur wurde dabei von 58 bis 66 °C variiert.

Temp /°C	58	60	62	64	66
Intensität der Fluoreszenz (willkürliche Einheiten)	27	30	34	37	40

Eine 1,0  $\mu\text{M}$  Lösung mit vollständig gefaltetem Protein gab ein Fluoreszenzsignal von 21 Einheiten bei 356 nm. Eine 1,0  $\mu\text{M}$  Lösung mit vollständig ungefaltetem Protein gab ein Fluoreszenzsignal von 43 Einheiten.

- Berechnen Sie den Anteil  $x$  an ungefaltetem Protein für jede Temperatur unter der Annahme, dass die Intensität der Fluoreszenz beider Spezies direkt proportional zu Ihrer Konzentration ist.
- Geben Sie eine Gleichung für die Gleichgewichtskonstante  $K$  in Abhängigkeit von  $x$  an, und berechnen Sie damit den Wert von  $K$  für jede Temperatur.
- Schätzen Sie den Wert von  $T_m$  für dieses Proteins (auf 1  $^\circ\text{C}$  genau).

Unter der Annahme, dass die Werte  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  der Proteinentfaltung temperaturunabhängig sind, gilt:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \quad \text{wobei } C \text{ eine Konstante ist.}$$

- Zeichnen Sie dazu einen geeigneten Graph und ermitteln Sie daraus die Werte für  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  der Proteinentfaltung.

Falls es Ihnen nicht gelingt, die Werte  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  zu ermitteln, verwenden Sie im Rest der Aufgabe bitte die folgenden davon abweichenden Zahlenwerte:  $\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$        $\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Proteinentfaltung bei 25  $^\circ\text{C}$ .

Falls es Ihnen nicht gelingt, den Wert für  $K$  zu berechnen, verwenden Sie im Rest der Aufgabe bitte den folgenden davon abweichenden Zahlenwert:  $K = 3,6 \times 10^{-6}$

Die Faltung des Proteins CI2 folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante kann über die Intensität der Fluoreszenz bestimmt werden. Dazu lässt man eine Probe ungefalteten Proteins sich falten (typischerweise gestartet durch eine Änderung des pH-Wertes). Gegeben ist eine Tabelle mit Konzentrationen des ungefalteten Proteins in Abhängigkeit der Zeit. Die Reaktion wurde mit einer 1.0  $\mu\text{M}$  Probe ungefalteten Proteins CI2 bei 25  $^\circ\text{C}$  gestartet:

Zeit / ms	0	10	20	30	40
Konzentration / $\mu\text{M}$	1	0,64	0,36	0,23	0,14

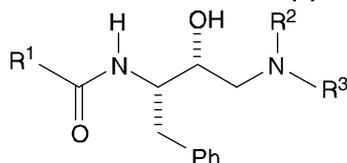
- Zeichnen Sie einen geeigneten Graph und ermitteln Sie daraus die Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  der Proteinfaltung bei 25  $^\circ\text{C}$ .

Falls es Ihnen nicht gelingt, den Wert für  $k_f$  zu berechnen, verwenden Sie im Rest der Aufgabe bitte den folgenden davon abweichenden Zahlenwert:  $k_f = 60$

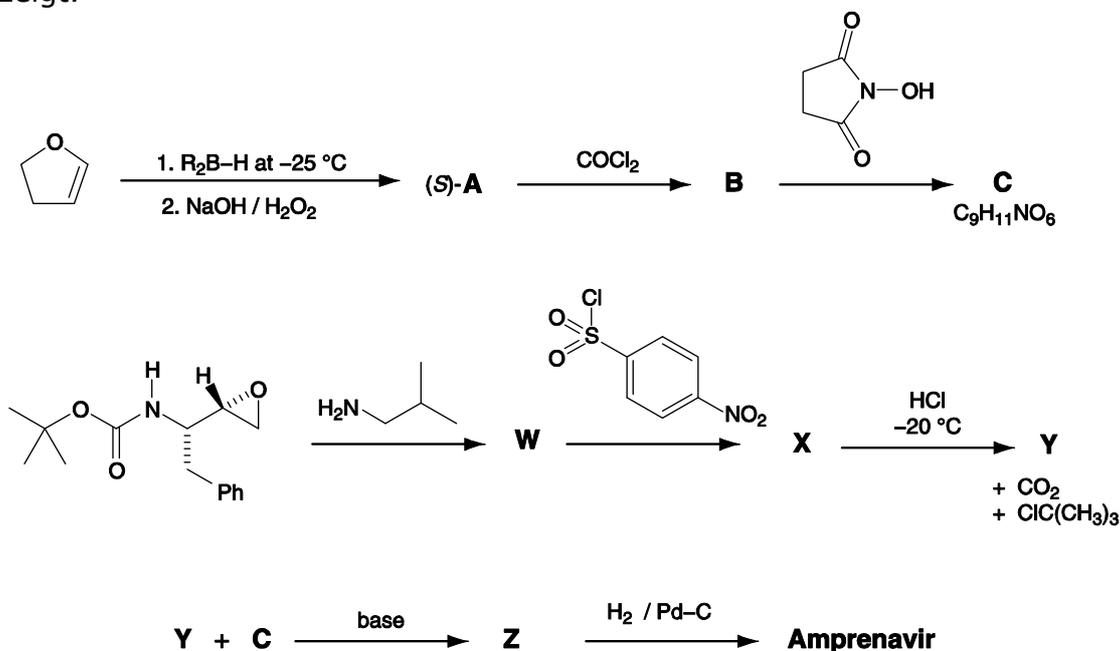
- g) Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_u$  der Proteinfaltung bei 25 °C.
- h) Die Geschwindigkeitskonstante der Proteinfaltung ist  $33 \text{ s}^{-1}$  bei 20 °C. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie für die Proteinfaltung.

#### Aufgabe 4                      Synthese von Amprenavir

Protease Inhibitoren sind eine Klasse von anti-HIV-Wirkstoffen. Sie wirken indem sie die aktive Stelle eines Enzyms blockieren. Das Virus benötigt dieses Enzym für seinen Aufbau in der Wirtszelle. Zwei erfolgreiche Wirkstoffe, Saquinavir und Amprenavir, enthalten die unten abgebildete Struktureinheit die den Übergangszustand innerhalb des Enzymes nachahmt. In der folgenden Strukturformel können die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  alle Atome oder Gruppen außer Wasserstoff sein.



Im folgenden Schema ist eine mögliche konvergente Synthese von Amprenavir gezeigt.



Das im ersten Schritt verwendete Reagenz  $R_2B-H$  ist chiral. Produkt **A** wird als (*S*)-Enantiomer gebildet.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Amprenavir verschwinden drei Signale beim Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta$  4,2 (2H),  $\delta$  4,9 (1H) und  $\delta$  5,1 (1H).

Geben Sie Strukturformeln an für:

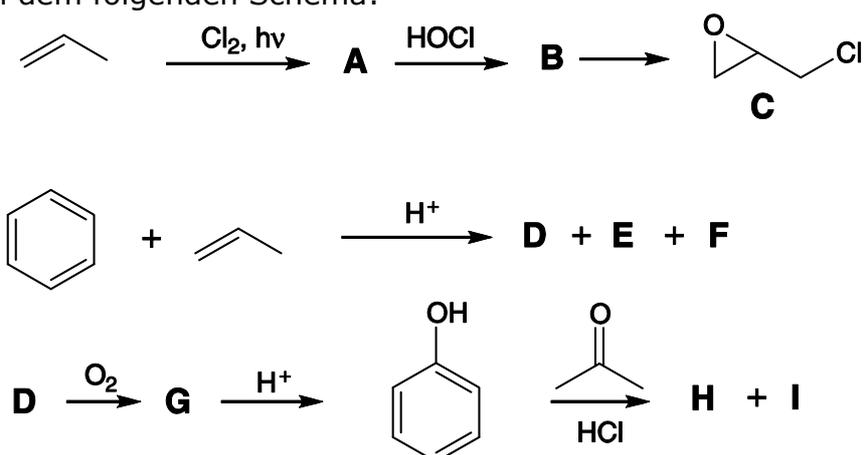
a) die Zwischenstufen **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** und **Z**

b) für *Amprenavir*

Die Stereochemie an jedem Stereozentrum muss klar erkennbar sein.

### Aufgabe 5

Die weltweite Herstellung von Epoxid-Harzen ist ein multi-Milliarden-Dollar Industriezweig. Epoxid-Harze werden als Hochleistungs-Klebstoffe verwendet. Ihre Synthese erfolgt durch Reaktion eines bis-Epoxides mit einem Diamin. Das bis-Epoxid wird aus **H** und Epichlorhydrin **C** hergestellt. Die Synthese von **C** und **H** erfolgt nach dem folgenden Schema:



Die Synthese von Epichlorhydrin **C** beginnt mit der Reaktion von Propen mit Chlor in der Gegenwart von Licht.

a) Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A** und **B**:

b) Geben Sie die Formel eines geeigneten Reagenzes für die Umwandlung von **B** in Epichlorhydrin **C** an:

Die Synthese von **H** beginnt mit einer Säure-katalysierten Reaktion von Benzen mit Propen. Es entsteht Verbindung **D** als Hauptprodukt sowie die Verbindungen **E** und **F** als Nebenprodukte.

c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **D**, **E**, und **F** unter Verwendung folgender Daten:

**D**: Elementar-Analyse: C 89,94%, H 10,06%; 6 Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektr.

**E**: Elementar-Analyse: C 88,82%, H 11,18%; 4 Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektr.

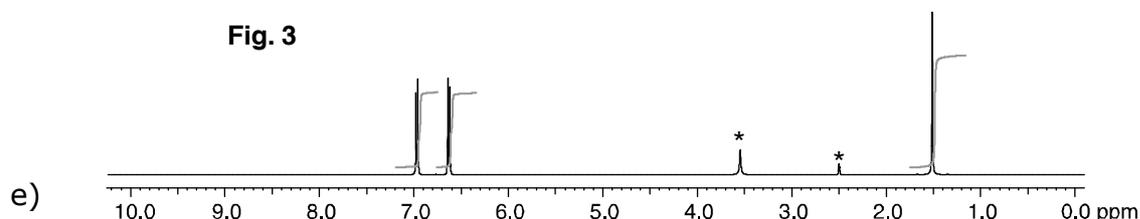
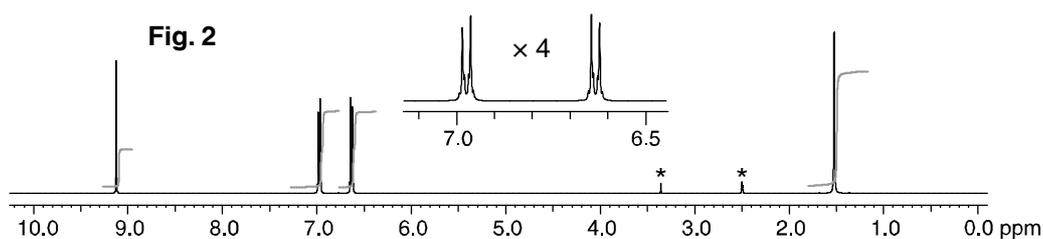
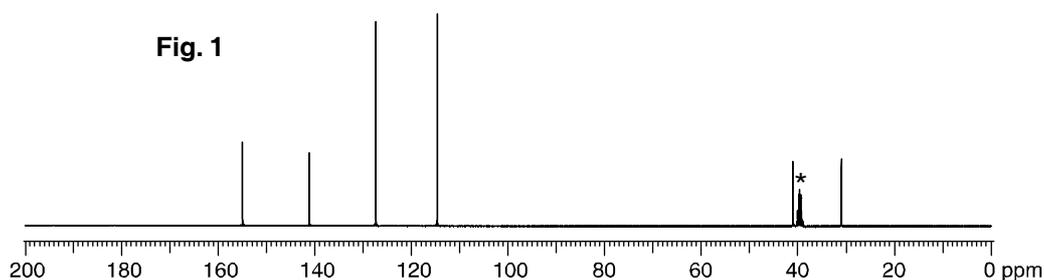
**F**: Elementar-Analyse: C 88,82%, H 11,18%; 5 Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektr.

Leitet man Sauerstoff durch eine heiße Lösung von **D** entsteht **G**, welches bei Behandlung mit Säure zu Phenol (Hydroxybenzen) und Aceton (Propanon) reagiert.

Verbindung **G** färbt weißes Iod-Stärke-Papier dunkelblau. Verbindung **G** zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum 6 Signale und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die folgenden Signale:  $\delta$  7,78 (1H, s), 7,45–7,22 (5H, m), 1,56 (6H, s); Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  führt zum Verschwinden des Signals bei  $\delta = 7,78$ .

d) Zeichnen Sie die Strukturformel von **G**.

Setzt man Phenol und Aceton mit Salzsäure um, entsteht Verbindung **H**. In Fig. 1 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **H** abgebildet. In Fig. 2 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **H** abgebildet; zusätzlich ist ein vierfach vergrößerter Ausschnitt der Region 6,5–7,1 ppm dargestellt. Fig. 3 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **H** nach Zusatz eines Tropfens  $\text{D}_2\text{O}$ . In allen abgebildeten Spektren sind Lösungsmittel-Signale mit einem Stern (\*) markiert.



e)

Zeichnen Sie die Struktur von **H**.

f) Zeichnen Sie eine Resonanz-Strukturformel von Phenol, welche die regioselective Bildung von **H** erklärt.

Bei der Reaktion von Phenol mit Aceton entsteht auch eine zweite Verbindung **I**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **I** zeigt 12 Signale. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **I** hat die folgenden Signale:  $\delta$  7,50–6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s). Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  führt zum Verschwinden der Signale bei  $\delta = 5,19$  und 4,45.

g) Zeichnen Sie eine Strukturformel für Verbindung **I**.

Ein Überschuss Phenol reagiert mit Epichlorhydrin **C** in Gegenwart einer Base zu Verbindung **L**. Verbindung **L** zeigt 6 Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Wird die Reaktion vorzeitig abgebrochen, können auch die Verbindungen **J** und **K** isoliert werden. Verbindung **L** entsteht aus Verbindung **K** und Verbindung **K** bildet sich aus Verbindung **J**.



h) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **J**, **K** und **L**.

Behandelt man **H** mit einem großen Überschuss von Epichlorhydrin **C** und Base so entsteht ein monomeres bis-Epoxid **M**. Verbindung **M** enthält weder Chloratome noch OH-Gruppen.

i) Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung **M**.

Die Behandlung von **H** mit einem kleinen Überschuss Epichlorhydrin und Base gibt die Verbindung **N**. Verbindung **N** hat die Form:

**Endgruppe1-[sich wiederholende Einheit]<sub>n</sub>- Endgruppe2**

mit  $n = 10-15$ .

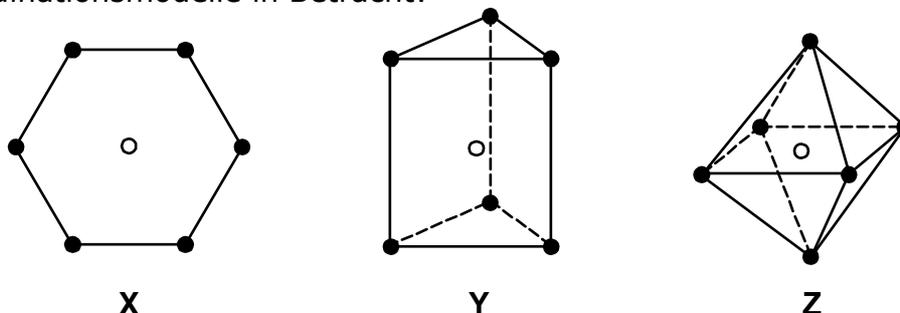
Verbindung **N** enthält keine Chloratome. Verbindung **N** enthält eine OH-Gruppe in der sich wiederholenden Einheit.

j) Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **N** in der folgenden Form (**Endgruppe1-[sich wiederholende Einheit]<sub>n</sub>- Endgruppe2**).

k) Bei der Reaktion des bis-Epoxids **M** mit Ethan-1,2-diamin bildet sich das polymere Epoxid-Harz **O**. Zeichnen Sie die sich wiederholende Einheit von **O**.

**Aufgabe 6**

Um die Strukturen der Metallkomplexe mit Koordinationszahl 6 herzuleiten benutzte Alfred Werner die Methode des „Isomerenzählens“. Er zog dabei folgende drei Koordinationsmodelle in Betracht:



Dabei stehen leere Kreise für das zentrale Metallatom M und gefüllte Kreise für die Positionen der Liganden. Die Struktur **X** ist hexagonal planar, **Y** trigonal prismatisch und **Z** oktaedrisch.

Wenn alle Liganden identisch sind, das heißt der Komplex die allgemeine Formel  $MA_6$  hat (A=Ligand), gibt es für jedes Koordinationsmodell jeweils nur ein mögliches Isomer. Wenn aber achirale Liganden A durch einen oder mehrere andere achirale Liganden ersetzt werden, kann es geometrische Isomere geben. Diese geometrischen Isomere können ausserdem optisch aktiv sein und in Paaren von Enantiomeren vorkommen.

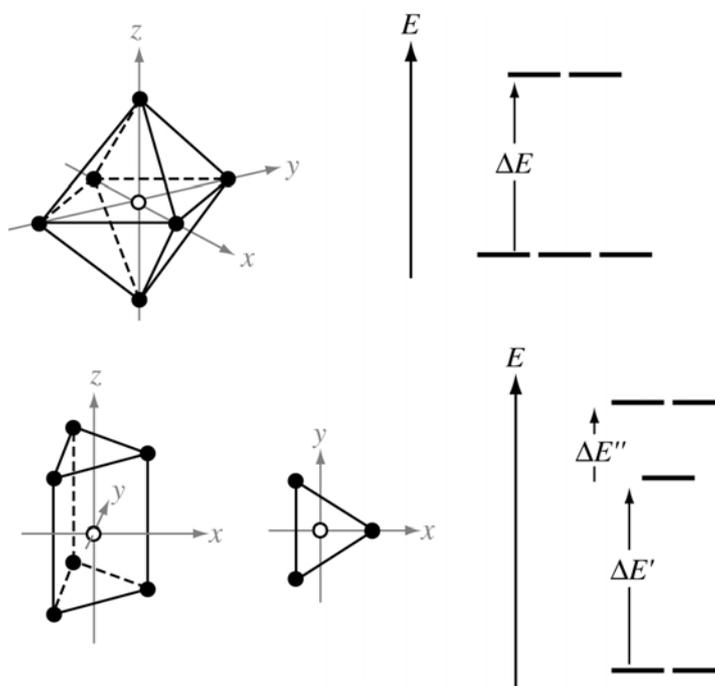
- a) Vervollständigen Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen und geben Sie dazu an, wie viele geometrische Isomere für jede der drei Strukturen **X**, **Y** und **Z** existieren, wenn einzähnige Liganden A durch einzähnige Liganden B oder symmetrische zweizähnige Liganden C—C ersetzt werden. Dabei können die zweizähnigen Liganden C—C nur benachbarte Ligandenpositionen verbinden, das heißt, Positionen, welche in den Koordinationsmodellen **X**, **Y** und **Z** durch eine Linie verbunden sind.

Schreiben Sie in jedes Kästchen die Zahl der möglichen geometrischen Isomere. Falls eines der Isomere als Paar von Enantiomeren vorkommt, fügen Sie ein Sternchen \* zur Zahl hinzu. Falls zwei als Paare von Enantiomeren vorkommen, fügen Sie zwei Sternchen hinzu, usw. Wenn z.B. fünf geometrische Isomere existieren und davon drei als Enantiomerenpaare, schreiben sie 5\*\*\*.

	Anzahl vorhergesagter geometrischer Isomere		
	hexagonal planar <b>X</b>	trigonal prismatisch <b>Y</b>	oktaedrisch <b>Z</b>
$MA_6$	1	1	1
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			

$MA_3B_3$			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Es gibt keine bekannten Komplexe, welche die hexagonal planare Koordination **X** einnehmen, aber es existieren Strukturen mit trigonal prismatischer Koordination **Y** und oktaedrischer Koordination **Z**. Die Orbitale dieser Komplexe, welche sich von den d-Orbitalen der Metalle ableiten, haben abhängig von der Geometrie des Komplexes verschiedene Energien. Die Aufspaltungsmuster bei trigonal prismatischer und oktaedrischer Koordination sind wie folgt:



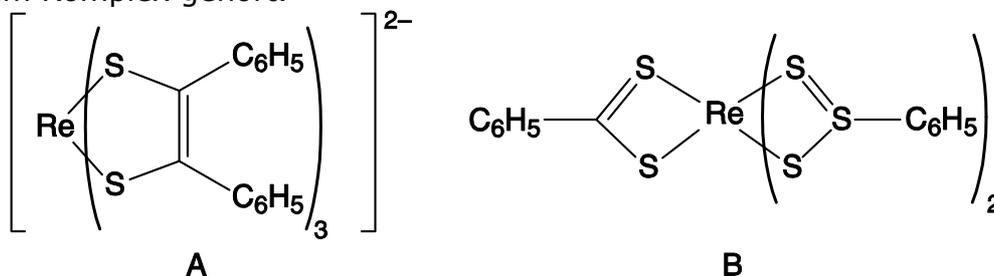
Die Energieunterschiede,  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  und  $\Delta E''$  sind abhängig vom jeweiligen Komplex.

b) Beschriften Sie die Energieniveaus auf dem Antwortbogender Aufspaltungsmuster mit den Bezeichnungen der d-Orbitale.

Die Komplexe  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  und  $[Mn(CN)_6]^{2-}$  sind beide oktaedrisch koordiniert. Der eine hat ein magnetisches Moment von 5,9 BM, der andere eines von 3,8 BM. Sie müssen allerdings entscheiden, welches magnetische Moment zu welchem Komplex gehört.

c) Zeichnen Sie die Elektronenkonfiguration der beiden Komplexe in die vorgegebenen Energieniveaus.

Die Messung der magnetischen Momente der Komplexe **A** und **B** ergab 1,9 und 2,7 BM. Sie müssen allerdings entscheiden, welches magnetische Moment zu welchem Komplex gehört.



d) Zeichnen Sie die Orbital-Aufspaltungsdiagramme mit Elektronenkonfiguration der beiden Komplexe:

Oktaedrische Komplexe sind sehr viel häufiger als trigonal prismatische. Werner konnte 5 Verbindungen **C** – **G** isolieren, die ausschließlich Co(III), Cl, und NH<sub>3</sub> enthalten und die alle oktaedrisch koordiniert sind. (Es gibt noch eine sechste Verbindung, die er allerdings nicht isolieren konnte.) Werners Komplexe haben die unten angegebenen molaren Leitfähigkeiten. Die Leitfähigkeiten sind auf unendliche Verdünnung extrapoliert und in willkürlichen Einheiten angegeben. Verbindung **G** reagiert nicht mit wässriger AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Die Verbindungen **C**, **D** und **E** reagieren in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen mit wässriger AgNO<sub>3</sub>-Lösung. **E** und **F** reagieren im gleichen stöchiometrischen Verhältnis mit wässriger AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
Molare Leitfähigkeit	510	372	249	249	~0

e) Zeichnen Sie Strukturen für die Verbindungen **C** – **G**.

Werner gelang es ebenfalls als erstem die Enantiomere einer oktaedrisch koordinierten Verbindung **H**, die keine Kohlenstoffatome enthält, zu trennen. Die Verbindung **H** besteht nur aus Cobalt, Ammoniak, Chlorid und einer Sauerstoff-Spezies die entweder H<sub>2</sub>O oder HO<sup>□</sup> oder O<sup>2□</sup> ist. Die Verbindung enthält oktaedrisch koordinierte Cobaltionen. Das gesamte in der Verbindung enthaltene Chlorid kann durch einfache Titration mit wässriger Silbernitrat-Lösung entfernt werden. Für 0,2872 g von **H** (welches kein Kristallwasser enthält) benötigt man 22,8 cm<sup>3</sup> einer 0,100 M Silbernitrat-Lösung um alles Chlorid zu entfernen.

f) Berechnen Sie die Massenprozent an Chlorid in **H**.

**H** ist in sauren Lösungen stabil, hydrolysiert aber in alkalischer Lösung. Erhitzt man 0,7934 g von **H** (welches kein Kristallwasser enthält) mit einem Überschuss wässriger Natriumhydroxid-Lösung, bildet sich Cobalt(III)-oxid und gasförmiger Ammoniak entweicht. Der entstehende Ammoniak wurde abdestilliert und in 50,0 cm<sup>3</sup> einer 0,500 M wässrigen HCl-Lösung absorbiert. Die verbleibende HCl wurde mit einer 0,500 M wässrigen KOH-Lösung titriert, dafür wurden 24,8 cm<sup>3</sup> benötigt.

Die übrig gebliebene Suspension von Cobalt(III)-oxid wurde abgekühlt. Anschliessend wurde ungefähr 1 g Kaliumiodid zugegeben und die Mischung mit wässriger HCl angesäuert wurde. Das freigesetzte Iod wurde dann mit einer 0,200 M wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung titriert, dafür wurden 21,0 cm<sup>3</sup> benötigt.

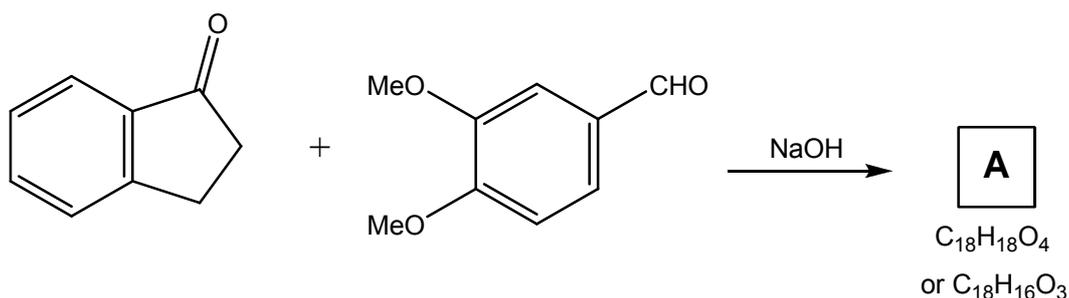
- g) Berechnen Sie die Massenprozentage an Ammoniak in **H**.
- h) Schreiben Sie die Gleichung für die Reaktion von Cobalt(III)-oxid mit Kaliumiodid in saurer wässriger Lösung auf.
- i) Berechnen Sie die Massenprozentage an Cobalt in **H**.
- j) Bestimmen Sie durch Berechnung, welche Sauerstoffspezies in **H** enthalten ist. Geben Sie Ihren Lösungsweg an.
- k) Bestimmen Sie die Verhältnisformel (empirische Formel) von **H**.
- l) Schlagen Sie die Struktur für die chirale Verbindung **H** vor.

## Praktische Klausur

Gegeben waren eine Liste der Chemikalien, Materialien und Apparaturen, eine Liste der R- und S-Sätze, ein Periodensystem

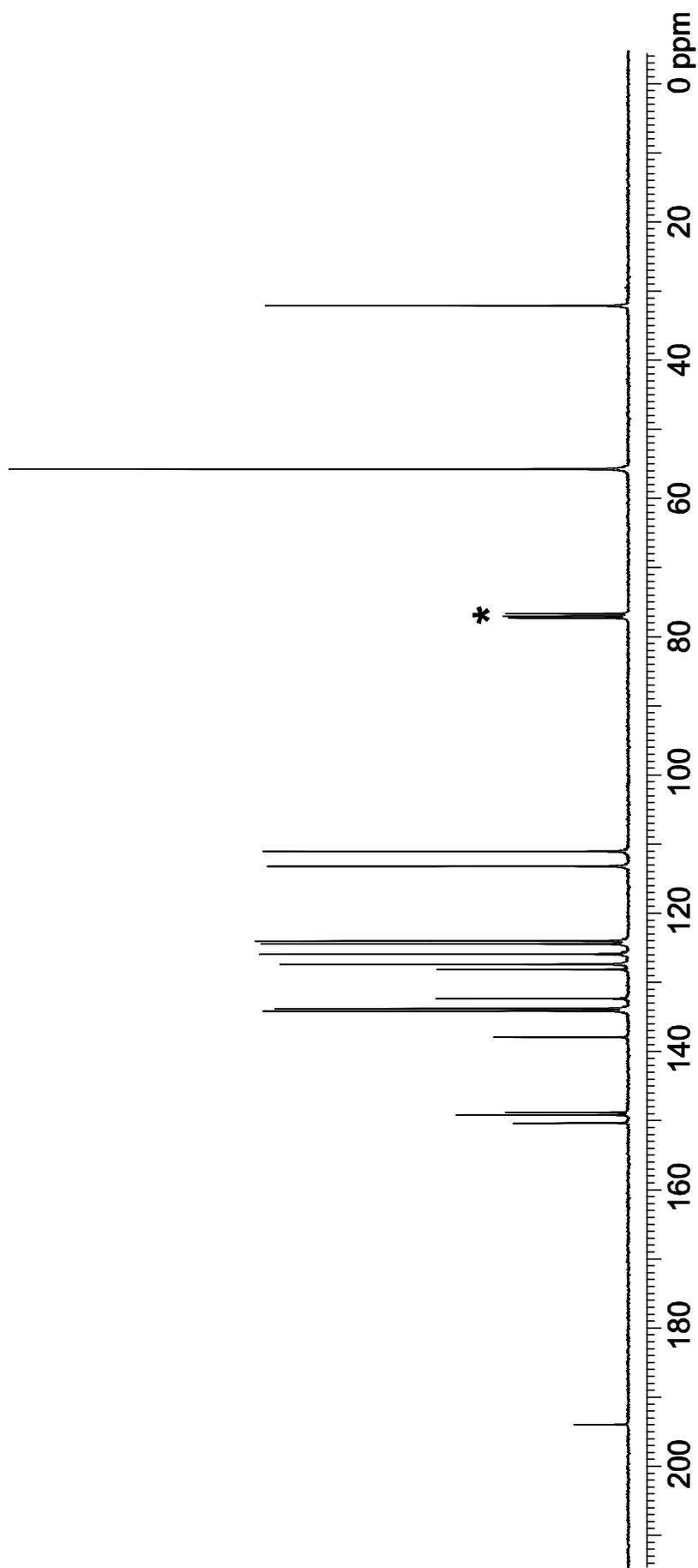
### Aufgabe 1 – Eine umweltfreundliche Aldol-Kondensation

Um umweltfreundliche Prozesse zu entwickeln ist es wünschenswert große Mengen an Lösungsmittel in chemischen Reaktionen zu vermeiden. Im folgenden Experiment wird eine Aldol-Kondensation ohne Lösungsmittel durchgeführt.



1. Geben Sie 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (DMBA 0,50 g, 3,0 mmol) und 1-Indanon (0,40 g, 3,0 mmol) in ein 25 cm<sup>3</sup> Becherglas. Verwenden Sie einen Metallspatel um die beiden Feststoffe solange zu verreiben und zu vermischen, bis sie ein klares Öl bilden.
2. Geben Sie NaOH (0,1 g, 2,5 mmol) zum Reaktionsgemisch. Zerstoßen Sie eventuell vorhandene Klümpchen und verreiben Sie das Reaktionsgemisch, solange bis es fest wird.
3. Lassen Sie die Reaktionsmischung 20 Minuten stehen. Geben Sie dann 4 cm<sup>3</sup> HCl (3 M wässrig) zu, vermischen Sie gut und kratzen Sie an der Glaswand anhaftendes Produkt ab. Verwenden Sie den Glasstab mit flachem Ende um eventuelle Klümpchen zu zerstoßen.
  - a) Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung. Notieren Sie den pH-Wert im Antwortbogen.
4. Trennen Sie das Rohprodukt mit Hilfe einer Vakuumfiltration über einen Hirsch-Trichter (konischer Porzellantrichter) ab. Spülen Sie das Becherglas mit 2 cm<sup>3</sup> HCl (3 M wässrig) aus und verwenden Sie diese Lösung um das Rohprodukt im Hirsch-Trichter zu waschen. Saugen Sie anschließend 10 min Luft durch den Feststoff um ihn möglichst gut zu trocknen.
  - b) Bestimmen Sie die Masse des Rohproduktes (kann noch feucht sein). Verwenden Sie hierzu das mit 'CPA' beschriftete Gläschen. Tragen Sie den Wert im Antwortbogen ein.

5. Führen Sie eine Dünnschichtchromatographie (DC) durch um zu entscheiden, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Verwenden Sie Et<sub>2</sub>O:Heptan (1:1) als Laufmittel. Die beiden Edukte stehen Ihnen als Lösungen in Ethylacetat (Ethyl ethanoate) zur Verfügung. Das Rohprodukt ist in Ethylacetat löslich. [Hinweis: Es stehen Ihnen drei DC-Platten zur Verfügung, die Sie aber nicht alle verwenden müssen. Sie dürfen aber nur *eine* DC-Platte in dem wieder verschließbaren Plastikbeutel (gekennzeichnet mit Ihrem Studenten-Code) abgeben. Dies sollte auch diejenige DC-Platte sein, die Sie in Ihren Antwortbogen abgezeichnet haben.]
- c) Verwenden Sie die UV-Lampe um die DC-Platte auszuwerten. Umkreisen Sie alle Flecken (Spots) mit dem Bleistift. Zeichnen Sie die DC-Platte in Ihren Antwortbogen ab. Stecken Sie die DC-Platte in den wieder verschließbaren Plastikbeutel (gekennzeichnet mit Ihrem Studenten-Code). Bestimmen Sie die relevanten R<sub>F</sub>-Werte und tragen Sie diese im Antwortbogen ein.
6. Das Produkt wird aus EtOH:H<sub>2</sub>O (9:1) umkristallisiert. Verwenden Sie hierfür einen 100 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührstäbchen. [Hinweis: Um kleine Mengen unlöslicher Verunreinigungen abzutrennen ist es notwendig eine Heißfiltration durchzuführen. Verwenden Sie dazu den Glastrichter.] Verwenden Sie den Glasstab mit flachem Ende um eventuelle Klümpchen zu zerstoßen. Die filtrierte Lösung wird im Erlenmeyerkolben auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und dann für eine Stunde im Eisbad stehen gelassen (Verwenden Sie die Plastikschaale für das Eisbad). Anschließend wird das Produkt durch Vakuumfiltration abgetrennt [Verwenden Sie den Büchner Trichter (zylindrische Porzellan-Nutsche)]. Saugen Sie weiter 10 min Luft durch den Trichter um das Produkt zu trocknen. Überführen Sie Ihr Produkt in das mit Ihrem Studenten-Code bezeichnete Gläschen ('RPA').
- d) Tragen Sie die erhaltene Masse des Rein-Produktes im Antwortbogen ein.
- e) Ermitteln Sie mögliche chemische Strukturen des Produktes **A**. Verwenden Sie dazu die Informationen auf dem Antwortbogen.
- f) Auf der nächsten Seite ist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **A** abgebildet. Die Lösungsmittelsignale (CDCl<sub>3</sub>) sind mit einem Stern gekennzeichnet. Entscheiden Sie mit Hilfe des Spektrums welche die korrekte Summenformel von Verbindung **A** ist. Kreuzen Sie im Antwortbogen die entsprechende Summenformel an.
- g) Berechnen Sie die Ausbeute Ihres Reinproduktes in Prozent. Legen Sie die in f) angegebene Summenformel Ihren Berechnungen zu Grunde.



## Aufgabe 2 – Analyse eines Kupfer(II)-Komplexes

Es steht Ihnen eine Probe eines anorganischen Kupfer(II)-Komplexes zur Verfügung. Das Anion enthält Kupfer, Chlor und Sauerstoff. Das Gegenion ist ein Tetramethylammonium-Kation. Der Komplex enthält kein Kristallwasser. Sie sollen durch Titrations das Verhältnis Kupferionen/Chloridionen bestimmen und damit die Zusammensetzung des Komplexes ermitteln.

### Titration zur Bestimmung der Kupferionen

1. Es stehen Ihnen drei genau gewogene Proben mit je etwa 0,1 g des Kupferkomplexes zur Verfügung. Diese tragen die Bezeichnungen "Sample 1", "Sample 2" und "Sample 3", zusammen mit der genauen Einwaage des Kupferkomplexes. Nehmen Sie eine davon, notieren Sie die Masse (Antwortbogen) und überführen Sie den Inhalt quantitativ in einen 250 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben. Benützen Sie dabei etwa 25 cm<sup>3</sup> Wasser.
2. Geben Sie "pH 10 ammonia buffer"-Lösung zu, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag gerade wieder aufgelöst hat (ungefähr 10 Tropfen).
3. Geben Sie 10 Tropfen Murexid-Indikator zu.
4. Titrieren Sie mit der 0,0200 mol dm<sup>-3</sup> EDTA-Lösung, bis sich die Lösung violett färbt und diese Farbe mindestens 15 Sekunden bestehen bleibt. Notieren Sie das Titrationsvolumen (Antwortbogen).
5. Wiederholen Sie die gesamte Prozedur mit "Sample 2" und "Sample 3", falls Sie dies für nötig halten.

Hinweis: Punkte erhalten Sie nur für einen einzigen Wert in Ihrem Antwortbogen. Dieser kann entweder ein Durchschnittswert oder ein Einzelwert sein, den Sie für richtig erachten.

- a) Berechnen Sie das EDTA-Volumen, das zur vollständigen Reaktion für 0,100 g des Komplexes benötigt wird.
- b) Schreiben Sie die Gleichung für die Titrationsreaktion auf.
- c) Berechnen Sie die Massenprozent Kupfer in der Probe.

Sie müssen nun die Bürette gründlich reinigen und für die Chloridbestimmung vorbereiten. Alle Reste von EDTA-Lösung sollten in das Abfallglas mit der Aufschrift "EDTA" entsorgt werden.

### Titration zur Bestimmung der Chloridionen

1. Es stehen Ihnen drei genau gewogene Proben mit je etwa 0,2 g des Kupferkomplexes zur Verfügung. Diese tragen die Bezeichnungen "Sample 4", "Sample 5" und "Sample 6", zusammen mit der genauen Einwaage des Kupferkomplexes. Nehmen Sie eine davon, notieren Sie die Masse (Antwortbogen) und überführen Sie den Inhalt quantitativ in einen 250 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben. Benützen Sie dabei etwa 25 cm<sup>3</sup> Wasser.
2. Geben Sie 5 Tropfen Essigsäure und dann 10 Tropfen Dichloro-fluorescein-Indikator sowie 5 cm<sup>3</sup> „dextrin“ (2% Suspension in Wasser) zu. Hinweis: Schütteln Sie die Dextrinflasche gut, bevor Sie die Suspension entnehmen.
3. Titrieren Sie mit der 0,1000 mol dm<sup>-3</sup> Silbernitrat-Lösung, wobei Sie andauernd umschwenken. Am Endpunkt färbt sich die weiße Suspension rosa und die Färbung verschwindet nicht mehr beim Umschwenken.
4. Wiederholen Sie die Bestimmung, falls Sie dies für nötig halten.

Hinweis: Punkte erhalten Sie nur für einen einzigen Wert in Ihrem Antwortbogen. Dieser kann entweder ein Durchschnittswert oder ein Einzelwert sein, den Sie für richtig erachten.

- d) Berechnen Sie das AgNO<sub>3</sub>-Volumen, das zur vollständigen Reaktion für 0,200 g des Komplexes benötigt wird.
- e) Schreiben Sie die Gleichung für die Titrationsreaktion auf.
- f) Berechnen Sie die Massenprozent Chlor in der Probe.

Die Massenprozent Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Komplex wurden durch Verbrennungsanalyse wie folgt bestimmt:

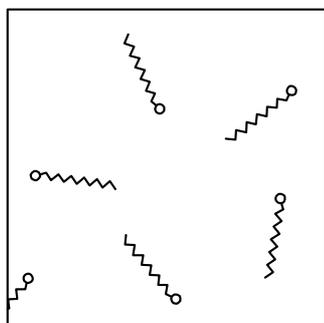
Kohlenstoff: 20,87 %	Wasserstoff: 5,17 %	Stickstoff: 5,96 %
----------------------	---------------------	--------------------

- g) Markieren Sie auf dem Antwortbogen, bei welchem Element der größte prozentuelle Fehler in der Bestimmung auftritt.
- h) Ermitteln Sie die Summenformel des Kupferkomplexes. Zeigen Sie Ihre Berechnungen.

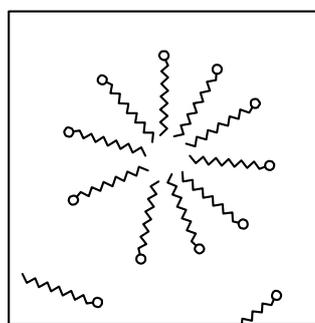
### Aufgabe 3: Die kritische Mizellenkonzentration eines Tensids

Tenside sind im täglichen Leben in Reinigungsmitteln enthalten, wie Shampoos oder Waschmitteln. Eines dieser Tenside ist SDS, sodium *n*-dodecyl sulphate (Natriumdodecylsulfat),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  (Molmasse: 288,37 g/mol).

Sehr verdünnte wässrige Lösungen enthalten einzelne solvatisierte SDS-Moleküle. Wenn die Konzentration langsam erhöht wird, erhöht sich jedoch die Konzentration der Monomeren nicht weiter, sondern das Tensid beginnt ab einer bestimmten Konzentration Cluster zu bilden, die man Mizellen nennt. Diese Mizellen sind für die Reinigungswirkung verantwortlich. Die Konzentration, bei der sich die Mizellen zu bilden beginnen, nennt man die kritische Mizellenkonzentration. Dieser Vorgang ist in der Abbildung schematisch dargestellt.



niedrige SDS-Konzentration  
nur Monomere



hohe SDS-Konzentration  
Mizellen und wenige Monomere

In diesem Experiment sollen Sie die kritische Mizellenkonzentration von SDS bestimmen, indem Sie die Leitfähigkeit von Lösungen mit verschiedenen SDS-Konzentrationen messen.

- Es stehen Ihnen etwa 4,3 g SDS, genau abgewogen in einem Gefäß, ein 250 cm<sup>3</sup> Maßkolben, eine 50 cm<sup>3</sup> Bürette, eine 50 cm<sup>3</sup> Vollpipette, ein Leitfähigkeitsmessgerät (Konduktometer), eine Kalibrierlösung für dasselbe und ein größerer Plastikbecher zur Verfügung.
  - Sie müssen die Leitfähigkeit ( $\sigma$ , in  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) von wässriger SDS-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen SDS ( $c$ , bis zu 30 mmol dm<sup>-3</sup>) messen.  
Hinweis: Die Volumina verhalten sich additiv.
- a) Berechnen Sie die Konzentration Ihrer SDS-Stammlösung.
- b) Benützen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen, um Ihre Messresultate zu notieren. Zeichnen Sie ein geeignetes Diagramm, um die kritische Mizellen-

konzentration zu bestimmen. Benutzen Sie dabei das zur Verfügung gestellte Millimeterpapier.

- c) Stellen Sie die Konzentration fest, bei der die Mizellenbildung beginnt (kritische Mizellenkonzentration).

### Hinweise

- 1) SDS-Lösungen schäumen beim Schütteln.
- 2) Das Leitfähigkeitsmessgerät benötigt für eine korrekte Messung mindestens 50 cm<sup>3</sup> einer Lösung im Plastikbecher.
- 3) Kalibrierung:
  - Schalten Sie das Gerät mit dem ON/OFF Knopf ein.
  - Drücken und halten Sie den ON/OFF Knopf erneut drei Sekunden lang, bis Sie die Buchstaben "CAL" auf der Anzeige sehen. Das zeigt den Kalibriermodus an. Lassen Sie den ON/OFF Knopf los, '1413' beginnt auf der Anzeige zu blinken. Führen Sie für die Kalibrierung die nächsten Schritte sofort aus, bevor das Gerät den Kalibriermodus wieder verlässt, angezeigt durch '0' auf der Anzeige.
  - Tauchen Sie das Gerät in das Säckchen, das die 'HI 70031' Kalibrierlösung enthält, ohne die maximale Eintauchtiefe zu überschreiten.
  - Rühren Sie vorsichtig und warten Sie etwa 20 Sekunden lang.
  - Sobald das Blinken auf dem Display aufhört, ist das Gerät kalibriert und fertig für den Gebrauch.
  - Spülen Sie die Zelle mit destilliertem Wasser und trocknen Sie sie vor den nächsten Messungen.
- 4) Messungen:
  - Schalten Sie das Gerät mit dem ON/OFF Knopf ein.
  - Tauchen Sie das Gerät in die Probe ein. Beachten Sie die minimale und die maximale Eintauchtiefe.
  - Rühren Sie vorsichtig um und warten Sie auf einen stabilen Messwert. Das Gerät kompensiert automatisch die Temperaturabhängigkeit..
  - Der Leitfähigkeitswert wird auf der LCD-Anzeige angezeigt.

## Die Lösungen der theoretischen Klausur

### Aufgabe 1

- a) kubisch flächenzentriertes Gitter, siehe Lehrbücher  
Anzahl der Goldatome =  $8 \cdot \frac{1}{8}$  (für jede Ecke) +  $6 \cdot \frac{1}{2}$  (für jede Fläche) = 4
- b)  $V_{\text{Zelle}} = a^3$                        $V_{\text{Zelle}} = (0,408 \text{ nm})^3 = 6,79 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$   
 $m_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} \cdot \text{Dichte}$        $m_{\text{Zelle}} = 6,79 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot 1,93 \cdot 10^4 \text{ kgm}^{-3} = 1,31 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$
- c)  $m_{\text{Goldatom}} = m_{\text{Zelle}}/4$        $m_{\text{Goldatom}} = 3,28 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$   
 $N_A = 196,97 \text{ gmol}^{-1}/3,28 \cdot 10^{-22} \text{ g}$        $N_A = 6,01 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

d)

	$\alpha$ -Zerfall	$\beta$ -Zerfall		$\alpha$ -Zerfall	$\beta$ -Zerfall
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$	✓		$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$	✓	
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$	✓		$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		✓
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$	✓		$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		✓
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		✓	$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$	✓	
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		✓			

- e)  $^{210}\text{Pb}$
- f)  $27,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot 163 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} = 3,90 \cdot 10^{17} \alpha\text{-Teilchen}$
- g)  $n = p \cdot V / (R \cdot T)$        $n_{\text{He}} = 4,64 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$   
 $N_A = 3,90 \cdot 10^{17} / 4,64 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$        $N_A = 8,4 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- h)  $n_{\text{Ra}} = 0,192 \text{ g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 226,25 \text{ gmol}^{-1}$        $n_{\text{Ra}} = 5,11 \cdot 10^{20} \text{ Atome}$   
 $\lambda = 27,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} / (4 \cdot 5,11 \cdot 10^{20}) = 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$       (nur  $\frac{1}{4}$  der  $\alpha$ -Teilchen von  $^{226}\text{Ra}$ )  
 $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$        $t_{1/2} = 5,12 \cdot 10^{10} \text{ s}$        $t_{1/2} = 1620 \text{ Jahre}$
- i)  $V_{\text{Teilchen}} = (4/3) \cdot \pi \cdot (2,12 \cdot 10^{-7})^3$        $V_{\text{Teilchen}} = 3,99 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$   
 $m_{\text{Teilchen}} = V_{\text{Teilchen}} \cdot 1,206 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$        $m_{\text{Teilchen}} = 4,81 \cdot 10^{-17} \text{ kg}$   
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,99 \cdot 10^{-17} \text{ kg}$   
 $m^* = m_{\text{Teilchen}} - m_{\text{H}_2\text{O}}$        $m^* = 8,26 \cdot 10^{-18} \text{ kg}$
- j)  $\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left(-\frac{E_h - E_{h_0}}{R \cdot T}\right)$        $E_h = m^* \cdot N_A \cdot g \cdot h$   
 $\ln(n_h/n_{h_0}) = -m^* \cdot N_A \cdot g / (R \cdot T) \cdot (h - h_0)$   
Steigung =  $-m^* \cdot N_A \cdot g / (R \cdot T)$
- k) Aus der Zeichnung abgelesen: Steigung =  $-0,0235 \mu\text{m}^{-1}$   
oder Berechnung der 3 Punkte und Bildung der Ausgleichsgeraden

$(h - h_0) / \mu\text{m}$	30	60	90
$\ln(n_h/n_{h_0})$	-0,7550	-1,4917	-2,1203

Steigung der Ausgleichsgeraden =  $-0,02275 \mu\text{m}^{-1}$

$$- 0,02275 \cdot (10^{-6} \text{m})^{-1} = - \frac{N_A \cdot 8,26 \cdot 10^{-18} \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ ms}^{-2}}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288,18 \text{ K}}$$

$$N_A = 6,70 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

### Aufgabe 2

a) Geschwindigkeit =  $k_a \cdot [\text{H}]$        $r = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

b)  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = N \cdot 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$        $N = 7,4 \cdot 10^{-2}$

c)  $dN/dt = 0 = k_a \cdot [\text{H}] - k_d \cdot N - k_r \cdot N^2$

$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 + 4 \cdot k_r \cdot k_a \cdot [\text{H}]}}{2 \cdot k_r} \quad N = 5,2 \cdot 10^{-5}$$

d)  $\frac{1}{2} \cdot k_r \cdot N^2 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

e)  $dx_0/dt = -k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_0 + k_d \cdot x_1 + k_r \cdot x_2$       (1)

$$dx_1/dt = k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_0 - (k_a \cdot [\text{H}] + k_d) \cdot x_1 + 2 \cdot k_d \cdot x_2$$
      (2)

$$dx_2/dt = k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_1 - (2 \cdot k_d + k_r) \cdot x_2$$
      (3)

f) (3)  $k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_1 = (2 \cdot k_d + k_r) \cdot x_2$   
 $x_2/x_1 = \frac{k_a \cdot [\text{H}]}{2 \cdot k_d + k_r} \approx \frac{k_a \cdot [\text{H}]}{2 \cdot k_r} = 2,70 \cdot 10^{-9}$

(1)  $k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_0 = k_d \cdot x_1 + k_r \cdot x_2$       mit  $x_2 = x_1 \cdot \frac{k_a \cdot [\text{H}]}{2 \cdot k_d + k_r}$

$$k_a \cdot [\text{H}] \cdot x_0 = x_1 \cdot \left( k_d + k_r \cdot \frac{k_a \cdot [\text{H}]}{2 \cdot k_d + k_r} \right)$$

$$= x_1 \cdot \left( \frac{k_d \cdot (2 \cdot k_d + k_r) + k_r k_a \cdot [\text{H}]}{2 \cdot k_d + k_r} \right)$$

$$x_1/x_0 = \frac{k_a \cdot [\text{H}] \cdot (2 \cdot k_d + k_r)}{k_d \cdot (2 \cdot k_d + k_r) + k_r \cdot k_a \cdot [\text{H}]} = 6,86 \cdot 10^{-2}$$

g)  $x_2 = 2,70 \cdot 10^{-9} \cdot x_1$        $x_1 = 6,86 \cdot 10^{-2} \cdot x_0$        $x_2 + x_1 + x_0 = 1$

$x_0 = 0,94$        $x_1 = 0,06$        $x_2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$

h)  $k_r \cdot x_2 = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

i)

Aussage	Modell	Modell	Keines der beiden
	A	B	
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Adsorption von H-Atomen.	✓	(✓)	
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Desorption von H <sub>2</sub> -Molekülen.			✓
Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die bimolekulare Reaktion von H-Atomen an der Oberfläche.			✓

Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Adsorption des zweiten H-Atoms.		✓	
Die Annahme, dass die Reaktion unabhängig von der Anzahl der adsorbierten Atome stattfindet, führt zu einem substantziellen Fehler (mindestens um den Faktor 2).	✓		
Die Begrenzung der Zahl der auf dem Teilchen adsorbierten Atome auf 2 führt zu einem substantziellen Fehler (mindestens um den Faktor 2).			✓

### Lösung Aufgabe 3

a) z.B.  $(1 - x) \cdot 21 + x \cdot 43 = 27$        $x = 0,27$

Temp /°C	58	60	62	64	66
x	0,27	0,41	0,59	0,73	0,86

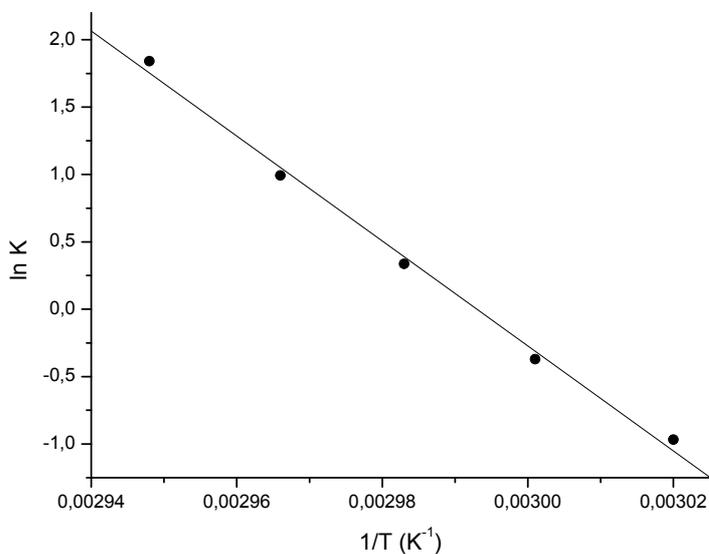
b)  $K = \frac{x}{1-x}$

Temp /°C	58	60	62	64	66
K	0,38	0,69	1,4	2,7	6,3

c)  $T_m \approx 61^\circ\text{C}$

d)

$1/T \text{ K}^{-1}$	$3,020 \cdot 10^{-2}$	$3,001 \cdot 10^{-2}$	$2,983 \cdot 10^{-2}$	$2,966 \cdot 10^{-2}$	$2,948 \cdot 10^{-2}$
$\ln K$	-0,9675	-0,3711	0,3364	0,9933	1,841

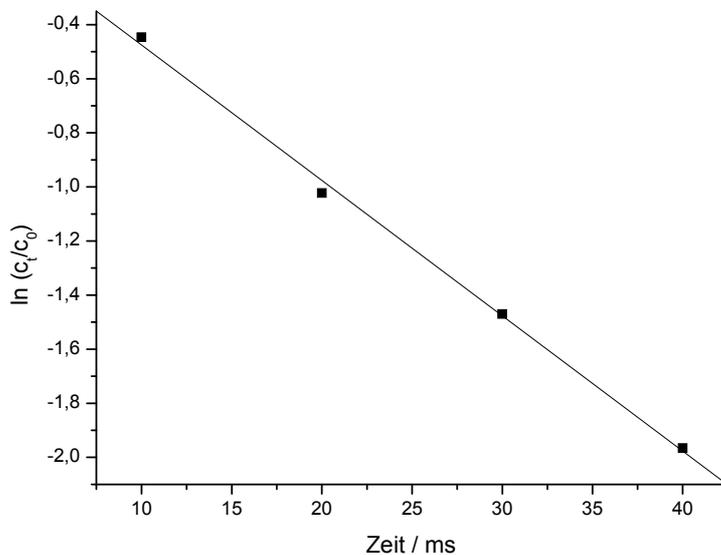


$m = -39000 \text{ K}$   
 $-39000 \text{ K} = -\Delta H/R$   
 $\Delta H^\circ = 324 \text{ kJmol}^{-1}$   
 $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$  und  
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$   
 führen z.B. für  $58^\circ\text{C}$  zu  
 $\Delta G^\circ = 2664 \text{ J}$  und  
 $\Delta S^\circ = 971 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$   
 als Mittelwert ergibt sich  
 $\Delta S^\circ = 970 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

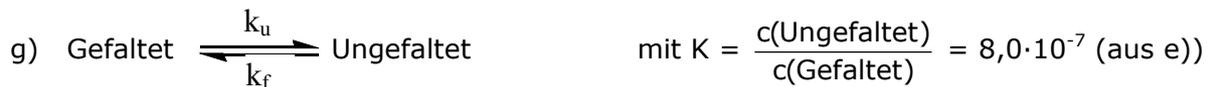
e)  $\Delta H^\circ = 324 \text{ kJmol}^{-1}$     $\Delta S^\circ = 970 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta G = 324000 \text{ Jmol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 970 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$     $\Delta G = 34795 \text{ Jmol}^{-1}$   
 $\ln K = -\Delta G/(RT)$     $\ln K = -14,04$     $K = 8,0 \cdot 10^{-7}$   
 (durch Rundungen können sich auch abweichende Werte ergeben)

f)  $c_t = c_0 \cdot e^{-k_f \cdot t}$     $\ln(c_t/c_0) = -k_f \cdot t$

Zeit / ms	10	20	30	40
$\ln(c_t/c_0)$	-0,4463	-1,022	-1,470	-1,966



Steigung =  $-k_f$   
 Steigung =  $-0,05 \text{ (ms)}^{-1}$   
 $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$



im Gleichgewicht ist  $k_u \cdot c(\text{Gefaltet}) = k_f \cdot c(\text{Ungefaltet}) \Rightarrow k_u = k_f \cdot K$     $k_u = 4,0 \cdot 10^{-5}$

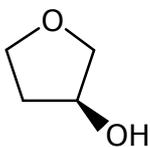
h)  $T = 298,15 \text{ K}$ :    $\ln 50 = -E_A/(R \cdot 298)$

$T = 293,15 \text{ K}$     $\ln 33 = -E_A/(R \cdot 293)$

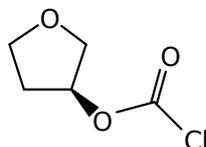
$E_A = -\ln \frac{50}{33} \cdot R \cdot (298^{-1} - 293^{-1})^{-1}$     $E_A = 60,3 \text{ kJmol}^{-1}$

#### Lösung Aufgabe 4

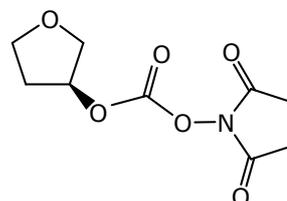
A



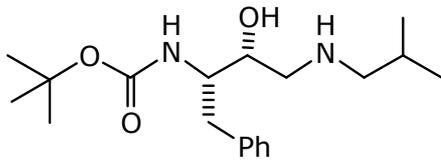
B



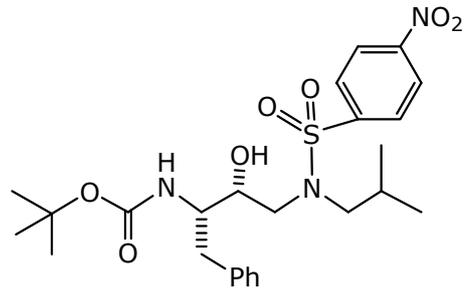
C



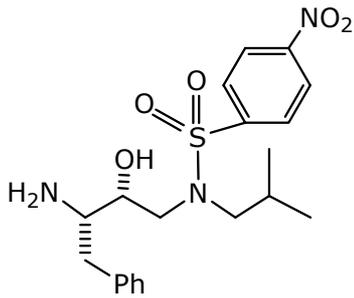
W



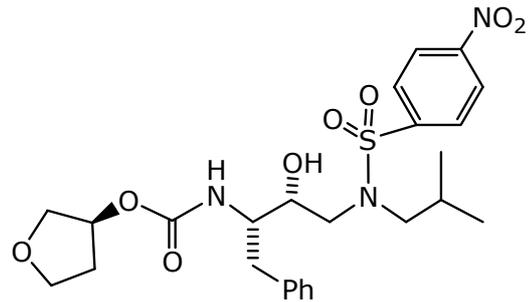
X



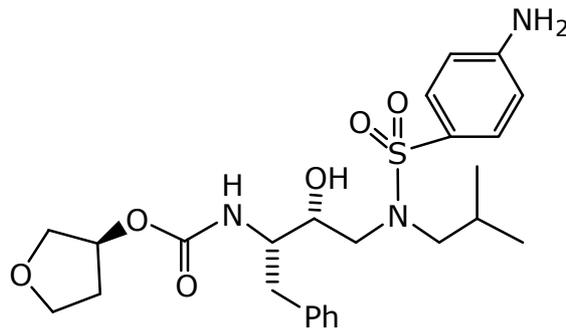
Y



Z



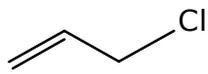
Amprenavir



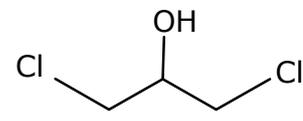
### Lösung Aufgabe 5

a)

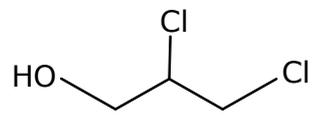
A



B

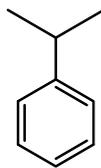


oder

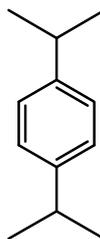


b) NaOH

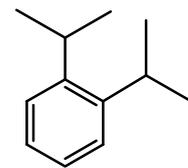
c) D



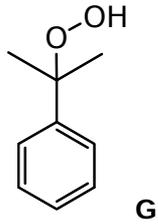
E



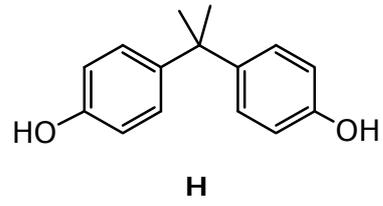
F



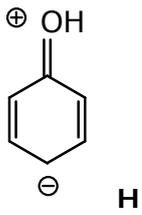
d)



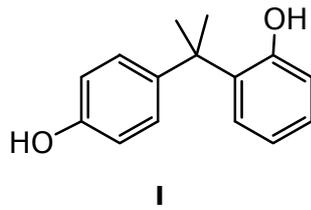
e)



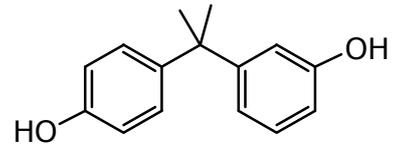
f)



g)

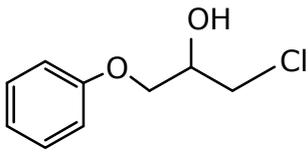


zu den Daten passt auch

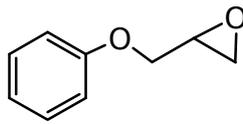


h)

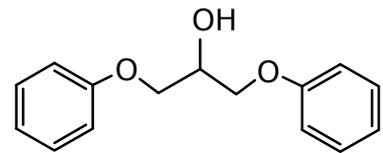
**J**



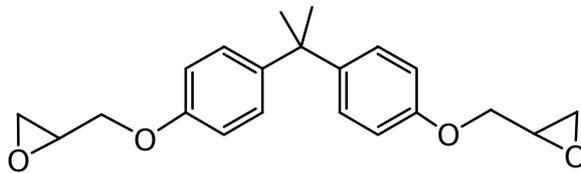
**K**



**L**

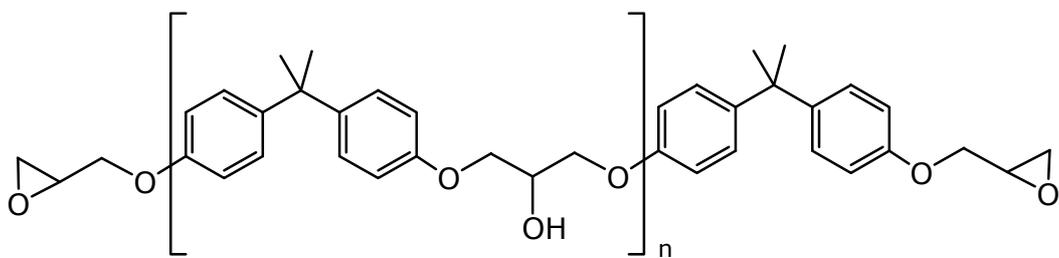


i)



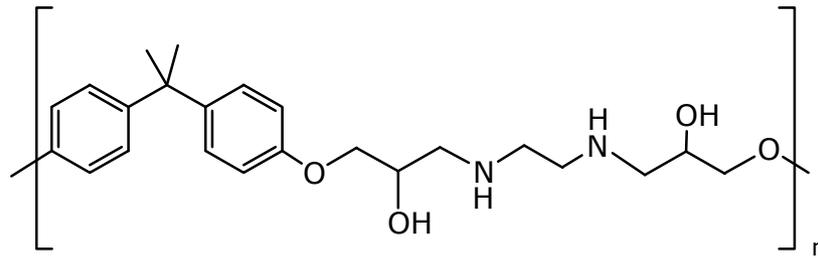
**M**

j)



**N**

k)

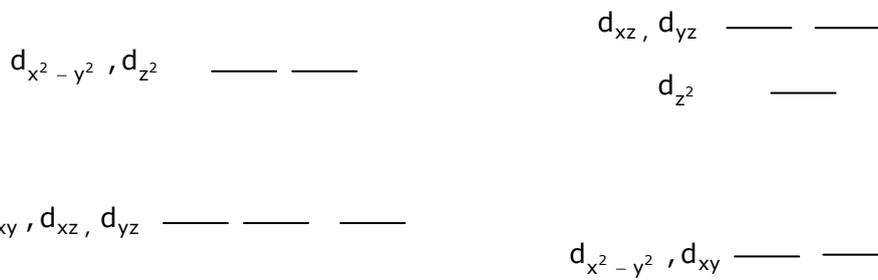


### Lösung Aufgabe 6

a)

	Anzahl vorhergesagter geometrischer Isomere		
	hexagonal planar <b>X</b>	trigonal prismatisch <b>Y</b>	oktaedrisch <b>Z</b>
MA <sub>6</sub>	1	1	1
MA <sub>5</sub> B	1	1	1
MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	3	3*	2
MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>	3	3*	2
MA <sub>4</sub> (C-C)	1	2	1
MA <sub>2</sub> (C-C) <sub>2</sub>	2	4*	2*
M(C-C) <sub>3</sub>	1	2	1*

b)



c)

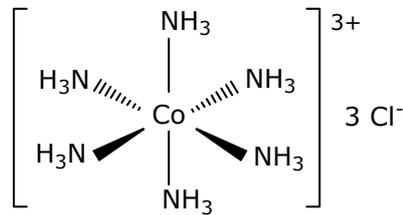


d)

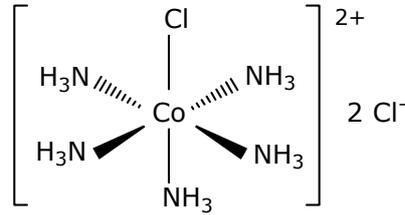


e)

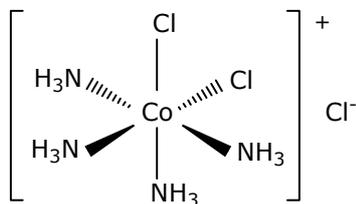
**C**



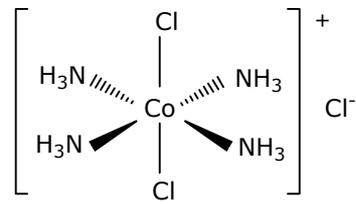
**D**



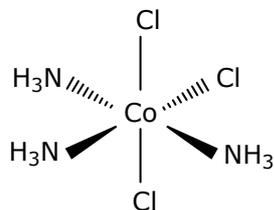
**E**



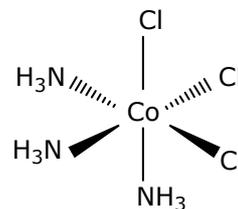
**F**



**G**



oder



f)  $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$        $m(\text{Cl}^-) = 8,0826 \cdot 10^{-2} \text{ g}$   
 das sind  $100\% \cdot 8,0826 \cdot 10^{-2} \text{ g} / 0,2872 \text{ g} = 28,1 \%$  (w/w)

g)  $n(\text{KOH}) = 0,0124$   
 $n(\text{HCl zur Neutralisation von NH}_3) = 0,025 \text{ mol} - 0,0124 \text{ mol} = 0,0126 \text{ mol}$   
 $m(\text{NH}_3) = 0,2146 \text{ g}$  das sind  $100\% \cdot 0,2146 \text{ g} / 0,7934 \text{ g} = 27,1 \%$



i)  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n(\text{I}_2) = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $1 \text{ mol I}_2 \text{ entsprechen } 2 \text{ mol Co} \quad \Rightarrow \quad m(\text{Co}) = 4,20 \cdot 10^{-3} \cdot 58,93 \text{ g} = 0,2475 \text{ g}$   
 das sind  $100\% \cdot 0,2475 \text{ g} / 0,7934 \text{ g} = 31,2 \%$

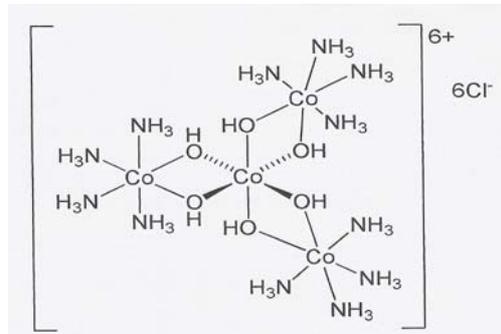
j) 13,6 % sind bisher noch unbestimmt für  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$   
 $n(\text{Co}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{Cl}^-) : n(\text{X}) = 31,19/58,93 : 28,14/35,45 : 27,05/17,03 : 13,6/M(\text{X})$   
 $= 0,529 \quad : 1,588 \quad : 0,7939 \quad : 13,6/M(\text{X})$

IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

$$= 2 : 6 : 3 : 51,4/M(X)$$

Ladungsbilanz:  $2 \cdot (+3) + 6 \cdot (0) + 3 \cdot (-1) = -3$ , damit kommt für X nur  $\text{OH}^-$  in Frage,  
 $M(\text{OH}^-) = 17,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $51,4/17 \approx 3 \Rightarrow$  die fehlende Spezies ist  $\text{OH}^-$

k)  $\text{Co}_2\text{N}_6\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_3$





## Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Florian Berger	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen	9 Nordrhein-W.
Manuel Eberl	Gymnasium Dingolfing	12 Bayern
Thorsten Günder	Jack-Steinberger-Gymnasium, Bad Kissingen	12 Bayern
Leonard Hasenclever	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	11 Sachsen
Robert Heinze	Main-Taunus-Schule, Hofheim	13 Hessen
Tommy Hofmann	Mons-Tabor-Gymnasium, Montabaur	12 Rh.-Pfalz
Daniel Koch	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	11 Thüringen
Philipp Leippe	Gymnasium Raubling, Bad Raubling	13 Bayern
Yorck Mohr	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz	13 Rh.-Pfalz
Albert Omlor	Gymnasium am Krebsberg, Neunkirchen	12 Saaland
Matthias Schmid	Gymnasium Füssen	13 Bayern
Axel Straube	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	13 Brandenburg
Martin Strebl	Gymnasium Dingolfing	13 Bayern
Lukas Wagner	Max-Planck-Gymnasium, Trier	12 Rh.-Pfalz
Franz Wolff	Friedrich-Schleiermacher-Gym., Niesky	12 Sachsen
Tarik Yilmaz	Gymnasium Antonianum, Vechta	13 Niedersachsen

An der **41. Internationalen ChemieOlympiade 2009 in Cambridge** nahmen 64 Länder mit insgesamt 250 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 13 von 64 Mannschaften.

Florian Berger	(74,5 % Rang 39 )	Silbermedaille
Yorck Mohr	(59,9 % Rang 109 )	Bronzemedaille
Matthias Schmid	(71,2 % Rang 60 )	Silbermedaille
Martin Strebl	(76,6 % Rang 28)	Goldmedaille

Betreuer: Wolfgang Hampe (Headmentor), Alexander Rodenberg (Mentor),  
Timo Gehring (Scientific Observer)

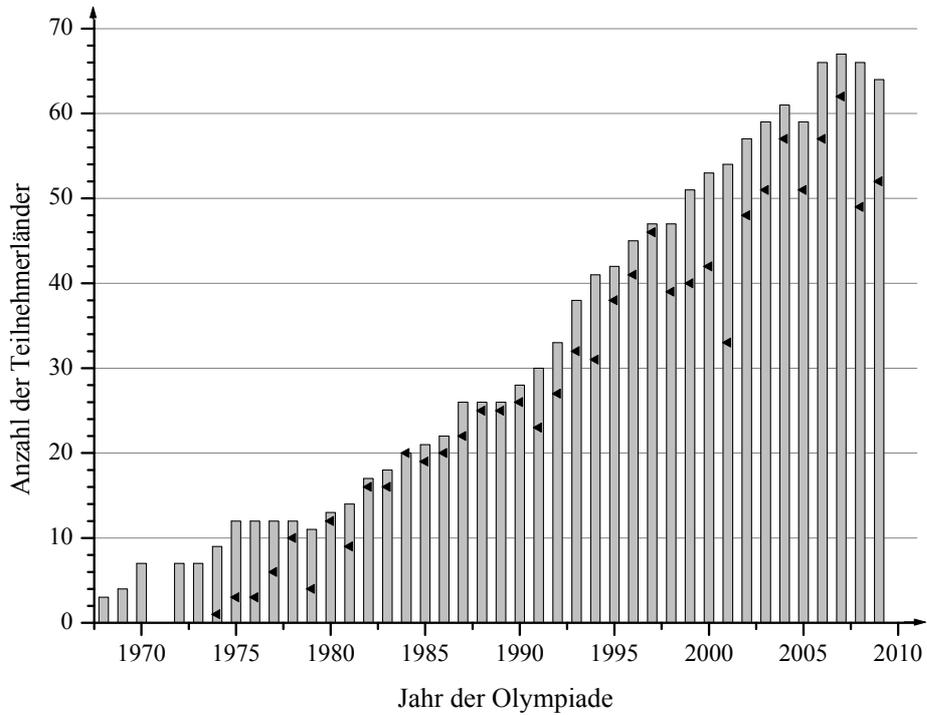








## Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◄ : Platz der deutschen Mannschaft, ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

**Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974**

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft aufgestellt bis max. Rang 50)

Austragung in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	
1.	SU	SU	<b>DDR</b>	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	<b>D</b>	SU	NL	SU	RC	
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	<b>D</b>	CS	<b>D</b>	SU	CS	CS	PL	RC	<b>D</b>	
.	CS	PL	H	H	<b>D</b>	RO	<b>DDR</b>	PL	PL	<b>D</b>	SU	<b>D</b>	<b>D</b>	RO	USA	
.	H	BG	PL	PL	<b>DDR</b>	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL	
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	<b>D</b>	GB	
.	<b>DDR</b>	<b>DDR</b>	RO	A	H	S	RO	<b>D</b>	SU	A	GB	H	USA	F	<b>DDR</b>	
.	BG	S	BG	<b>D</b>	A	H	BG	<b>DDR</b>	H	F	PL	<b>DDR</b>	H	GB	N	
.	YU	CS	CS	<b>DDR</b>	RO	<b>D</b>	CS	RO	BG	<b>DDR</b>	USA	PL	BG	PL	RO	
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	<b>DDR</b>	PL	RO	USA	F	H	H	
10	<b>D*</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	<b>DDR</b>	SU	
.		YU	YU	YU	TR	<b>DDR</b>	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I	
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL	
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG	
.								I	RO	DK	F	N	<b>DDR</b>	A	CS	
15		* Teilnahme außer Konkurrenz								DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP	
.									I	I	I	YU	DK	N	F	
.										YU	GR	B	B	DK	A	
.											YU	GR	FIN	I	FIN	
20											B	DK	GR	GR	CDN	
.												C	KWT	C	DK	
.													YU	B	C	
.														YU	S	
.														CDN	B	
25														CH	CH	
.														KWT	KWT	

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 134)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	<b>DDR</b>	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	<b>D</b>	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	<b>D</b>	<u>USA</u>	<u>ROK</u>	RUS
.	RC	<b>D</b>	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	<b>D</b>	<b>D</b>	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	<b>D</b>	<b>D</b>	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	<b>D</b>	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	<b>DDR</b>	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	<b>D</b>	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	<b>D</b>	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	<b>D</b>	<b>D</b>
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35				CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 134)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	IND	NL	GR	D	TPE	ROK	RUS	H	GB	J	TR	USA
1.	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE			
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC			
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK			
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS			
5.	IR	A	BY	<b>D</b>	AZ	VN	ROK	T	SGP			
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	<b>D</b>	BY	J			
.	IND	USA	IND	TPE	<b>T</b>	J	T	VN	USA			
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H			
.	TPE	IND	<b>D</b>	TR	<b>D</b>	IND	H	H	IR			
10	T	<b>D</b>	TPE	VN	IND	<b>D</b>	SK	SGP	GB			
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO			
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T			
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	CDN	VN	PL	<b>D</b>			
.	F	CDN	CZ	LT	PL	SGP	GB	IR	IND			
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	BY	BY	IND	PL			
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS			
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A			
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	<b>D</b>	BY			
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN			
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F			
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI			
.	<b>D</b>	VN	SK	GB	BY	NZ	A	EST	TR			
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT			
.	UA	F	YVA	A	J	IR	SGP	GB	UA			
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST			
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ			
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK			
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN			
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I			
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA			
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ			
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM			
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX			
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ			
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL			
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR			
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR			
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ			
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK			
40	CH	YVA	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S			
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV			
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL			
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN			
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N			
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E			
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL			
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL			
.	YVA	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE			
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK			
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO			

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 134)

## Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
ARM	Armenien	LV	Lettland
AUS	Australien	LT	Litauen
AZ	Aserbeidschan	MD	Republik Moldau
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	MGL	Mongolei
BY	Weißrußland	N	Norwegen
BR	Brasilien	NL	Niederlande
C	Kuba	NZ	Neuseeland
CDN	Kanada	P	Portugal
CH	Schweiz	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PK	Pakistan
CY	Zypern	PL	Polen
CZ	Tschechische Republik	RA	Argentinien
D	Bundesrepublik Deutschland	RI	Indonesien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RC	China
DK	Dänemark	RO	Rumänien
E	Spanien	ROK	Südkorea
EAK	Kenia	ROU	Uruguay
EST	Estland	RUS	Russische Föderation
ET	Ägypten	S	Schweden
F	Frankreich	SGP	Singapur
FIN	Finnland	SK	Slowakische Republik
GB	Großbritannien	SLO	Slowenien
GR	Griechenland	SU	Sowjetunion
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	T	Thailand
H	Ungarn	TJ	Tadschikistan
HR	Kroatien	TM	Turkmenistan
I	Italien	TPE	Chinesische Taipei
IL	Israel	TR	Türkei
IND	Indien	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
IS	Island	WAN	Nigeria
J	Japan	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YVA	Venezuela
KWT	Kuwait		

## Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung)   (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	  (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt Andreas

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönenheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arno Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönenheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

### Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2006	Malte M. Gersch Marcel Haft Philipp Steinerger Martin Thomas	(Silber, Rang 42) (Bronze, Rang 91) (Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2007	Dimitri Loutchko Christian Oberender Stefan Pusch Philipp Steinerger	(Gold, Rang 6) (Silber, Rang 81) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer Markus Mittnenzweig Peter Pinski Stefan Pusch	(Bronze, Rang 87) (Bronze, Rang 88) (Bronze, Rang 147) (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger Yorck Mohr Matthias Schmid Martin Strebl	(Silber, Rang 39) (Bronze, Rang 109) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 28)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Gymnasium Füssen Gymnasium Dingolfing



Florian

Martin

Matthias

Yorck