

Aufgaben und Lösungen des Auswahlverfahrens und der Chemie-Olympiade

Band 14

Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier Besten für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 2008 in Budapest (Ungarn) stattfand, qualifizierten.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundes-ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Universität Kiel (IPN) durchgeführt

Die Aufgaben der ersten beiden Runden werden zu Hause gelöst - d.h. für ihre Bearbeitung steht ein großer Zeitraum zur Verfügung und es dürfen beliebige Bücher benutzt werden.

Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren der folgenden Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reicht in der Regel nicht allen Teilnehmern zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglichte aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Chemie-Olympiade 2008 in Ungarn zusammengestellt. Der Anhang enthält die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Budapest und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Weitere Informationen über die Chemie-Olympiade erhalten Sie im Internet: www.ipn.de (Wettbewerbe) und www.fcho.de und über die Kontaktadressen auf Seite 2.

Wolfgang Hampe

Chemie-Olympiade 2008

Kontaktadressen:

IPN, University of Kiel, z.H. PD Dr. Sabine Nick Tel: 0431-880-3116

Olshausenstraße 62 Fax: 0431-880-546824098

Kiel E-Mail: snick@email.uni-kiel.de

IPN, University of Kiel, z.H. Monika Barfknecht Tel: 0431-880-3168

Olshausenstraße 62 Fax: 0431-880-5468

24098 Kiel E-Mail: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

Wolfgang Hampe Tel: 0431-79433

Habichtweg 11

24222 Schwentinental E-Mail: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

Markus Schwind Tel: 06131-8371811

Breidenbacherstraße 4

55116 Mainz E-Mail: schwind@fcho.de

Seiten im Internet : www.ipn.de (Wettbewerbe)

www.fcho.de

Inhaltsverzeichnis

| Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden | | |
|--|-------|-----|
| Erste Runde | Seite | 6 |
| Zweite Runde | Seite | 10 |
| Dritte Runde, Klausur 1 | Seite | 19 |
| Dritte Runde, Klausur 2 | Seite | 28 |
| Vierte Runde (Theorie) | Seite | 38 |
| Vierte Runde (Praxis) | Seite | 51 |
| | | |
| Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden | | |
| Erste Runde | Seite | 57 |
| Zweite Runde | Seite | 61 |
| Dritte Runde, Klausur 1 | Seite | 72 |
| Dritte Runde, Klausur 2 | Seite | 80 |
| Vierte Runde (Theorie) | Seite | 87 |
| | | |
| Teil 3: Die Chemieolympiade | | |
| Theoretische Klausur | Seite | 101 |
| Praktische Klausur | Seite | 116 |
| Lösungen | Seite | 122 |
| | | |
| Teil 4: Anhang | | |
| Die deutsche Mannschaft in Russland | Seite | 128 |

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Woher kam das Wasser?

Die Familie von Gerda hat sich endlich das lange ersehnte Schwimmbecken aufgestellt und natürlich gleich mit Wasser gefüllt. Gerda interessiert sich für die Qualität des Wassers und ruft bei den Stadtwerken an, ob sie eine Zusammenstellung der Inhaltsstoffe bekommen kann. Dies ist natürlich kein Problem, jedoch liefern vier verschiedene Wasserwerke in das Wohngebiet von Gerdas Familie und die Stadtwerke wissen nicht, aus welchem Wasserwerk das Wasser an dem Tag der Schwimmbeckenfüllung kam. Also erhält sie die Prüfberichte von den vier Wasserwerken und überlegt, wie sie herausbekommen kann, wo das Wasser an dem Tag herkam.

| | Werk 1 | Werk 2 | Werk 3 | Werk 4 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Calcium (Ca) | 74,6 | 112 | 114 | 95,7 |
| Magnesium (Mg) | 12,9 | 14,5 | 10,8 | 9,91 |
| Natrium (Na) | 29,7 | 67,7 | 19,7 | 16,6 |
| Kalium (K) | 3,54 | 4,87 | 3,16 | 2,87 |
| Ammonium (NH ₄) | 0,18 | 0,03 | 0,12 | 0,07 |
| Chlorid (CI) | 144 | 146 | 45 | 21 |
| Nitrat (NO ₃) | 1,2 | 2,0 | 2,3 | 2,0 |
| Nitrit (NO ₂) | 0,08 | <0,02 | 0,03 | 0,02 |
| Orthophosphat (PO ₄) | 0,22 | <0,06 | 0,09 | 0,10 |

alle Angaben in mg/L

Zunächst bestimmt Gerda die Massenkonzentration von Chlorid mit einer Fällungstitration nach Mohr.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bestimmung von Chlorid-Anionen nach dieser Methode! Worauf beruht die Endpunktserkennung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
- b) Aus welchem Grund darf der pH-Wert bei der Bestimmung nach Mohr nicht unterhalb von pH = 6 sinken?

Gerda titriert insgesamt 3 Proben und ermittelt folgende Verbräuche einer 0,01 mol/L Silbernitrat-Lösung für eine Probenmenge von jeweils 100 mL Wasser:

Probe 140,4 mL Probe 241,5 mL Probe 340,9 mL

c) Wie groß ist die Massenkonzentration von Chlorid in mg/L?

Den Gehalt an Calcium bestimmt Gerda mit Hilfe einer komplexometrischen Bestimmung mit Na₂EDTA gegen Calconcarbonsäure als Indikator. Gerda titriert

insgesamt 3 Proben und ermittelt folgende Verbräuche einer 0,01 mol/L Na₂EDTA-Lösung für eine Probenmenge von jeweils 100 mL Wasser:

Probe 1 27,9 mL

Probe 2 28,4 mL

Probe 3 28,0 mL

- d) Wie groß ist die Massenkonzentration von Calcium in mg/L?
- e) Aus welchem Wasserwerk wurde das Wasser geliefert?

Gerda hat gehört, dass salzhaltige Bäder sehr gesund sind und möchte den Massenanteil von Chlorid im Schwimmbeckenwasser auf 1% erhöhen. Ein Kilogramm reines Kochsalz kostet \in 1,24. Das Schwimmbecken hat eine Grundfläche von 5 x 6 m² und die Füllhöhe beträgt 1,6 m, die Dichte des vom Wasserwerk gelieferten Wassers beträgt 1 g /cm³.

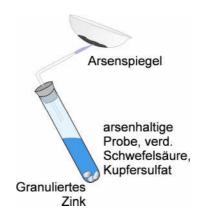
e) Wie teuer wäre es, den gewünschten Massenanteil an Chlorid durch Zugabe von Kochsalz zu erreichen? (Gehen Sie dabei von einem Chloridgehalt von 20 mg/100 mL Badewasser aus. Diese Angabe entspricht nicht dem Ergebnis von c)

Aufgabe 1-2 Arsen und Spitzenhäubchen

Arsensauerstoff-Verbindungen sind starke Gifte. In diesem Zusammenhang besonders bekannt ist das Arsenik (As_2O_3), welches früher für kriminelle Vergiftungsfälle verwendet wurde. Eine leicht zugängliche Arsenik-Quelle war beispielsweise Fliegenpapier, welches aus mit arseniger Säure imprägnierten Zellstoffscheiben bestand.

- a) Was ist arsenige Säure? Formulieren Sie die Summenformel und zeichnen Sie die Lewis-Formel!
- b) Wie konnte aus dem Fliegenpapier Arsenik erhalten werden? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Arsen reichert sich vor allem in Haaren und Nägeln an und ist dort bei exhumierten Leichen noch nach Jahrzehnten nachzuweisen. Der qualitative Nachweis von Arsen kann mit Hilfe der Marshschen Probe erfolgen. Hierbei wird die Analysensubstanz mit Zink-Granalien, halbkonzentrierter Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat erhitzt. Das Arsen wird elementar nachgewiesen.



- c) Welche Reaktionen laufen bei der Marshschen Probe ab? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen! (Gehen Sie vom Diarsentrioxid aus!)
- d) Welche Funktion könnte das Kupfersulfat haben?

Die quantitative Bestimmung von Arsen(III) kann mit Hilfe einer Bromatometrie erfolgen.

e) Wie funktioniert dieses Verfahren? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Was dient als Indikator?

Arsenik-Quellen für "Giftmörder", die sich häufig in älteren gerichtsmedizinischen Gutachten finden, sind Glashütten.

f) Wozu wird Arsenik bei der Herstellung von Glas eingesetzt?

Neben Arsentrioxid kennt man noch zwei weitere Anhydride von Arsensauerstoffsäuren.

g) Welches sind dies? Wie kann man sie erhalten? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Wichtige Sauerstoffsäuren des leichteren Homologen Phosphor sind Phosphinsäure (H_3PO_2), Phosphonsäure (H_3PO_3) und Phosphorsäure (H_3PO_4).

h) Wie viele Protonen können diese Säuren jeweils im Rahmen einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion abgeben. Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Lewis-Formeln dieser Säuren.

Aufgabe 1-3 Eigenschaften und Verbindungen des 1,3-Cyclopentadiens

- 1,3-Cyclopentadien ist ein zyklischer Kohlenwasserstoff mit einem ungewöhnlich niedrigem pK_a -Wert von pK_a =16 im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen, deren pK_a -Werte eher so um die 40 liegen. Daher führt die Umsetzung von 1,3-Cyclopentadien mit starken Basen wie z.B. Natriumamid (NaNH₂) zu einem Salz: Natrium-1,3-cyclopentadienid.
- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung dieser Umsetzung.

- b) Zeichnen Sie die fünf energiegleiche Grenzformeln des Cyclopentadienyl-Anions.
- c) Begründen Sie die Stabilität des Cyclopentadienyl-Anions mit Hilfe der Hückel-Regel.
- d) Zeichnen Sie eine der möglichen Grenzformel des Cyclopentadienyl-Kations. Ist dieses Kation stabiler oder instabiler als das Cyclopentadienyl-Anion? Begründen Sie.
- e) Ist die 1,4-Dicyanoverbindung des 1,3-Cyclopentadiens saurer als die unsubstituierte Verbindung? Begründen Sie.

Mit Eisen(II)-Salzen reagiert das Natrium-1,3-Cyclopentadienid im Stoffmengenverhältnis 1:2. Es bildet sich eine luftstabile, orange und diamagnetische Verbindung X.

- f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung dieser Verbindung X.
- g) Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Verbindung X.

Verbindung X reagiert mit unterschiedlichen Stoffen in charakteristischer Weise, z.B.

- (1) mit Ethylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder
- (2) mit konzentrierte Schwefelsäure.
- h) Formulieren Sie die Umsetzungen (1) und (2) der Verbindung X als Reaktionsgleichungen. Zeichnen Sie Strukturen der Produkte in die räumlicher Darstellung.
- i) Formulieren Sie allgemeine Mechanismen dieser Reaktionen. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

Mit starken Säuren kann Verbindung X protoniert werden, was zu einem Additionsprodukt von X führt.

j) Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Verbindung!

Zweite Runde

Aufgabe 2-1 Farbe und Lösungsmittel

Die Farbintensität der Elemente der Gruppe 17 des PSE nimmt vom Fluor in Richtung Iod zu. Während Fluor ein nahezu farbloses Gas ist, weist Chlor in höherer Konzentration eine gelbliche Farbe auf, Brom ist eine braune Flüssigkeit und Iod bildet schwarz-violette Kristalle aus.

a) Erklären Sie diesen Befund mit Hilfe eines qualitativen MO-Energieniveau-Schemas der Dihalogenmoleküle X_2 (X = CI, Br, I) und begründen Sie, wodurch sich die Farbänderung ergibt.

(Es sollen nur die Atomorbitale der Valenzelektronen berücksichtigt werden)

Wird Iod in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, so besitzen die Lösungen verschiedene Farben. Iod bildet als Elektronenpaar-Akzeptor mit den Molekülen vieler Lösungsmittel Lewis-Säure-Base-Addukte, die einen Charge-Transfer-Übergang zeigen. Die Bildung solcher Addukte lässt sich photometrisch untersuchen. Es sind Gleichgewichtsreaktionen, die sich wie folgt beschreiben lassen (D = Donator):

$$I_2 + D \longrightarrow I_2 \cdot D$$
 $(I_2 \cdot D = Addukt)$

mit der Gleichgewichtskonstanten: $K = \frac{c(I_2 \cdot D)}{c(I_2) \cdot c(D)}$

$$K = \frac{c(I_2 \cdot D)}{c(I_2) \cdot c(D)}$$

Unter der Annahme, dass die Stoffmengenkonzentration des Donators viel grö-Ber ist als die des Adduktes, vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$K = \frac{c(I_2 \cdot D)}{[c_0(I_2) - c(I_2 \cdot D)] \cdot c_0(D)}$$
 (c₀ = Ausgangskonzentrationen)

Für den Extinktionskoeffizient ϵ_0 ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\epsilon_0 = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{c(I_2 \cdot D) \cdot d}$$
(d = Schichtdicke der Küvette)

Die Lewis-Säure-Base-Addukte von Iod mit Benzol und Mesitylen werden in Tetrachlorkohlenstoff photometrisch untersucht. Es werden folgende Daten gefunden:

| $c_0(I_2) \cdot 10^5$ in mol/L | c _{i,0} (Benzol) in mol/L | $\begin{array}{c} c_0(I_2) \cdot d \\ \log \frac{I_0}{I} \\ \text{in cm} \cdot \text{mol/L} \end{array}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| 3,26 | 1,0000 | 10,29 |
| 6,96 | 0,9240 | 10,58 |
| 10,42 | 0,8120 | 10,98 |
| 10,42 | 0,6190 | 12,59 |
| 17,40 | 0,2130 | 24,90 |
| 43,5 | 0,0862 | 51,00 |
| 21.8 | 0.0433 | 93.00 |

| $c_0(I_2) \cdot 10^5$ in mol/L | c _{i,0} (Mesitylen) in mol/L | $\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} \cdot 10^5$ in cm · mol/L |
|--------------------------------|--|--|
| 9,20 | 1,0000 | 12,02 |
| 49,5 | 0,0281 | 62,9 |
| 1597 | 0,0281 | 63,5 |
| 99,0 | 0,01398 | 121,6 |

b) Ermitteln Sie die durchschnittlichen Gleichgewichtskonstanten K für die Addukte von Iod mit Benzol und Mesitylen! Geben Sie an, welcher der beiden Komplexe bevorzugt gebildet wird!

So wie Iod zeigen auch andere Substanzen eine starke Solvatochromie. Dieses Phänomen kann genutzt werden, um einen empirischen Parameter für die Polarität von Lösungsmitteln zu ermitteln. Aus der solvensabhängigen Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums lässt sich die molare Anregungsenergie E_T einer ausgewählten Verbindung berechnen:

$$E_T = h \cdot v_{max} \cdot N_A$$

(h = 6,63 · 10^{-34} J·s , N_A = 6,022 · 10^{23} mol⁻¹, ν_{max} = Frequenz im längstwelligen Absorptionsmaximum)

Je größer der ermittelte E_T -Wert ist, desto polarer ist das Lösungsmittel. Für verschiedene Verbindungen treten erwartungsgemäß unterschiedliche Absorptionsmaxima auf. Um Aussagen über Polaritäten von Lösungsmitteln zu treffen, müssen die E_T -Werte verschiedener Verbindungen aufeinander bezogen werden. Verbindung A dient als Bezugsubstanz.

A und B zeigen im UV/VIS-Spektrum bei folgenden Wellenlängen λ_{max} Absorptionsmaxima:

| Lösungsmittel | λ _{max} der Verbindung A in nm | λ _{max} der Verbindung B in nm |
|------------------|--|--|
| Dimethylformamid | 653 | 526 |
| Methylenchlorid | 695 | 541 |
| Acetonitril | 622 | 518 |

c) Ermitteln Sie für beide Substanzen A und B die entsprechenden $E_T(A)$ - und $E_T(B)$ -Werte in $kJ \cdot mol^{-1}$ (Geben Sie ganzzahlige Ergebnisse an!)

d) Fertigen Sie ein Diagramm der Wertepaare $(E_T(A) / E_T(B))$ für gleiche Lösungsmittel an und zeichnen Sie die Ausgleichsgerade! Bestimmen Sie deren Gleichung!

Die Verbindung B wird in weiteren Lösungsmitteln vermessen und liefert folgende Wellenlängen λ_{max} für die längstwelligen Absorptionsmaxima:

| Lösungsmittel | λ _{max} (in nm) |
|-----------------------|--------------------------|
| Aceton | 538 |
| Benzol | 578 |
| n-Butylether | 592 |
| Chloroform | 553 |
| Dichlorethan | 546 |
| Diethylether | 571 |
| Dimethoxyethan | 550 |
| Dioxan | 568 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 599 |
| Tetrahydrofuran | 555 |

- e) Bestimmen Sie mit Hilfe Ihrer Geradengleichung die Standardwerte $E_T(A)$ in $kJ \cdot mol^{-1}$ (benutzen Sie wieder nur ganzzahlige Werte) und ordnen Sie alle 13 Lösungsmittel anhand der $E_T(A)$ -Werte nach ihrer Polarität von unpolar nach polar!
- f) Was könnte der Grund sein, dass zur Bestimmung der empirischen Polaritätsparameter von Lösungsmitteln verschiedene Verbindungen eingesetzt werden müssen?

Die Polarität der Lösungsmittel hat großen Einfluss auf die Löslichkeit von Stoffen. Polare Substanzen lösen sich zumeist besser in polaren Lösungsmitteln, unpolare besser in unpolaren. Als ein Lösungsvermittler kann Verbindung C dienen, die sich wie folgt herstellen lässt: Die Reaktion von Oxiran (Ethylenoxid) mit Ethylenglycol (1,2-Ethandiol) liefert unter Säurekatalyse unter anderem eine Verbindung **A**, die im Massenspektrum einen Molekülpeak **M** $^{++}$ von 150 aufweist. Verbindung **A** lässt sich mit Thionylchlorid in Gegenwart einer katalytischen Menge eines quartären Ammoniumsalzes in Verbindung **B** überführen, die einen Molekülpeak **M** $^{++}$ von 186 zeigt. 750 mmol der Verbindung **A** werden zunächst mit Kaliumhydroxid-Lösung (w(KOH) = 60 %) und anschließend mit einer Lösung von 750 mmol der Verbindung **B** umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird eine Verbindung **C** erhalten, deren 1 H-NMR-Spektrum in CDCl₃ ein Singulett bei δ = 3.691 zeigt.

g) Geben Sie die Summenformeln und Strukturformeln von den Verbindungen **A**, **B** und **C** an! Wie heißt die Verbindung **C** mit systematischem Namen und mit Trivialnamen?

Verbindung C wird in Benzol gelöst und die Lösung mit Kaliumchlorid versetzt.

h) Welche nicht zu erwartende Beobachtung kann man machen? Geben Sie eine Erklärung!

Aufgabe 2-2 Kinetik in der Technischen Chemie

Sollen chemische Reaktionen auf großtechnische Maßstäbe übertragen werden, ist es unter anderem wichtig, die genaue Kinetik der Reaktion und eventuell zuoder abzuführende Wärmemengen zu kennen, um den Prozess unter Kontrolle zu halten. Als Beispiel hierfür können die Synthese und die Verseifung von Essigsäureethylester dienen.

Essigsäureethylester kann auf direktem Weg aus Ethanol und Essigsäure unter Säurekatalyse hergestellt werden:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Das Gleichgewicht liegt dabei nicht vollständig auf der Produktseite, weshalb auch die Rückreaktion berücksichtigt werden muss. Wie Messungen ergaben, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion jeweils erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen von Essigsäure (c(AcOH)) und Ethanol (c(EtOH)), bzw. Essigsäureethylester (c(AcOEt)) und Wasser ($c(H_2O)$):

$$-\frac{dc(AcOH)}{dt} = k \cdot c(AcOH) \cdot c(EtOH) - k' \cdot c(AcOEt) \cdot c(H_2O)$$

In den Werten der Geschwindigkeitskonstanten ist der Einfluss von Temperatur und Säurekonzentration bereits enthalten.

Die Reaktion soll in einem Batch-Reaktor durchgeführt werden. Dabei wird der Reaktor zu Beginn der Reaktion mit den Edukten befüllt und nach Ablauf der Reaktion geleert.

Für die Synthese von Essigsäureethylester soll die Reaktion bei einem Umsatz von 37,5 % abgebrochen werden. Zu Beginn der Reaktion hat das eingesetzte Gemisch eine Zusammensetzung von 4,17 mol L^{-1} Essigsäure, 10,9 mol L^{-1} Ethanol und 16,1 mol L^{-1} Wasser. Die Geschwindigkeitskonstanten seien:

```
Hinreaktion: k = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}

Rückreaktion: k' = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}
```

- a) Welcher Umsatz kann unter den gegebenen Bedingungen maximal erreicht werden? (Vorschlag: Setzen Sie bei der Berechnung $c(AcOEt) = x \cdot c_0(AcOH)$)
- b) Welches Volumen muss der Reaktor mindestens haben, wenn pro Tag 29 Tonnen Essigsäureethylester hergestellt werden sollen? Zwischen jedem Ansatz werden dabei zusätzlich 25 min für Entleerung, Reinigung und Wiederbefüllung des Reaktors benötigt.

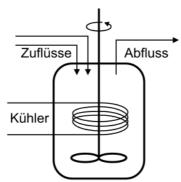
Anmerkung zu b):

1. Es wird die Lösung des unten stehenden Integrals benötigt. Man kann sie mit Hilfe der Partialbruchzerlegung erreichen. Dafür müssen die Nullstellen des Nenners (x_{01} und x_{02}) bestimmt werden, die nicht identisch sein dürfen.

$$\int \frac{dx}{x^2 + bx + c} = \frac{1}{x_{01} - x_{02}} \cdot (\ln|x - x_{01}| - \ln|x - x_{02}|) + C$$

- 2. Sollten Sie die Dauer eines Reaktionsdurchlaufs nicht bestimmen können, nehmen Sie dafür t = 115 min an. Dieser Wert stimmt nicht mit dem in b) zu berechnenden überein.
- 3. Runden Sie die Anzahl der Reaktionsdurchläufe pro Tag auf eine natürliche Zahl.

Eine Alternative zum Batch-Reaktor ist der kontinuierliche Rührkessel, der einen Dauerbetrieb ermöglicht. Bei diesem Reaktortyp fließen die Edukte in einem gleichmäßigen Strom zu, wobei sich der Reaktor immer in einem stationären Zustand befindet. Für die kinetische Behandlung wird zur Vereinfachung angenommen, dass der Kessel perfekt gerührt ist, d.h. die Konzentrationen überall gleich groß sind.



Die alkalische Hydrolyse von Essigsäureethylester kann in solch einem Reaktor (V = 40 L) durchgeführt werden. Dieser wird mit zwei gleichen Volumenströmen

Natronlauge (1 mol L⁻¹, 20 °C) und wässriger Essigsäureethylesterlösung (0,8 mol L⁻¹, 25 °C) versorgt. Im Reaktor beträgt die Temperatur 25 °C. Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion ergab für diese Bedingungen ein Geschwindigkeitsgesetz jeweils 1. Ordnung bezüglich der beiden Reaktanden mit der Geschwindigkeitskonstante $k = 4,738 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

c) Wie groß müssen die Volumenströme der Reaktanden sein, damit 80 % des Essigsäureethylesters hydrolysiert werden? Nehmen sie dabei an, dass die Reaktion isochor verläuft.

Von der bei der Reaktion freiwerdende Wärmemenge ΔH_R müssen Q=-24,92 kJ min⁻¹ von einem Eintauchkühler mit der Wärmeleitfähigkeit W=35,65 kJ m⁻² min⁻¹ K⁻¹ abgeführt werden. Dieser wird von Kühlwasser mit der mittleren Temperatur 18 °C durchströmt.

d) Welche Oberfläche muss der Eintauchkühler haben?

Aufgabe 2-3 Organische Synthesen

Nachfolgend ist die Synthese einer Verbindung **X** angegeben. Bei **X** handelt es sich um ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 156 °C, das großtechnisch als Ausgangsmaterial für die Darstellung verschiedener Kunstfasern wie Perlon oder Dederon dient. Verbindung **X** besteht zu 73,43 % aus Kohlenstoff und zu 10,27 % aus Wasserstoff.

- a) Geben Sie an, um welche Verbindung es sich bei **X** handelt! Ergänzen Sie die Formeln der Zwischenprodukte **A** und **B** im obigen Reaktionsschema!
- b) Geben Sie den Mechanismus der Bildung von **A** aus Cyclohexan in den verschiedenen Schritten an!

X wird mit Methyliodid in Gegenwart einer Base wie NaOMe behandelt.

c) Geben Sie den Mechanismus dieser Umsetzungen an und erklären Sie anhand des Mechanismus, welche Produkt(e) man erhält. Ist eine solche Reaktion präparativ sinnvoll? d) Wie können Sie aus X die nachfolgend gezeigten Verbindungen darstellen? Geben Sie jeweils ein Reaktionsschema an! Berücksichtigen Sie bei der Auswahl Ihrer Reaktionen, dass die gezeigten Produkte jeweils möglichst selektiv, d.h. ohne weitere Nebenprodukte dargestellt werden sollen. Die Zielverbin-dungen sind nicht unbedingt in einem Schritt aus X zugänglich, sondern erfor-dern in machen Fällen mehrstufige Reaktionssequenzen. Geben Sie in diesen Fällen auch die entsprechenden Zwischenverbindungen an!



Auswahlverfahren 3. Runde

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit 5 Stunden,

Name schreiben Sie ihn auf jeden Antwortbogen,

Nötige Berechnungen schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne

Rechnungen gibt es keine Punkte,

Atommassenbenutzen Sie nur das gegebene Periodensystem,Konstantenbenutzen Sie nur die Werte aus der Formelsamm-

lung,

Ergebnisse nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbö-

gen, nichts anderes wird korrigiert,

Schmierpapier benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort ge-

schriebene wird allerdings nicht bewertet,

Aufgabenheft Sie können es behalten.

Viel Erfolg

Aufgaben 3. Runde Klausuren 1 und 2

FORMELN und DATEN

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$
 $\Delta G = -\Delta E \cdot z \cdot F$ $\Delta G = -R \cdot T \cdot In K_{th}$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298) + C_{\circ} \cdot \ln(T/298)$$

 $\Delta U_{Reaktion} = \Delta H_{Reaktion} + W$ (nur Volumenarbeit bei konstantem Druck: W = - p· ΔV)

$$K_{th} = K_p \cdot p_o^{-\Delta n} \; ; \qquad \qquad K_{th} = K_c \; (mol/l)^{-\Delta n} \qquad \text{ In } (Kp_1/Kp_2) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$
 für ideale Gase und osmotischen Druck

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

Sonderformen

für Metalle
$$c_{Red} = 1 \text{ mol/L}$$

für Nichtmetalle $c_{Ox} = 1 \text{ mol/L}$

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:
$$k = A \cdot e^{-Ea/(R \cdot T)}$$

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

Lambert-Beersches Gesetz:
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

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

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

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

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Dritte Runde Klausur 1

Aufgabe 3-1 Multiple Choice

| Es können auch mehrere Antworten richtig sein. | | | | | | | | | | |
|--|--|-----------------------|------------------|--------|-----------------------------|--------------|--------------------|-------------|---------------------------------|--|
| a) | a) Bei der Bildung von Eis aus flüssigem Wasser | | | | | | | | | |
| A) | wird Energie | frei | B) | wird o | die Umgebun | g | _ | | er Umgebungs- erniedrigt | |
| D) | erhöht sich o Wassermass | | | verrir | ngert sich das e Volumen | von c | | | | |
| b) | Sie sollen 10 cm³ verdünnte Salzsäure mit einem pH-Wert von 4 neutralisieren. Welches Volumen einer Natronlauge mit einem pOH-Wert von 5 müssen Sie zufügen? | | | | | | | | | |
| A) | 10 cm ³ | B) 20 cr | n³ | C) | 40 cm ³ | D) | 80 cm ³ | E) | 100 cm ³ | |
| c) | c) Die zwei angegebenen Stoffe werden jeweils im molaren Verhältnis 1:1 in Wasser gelöst. Welche Lösung(en) stellt (stellen) keine Pufferlösung dar? | | | | | | | | | |
| A) | HCI/KCI | B) Na ₂ HP | O ₄ / | C) | CH ₃ COOH/ | D) 1 | NaNO₃/ | E) | KHCO ₃ / | |
| | | Na ₃ I | PO_4 | | CH₃COOK | | HNO ₃ | | Na ₂ CO ₃ | |
| d) | Die vollstän menge (F is | | | | 1 mol Wass nte): | er ber | nötigt folge | nde | Ladungs- | |
| A) | F | B) (4/3) | ٠F | C) | (3/2)·F | D) | 2·F | E) | 3∙F | |
| e) | | | | | | | | | | |
| A) | 6 | B) 12 | | C) | 30 | D) | 36 | E) | 72 | |
| f) | f) Wie hoch ist die Summe der Konzentrationen aller Ionen in der Lösung, wenn Sie 2 mmol Magnesiumchlorid in 6 cm³ Wasser lösen? | | | | | | | | | |
| A) | 111 mmol/ | B) 222 mi | mol/ | C) | 333 mmol/ | D) 6 | 667 mmol/ | E) 1 | 000 mmol/ | |
| | dm ³ | dm | 3 | | dm ³ | | dm ³ | | dm ³ | |
| g) | g) Katalysatoren | | | | | | | | | |
| A) | | | | | | | | | | |
| B) | | | | | mischer Reak | | | د اینام | | |
| C) | | | | | wischen Aus | | | | | |
| E) | | | | | | | | | | |

E) verschieben das Gleichgewicht zu Gunsten der Reaktionsprodukte.

Aufgabe 3-2

1,004 g eines Metallchlorids (MCl_y, $1 \le y \le 4$) werden an der Luft langsam bis zur Rotglut erhitzt. Dabei bilden sich 0,594 g eines Feststoffes, der die gleiche Masse an Metall wie das ursprüngliche Metallchlorid, aber kein Chlor mehr enthält.

a) Identifizieren Sie die Stoffe und schreiben Sie ein Gleichung für die Reaktion, die beim Erhitzen abläuft. Prüfen Sie, ob es mehrere Lösungen gibt.

Neben der Zusammensetzung einer Verbindung ist auch die Struktur ihres Moleküls bzw. Ions von Interesse. Dazu kann man nach dem Elektronenpaar-Abstoßungsmodell (VSEPR) Voraussagen treffen.

Als Beispiele seien die folgenden Schwefelverbindungen gewählt

 SO_2 , $SO_3(g)$, SOF_2 , SO_4^{2-} , SF_4 , SOF_4 , SF_6 .

b) Zeichnen Sie die Strukturen dieser Teilchen zusammen mit den freien Elektronenpaaren am Schwefel.

Benennen Sie die geometrische Struktur der Verbindugen bzw. Ionen (wie z.B. linear, tetragonale Pyramide u.a.).

Aufgabe 3-3 Wasserstoffspeicherung I

Zur sicheren Speicherung großer Mengen Wasserstoff (z.B. für den Betrieb von Brennstoffzellen) eignen sich Metallhydride. Ein Beispiel für ein solches Metallhydrid ist Mg_2NiH_4 , das durch starke Durchmischung ("ball milling") von Magnesiumhydrid und elementarem Nickel erhalten wird. Nehmen Sie als sehr vereinfachende Arbeitshypothese an, dass in der Elementarzelle von Mg_2NiH_4 die Nickelatome kubisch-flächenzentriert angeordnet sind und die Mg-Ionen Tetraederlücken besetzen. Je vier Wasserstoffatome koordinieren um ein Nickel-Atom.

- a) Formulieren Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Herstellung von Mg_2NiH_4 und geben Sie die Oxidationszahlen der im Produkt vorkommenden Elemente an.
- b) Wie viel Massenprozent Wasserstoff enthält die Verbindung?
- c) Zeichnen Sie eine Elementarzelle mit allen Nickelatomen sowie zwei Magnesium-Ionen Ihrer Wahl und deuten Sie bei ihnen die zugehörigen Tetraeder an. Wie viele Tetraederlücken und wie viele Oktaederlücken gibt es pro Elementarzelle?

- d) Wie viele Formeleinheiten Mg₂NiH₄ enthält eine Elementarzelle?
- e) Welche geometrische Anordnung weist das [NiH₄]⁴⁻ -Polyeder auf? Zeichnen Sie hierzu die Elektronenverteilung in diesem Anion in der Pauling-Schreibweise auf.

Das Metallhydrid wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die Beugung erster Ordnung erfolgt bei der Verwendung von CuK α -Strahlung ($\lambda=1,542$ Å) unter einem Winkel von 11,92°. Die zu diesem Reflex gehörenden Ebenen stehen senkrecht auf der Raumdiagonale der Elementarzelle und teilen diese in drei gleich lange Abschnitte.

- f) Wie lautet der Gitterparameter a_0 der Elementarzelle (Kantenlänge des Würfels)?
- g) Berechnen Sie die Dichte des Pulvers (in g/cm³).
- h) Wie viel dichter kann Wasserstoff in Mg_2NiH_4 gespeichert werden im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff (Dichte: 70,8 kg/m³ bei 20 K)?
- i) Berechnen Sie den Druck, der in einem Wasserstofftank herrschen müsste, der bei gleichem Volumen bei 20°C die gleiche Menge gasförmigen Wasserstoff enthält wie Mg_2NiH_4 .

Aufgabe 3-4 Katalytische Hydrierung von Ethen

Zu Beginn des vorletzten Jahrhunderts wurde Ethen als chemische Kuriosität ohne praktische Bedeutung angesehen.

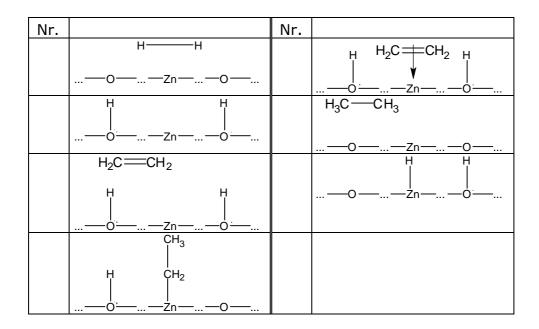
Heute werden große Mengen davon hergestellt, in Deutschland im Jahr 2001 mehr als 60 kg pro Einwohner, und es gibt ein Pipelinenetz eigens für den Transpot zwischen großen Chemiestand-orten.

Ethen kann mit Hilfe verschiedener Katalysatoren zu Ethan hydriert werden. Nimmt man dazu Zinkoxid als Katalysator, ist die Reaktion so langsam, dass der Mechanismus analysiert werden kann.

Die Bilder zeigen die Reaktionsschritte dieses Vorgangs. Dabei bleiben Ladungen und stöchiometrische Faktoren in den folgenden Fragen unbeachtet.

a) Bringen Sie die einzelnen gezeigten Reaktionsschritte auf dem Antwortbogen durch Nummerierung in eine zeitliche Reihenfolge.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1



 $\theta(H)$ gibt den Anteil der Stellen auf der Oberfläche an, die von Wasserstoffatomen besetzt sind, $\theta(C_2H_4)$ den von Ethenmolekülen besetzten Anteil und $\theta(C_2H_5)$ den Anteil, der vom Zwischenprodukt besetzt ist.

b) Welche der folgenden Geschwindigkeitsgleichungen ist korrekt unter der Voraussetzung, dass die Hydrierung des adsorbierten Zwischenproduktes der langsamste Schritt der Reaktion ist? Kreuzen Sie bitte auf dem Anwortbogen an.

$$(1) r = k \cdot \theta(H)$$

$$(2) r = k \cdot \theta(C_2H_4)$$

$$(3) r = k \cdot \theta(H) \cdot \theta(C_2H_4)$$

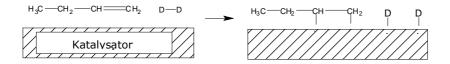
$$(4) r = k \cdot \theta(H) \cdot \theta(C_2H_5)$$

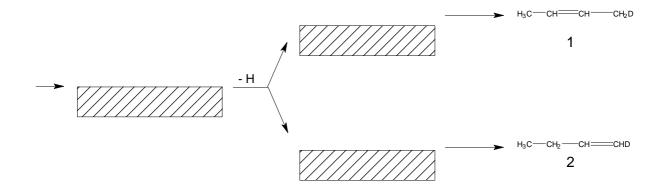
Bei der Benutzung von Zinkoxid als Katalysator wird die Hydrierung von Ethen duch Wasser blockiert.

c) Erklären Sie die Blockade, indem Sie die Wechselwirkung zwischen Wasser und dem Katalysator analog zum Aufgabenteil a) einzeichnen.

Katalysiert ein Metall die Hydrierung von Alkenen, werden in einer Nebenreaktion isomere Alkene gebildet. Reagiert D_2 (Deuterium) mit 1-Buten, entstehen die Nebenprodukte $\bf 1$ und $\bf 2$.

d) Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema auf dem Antwortbogen und geben Sie die Strukturen der Zwischenprodukte an.





Aufgabe 3-5 Gleichgewichte

Rosa blühende Hortensien treiben in Böden mit einem pH-Wert unter 6 durch Aufnahme von Aluminiumverbindungen blaue Blüten.

Dazu kann man die Pflanze mehrmals mit einer Lösung, die durch Auflösen von 40 bis 50 g Alaun ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) in 10 dm³ Wasser hergestellt wird, gießen.

- a) Geben Sie die Gleichung für die Protolyse an, die dazu führt, dass diese Lösung sauer reagiert.
- b) Bestimmen Sie den pH-Wert einer Lösung von 40 g Alaun in 10 dm³ Wasser. $(pK_s(Al^{3+}_{aq}) = 4,85)$

Ein Säure/Base-Indikator kann als schwache Base oder als schwache Säure betrachtet werden.

Seine Säurekonstante lässt sich mit Hilfe photometrischer Methoden bestimmen. Ein Indikator, HIn, absorbiert stark bei 520 nm.

Drei wässrige Lösungen mit jeweils gleicher Konzentration an HIn wurden mit Hilfe von Pufferlösungen auf bestimmte pH-Werte eingestellt. Ihre Absorptionen wurden bei 520 nm gemessen:

| pH - Wert | 2,0 | 7,4 | 12,0 |
|------------|-----|------|------|
| Absorption | 0,9 | 0,64 | 0,1 |

c) Bestimmen Sie die Säurekonstante des Indikators!

Aufgabe 3-6 Titrationen

In einem Gemisch aus Oxalsäure, (COOH)₂, Natriumoxalat, Na₂(COO)₂, und einer zwar wasserlöslichen aber weder mit Natronlauge noch mit Kaliumpermanganat reagierenden Verunreinigung sollten die Massen der Bestandteile bestimmt werden.

Dazu standen die folgenden wässrigen Lösungen zur Verfügung:

Lösung von $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $c = 0,1100 \text{ mol/dm}^3$ (Mohrsches Salz)

Salzsäure $c = 0,1000 \text{ mol/dm}^3$

Natronlauge $c \approx 2 \text{ mol/dm}^3$ Lösung von KMnO₄ $c \approx 0.02 \text{ mol/dm}^3$

Es wurden 2,500 g dieses Gemisches in Wasser zu 100,00 cm³ gelöst und die folgenden Bestimmungen durchgeführt:

- (1) 50 cm³ Natronlauge wurden auf 1,000 dm³ verdünnt.
 20,00 cm³ dieser verdünnten Natronlauge wurden mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert.
 - Verbrauch: 20,80 cm³ Salzsäure.
- (2) 10,00 cm³ der Lösung des Mohrschen Salzes wurden im sauren Milieu mit Kaliumpermanganatlösung titriert.
 - Verbrauch: 12,20 cm³ Kaliumpermanganatlösung.
- (3) 10,00 cm³ der Gemischlösung wurden mit der in (1) verdünnten Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert.
 - Verbrauch: 17,30 cm³ Natronlauge.
- (4) 5,00 cm³ der Gemischlösung wurden mit der Kaliumpermanganatlösung im sauren Milieu titriert.
 - Verbrauch: 23,35 cm³ Kaliumpermanganatlösung.

Bestimmen Sie die Massenanteile (in %) von Oxalsäure, Natriumoxalat und Verunreinigung im Gemisch.

Geben Sie dabei die zu den Titrationen (1) bis (4) gehörenden Reaktionsgleichungen und den Zweck, zu dem die jeweiligen Bestimmungen durchgeführt wurden, an.

Oxalsäure: $pK_1 = 1,23$ $pK_2 = 4,19$ Umschlagsbereich: Phenolphthalein: pH = 8,2 bis 10

Aufgabe 3-7 Elektrochemie

Eine Konzentrationszelle wird dadurch hergestellt, dass Silberelektroden in Silbernitratlösungen unterschiedlicher Konzentration gestellt werden. Zwischen zwei Halbzellen, eine mit einer AgNO₃-Konzentration von $c_1=1$ mol/dm³, die andere mit $c_2=0,1$ mol/dm³, wird eine Spannung von $U_1=0,065$ V gemessen (T \neq 298,15 K).

a) Bestimmen Sie die Spannung U_2 , wenn $c_1 = 1$ mol/dm³ und $c_2 = 0.01$ mol/ dm^3 ist.

Metallcluster in Nanogrößen haben andere Eigenschaften als "normale" kompakte Metallkristalle. Um die elektrochemischen Eigenschaften herauszufinden, werden die folgenden galvanischen Zellen betrachtet. Dabei steht die Halbzelle, in der die Reduktion stattfindet, jeweils rechts.

- (I) Ag(s)/gesättigte AgCl-Lösung //Ag⁺(aq, c = 0,010 mol/dm³)/Ag(s) $U_3 = 0,170 \text{ V}$
- (II) Pt/Ag_n(s, Nanocluster), Ag⁺(aq, c=0,010 mol/dm³) //gesättigte AgCl-Lösung/Ag(s) $U_4 = 0,430 \text{ V für Ag}_{10} \text{Nanocluster}$ $U_5 = 1,030 \text{ V für Ag}_5 \text{Nanocluster}$
- b) Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid.

 Ag_{5} - und Ag_{10} -Nanocluster bestehen aus metallischem Silber, haben aber dennoch andere Standardpotenziale als "normales" Silber.

- c) Berechnen Sie die Standardpotenziale der Ag_{10} und Ag_5 -Nanocluster. (Benutzen Sie hier als Löslichkeitsprodukt $K_L(AgCl) = 1,800 \cdot 10^{-10}$, dieser Wert stimmt nicht mit dem in b) zu berechnenden überein!)
- d) Bestimmen Sie, was passiert, wenn Sie Ag_{10} -Cluster und in einem zweiten Experiment Ag_5 -Cluster in eine wässrige Lösung mit pH = 5 geben? Entscheiden Sie auf Grund der Potenziale.

$$E^{0}(Ag/Ag^{+}) = 0.800 \text{ V}$$
 für b), c) und d): T= 298,15 K

Aufgabe 3-8 Isomere

- a) Geben Sie die Strukturen sämtlicher Isomere der Summenformel $C_4H_{10}O$ an.
- b) Geben Sie jeweils den vollständigen IUPAC-Namen an.

Aufgabe 3-9 Darstellung von Alkoholen

Hergestellt werden sollen zwei Alkohole (evtl. als Racemat).

Alkohol A: Butan-1-ol Alkohol B: Butan-2-ol

Dazu stehen nachfolgende Chemikalien zur Verfügung:

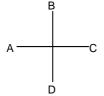
Borwasserstoff (in THF), wässrige Chlorwasserstoff-Lösung, But-1-en, Kalium-permanganat, Natronlauge, Wasser, Wasserstoffperoxid.

- a) Formulieren Sie aus der obigen Auswahl das Reaktionsschema (nicht stöchiometrisch) zur Herstellung des Alkohols A.
- b) Geben Sie die wesentlichen Schritte des Reaktionsmechanismus zum Alkohol A wieder.
- c) Formulieren Sie aus der obigen Auswahl das Reaktionsschema (nicht stöchiometrisch) zur Herstellung des Alkohols B.
- d) Geben Sie die wesentlichen Schritte des Reaktionsmechanismus zum Alkohol B wieder.

Aufgabe 3-10 Fischer-Projektionen

Ausgesprochen praktisch ist die Schreibweise von Enantiomeren ("Spiegelbildisomere") in der Fischer-Projektion.

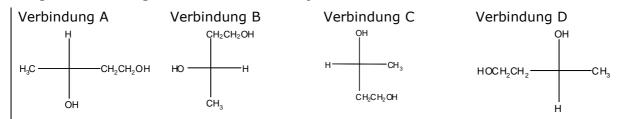
In einer Fischer-Projektion werden die Bindungen der Kohlstoffatome als zwei gekreuzte Linien gezeichnet. Die waagerechte Linie repräsentiert Bindungen, die aus der Zeichenebene nach vorne herausragen. Die senkrechte Linie dagegen Bindungen, die hinter der Zeichenebene liegen.



A und C liegen vor der Zeichenebene B und D liegen hinter der Zeichenebene

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Gegeben sind folgende vier Fischer-Projektionen:



- a) Zeichnen Sie die Konfiguration (räumliche Struktur) von Verbindung A. Folgende Anweisungen zum Zeichnen bitte beachten:

 Bindung hinter der Zeichenebene (----), vor der Zeichenebene (----)
- b) Geben Sie den vollständigen Namen der Verbindung A wieder (mit R,S-Nomenklatur.
- c) Welche der Verbindungen B bis D ist mit A identisch und welche nicht?
- d) Geben Sie den (die) Namen der nichtidentischen Verbindung(en) von A an. In welcher stereochemischen Beziehung steht A zu dieser (diesen) Verbindung(en)?

Dritte Runde Klausur 2

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Es können auch mehrere Antworten richtig sein.

a) Im medizinischen Labor wird 1 cm³ Urin von Frau Meier mit 19 cm³ Wasser vermischt. 3 cm³ der Mischung werden mit 3 cm³ Reagenz versetzt. In der resultierenden Lösung wird eine Harnstoffkonzentration von 5 mmol/dm³ gemessen. Wie hoch ist die Harnstoffkonzentration im ursprünglichen Urin von Frau Meier?

| | gemessen. von Frau M | | och ist die | e Harns | toffkonze | entratio | n im urspr | ünglid | chen Urin |
|------------|---|--------------|---|----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| A) | 67 mmol/dm ³ | B) 90 | mmol/dm | ³ C) 100 | Ommol/dm | n ³ D) 18 | 0mmol/dm | E) 20 | 00mmol/dm³ |
| b) | Welche der rigsten Oxi | | | kstoffve | erbindung | en enth | nält Stickst | off m | it der nied- |
| A) | NO | B) | N ₂ O | C) | N_2O_2 | D) | N_2O_3 | E) | N ₂ O ₅ |
| c) | Welche(s) ore/Base-Pa | | genden Pa | aare sir | nd (ist) k | ein kor | respondier | ende | s Säu- |
| A) | HCO ₃ -/CO ₃ ²⁻ | B) ⊢ | H ₃ O ⁺ /H ₂ O | C) H | ₃ PO ₄ /HPO ₄ | ²⁻ D) | NH ₄ +/NH ₃ | E) | HCI/CI- |
| d) | Wie reagiei (Na ₂ HPO ₄)? | | wässr. Lö | ösung v | on Dinati | riumhyd | drogenpho | sphat | - |
| A) | unabhängig | von de | r Konzentr | ation al | kalisch | | | | |
| B) | unabhängig | | | | | | | | |
| <u>C)</u> | | | | | | | | | |
| D) | | | | | | _ | | | <u> </u> |
| E) | nur bei klein | ien Kor | izentration | en (c< | 0,1 11101/01 | n) sau | er, sonst ne | utrai | |
| e) | Die molare riumsalz, lä folgenden (| isst sid | ch als Fun | ktion d | es Löslich | nkeitspr | oduktes K | ∟durc | slichen Tho ch eine der |

A) $C = (K_L/128)^{1/4}$ **B)** $C = (K_L/256)^{1/5}$ **C)** $C = 256 K_L^{1/4}$ **D)** $C = (128 K_L)^{1/4}$ **E)** $C = (256 K_L)^{1/5}$ **F)** $C = \frac{1}{2} \cdot (K_L/128)^{1/5}$

f) 10,0 cm³ HCl (c = 0,50 mol/dm³) und 10,0 cm³ NaOH (c = 0,50 mol/dm³) von gleicher Temperatur werden in einem Kalorimeter gemischt. Man beobachtet einen Temperaturanstieg ΔT . Schätzen Sie den Temperaturanstieg für den Fall ab, dass nur 5,0 cm³ anstatt 10 cm³ NaOH (c = 0,50 mol/dm³) zugegeben werden. Man nehme an, dass Wärmeverluste vernachlässigbar und die spezifischen Wärmen beider Lösungen gleich seien.

| A) \(\Delta \) | B) (1/2)·∆T | C) (2/3)·∆T | D) (3/4)·∆T | E) (4/3)·∆T |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|

g) Welche der folgenden Verbindungen weist eine planare Molekülstruktur auf?

| Δ, | Methan | R١ | Ethen | C) | Ethanol | 'ח |) Propanal | F١ | 1-Propen-3-ol |
|----|--------|----------|-------|--------|---------|----------|------------|-----|------------------|
| | Methan | ' | Luien | \sim | Luianoi | ' | Fiopaliai | _ / | 1 T-LIODEII-2-01 |

Aufgabe 3-12 Anorganik

a) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die unten beschriebenen Reaktionen.

Alle Reaktionen finden in wässrigen Lösungen statt:

- A) Ein Stück Calcium wird in Wasser gegeben.
- B) Eine Lösung von Bleiacetat und verd. Schwefelsäure werden gemischt.
- C) Konzentrierte Salzsäure wird zu Mangan(IV)-oxid gegeben und die Mischung leicht erwärmt.
- D) Natriumcyanid wird in Wasser gegeben.
- E) Ein Stück Silber wird in verdünnte Salpetersäure gegeben.
- F) Ein Überschuss einer Natriumhydroxidlösung wird zu einer Lösung von Aluminiumnitrat gegeben.
- b) Es wurde die Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen mit den folgenden Ergebnissen geprüft:

| Lösung | (Konzentration) | relative Leitfähigkeit |
|---|-----------------------------|------------------------|
| CoCl ₂ (aq) | (0,10 mol/dm ³) | hoch |
| Co(CH ₃ COO) ₂ (aq) | (0,10 mol/dm ³) | hoch |
| H ₂ S (aq) | (0,10 mol/dm³) | niedrig |

(i) Begründen Sie die Ergebnisse

Es wurden zwei weitere Tests mit Mischungen der Lösungen durchgeführt:

| Lösung | | (Konzentration) | relative Leitfähigkeit |
|--------|---|-------------------|------------------------|
| 1. | $CoCl_2$ (aq) + H_2S (aq) | (je 0,10 mol/dm³) | ? |
| 2. | . $Co(CH_3COO)_2$ (aq) + H_2S (aq) (je 0,10 mol/dm ³) | | ? |

Beantworten Sie für jede Mischung:

- (ii) Geben Sie eine Ionengleichung für die beim Mischen ablaufenden Reaktionen mit den Symbolen für die Zustände jeder Spezies (aq, s,l,g) an.
- (iii) Geben Sie jede erwartete Änderung im Erscheinungsbild der Lösung beim Mischen an.
- (iv) Geben Sie die relative Leitfähigkeit der nach dem Mischen entstandenen Lösung an und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Aufgabe 3-13 Unbekannte Stoffe

Α

Eine Portion des Gases einer Verbindung X und eine Portion Sauerstoff reagierten vollständig miteinander. Beide Portionen hatten denselben Druck (< 1 bar) und dieselbe Temperatur (> 100°C).

Als das System nach der Reaktion auf den Ausgangsdruck und die Ausgangstemperatur gebracht worden war, stellte sich heraus, dass es auch wieder das Ausgangsvolumen einnahm.

Das Produkt bestand aus den gleichen Volumina Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid.

a) Um welche Verbindung X könnte es sich handeln? Geben Sie die Reaktionsgleichung an. Sollte mehr als eine Möglichkeit existieren, geben Sie auch diese mit Reaktionsgleichung an.

В

Beim Aufräumen eines Labors wurden in einem unbeschrifteten Gefäß mit Paraffin bedeckte Tabletten gefunden.

Gab man eine Tablette in Wasser, reagierte sie heftig und bewegte sich auf der Wasseroberfläche zickzack-artig umher. Dabei entstanden ein Gas und ein Hustenreiz verursachender Rauch. Entzündete man das Gas in der Nähe der Tablette, brannte es mit schöner roter Farbe. Am Schluss der Reaktion war die Tablette verschwunden, die Lösung färbte sich bei Zugabe von Phenolphthalein rot. Ein quantitatives Experiment ergab ein erstaunliches Ergebnis. 10,00 g des unbekannten Stoffes reagierten mit einem Überschuss an Wasser zu 29,20 dm³ eines Gases (20°C, 1,050 bar).

Die bei diesem Experiment entstehende Lösung wurde mit Fluorwasserstoffsäure neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Die Masse des Rückstands betrug 32,64 g.

b) Aus welcher Substanz bestand die Tablette? Begründen Sie Ihre Entscheidung. Geben Sie Ihre Berechnungen und die Gleichung für die Reaktion mit Wasser an!

Aufgabe 3-14 Säure/Base/Puffer

3,00 g einer unbekannten Monocarbonsäure wurden in Wasser zu 1 dm³ Lösung gelöst.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung kann geschlossen werden, dass die Gesamt-

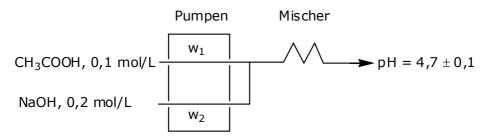
menge an gelösten Molekülen und Ionen 37,6 mmol beträgt.

Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, dass 18,5 % der Säuremoleküle protolysiert sind.

Die Verbrennungsprodukte der Säure verursachen, wenn sie in eine salpetersaure Silbernitratlösung geleitet werden, einen weißen Niederschlag.

a) Bestimmen Sie die molare Masse und die Säurekonstante der Monocarbonsäure. Um welche Säure könnte es sich handeln?

Es soll ein gleichmäßiger Fluss einer Pufferlösung mit pH = 4.7 ± 0.1 nach dem in der Zeichnung dargestellten Modell eingerichtet werden.



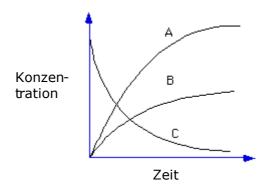
Dazu ist es nötig, die Volumenströme der betreffenden Lösungen festzulegen. Diese werden in der Apparatur durch den Durchmesser der Rohrleitungen bestimmt. Zur Verfügung stehen Durchmesser, die die folgenden Volumenströme w gewährleisten: 116, 165, 330, 348, 480, 580, 660, 710, 780 µL/min.

$$pK_s(Essigsäure) = 4,76$$

b) Berechnen Sie, welche Volumenströme (w_1 und w_2) gewählt werden müssen.

Aufgabe 3-15 Kinetik

Gegeben sei die Reaktion $2 \text{ NO}_2(g) \longrightarrow 2 \text{ NO}(g) + O_2(g)$. Jede der folgenden Kurven ist charakteristisch für eine der drei Spezies.



a) Welche von ihnen repräsentiert die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration von Sauerstoff? Begründen Sie kurz!

Bei der Untersuchung der Kinetik der Reaktion

$$2 [Fe(CN)_6]^{3-} + 2 I^{-} \longrightarrow 2 [Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$$

wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Iodbildung in Abhängigkeit von verschiedenen Zusammensetzungen der Ausgangsmischung untersucht. Keine der untersuchten Lösungen enthielt zu Beginn Iod.

| | $c([Fe(CN)_6]^{3-})$ | c(I ⁻) | c([Fe(CN) ₆] ⁴⁻) | Anfangsgeschw. |
|------------|----------------------|--------------------|--|---|
| | in mol/dm³ | in mol/dm³ | in mol/dm³ | in mmol∙dm ⁻³ ∙h ⁻¹ |
| 1. Versuch | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2. Versuch | 2 | 1 | 1 | 4 |
| 3. Versuch | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 4. Versuch | 2 | 2 | 1 | 16 |

Das Geschwindigkeitsgesetz gilt in der Form

$$\frac{dc(I_2)}{dt} = k \cdot c^a([Fe(CN)_6]^{3-}) \cdot c^b(I^{-}) \cdot c^d([Fe(CN)_6]^{4-}) \cdot c^e(I_2)$$

b) Bestimmen Sie die Werte a, b, d, e und die Geschwindigkeitskonstante k.

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\#}$ beträgt bei 25°C 75,240 kJ/mol und bei 35°C 76,100 kJ/mol.

c) Berechnen Sie die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie.

Für den Mechanismus der obigen Reaktion werden zwei Elementarreaktionen vorgeschlagen:

$$[Fe(CN)_6]^{3^-} + 2 I^ \frac{k_1}{k_1}$$
 $Fe[(CN)_6]^{4^-} + I_2^-$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + I_2^{-} \xrightarrow{k_2} [Fe(CN)_6]^{4-} + I_2.$$

Eine der Reaktionen läuft langsam, die andere schnell.

d) Geben Sie an, welche der Reaktionen langsam, welche schnell abläuft und zeigen Sie, dass der Mechanismus mit dem oben gefundenen Zeitgesetz verträglich ist.

Aufgabe 3-16

Lithiumcobaltoxid und Graphit sind aktive Inhaltsstoffe für die positiven und negativen Elektroden von wiederaufladbaren Lithiumbatterien.

Während der Ladungs-/Entladungs-Prozesse wird Lithium in die Kristallgitter der beiden Elektrodenmaterialien eingebaut. Der Prozess wird als Interkalation bezeichnet.

Die relevanten Halbreaktionen sind:

- $(1) C_6 + Li^+ + e^- \Box LiC_6$
- (2) $2 \text{ Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \implies 2 \text{ LiCoO}_2$
- a) Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Vorgänge an, die beim Entladen der Batterie ablaufen und begründen Sie Ihre Aussage.

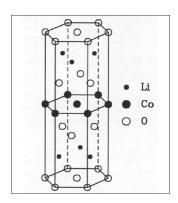
 Berechnen Sie das Potenzial der Batterie.

Die gesamte Ladungsmenge, die von einer Batterie gespeichert werden kann, wird in mAh gemessen. Eine 1500 mAh-Batterie kann 15 Stunden lang 100 mA liefern.

Graphit lagert zwischen seinen Schichten Lithium auf bestimmten Positionen ein. Nehmen Sie eine maximale 6:1 Kohlenstoff/Lithium-Interkalationsstöchiometrie an.

b) Berechnen Sie die theoretische Ladungskapazität von 1,00 g Graphit, in das Lithium eingelagert wird (Angabe in mAh/g).

Die Struktur von Lithiumcobaltoxid leitet sich von einer kubisch dichten Packung von O²⁻-Ionen ab, in der Li und Co Oktaederlücken besetzen und auf diese Weise eine Schichtstruktur bilden. Ein Ausschnitt aus dieser Struktur (keine Elementarzelle) zeigt die nebenstehende Abbildung.



c) Zeichnen Sie die Elementarzelle einer kubisch dichten Packung von O²⁻-Ionen und kennzeichnen Sie die Mittelpunkte aller zu berücksichtigenden Oktaederlücken. Bestimmen Sie das Verhältnis (Anzahl der O²⁻-Ionen) : (Anzahl der Oktaederlücken).

Ein Hersteller liefert Batterien, die 1,00 cm³ Graphit (ρ = 2,25 g/cm³) und 1,30 cm³ LiCoO₂ (ρ = 4,8 g/cm³) enthalten.

d) Berechnen Sie die gesamte Energie (in kJ), die diese Batterie im voll aufgeladenen Zustand theoretisch liefern könnte.(Konstante Spannung während des ganzen Entladungsprozesses soll angenommen werden)

Um kleinere und leichtere Batterien herzustellen, wird überlegt, Graphit durch Lithium zu ersetzen. In einem Test werden 0.5 cm^3 Lithium und wieder 1.30 cm^3 LiCoO₂ eingesetzt. Lithium kristallisiert in einer kubisch raumzentriertem Struktur mit der Kantenlänge der Elementarzelle a = 3.51 Å.

- e) Berechnen Sie die Dichte von metallischem Lithium.
- f) Berechnen Sie die gesamte Energie, die diese Batterie liefern kann. (Benutzen Sie hier unabhängig vom Ergebnis in e) $\rho(Li) = 0.5 \text{ g/cm}^3$)

Thermodynamische Daten:

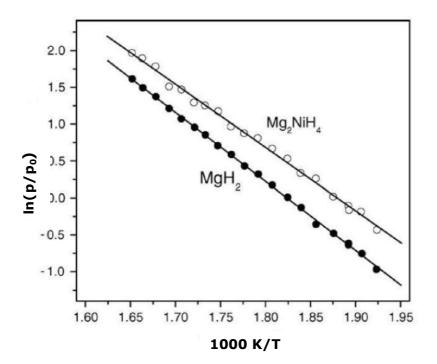
| Verbindung | Li _{0,5} CoO ₂ | LiCoO ₂ | LiC ₆ |
|--|------------------------------------|--------------------|------------------|
| ΔG _f ⁰ in kJ/mol | - 424 | -614 | -4 |

Aufgabe 3-17 Wasserstoffspeicherung II

Sollen Metallhydride als "Wasserstofftank" verwendet werden, muss die Wasserstoffaufnahme und –abgabe reversibel erfolgen. Insbesondere Temperatur und Druck spielen dabei eine wichtige Rolle. Damit kommt die Thermodynamik ins Spiel.

a) Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Wasserstoffabgabe von Magnesiumhydrid und von Dimagnesiumnickeltetrahydrid. Bei Letzterem wird eine intermetallische Phase mit dem Verhältnis n(Ni):n(Mg)=1:2 gebildet. Ordnen Sie allen Teilchen ihre Oxidationszahlen zu.

Die Zersetzungsreaktionen wurden bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei der Wasserstoffpartialdruck gemessen wurde (p_0 = Standarddruck).

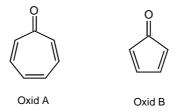


- b) Bestimmen Sie mit Werten aus der Grafik die Reaktionsenthalpie der beiden Zersetzungsreaktionen. Die Reaktionsenthalpien sollen als temperaturunabhängig angenommen werden. Zeichnen Sie die abgelesenen Wertepaare auf dem Antwortbogen ein!
- c) Wie groß ist die Bildungsenthalpie der intermetallischen Ni:Mg (1:2)-Phase? (Sollten Sie b) nicht gelöst haben, nehmen Sie $\Delta H_r^{\circ} = 163,4$ kJ/mol für die Zersetzung von Mg₂NiH₄ an. Dies ist nicht der Wert, der sich in b) ergibt.)

Thermodynamische Daten: $\Delta H_f^{\circ} (Mg_2NiH_4) = -176,0 \text{ kJ/mol}$

Aufgabe 3-18 Stabilität zweier Oxide

Die beiden Oxide A und B sind sehr unterschiedlich stabil.



Während ein Oxid als stabile Verbindung isoliert werden kann, lässt sich das andere Oxid nicht herstellen.

- a) Geben Sie die Namen der beiden Oxide an.
- b) Welches der beiden Oxide ist stabil und welches instabil?

 Begründen Sie Ihre Entscheidung mit Hilfe entsprechender Resonanzstrukturen!

Aufgabe 3-19 Veränderungen von Zuckerlösungen

Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von β -D-Glucose zeigt, dass das Zuckermolekül in der Sesselform eines Sechsringes vorliegt. Dabei sind alle OH-Gruppen an den C-Atomen des Sessels äquatorial angeordnet. Das IR-Spektrum des Feststoffes zeigte keine Carbonyl-Bande.

Löst man β -D-Glucose in Wasser und misst den optischen Drehwinkel von linear polarisiertem Licht in der Lösung sofort, so erhält man einen Drehwert von ca. $+19-20^{\circ}$.

Nach einiger Zeit stellt sich dann in der Lösung ein Drehwert von $+52,5^{\circ}$ ein. Aus dieser Lösung lässt sich ein neues Produkt A isolieren. Es hat einen zu β -D-Glucose verschiedenen Schmelzpunkt und Drehwert des linear polarisierten Lichtes.

a) Formulieren Sie die in der wässrigen Lösung ablaufenden Reaktionen und Produkte.

Benutzen Sie zur Darstellung die Sesselformen der Zuckermoleküle.

Zu einer frisch zubereiteten wässrigen Lösung von β -D-Glucose mit einer Konzentration von 0,1 mol/L wird eine ebenfalls frisch zubereitete wässrige Lösung des Zuckers X mit der Konzentration 0,1 mol/L zugegeben. In der Lösung wird darauf ein Drehwert des linear polarisierten Lichtes von 0° gemessen.

b) Geben Sie den Namen des zugegebenen Zuckers X an. Zeichnen Sie den Zucker in Sesselform und in Fischer-Projektion.

Aufgabe 3-20 Analyse von Peptiden

Peptide sind Polymere aus Aminosäuren. Durch eine vollständige Hydrolyse mit Säuren kann man die einzelnen Aminosäuren erhalten.

Gegeben ist nachfolgendes Peptid:

- a) Welche Aminosäuren erhält man bei vollständiger Hydrolyse des obigen Peptids? Geben Sie die vollständigen IUPAC-Namen (mit R, S-Nomenklatur) der Aminosäuren wieder!
- b) Zeichnen Sie die räumliche Konfiguration einer dieser Aminosäuren.

Zur Bestimmung der einzelnen Aminosäuren sind automatische "Aminosäure-Analysatoren" üblich. In diesem Analysator werden nach der Hydrolyse die Aminosäuren über Säulen getrennt. Die jeweils getrennt eluierten Aminosäuren werden mit Ninhydrin analysiert.

Ninhydrin bildet in wässriger Lösung einen blauen Farbstoff mit allen Aminosäuren. Der Farbstoff wird mit einem Spektralphotometer gemessen.

Ninhydrin liegt im wässrigen Medium in folgendem Gleichgewicht vor:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$$

c) Vervollständigen Sie das untere Reaktionsschema der Umsetzung einer Aminosäure mit Ninhydrin zur Bildung eines blauen Farbstoffes.

d) Machen Sie einen Vorschlag, wie ein Verfahren zur Bestimmung einzelner Aminosäuren qualitativ und quantitativ im Aminosäure-Analysator durchgeführt werden könnte.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1 Elektrochemie und Gleichgewichte

Α

Kupfer kann Ionen des Typs Cu⁺ und Cu²⁺ bilden.

Dabei gelten die folgenden Standardpotenziale:

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.153 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) = 0.521 \text{ V}$$
.

Diese Potenziale können in einem sog. Latimer-Diagramm dargestellt werden:

$$Cu^{2+} \xrightarrow{0.153} Cu^{+} \xrightarrow{0.521} Cu$$

- a) Benutzen Sie dieses Diagramm, um x zu berechnen.
- b) Ist Cu⁺ stabil in Bezug auf eine Disproportionierung? Geben Sie ein einfaches Kriterium an, nach dem man aus dem Latimer-Diagramm erkennen kann, ob eine Disproportionierung stattfindet. Begründen Sie durch eine Rechnung.

Ob nun Cu⁺ stabil in Bezug auf eine Disproportionierung ist oder nicht, auch für Reaktionen, die ggf. nicht freiwillig ablaufen, kann man eine Gleichgewichtskonstante berechnen.

c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung von Cu^+ .

Nimmt man CuI (bei c(I^-) = 1 mol/L) an Stelle von Cu $^+$ in das Latimer-Diagramm auf, ergibt sich CuI $\xrightarrow{-0.147}$ Cu

d) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt K_L von CuI.

Für die Reaktion $CuI \longrightarrow Cu^+ + I^-$ berechnet sich $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot InK_L$.

- e) Bestimmen Sie ΔG° für die Reduktion von Cu²⁺ durch I^{-} zu CuI und I_{2} : $Cu^{2+} + I^{-} + e^{-} \longrightarrow CuI$ (Wählen Sie hier $K_{L} = 4 \cdot 10^{-12}$)
- f) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

$$2 Cu^{2+} + 4 I^{-} \longrightarrow 2 CuI + I_2$$
.

$$E^{\circ}(I_2/2I^{-}) = 0.535 \text{ V}$$

В

Auch Uran kann Ionen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen bilden:

$$UO_2^{2+} + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow U^{4+} + 2 H_2O$$
 $E^0_1 = +0.32 V$
 $UO_2^{2+} + 4 H^+ + 6 e^- \longrightarrow U + 2 H_2O$ $E^0_2 = -0.82 V$
 $UO_2^{2+} + e^- \longrightarrow UO_2^+$ $E^0_3 = +0.06 V$
 $U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$ $E^0_5 = -0.63 V$

- g) Zeichnen Sie ein Latimer-Diagramm und bestimmen Sie daraus $E^{\circ}(U^{3+}/U)$. Welche dieser Spezies disproportionieren? Benutzen Sie zur Beantwortung das in b) gewonnene Kriterium, schreiben Sie die Reaktionsgleichung(en).
- h) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung von U^{3+} .

Aufgabe 4-2 Analyse und Gleichgewichte

Der Kationentrennungsgang beruht auf der Bildung von schwer löslichen Salzen und leicht löslichen Komplexen.

Viele Metallkationen bilden schwer lösliche Sulfide und können daher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt werden. Schwefelwasserstoff ist eine schwache zweiprotonige Säure (p $K_{S1}=6.9$; p $K_{S2}=12.9$). Die Konzentration der Sulfidionen kann daher durch den pH-Wert der Lösung festgelegt werden.

Leitet man H_2S in Wasser bzw. eine Säurelösung ein, bildet sich eine gesättigte Lösung von H_2S mit $c(H_2S) = 0.10$ mol/L.

a) Berechnen Sie $c(S^{2-})$ für pH = 2,0.

Sulfide der Formel MeS bzw. Me_2S sollen durch Einleiten von H_2S bei pH = 2 vollständig abgetrennt werden. Eine Fällung soll als vollständig gelten, wenn die Kationenkonzentration danach kleiner als 10^{-5} mol/L ist.

b) Berechnen Sie $K_{L(max)}$ für Sulfide dieser Typen.

 Cd^{2+} und Cu^{+} bilden mit Cyanidionen Komplexe der Form $[Cd(CN)_4]^{2-}$ bzw. $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

c) Kann ein Niederschlag bestehend aus CdS und Cu₂S durch eine Lösung von KCN (c = 1,0 mol/L) getrennt werden? (Eine Protonierung von S²⁻ durch das Lösungsmittel soll vernachlässigt werden)

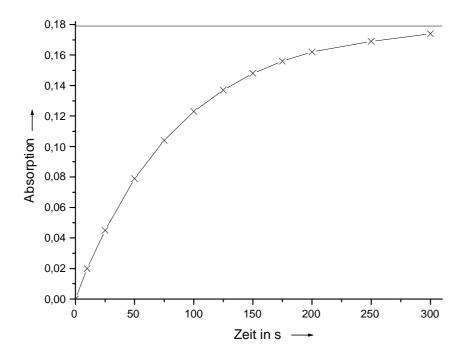
Löslichkeitsprodukte: $K_L (Cu_2S) = 2,0 \cdot 10^{-47}$ $K_L (CdS) = 1,0 \cdot 10^{-27}$ Komplexbildungskonstanten: $\beta([Cu(CN)_4]^{3-}) = 2,0 \cdot 10^{27}$ $\beta([Cd(CN)_4]^{2-}) = 7,0 \cdot 10^{16}$

Aufgabe 4-3 Viel Kinetik

Α

Der Zerfall erster Ordnung $E \longrightarrow P + Q$ wurde spektrometrisch verfolgt. In eine Küvette (Länge 0,95 cm) wurde eine Lösung von E (c(E) = 0,020 mol/L) gefüllt. Die Absorption wurde bei einer Wellenlänge gemessen, bei der nur Verbindung P absorbiert. Die Grafik zeigt die gefundenen Werte.

(Der Grenzwert der Absorption ist als Gerade eingezeichnet.)



- a) Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten.
- b) Schätzen Sie die Anfangsgeschwindigkeit des Zerfalls ab und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- c) Bestimmen Sie näherungsweise die Halbwertzeit des Zerfalls.
- d) Prüfen Sie, ob die näherungsweise bestimmte Halbwertzeit und der Graph zusammenpassen.
- e) Berechnen Sie, nach wie vielen Sekunden 95% von E zerfallen sind.

Die Anfangsgeschwindigkeit bleibt die gleiche, wenn man die Temperatur von 300°C auf 450°C erhöht und die Anfangskonzentration von E bei 450°C nur 1/3 von der bei 300°C beträgt.

f) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie.

В

Für die Reaktion
$$2 O_2^- + 2 H^+ + E \longrightarrow O_2 + H_2O_2 + E$$

wurde experimentell die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k \cdot c(O_2)$$
 mit $k = 501 s^{-1}$ ermittelt.

Dabei ist E ein Enzym, Superoxiddismutase, das hier eingesetzt wurde. Die Anfangskonzentration betrug $c_0(E) = 0.400 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

Der folgende Mechanismus wurde für die Reaktion vorgeschlagen:

$$O_2^- + E \xrightarrow{k_1} O_2 + E^ O_2^- + E^- \xrightarrow{k_2} O_2^{2^-} + E \xrightarrow{schnell} E + H_2O_2$$

Dabei wird angenommen, dass $k_2 > k_1$ ist. E^- ist nicht sehr stabil und daher ist $c(E^-)$ nach einer kurzen Anlaufphase konstant.

g) Stellen Sie für diesen Mechanismus das Geschwindigkeitsgesetz auf. Überprüfen Sie, ob dieses Gesetz mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt.

Nehmen Sie an, dass k_2 doppelt so groß ist wie k_1 .

h) Berechnen Sie mit Hilfe einer "steady state" Annahme für E^- die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 .

Aufgabe 4-4 Säuren, Basen und so weiter

A Es gibt einige verschiedene Säure-Base-Theorien bzw. Definitionen. Eine von ihnen bezieht sich auf Lösungsmittel, die eine Eigendissoziation zeigen:

2 HSol
$$\Longrightarrow$$
 H₂Sol⁺ + Sol⁻.

Nach dieser Theorie ist eine Substanz, die den kationischen Anteil des Lösungsmittels (H_2Sol^+) erhöht, eine Säure, und eine Substanz, die diesen Anteil senkt (bzw. den anionischen Anteil erhöht), eine Base.

So findet in Wasser die Eigendissoziation

$$2 H_2 O \longrightarrow H_3 O^+ + OH^-$$
 statt

Säuren sind Stoffe, die c(H₃O⁺) erhöhen, Basen sind Stoffe, die c(OH⁻) erhöhen.

In Ethanol ist
$$2 C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$
,

Säuren sind Stoffe, die $c(C_2H_5OH_2^+)$ erhöhen, Basen sind Stoffe, die $c(C_2H_5O^-)$ erhöhen.

Eine Neutralisation ist dann eine Reaktion, bei der eine Säure mit einer Base reagiert, wobei ein Salz und das Lösungsmittel entstehen.

Bezogen auf diese Theorie ist dann pH = $-\log c(H_2Sol^+)$.

- a) Geben Sie ein Beispiel für eine Säure und eine Base in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.
- b) Das Ionenprodukt von Ammoniak beträgt 1,0·10⁻²⁹ (mol/L)². Welchen pH-Wert hat reines flüssiges Ammoniak?

 (H steht hier für das lösungsmitteleigene Kation)
- c) Reagiert Wasser als Säure oder als Base in flüssigem Ammoniak? Begründen Sie Ihre Antwort.
- d) Begründen Sie, warum CH₃COOH in flüssigem Ammoniak eine Säure ist. Ist sie dabei stärker oder schwächer als in wässriger Lösung?
- e) Kann eine Verbindung, die in Wasser eine starke Säure ist, in flüssigem Ammoniak eine schwache Base sein? Wenn es zutrifft, geben Sie ein Beispiel, wenn Sie es verneinen, dann begründen Sie Ihre Antwort.
- f) Zeigen Sie, dass NaOH in flüssigem Ammoniak ein Salz ist. Geben Sie ein Beispiel für eine Reaktion an, bei der es in flüssigem Ammoniak gebildet wird.
- g) Gibt es eine Verbindung, die in Wasser als Base, in flüssigem Ammoniak jedoch als Säure reagiert?
 Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.
- h) Gibt es ein Lösungsmittel, in dem Wasser als Base reagiert? Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.
- i) Gibt es in Tetrachlormethan Säuren und Basen? Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.

(Beachten Sie bitte: Alle Begriffe im Abschnitt A beziehen sich auf die oben erklärte Theorie der Solvosysteme.)

- **B** Ab hier geht es nur um wässrige Lösungen von Säuren!
- j) Berechnen Sie den pH-Wert und den Protolysegrad α_1 , der in Ameisensäure (c = 0,5 mol/L) herrscht. Berechnen Sie den pH-Wert und den Protolysegrad α_2 , der in Essigsäure (c = 0,5 mol/L) herrscht.
- 1,5 L eines Säuregemisches enthalten 0,75 mol Essigsäure und 34,5 g Ameisensäure.
- k) Berechnen Sie die Protolysegrade beider Säuren in dieser Lösung, sowie deren pH-Wert.

21,42 g einer einprotonigen Säure mit der Molmasse 102 g/mol werden mit Wasser zu 1,4 L Säurelösung gelöst. Es wird ein pH-Wert von 2,82 gemessen.

I) Berechnen Sie den pK_s-Wert der Säure!

$$K_s(Ameisensäure) = 1,77 \cdot 10^{-4}$$
 $K_s(Essigsäure) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

$$K_s(Essigsäure) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Aufgabe 4-5 Silber und Cyanid

Silber reagiert mit einer wässrigen Natriumcyanid-Lösung an der Luft nach

$$4 \text{ Ag} + O_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 16 \text{ CN}^- \longrightarrow 4 \left[\text{Ag}(\text{CN})_4\right]^{3^-} + 4 \text{ OH}^-.$$

Um die Reaktion des Cyanidions zu Blausäure zu unterdrücken, die leicht flüchtig und sehr giftig ist, sollte der pH-Wert einer solchen Lösung über 10 liegen.

a) Wie groß muss die Konzentration einer Natriumcyanidlösung gewählt werden, damit sich ein pH-Wert von 10,7 einstellt?

Eine Silber(I)-ionen haltige Lösung enthält 0,020 mol/L Natriumcyanid, das in einen sehr großen Überschuss gegenüber den Silberionen vorliegt. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 10,8. In der Lösung liegt das folgende Gleichgewicht vor:

$$Ag^{+} + 4 CN^{-} \Longrightarrow [Ag(CN)_{4}]^{3-}$$
 $\beta_{1} = 5.00 \cdot 10^{20}$

b) Bestimmen Sie das Verhältnis $c([Ag(CN)_4]^{3-})/c(Ag^+)$ in der Lösung.

Die Konzentration freier, nicht im Komplex gebundener Silberionen soll durch Zugabe einer Lösung von Natriumhydroxid oder Perchlorsäure erhöht werden.

c) Begründen Sie, welche der beiden Lösungen man nehmen muss.

Die Ag⁺-Konzentration soll gegenüber der Lösung in b) um das 10-fache durch Zugabe von Säure/Base erhöht werden.

d) Wie groß muss dazu in dieser neuen Lösung c(CN⁻) sein? (Gehen Sie hier von $c(CN^-) = 0.0196$ mol/L in der Lösung in b) aus und benutzen Sie nicht Ihr Ergebnis aus b). Nehmen Sie des Weiteren zur Vereinfachung an, dass sich das Volumen nach der Zugabe von Säure/Base nur unwesentlich erhöht.)

Angaben: $pK_s(HCN) = 9.31$

Aufgabe 4-6 Strukturen und Sauerstoffspezies

Barium hat eine Dichte von $\rho = 3,65$ g/cm³. Der Atomradius beträgt 2,174 Å. Barium kristallisiert in einem regulären kubischen System, primitiv, raumzentriert oder flächenzentriert.

a) Bestimmen Sie in welchem System Barium kristallisiert!

Bariumoxid kristallisiert im Natriumchlorid-Typ.

b) Welche Koordinationszahlen weisen Barium- und Oxid-Ionen in der Kristallstruktur auf?

Auch Bariumperoxid kristallisiert in einer Natriumchlorid-Struktur, die jedoch etwas verzerrt ist: So erfährt die kubische Zelle eine Verzerrung in Richtung einer Achse, so dass eine tetragonale Zelle des Calciumcarbid-Typs auftritt.

c) Wodurch könnte sich diese Verzerrung von kubisch nach tetragonal ergeben? Skizzieren Sie die Einheitszellen von Bariumoxid und Bariumperoxid mit der Lage und (wenn möglich) der Orientierung der Ionen (im Bariumoxid sitzen die Barium-Kationen auf den Ecken der Elementarzelle, im Bariumperoxid nehmen sie in der Elementarzelle die andere Position ein!).

Barium bildet verschiedenartige Oxide. Als ausgewählte Beispiele lassen sich BaO_2 sowie $Ba(O_2)_2$ nennen.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, die zur Bildung der drei Bariumoxide führen.

Die bei der Bildung eines Ionenkristalls freiwerdende Energie lässt sich mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung abschätzen. In ihrer einfachsten Form lautet diese:

$$\Delta U_{Gitter} = -107000 \, \frac{v \left| z_{_+} \right| \left| z_{_-} \right|}{r_{_+} + r_{_-}} \label{eq:deltaU}$$

v ist die Gesamtzahl der Ionen in der Summenformel, z_+ und z_- sind die Ladungen der einzelnen Ionen, r_+ und r_- sind die Ionenradien in pm, das Ergebnis hat die Einheit kJ/mol.

- e) Berechnen Sie mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung die molare Gitterenergie von Bariumoxid, Bariumperoxid und Bariumhyperoxid (die zweiatomigen Ionen werden als kugelförmig angenommen).
- f) Berechnen Sie die bei der Bildung der oben diskutierten Sauerstoffspezies von Barium freiwerdende Energie! Welches Oxid sollte nach dieser sehr vereinfachten Abschätzung bevorzugt gebildet werden?

| Anion | O ²⁻ | O ₂ ²⁻ | O ₂ - |
|-----------------------|-----------------|------------------------------|------------------|
| ΔH_f (kJ/mol) | 904 | 553 | -43 |
| Ionenradius | 140 | 173 | 158 |

Barium: Atomisierungsenthalpie $\Delta H_{Atom}=180$ kJ/mol, Ionisierungsenergie IE₁ = 503 kJ/mol, IE₂ = 965 kJ/mol, Ionenradius Ba²⁺= 135 pm)

Eine weitere diatomare Spezies des Sauerstoffs ist das Dioxygenyl-Kation O₂⁺.

g) Ergänzen Sie die qualitativen MO-Diagramme des Dioxygenyl-Kations, von Disauerstoff, des Hyperoxid-Anions sowie des Peroxid-Dianions und bestimmen Sie die jeweilige Bindungsordnung! Welches Verhalten erwarten Sie jeweils im Magnetfeld?

Eine weitere Sauerstoffspezies ist das Ozonid-Anion, welches beispielsweise mit Kalium und Rubidium salzartige Verbindungen bildet, die in einer Cäsiumchlorid-Struktur kristallisieren, in der isolierte Ozonid-Anionen aufgefunden werden.

- h) Zeichnen Sie die Lewisformel(n) des Ozonid-Anions! Welche Molekülgeometrie wäre nach dem VSEPR-Modell zu erwarten?
- i) Nennen Sie mindestens zwei isoelektronische Systeme dieses Anions.
- j) Was ist das Besondere an diesen Systemen? Welche Reaktion könnte für derartige Systeme erwartet werden?

Ozonide werden von Wasser äußerst heftig unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die Reaktionslösung zeigt eine alkalische Reaktion.

k) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Ordnen Sie alle formalen Oxidationszahlen zu (es dürfen auch Brüche als Oxidationszahlen verwendet werden). Um welche Art von Reaktion handelt es sich?

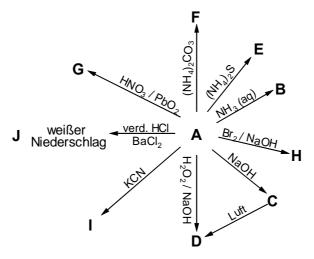
Aufgabe 4-7 Viel Chemie

Die Elementaranalyse eines käuflichen Salzes A des Metalls X liefert folgende Daten:

| Komponente | Chlor | Kohlen- stoff | Sauer- stoff | Schwefel | Stick- stoff | Wasser- stoff |
|----------------------|-------|------------------|-----------------|----------|-----------------|------------------|
| Massenanteil in % | 0,00 | 0,00 | 57,38 | 14,38 | 0,00 | 3,62 |

Wird A thermogravimetrisch untersucht, ist bis zum Einsatz einer vollständigen Zersetzung insgesamt ein Massenverlust von etwa 30 % der Ausgangsmasse detektierbar.

Die wässrige Lösung von A zeigt folgende Reaktionen (außer bei Luft handelt es sich bei den Reaktionspartnern stets um wässrige Lösungen):



- a) Bestimmen Sie das Metall X und geben Sie die Summenformel der Verbindung an.
- b) Um welche Verbindung handelt es sich bei A?
- c) Um welche Verbindungen B bis J von X handelt es sich? Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen für die im obigen Schema angegebenen Reaktionen!
- d) Berechnen Sie für alle, der in wässriger Lösung vorliegenden X-haltigen Spezies A bis J, das zu erwartende magnetische Moment μ ($\mu = \sqrt{n \cdot (n+2)}$, n = Anzahl der ungepaarten Elektronen, Ergebnis in BM, bei Komplex-Ionen bitte einen oktaedrischen Komplex annehmen).

Aufgabe 4-8 Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄)

Bei der Reaktion von Pent-3-ensäureethylester (Verbindung A) mit Lithiumaluminiumhydrid (Li(AlH₄)) entstehen zwei Verbindungen (Verbindung X und Verbindung Y).

Im IR-Spektrum liegt bei Verbindung X eine breite Bande bei 3500 cm⁻¹ und eine scharfe Bande im Bereich 1630 cm⁻¹ (IR-Tabelle nächste Seite!). Verbindung X entfärbt eine Lösung von Brom in Wasser. Die zweite Verbindung Y gibt im Massenspektrum einen Peak bei 28 m/z.

a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema:

A
$$\frac{2. \text{ H}_3\text{O}^+}{\text{X + Y}}$$

Geben Sie die Strukturen und Namen der beiden Verbindungen an.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- b) Geben Sie den Reaktionsmechanismus der Reaktion an. Beachten Sie, dass zuerst eine Umsetzung mit LiAlH₄ stattfindet und dann erst die Reaktion mit Säure.
- c) Identifizieren Sie den Peak im Massenspektrum bei 28 m/z der Verbindung Y!

Wellenzahlbereich von charakt. Valenzschwingungen organiser Moleküle

| Bindung oder funktionelle Gruppe | \tilde{v} in cm ⁻¹ |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| RO-H (Alkohole) | 3200-3650 |
| O | |
| RCO-H (Carbonsäuren) | 2500-3300 |
| R ₂ N-H (Amine) | 3300-3500 |
| $RC \equiv C - H$ (Alkine) | 3260-3330 |
| C=C (Alkene) | 3050-3150 |
| —C—H (Alkane) | 2840-3000 |
| RC≡CH (Alkine) | 2100-2260 |
| $RC \equiv N$ (Nitrile) | 2220-2260 |
| O O | 1690-1750 |
| O RCOR' (Ester) | 1735-1750 |
| O RCOH (Carbonsäuren) | 1710-1760 |
| C=C (Alkene) | 1620-1680 |
| RC—OR' (Alkohole, Ether) | 1000-1260 |

Aufgabe 4-9 Stereochemie und stereoselektive Reaktionen

a) Bestimmen Sie für jede der folgenden Abbildungen der 2-Chlor-3-aminobutansäure die absolute Konfiguration der beiden asymmetrischen C-Atome nach den CIP-Regeln. Geben Sie ihre Antwort in der Form (2S, 3R) und machen Sie die Nummerierung der Kohlenstoffkette deutlich! Welche Verbindungen sind Enantiomere?

Gegeben sind die nachfolgenden Verbindungen

b) Wieviele Stereoisomere existieren jeweils von den Verbindungen A bis E?. Zeichnen Sie diese jeweils so, dass die räumliche Struktur gut erkennbar ist.

Die nachfolgende Verbindung F wird stereoselektiv (biochemisch) zu zwei verschiedenen Alkoholen X(1) und X(2) umgesetzt (R = AlkyI). Danach erfolgt jeweils eine Reaktion zu den spezifischen Epoxiden.

- c) Zeichen Sie die räumlichen Strukturen von X(1) und X(2).
- d) Zeichnen Sie weiter die räumlichen Strukturen der beiden Epoxide Y(1) und Y(2) als R- oder S-Verbindung, die sich jeweils aus den spezifischen Alkoholverbindungen X(1) und X(2) ergeben. Geben Sie an, ob die entstehenden Epoxide R- oder S-Verbindungen sind? Begründen Sie Ihre Entscheidung in dem Sie den Reaktionsverlauf der Epoxidbildung durch Elektronenflusspfeile darstellen!

Aufgabe 4-10 Reaktionen von Zucker

Ausgangsverbindung der Reaktion ist 1-O-Methyl- α -D-ribulose (Verbindung A).

Verbindung A wird mit Aceton / H⁺-Lösung umgesetzt und führt zu zwei Verbindungen.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

A
$$\rightarrow$$
 B(1) + B(2)

a) Zeichnen Sie die Strukturformeln beider möglicher Verbindungen B(1) und B(2). Welche der Verbindung ist das Hauptprodukt? Begründen Sie!

Die weitere Synthese geht vom Hauptprodukt B(1) aus. Diese Verbindung wird mit Acetanhydrid umgesetzt zu Verbindung C. Beim vorsichtigen Erhitzen von C in verdünnter Säure entstehen D und zwei weitere Produkte. Ein Äquivalent D reagiert mit Methanol zu E. Im Zucker E ist nicht mehr feststellbar, ob ein α - oder β -Zucker vorliegt.

B(1)
$$\xrightarrow{\text{Acetanhydrid}}$$
 C $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+}$ D $\xrightarrow{\text{H}_3\text{COH}/\text{H}_3\text{O}^+}$ E

- b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen C bis E wieder.
- c) Begründen Sie, warum bei Verbindung E nicht mehr feststellbar ist, ob ein α oder β -Zucker vorliegt.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11 Gravimetrische Bestimmung von Zink als Zinkammoniumphosphat

In dieser Aufgabe wird die Massenkonzentration β von Zink in einer unbekannten Probelösung in Form von Zn(NH₄)PO₄ mit Hilfe einer gravimetrischen Bestimmung ermittelt. Die Bestimmung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

Geräte:

2 x 400 mL Becherglas, 25 mL Vollpipette, 50 mL Messzylinder, 100 mL PE-Enghalsflasche mit Tropfaufsatz, Bunsenbrenner mit Dreifuß und Ceranfeld bzw. Keramikdrahtnetz, Glasstab, 2 Glasfiltertiegel, Saugflasche mit passendem Gummiring, Vakuumschlauch, Vakuumanschluss, Exsikkator mit Trockenmittel, Analysenwaage, Bleistift

Chemikalien:

Probelösung (100 mL Messkolben) verd. Salzsäure c(HCI) = 2 mol/L Ammoniumchlorid, $NH_4CI(s)$, (gesundheitsschädlich, Xn), R22-36, S22 Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung, $w((NH_4)_2HPO_4) = 10 \%$ Methylrot-Indikatorlösung, $w(C_{15}H_{15}N_3O_2) = 0,05 \%$ in Ethanol (leichtentzündlich F), R11, S7-16 Ammoniak-Lösung, $c(NH_3) = 2 \text{ mol/L}$ demineralisiertes Wasser, $H_2O(I)$

Sicherheitshinweise: Schutzbrille tragen!

Durchführung:

Die Probelösung wird bis zur Eichmarke mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und gründlich gemischt. Mit einer Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in ein 400-mL-Becherglas pipettiert und mit etwa 150 mL demineralisiertem Wasser versetzt.

Dann werden 25 mL verdünnte Salzsäure, 2-3 gut gehäufte Spatel Ammoniumchlorid, 25 mL Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung sowie einige Tropfen Methylrot-Indikatorlösung zugegeben.

Man erhitzt zum Sieden und gibt solange tropfenweise verdünnte Ammoniak-Lösung hinzu (PE-Flasche verwenden), bis der Farbumschlag nach Gelborange erfolgt ist. Nun wird die siedende Mischung mit einem Glasstab gerührt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist bzw. gut sedimentiert.

Aufgaben 4. Runde Praxis

Während die Lösung auf Raumtemperatur abkühlt, werden die Glasfiltertiegel mit einem Bleistift gekennzeichnet, auf der Analysenwaage gewogen und die Werte notiert.

Der Niederschlag wird jeweils durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, mit wenig kaltem demineralisiertem Wasser gewaschen und für 1 Stunde bei 130°C im Trockenschrank getrocknet.

Die Tiegel werden für etwa 20 – 30 Minuten im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut auf der Analysenwaage gewogen.

- a) Wie groß ist die Massenkonzentration β der Analysenlösung an Zink in mg/L?
- b) Handelt es sich bei Zinkammoniumphosphat um einen Mischkristall, eine Kristallmischung, ein Doppelsalz oder eine Legierung? Begründen Sie Ihre Entscheidung!
- c) Wieso wird das Fällungs-Optimum mittels Methylrot indiziert? Geben Sie den ungefähren Umschlags-pH-Bereich von Methylrot an und geben sie störende Nebenreaktionen an, die bei pH-Werten von deutlich unter und über dem Optimum-pH auftreten und das Analysenergebnis verfälschen könnten!
- d) Was passiert, wenn das Produkt Ihrer Fällung geglüht werden würde? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Aufgabe 4-12 Komplexometrische Bestimmung von Aluminium, Calcium und Magnesium

In diesem Experiment werden die Metall-Ionen Aluminium, Calcium und Magnesium mit Hilfe der Komplexometrie bestimmt. Zunächst ermittelt man die Massenkonzentration β von Aluminium durch eine Rücktitration von Na₂EDTA-Maßlösung mit Zinksulfat-Maßlösung gegen Xylenolorange. Zum Ermitteln der Massenkonzentrationen β von Magnesium und Calcium wird das Aluminium mit Triethanolamin maskiert und der Calciumgehalt mit Na₂EDTA-Maßlösung gegen Calconcarbonsäure bestimmt. Zuletzt wird nach Maskierung des Aluminiums die Summe aus Calcium und Magnesium mit Na₂EDTA-Maßlösung gegen Indikatorpuffertabletten ermittelt. Durch Differenzbildung lässt sich somit die Massenkonzentration β an Magnesium berechnen.

Die Probelösung (250 mL Messkolben) wird mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchmischt

A Bestimmung von Aluminium

Geräte:

25 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, 25 mL Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial, Glasstab, Bunsenbrenner mit Dreifuß und Ceranfeld bzw. Keramikdrahtnetz, Indikatorpapier, Spatel, Mikrospatel

Chemikalien:

Probelösung (250 mL Messkolben)

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $Na_2EDTA \cdot 2 H_2O$ -Maßlösung $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$

Natriumacetat (CH₃COONa) (s)

Xylenolorange (s), Verreibung mit Natriumchlorid, $w(C_{31}H_{32}N_2O_{13}S) = 1 \%$ Zinksulfat-Maßlösung, $c(ZnSO_4) = 0,1 \text{ mol/L}$), (umweltgefährlich N), R 52/53, demineralisiertes Wasser, H_2O (I)

Sicherheitshinweise: Schutzbrille tragen!

Durchführung:

Mit einer Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in einen Erlenmeyer-kolben überführt und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Nun wird die Lösung mit Hilfe der Vollpipette mit genau 25 mL Na₂EDTA-Maßlösung versetzt und kurz aufgekocht. 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 bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rotviolett titriert.

Entsorgung:

Die austitrierte Lösung wird in den Sammelbehälter für schwermetallhaltige Abfälle gegeben. Reste der Na₂EDTA-Lösung können in den Ausguss gegeben werden.

- a) Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Aluminium in Ihrer Probelösung!
- b) Aus welchem Grund wird kurz aufgekocht?
- c) Ordnen Sie die Ionen Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} nach steigender Komplexstabilität des Komplexes [Kation \cdot EDTA]!

B Bestimmung von Calcium

Geräte:

25 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, 25 mL Messzylinder, 10 mL Messpipette, 25 mL Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial, Glasstab, Spatel, Mikrospatel, Indikatorpapier

Chemikalien:

Probelösung (250 mL Messkolben) Triethanolamin $C_6H_{15}NO_3$ (I) Kaliumhydroxid-Lösung, w(KOH) = 25 %, (ätzend, C), R 22-35, S 26-36/37/39-45

Calconcarbonsäure (s), Verreibung mit Natriumchlorid, $w(C_{21}H_{14}N_2O_7S) = 0.2 \%$ Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $Na_2EDTA \cdot 2 H_2O$ -Maßlösung $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$ demineralisiertes Wasser, H_2O (I)

Sicherheitshinweise: Schutzbrille tragen!

Durchführung:

Mit der Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in einen Erlenmeyer-kolben überführt und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Die Lösung wird mit 10 mL Triethanolamin (25 mL Messzylinder verwenden) versetzt und nach Zugabe von 10 mL Kaliumhydroxid-Lösung und zwei Mikrospatelspitzen Calconcarbonsäure-Indikatorverreibung mit Na₂EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Rosarot nach Himmelblau titriert.

Entsorgung:

Die austitrierte Lösung wird neutralisiert und kann, wie auch Reste der Na₂EDTA-Lösung, in den Ausguss gegeben werden.

d) Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Calcium in Ihrer Probelösung!

C Bestimmung der Summe von Calcium und Magnesium

Geräte:

25 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, 25 mL Messzylinder, 25 mL Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial, Glasstab, Spatel, Mikrospatel, Indikatorpapier

Aufgaben 4. Runde Praxis

Chemikalien:

Probelösung (250 mL Messkolben) Triethanolamin $C_6H_{15}NO_3$ (I) Ammoniumchlorid $NH_4Cl(s)$, (gesundheitsschädlich, Xn), R22-36, S22 Ammoniak-Lösung, $w(NH_3) = 25$ %, (ätzend, C; umweltgefährlich, N), R 34-50, S 26-36/37/39-45-61 (steht im Abzug!)

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $Na_2EDTA \cdot 2 H_2O$ -Maßlösung $c(Na_2EDTA) = 0.01 \text{ mol/L}$

Indikator-Puffertabletten (Merck), (gesundheitsschädlich, Xn), R 22-36-42/43, S 22-24-37-45 demineralisiertes Wasser, H₂O (I)

Sicherheitsvorschriften:

Konzentrierte Ammoniak-Lösung unter dem Abzug handhaben! Schutzbrille tragen!

Durchführung:

Mit der Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in einen Erlenmeyer-kolben überführt und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Dann wird die Lösung nacheinander mit 3 - 4 gut gehäuften Spateln Ammoniumchlorid, 10 mL Triethanolamin (25 mL Messzylinder verwenden), 5 mL konz. Ammoniak-Lösung und einer Indikatorpuffertablette versetzt. Der pH-Wert sollte bei 10 – 11 liegen.

Es wird mit Na₂EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

Entsorgung:

Die austitrierte Lösung wird neutralisiert und kann, wie auch Reste der Na₂EDTA-Lösung, in den Ausguss gegeben werden.

- e) Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Calcium und Magnesium in Ihrer Probelösung!
- f) Wie groß ist die Massenkonzentration β in mg/L an Magnesium 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

a) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$

Die Endpunktserkennung beruht auf der Bildung von braungefärbtem Silberchromat, welches aus nicht verbrauchten (überschüssigen) Silber-Kationen und der zugesetzten Kaliumchromat-Lösung entsteht.

$$2 Ag^{+} + CrO_{4}^{2-} \longrightarrow Ag_{2}CrO_{4}$$

- b) Bei kleinen pH-Werten liegt das Chromat aufgrund des Chromat-Dichromatgleichgewichtes in Form des Dichromats vor. Silberdichromat besitzt aber im Gegensatz zu Silberchromat ein größeres Löslichkeitsprodukt und der Verbrauch an Silbernitrat-Lösung wird dann zu hoch ermittelt.
- c) Durchschnittlicher Verbrauch V = 40,93 mL. $m(Cl^-)/1000$ mL Wasser $= 10 \cdot c(AgCl) \cdot V \cdot M(Cl^-)$ $= 10 \cdot 0,01$ mol/L $\cdot 40,93$ mL $\cdot 35,45$ g/mol = 145,10 mg
- d) Durchschnittlicher Verbrauch V = 28,10 mL. $m(Ca^{2+})/1000 \text{ mL Wasser} = 10 \cdot c(Na_2EDTA) \cdot V \cdot M(Ca)$ $= 10 \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 28,10 \text{ mL} \cdot 40,08 \text{ g/mol} = 112,62 \text{ mg}$
- e) Das Wasser muss aus Werk 2 stammen!
- f) Größe des Beckens: 5 m x 6 m x 1,6 m = $48 \text{ m}^3 = 48000 \text{ L}$ mit einer Masse von 48000 kg.

Vorhandene Chlorid-Konzentration: 20 mg in 100 mL Wasser.

48000 kg Leitungswasser enthalten dann 0,2 g/L \cdot 48000 L = 9,6 kg Chlorid.

Zugefügt werden x kg Natriumchlorid:

Insgesamt liegen hinterher vor: (48000 + x) kg Salzlösung.

x kg NaCl enthalten x $\cdot \frac{35,45}{58,45}$ kg Cl⁻ - Ionen,

 $\left[x \cdot \frac{35,45}{58,45} \text{ kg} + 9,6 \text{ kg}\right] \text{ Cl}^-$ - Ionen sollen 1 % (m/m) von (48000 + x) kg Salzlösung

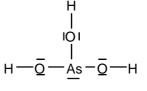
sein. $\Rightarrow x \cdot \frac{35,45}{58,45} + 9,6 = 0,01 \cdot (48000 + x) \Rightarrow x = 788,60$

788,6 kg Kochsalz werden benötigt. Diese haben einen Preis von € 977,86.

Lösung Aufgabe 1-2

- a) H₃AsO₃
- b) Lösen in Wasser und Eindampfen der Lösung:

$$2 H_3 AsO_3 \longrightarrow As_2O_3 + 3 H_2O_3$$



c) Bildung von Arsenwasserstoff:

 $As_2O_3 + 6$ Zn + 12 H⁺ = 2 AsH₃ + 6 Zn²⁺ + 3 H₂O thermische Zersetzung von Arsan: 2 AsH₃ = 2 As + 3 H₂ oder nach der sofortige Weiterreaktion des Wasserstoffs mit Luftsauerstoff:

$$4 \text{ AsH}_3 + 3 \text{ O}_2 = 4 \text{ As} + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

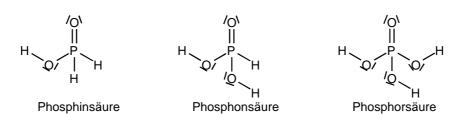
- d) Kupfersulfat dient dazu die Oberfläche des Zinks zu aktivieren (Bildung eines Lokalelementes)
- e) Bromat wirkt stark oxidierend und wird dabei selbst zum Bromid reduziert. BrO₃⁻ + 3 As³⁺ + 6 H⁺ Br⁻ + 3 As⁵⁺ + 3 H₂O

 Die Eigenfärbung des nach BrO₃⁻ + 5 Br⁻ + 6 H⁺ 3 Br₂ + 3 H₂O entstehenden Broms eignet sich nur schlecht zum Erkennen des Äquivalenzpunktes. Es werden daher organische Farbstoffe wie Methylrot oder Methylorange zugesetzt, die durch das Brom irreversibel zerstört und damit farblos werden.
- f) Arsen(III)-oxid wird als Läuterungsmittel/Läutermittel eingesetzt um evtl. vorhandene Restgase vollständig aus der Glasschmelze zu entfernen.
- g) Diarsenpentaoxid (As_2O_5) sowie Diarsentetraoxid (As_2O_4). Sie lassen sich aus den Säuren (Arsensäure und Arsenige Säure) erhalten:

$$2 H_3AsO_4 \longrightarrow As_2O_5 + 3 H_2O$$

 $H_3AsO_4 + H_3AsO_3 \longrightarrow As_2O_4 + 3 H_2O$

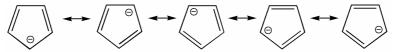
h) Phosphinsäure (H₃PO₂) kann ein Proton abgeben, Phosphonsäure (H₃PO₃) kann zwei Protonen abgeben und die Phosphorsäure (H₃PO₄) kann drei Protonen abgeben. Bei Phosphinsäure und Phosphonsäure sind die Wasserstoffatome teilweise direkt am Phosphor gebunden und können daher nicht acide reagieren!



Lösung Aufgabe 1-3

a) $\begin{array}{c} & & & \\$

b) (Zeichnungen hier und unten teilweise ohne Wasserstoff-Atome)



c) Das Anion ist planar und hat ein cyclisch konjugiertes π -Elektronensystem mit 4n+2 Elektronen (n = 1 nach Hückel). Es ist also aromatisch und daher besonders stabil. Anmerkung: Keinen Einfluss hat z. B. die Zahl der Atome in der Verbindung oder die Ladung der am System beteiligten Atome.

d) bzw. (Spektren zeigen Diradikal)

Cyclopentadienyl-Kation

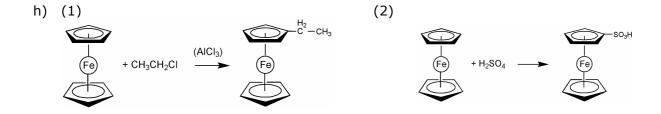
instabiler als entsprechendes negativ geladenes Anion, sehr reaktiv Grund: vier π -Elektronen, antiaromatisch (nicht aromatisch kann auch als richtig anerkannt werden)

e) Die substituierte Dicyanoverbindung des 1,3-Cyclopentadiens ist saurer als die unsubstituierte Verbindung.

Grund: Substituenten entziehen dem Ring Elektronen (-I-Effekt bzw. –M-Effekt); C-H-Bindung wird geschwächt bzw. entstehendes Anion wird stabilisiert.

- f) $FeX_2 + 2 NaC_5H_5 \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2 NaX$ (X = Halogen)
- g) Ferrocen (analog zu Benzol (Benzen))





(Substitution auch an beiden Cp- - Ringen möglich)

- i) Reaktionstyp beider Umsetzungen : Elektrophile Substitution am Aromaten
 - (1) hier: entsprechend einer Friedel-Crafts-Alkylierung am Benzol ($R = CH_3$) Erster Schritt: Aktivierung des Kohlenstoff-Atoms im Halogenalkan: $RCH_2CI + AICI_3 \rightarrow RCH_2CIAICI_3$

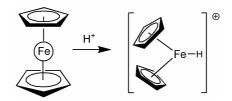
Zweiter Schritt:

(2) hier: entsprechend einer Sulfonierung am Benzol:

SO₃ aus der konzentrierten Schwefelsäure ist der elektrophile Partner.

Durch die große elektronenanziehende Wirkung der drei Sauerstoffatome ist das Schwefel-Atom stark elektrophil. Es greift den elektronenreichen Cp-Ring direkt an. Danach entsteht durch Transfer des Protons das Sulfonsäurederivat.

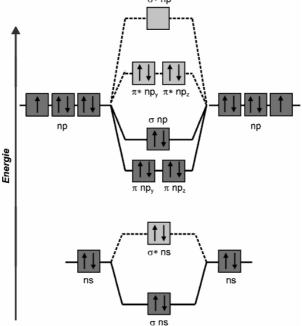
j) Protonierung von Ferrocen:



Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

a) Die Farbe der Dihalogen-Moleküle ist Folge eines Elektronenübergangs aus den höchsten besetzten Molekülorbitalen (σp und πp^*) in das tiefstliegende unbesetzte Molekülorbital (σ^*p). Der energetische Abstand dieser besetzten und unbesetzten Molkülorbitale nimmt in Richtung des Diiod-Moleküls ab, so dass eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) erfolgt und die Farbe intensiver wird.



b) Zunächst werden die gegebenen Gleichungen (1) und (2) durch Elimination von $c(I_2 \cdot D)$ zu Gleichung (3) zusammengefasst.

$$c(I_2 \cdot D) = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{\varepsilon_0 \cdot d}$$
 (1)

$$c(I_2 \cdot D) = \frac{c_0(D) \cdot K \cdot c_0(I_2)}{1 + c_0(D) \cdot K}$$
 (2)

$$c(I_{2}\cdot D) = \frac{c_{0}(D)\cdot K \cdot c_{0}(I_{2})}{1+c_{0}(D)\cdot K}$$

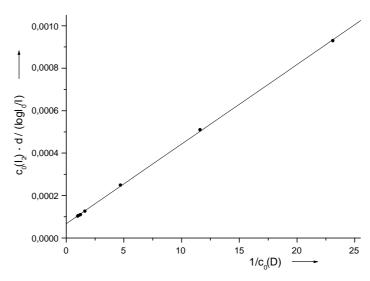
$$\frac{\log \frac{I_{0}}{I}}{\epsilon_{0}\cdot d} = \frac{c_{0}(D)\cdot K \cdot c_{0}(I_{2})}{1+c_{0}(D)\cdot K}$$
(3)

So kann die folgend Gleichung abgeleitet werden: $\frac{c_0(I_2) \cdot d}{log \frac{I_0}{r}} = \frac{1}{K \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + \frac{1}{\epsilon_0}$

Trägt man 1/c₀(D) gegen den linken Ausdruck auf, ergibt sich eine Gerade, deren Gleichung man mit Steigung und Achsenabschnitt ermitteln kann:

Lösungen 2. Runde

Benzol:



Als Geradengleichung erhält man

$$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{T}} = 3.76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + 6.70 \cdot 10^{-5}$$

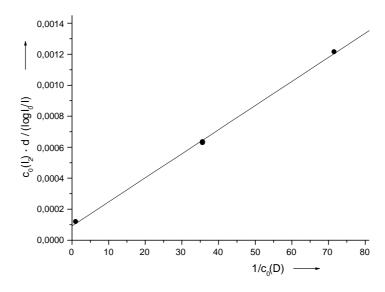
$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_0} = 6.70 \cdot 10^{-5}$$

$$\epsilon_0 = 14925 \text{ L·mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\frac{1}{K \cdot \epsilon_0} = \frac{1 \cdot 6.7 \cdot 10^{-5}}{K} = 3.76 \cdot 10^{-5}$$
 K = 1.78 L·mol⁻¹

$$K = 1.78 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mesitylen:



Als Geradengleichung erhält man

$$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{log \frac{I_0}{T}} = 1.55 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + 9.14 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{\epsilon_0} = 9.14 \cdot 10^{-5}$$

$$\epsilon_0 = 10940 \text{ L·mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

und
$$\frac{1}{K \cdot \epsilon_0} = \frac{1 \cdot 9.14 \cdot 10^{-5}}{K} = 1.55 \cdot 10^{-5}$$

Das Addukt mit Mesitylen sollte bevorzugt gebildet werden.

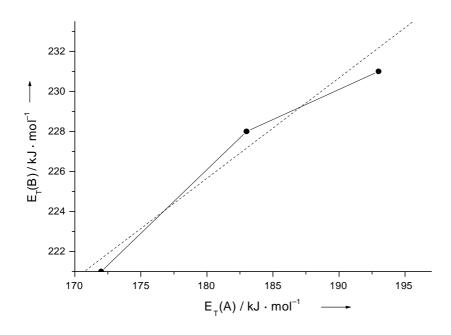
Lösungen 2. Runde

c)
$$E_T = h \cdot v_{max} \cdot N_A$$
 $E_T = h \frac{c}{\lambda_{max}} \cdot N_A$ mit $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
 $E_T = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3.00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{653 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \cdot \cdot \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $\approx 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

analog:

| Lösungsmittel | E _T (A) in kJ·mol⁻¹ | E _τ (B) in kJ·mol ⁻¹ |
|------------------|--------------------------------|--|
| Dimethylformamid | 183 | 228 |
| Methylenchlorid | 172 | 221 |
| Acetonitril | 193 | 231 |

d)



$$E_T(B) = 139.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 0.48 \cdot E_T(A)$$

e)

| Lösungsmittel | λ _{max} in nm | E _T (B) in kJ mol ⁻¹ | E _T (A) in kJ mol ⁻¹ |
|-----------------------|---------------------------|---|---|
| Aceton | 538 | 223 | 175 |
| Benzol | 578 | 207 | 141 |
| n-Butylether | 592 | 202 | 131 |
| Chloroform | 553 | 217 | 162 |
| Dichlorethan | 546 | 219 | 166 |
| Diethylether | 571 | 210 | 148 |
| Dimethoxyethan | 550 | 218 | 164 |
| Dioxan | 568 | 211 | 150 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 599 | 200 | 127 |
| Tetrahydrofuran | 555 | 216 | 160 |
| Dimethylformamid | | | 183 |
| Methylenchlorid | | | 172 |
| Acetonitril | | | 193 |

Ordnung nach der Polarität (unpolar nach polar):

Tetrachlorkohlenstoff - n-Butylether - Benzol - Diethylether - Dioxan - Tetrahydrofuran - Chloroform - Dimethoxyethan - Dichlorethan - Methylenchlorid - Aceton -Dimethylformamid - Acetonitril

f) Die Lösunrogseigenschaften können sehr verschieden sein. Nicht alle Substanzen sind in allen Lösungsmitteln löslich, so dass unterschiedliche Verbindungen eingesetzt werden müssen.

$$\Delta$$
 HO OH $C_6H_{14}O_4$, Triethylenglycol

B
$$C_1$$
 $C_6H_{12}Cl_2O_2$, 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan

C
$$C_{12}H_{24}O_6$$
, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan 18-Krone-6

h) Das ionisch aufgebaute Kaliumchlorid löst sich im unpolaren Lösungsmittel Benzol. Der Knenether komplexiert die Kalium-Kationen und vermittelt so die Löslichkeit des Salzes.

(Der Durchmesser des Hohlraums des Kronenethers lässt sich zu 260 bis 320 pm abschätzen, so dass Kalium-Kationen mit einem Ionendurchmesser von etwa 266 pm optimal komplexiert werden können.)

Lösung Aufgabe 2-2

a) Der maximale Umsatz wird erreicht, wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Dann gilt:

$$K = \frac{c(AcOEt) \cdot c(H_2O)}{c(AcOH) \cdot c(EtOH)} = \frac{k}{k'}$$

$$K = 2.92$$

Alle Konzentrationen lassen sich in Abhängigkeit des Umsatzes (x) der Unterschusskomponente Essigsäure ausdrücken:

$$\begin{split} c(\text{AcOEt}) &= x \cdot c_0(\text{AcOH}) \\ c(\text{H}_2\text{O}) &= c_0(\text{H}_2\text{O}) + x \cdot c_0(\text{AcOH}) \\ c(\text{AcOH}) &= (1 - x) \cdot c_0(\text{AcOH}) \\ c(\text{EtOH}) &= c_0(\text{EtOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH}) \\ \text{Eingesetzt ergibt sich:} \\ K &= \frac{x \cdot c_0(\text{AcOH}) \cdot [c_0\text{H}_2\text{O}) + x \cdot c_0(\text{AcOH})]}{[c_0(\text{AcOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH})] \cdot [c_0(\text{EtOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH})]} \end{split}$$

$$2.92 = \frac{x \cdot 4.17 [16.1 + x \cdot 4.17]}{[4.17 - x \cdot 4.17] \cdot [10.9 - x \cdot 4.17]}$$

$$\Rightarrow x^2 - 7,51 \cdot x + 3,98 = 0 \qquad (x_1 = 6,94) \qquad x_2 = 0,574$$
Der maximale Umsatz beträgt 57,4 %

Der maximale Umsatz beträgt 57,4 %

b) Man muss zuerst berechnen, wie lange es dauert, bis ein Umsatz von 37,5 % erreicht ist und wie viele Zyklen pro Tag gefahren werden können.

Dafür muss das Geschwindigkeitsgesetz integriert werden. Wie in Aufgaben-teil a) werden alle Konzentrationen als Funktion des Umsatzes x ausgedrückt.

$$-\frac{dc(AcOH)}{dt} = \frac{dc(AcOEt)}{dt} \quad \text{(Abnahme der Säure = Zunahme des Esters)}$$

$$\frac{dc(AcOEt)}{dt} = \frac{d[x \cdot c_0 (AcOH)]}{dt} = c_0 (AcOH) \cdot \frac{dx}{dt}$$
 mit
$$-\frac{dc(AcOH)}{dt} = k \cdot c(AcOH) \cdot c(EtOH) - k' \cdot c(AcOEt) \cdot c(H_2O)$$

ergibt sich dann

$$c_0(\text{AcOH}) \cdot \frac{dx}{dt} = k \cdot [c_0(\text{AcOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH})] \cdot [c_0(\text{EtOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH})]$$

$$- k' \cdot x \cdot c_0(\text{AcOH}) \cdot [c_0(\text{H}_2\text{O}) + x \cdot c_0(\text{AcOH})]$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [1 - x] \cdot [c_0(\text{EtOH}) - x \cdot c_0(\text{AcOH})] - k' \cdot x \cdot [c_0(\text{H}_2\text{O}) + x \cdot c_0(\text{AcOH})]$$

$$\frac{dx}{dt} = 4.76 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot [1 - x][10.9 - x \cdot 4.17] - 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot x \cdot [16.1 + x \cdot 4.17]$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = 1.31 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot (x^2 - 7.51x + 4.00)$$

Um bei bekanntem x (0,375) die Zeit t zu bestimmen, muss man in dieser Gleichung die Variablen trennen und dann die Seiten in den entsprechenden Grenzen integrieren:

$$\int_{0}^{0.375} \frac{dx}{x^2 - 7.51x + 4.00} = \int_{0}^{t} 1.31 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} dt$$

Die Nullstellen des Nenners sind $x_{01} = 6,93$ und $x_{02} = 0,577$

$$\left| \frac{1}{6.93 - 0.577} \cdot (\ln|x - 6.93| - \ln|x - 0.577| \right|_{0}^{0.375} = 1.31 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ t}$$

$$0,548 - 0,391 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ t} \qquad \text{t} = 120 \text{ min}$$

Die Zeit bis zum Erreichen des gewünschten Umsatzes beträgt t = 120 min.

Mit den für Leeren, Reinigung und Wiederbefüllung veranschlagten 25 Minuten dauert ein Zyklus also etwa 145 min. An einem Tag können folglich (gerundet) 10 Zyklen gefahren werden.

(Die selbe Anzahl ergibt sich (gerundet) auch für t = 115 min.)

Es sollen dabei jeweils 2900 kg Essigsäureethylester produziert werden, was einer Stoffmenge von 32915 mol entspricht. Da nur 37,5 % der Essigsäure umgesetzt werden, muss zu Reaktionsbeginn entsprechend mehr eingesetzt werden, nämlich 87773 mol. Bei einer Konzentration von 4,17 mol L^{-1} ent-spricht dies einem Reaktorvolumen von etwas mehr als 21,048 m³.

Das Reaktorvolumen muss mindestens 21,05 m³ betragen.

c) Der Reaktor arbeitet kontinuierlich, das heißt, dass die Konzentrationen aller Substanzen sich nicht im Laufe der Zeit ändern. Daher entspricht die Zufuhr an AcOEt genau der Menge AcOEt, die abreagiert und der Menge AcOEt, die unumgesetzt wieder aus dem Reaktor fließt.

Die zugeführte Menge entspricht dem zufließenden Volumenstrom (q_e) multi-pliziert mit der Eingangskonzentration (c_e (AcOEt)). Gleiches gilt für die ab-fließende Menge (q_ac_a (AcOEt)). Der Anteil, der umgesetzt wird, berechnet sich aus dem Produkt aus Reaktorvolumen und Reaktionsgeschwindigkeit (rV).

$$q_e \cdot c_0 = r \cdot V + q_a \cdot c_a$$

Da die Reaktion näherungsweise als isochor angenommen wird, sind Eingangsvolumenstrom und Ausgangsvolumenstrom identisch. Damit folgt:

$$q = \frac{r \cdot V}{c_e - c_a}$$

Das Reaktorvolumen und die Eingangskonzentrationen sind gegeben, die Ausgangskonzentrationen lassen sich mit Hilfe des Umsatzes (x) berechnen:

V = 40 L

 $c_e(AcOEt) = \frac{1}{2} \cdot 0.8 \text{ mol/L} = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$

(Es erfolgte eine Verdünnung durch die Natronlauge.)

 $c_a(AcOEt) = c_e(AcOEt) \cdot (1-x)$

 $c_a(AcOEt) = 0.4 \text{ mol/L} \cdot (1 - 0.8) = 0.08 \text{ mol L}^{-1}$

 $c_e(NaOH) = \frac{1}{2} \cdot 1 \text{ mol/L} = 0.5 \text{ mol/L}$ (Verdünnung durch den Ester)

 $c_a(NaOH) = c_e(NaOH) - c_e(AcOEt) \cdot x$

 $c_a(NaOH) = 0.5 \text{ mo}/L - 0.4 \text{ mol}/L \cdot 0.8 = 0.18 \text{ mol } L^{-1}$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

 $r = k \cdot c(AcOEt) \cdot c(NaOH)$ $r = 4,738 \cdot 0,08 \cdot 0,18 \text{ mol } L^{-1} \text{ min}^{-1}$

 $r = 0.0682 \text{ mol } L^{-1} \text{ min}^{-1}$

$$\Rightarrow q = \frac{r \cdot V}{c_{e} - c_{a}} \qquad q = \frac{0.0682 \cdot 40 \text{ Lmin}^{-1}}{0.4 - 0.08} \qquad q = 8.525 \text{ L min}^{-1}$$

q ist der Gesamtstrom. Für die einzelnen Volumenströme an Essigsäureethylesterlösung und Natronlauge ergeben sich jeweils 4,26 L min⁻¹.

d) Die notwendige Oberfläche (O) des Kühlers hängt von seiner Wärmeleit-fähigkeit (W) und der Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser und Reaktorinhalt ab.

$$O = \frac{Q}{W(T_{Re\,aktorinhalt} - T_{K\ddot{u}hlwasser})}$$

$$O = \frac{24.92 \text{ kJ min}^{-1}}{35.65 \text{ kJ m}^{-2} \text{min}^{-1} \text{K}^{-1} (298 \text{ K} - 291 \text{ K})} = 0.100 \text{ m}^{2}$$

Die Oberfläche des Kühlers muss 0,100 m² betragen.

Lösung Aufgabe 2-3

a) 1. Schritt: radikalische Chlorierung führt zu Chlorcyclohexan A

2. Schritt: wässrige Hydrolyse des Chlorcyclohexans zu Cyclohexanol B

3. Schritt: Oxidation mit verdünnter Salpetersäure zu Cyclohexanon X

(Hinweis: konzentrierte Salpetersäure führt auch zur Spaltung des Ketons und liefert Adipinsäure; dies lässt sich aber durch die angegebene Elementarzusammensetzung ausschließen).

- b) Mechanismus der radikalischen Chlorierung:
 - Radikalstart: Zerfall von AIBN in zwei Startradikale, Reaktion mit SO₂Cl₂ unter Abspaltung von Cl liefert •SO₂Cl, das eigentliche angreifende Radikal.
 - Kettenfortpflanzung

$$\begin{array}{c}
H \\
H \\
+ \bullet SO_2Cl \\
& H \\
+ SO_2Cl_2 \\
& \bullet SO_2Cl \\
& \bullet SO_2Cl \\
& \bullet SO_2Cl \\
& \bullet H \\
+ \bullet Cl \\
& \bullet H \\
+ \bullet H \bullet H$$

Hinweis: Chloratome treten bei dieser Reaktion nicht als angreifende Radikale auf. Die Selektivitäten sind völlig anders als bei der direkten radikalischen Chlorierung mit elementarem Chlor

• Kettenabbruch durch Radikalrekombination oder -disproportionierung

Eine analoge Disproportionierung ist auch zwischen einem SOCl₂- und einem Cyclohexylradikal denkbar.

c) Setzt man Ketone wie Cyclohexanon mit Alkylierungsreagenzien (MeI) in Gegenwart einer Base um, so findet Alkylierung in der α -Position statt. Die Reaktion verläuft über das entsprechende resonanzstabilisierte Anion, das Enolat-Anion. Dieses ist ein gutes Nucleophil und reagiert mit MeI in einer klassischen $S_N 2$ -Reaktion zum Produkt.

Problem: Mehrfachalkylierung, da auch das Produkt wiederum deprotoniert und alkyliert werden kann. Man erhält letztendlich ein Gemisch aller möglicher mono- und mehrfach-alkylierter Produkte. Die Reaktion lässt sich unter diesen Bedingungen nicht steuern.

Die direkte Umsetzung von Ketonen mit Alkylierungsreagenzien in Gegenwart von Basen ist also präparativ nicht sinnvoll, will man gezielt ein bestimmtes z.B. mono-alkyliertes Derivat darstellen.

- d) Um die gezeigten gezeigten Cyclohexanonderivate darzustellen, muss man andere Reaktionen benutzen. Man muss geeignete Reaktionsbedingungen finden, bei denen das gezeigte Produkt selektiv als Hauptprodukt entsteht.
 - **D1**: 2-Methylcyclohexanon: Selektive Monomethylierung über Enaminsynthese

Hier soll gezielt nur eine Mehtylgruppe in α -Position eingeführt werden. Die direkte Methylierung geht aus den oben genannten Gründen nicht. Man muss daher ein Enolat-Äquivalent einsetzen, dass nach erfolgter Umsetzung nicht mehr reaktiv ist. Hierfür haben sich Enamine als geeignet erwiesen.

Umsetzung des Ketons mit einem sekundären Amin, wie z.B. Pyrrolidin, führt zur Bildung eines Enamins. Dieses ist ähnlich wie das Enolation ein gutes Nucleophil (wenn auch etwas schwächer), das mit Alkylierungsmitteln wie MeI in einer S_N2 -Reaktion reagiert. Das gebildete Produkt (ein Iminiumion) ist nun aber kein Nucleophil mehr, folglich kann keine Mehrfachalkylierung stattfinden. Bei der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Iminiumion hydrolysiert, man erhält das mono-alkylierte Keton.

Die Enaminbildung kann auch mit anderen sekundären Aminen wie Piperidin oder Morpholin durchgeführt werden.

D2: Selektive $\alpha_{r}\alpha'$ -Dimethylierung: kinetische Enolatbildung

Ausgehend von dem oben dargestellten Monomethylcyclohexanon lässt sich auch selektiv das gewünschte α , α' -Dimethylcyclohexanon darstellen. Hierfür muss man dafür sorgen, dass die Enolatbildung auf der weniger substituierten Seite stattfindet. Dies lässt sich unter sogenannten kinetischen Bedingungen erreichen: Verwendung einer starken, sterisch anspruchsvollen Base (wie LDA) bei tiefer Temperatur.

sterisch anspruchsvolle Base deprotoniert bevorzugt an der am leichsten zugänglichen Stelle

Alternativ kann man auch erneut ein Enamin bilden und dieses alkylieren. Auf Grund sterischer Hinderungen erfolgt die Enaminbildung bei bereits mono-alkylierten Ketone ausschließlich zur noch nicht substituierten Seite hin.

D3: Darstellung von tert.-Butylcyclohexanon: Alkylierung eines Silylenolethers

Bei den oben vorgestellten Reaktionen, der Alkylierung von Enolaten oder Enaminen, findet die Alkylierung jeweils als S_N2 -Reaktion statt. Tert.-Alkylreste lassen sich auf diese Weise nicht einführen, da diese keine Substrate für S_N2 -Reaktionen sind. Der Rückseiten-Angriff ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Um eine Substitution an einem tert.-Alkylhalogenid durchzuführen, benötigt man Reaktionsbedingungen, die eine S_N1 -Reaktion erlauben. Die sind aber mit Enolaten oder Enaminen oder anderen stark nucleophilen Verbindungen nicht kompatibel. Hier muss man ein anderes Enolat-Äquivalent einsetzen, einen Silylenolether (hier gezeigt am Beispiel eines SiMe $_3$ -Ethers, natürlich sind auch andere SiR_3 -Gruppen möglich). Die Umsetzung kann über die Alkylierung eines Silylenolethers nach Reetz erfolgen. Hierbei wird das Keton zuerst in einen Silylenolether umgewandelt, der dann in Gegenwart einer Lewis-Säure mit tert.-Butylchlorid umgesetzt werden kann.

Hinweis: Andere Lewis-Säuren wie FeCl₃ oder AlCl₃ sind ebenfalls als richtig anzusehen, ebenso wie andere Alkylierungsmittel tBuX. Eine Reaktion in wässriger Lösung,

tBuOH in Gegenwart von Mineralsäuren, geht aber nicht, da dabei der Silylenolether hydrolysiert wird. Man muss wasserfrei arbeiten.

D4: Darstellung von 3-Methylcyclohexanon: Michael-Addition

Das gewünschte 3-Methylcyclohexanon lässt sich nicht durch direkte Alkylierung von Cyclohexanon darstellen (egal über welche der oben gezeigten Varianten), da nur die α -Positionen acide sind. Alkylreste in β -Positon zu einer Carbonylgruppe lassen sich aber durch eine Michael-Addition einführen. Hierzu muss natürlich zuerst das Cyclohexanon in das Cyclohexenon, ein Michael-System, umgewandelt werden. Dies kann leicht durch Halogenierung in der α -Position und anschließende Eliminierung erfolgen. Bei der Michael-Addition ist zu beachten, dass hierfür "weiche" Nucleophile verwendet werden müssen, um eine 1,2-Addition an die Carbonylgruppe zu vermeiden. Am besten eignen sich hierfür Cuprate.

Beispiel:

Andere Halogenierungsmittel (NBS, NCS etc.) gehen natürlich auch. Nur unter basischen Bedingungen geht die Halogenierung nicht, da man dann nicht das Mono- sondern das Dibromid erhält. Wegen des (–)-I-Effektes des Brom-substituenten wird die Acidität des verbleibenden H-Atoms erhöht, so dass die nachfolgende Bromierung sogar noch schneller und leichter erfolgt. Man muss also im Sauren Halogenieren.

Die Umsetzung mit Grignard-Reagentien anstelle des Cuprates ergibt ein Gemisch von 1,2- und 1,4-Addition; geht aber prinzipiell auch noch. Was nicht geht, ist die Umsetzung mit Lithiumorganylen (z.B. MeLi). Die reagieren nahezu aus-schließlich an der Carbonylgruppe unter 1,2-Addition.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

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

Lösung Aufgabe 3-2

a) $M = Metall, X = M(M), n = n(MCl_v)$

$$MCl_y + \frac{y}{4} O_2 \longrightarrow MO_{y/2} + \frac{y}{2} Cl_2$$

- $n \cdot X + n \cdot y \cdot 35,45 \text{ g/mol}$ (i)
- = 1,004 g
- (ii) $n \cdot X + n \cdot y \cdot 0, 5 \cdot 16,00 \text{ g/mol} = 0,594 \text{ g}$ /-

$$n \cdot y \cdot 27,45 \text{ g/mol} = 0,410 \text{ g}$$

$$n = \frac{0.410}{27.45 \cdot v} \text{mol}$$

(i) \Rightarrow X = 1,004 g/n - y·35,45 g/mol

$$X = y \cdot (1,004 \cdot \frac{27,45}{0,410} - 35,45)$$
 g/mol

| У | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------|-------|-------|-------|--------|
| X in g/mol | 31,77 | 63,54 | 95,31 | 127,08 |
| M | - | Cu | Мо | Te |

- y = 2 \Rightarrow M = Cu
- $2 \text{ CuCl}_2 + O_2$
- \longrightarrow 2 CuO + 2 Cl₂

- $y = 3 \Rightarrow M = Mo$
- $4 \text{ MoCl}_3 + 3 \text{ O}_2$
- \longrightarrow 2 Mo₂O₃ + 6 Cl₂

(Anmerkung: allerdings bildet sich unter den Versuchsbedingungen das stabile MoO3, sodass Molybdän hier nicht in Frage kommt. Dieses Wissen wird nicht erwartet.)

$$y = 4 \Rightarrow M = Te$$

$$TeCl_4 + O_2$$

$$\longrightarrow$$
 TeO₂ + 2 Cl₂

b) SO₂:

gewinkelt



SO₃:

trigonal planar



SOF₂:

trigonal pyramidal

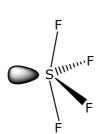


SO₄²⁻:

tetraedrisch mit S im Zentrum und doppelt gebundenem Sauerstoff an den Ecken

SF₄:

verzerrt tetraedrisch (Winkel FSF äquatorial 102° axial 173°)



verzerrt trigonal bipyramidal (Winkel FSF äquatorial 110°

axial 178,4°)



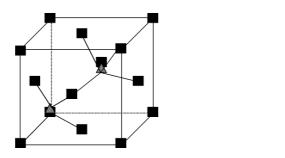
oktaedrisch mit S im Zentrum und Fluor an den Ecken SF₆:

Lösung Aufgabe 3-3

a)
$$2 \text{ MgH}_2 + \text{Ni} \longrightarrow \text{Mg}_2 \text{NiH}_4 \text{ Mg}: +\text{II} \text{ Ni: 0} \text{ H: -I}$$

b) Massengehalt =
$$\frac{4.1,008 \text{ g/mol}}{(2.24,31+58,69+4.1,008) \text{ g/mol}} \cdot 100\% = 3,621\%$$

c)

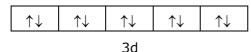


Ni:

8 Tetraederlücken und 1 + $\frac{1}{4}$ · 12 = 4 Oktaederlücken

- d) Anzahl der Nickelatome/Elementarzelle = $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ ⇒ 4 Formeleinheiten/Elementarzelle
- e) Ni(0): 10 e⁻ sowie 4 Liganden H⁻ mit je 2 e⁻ (grau unterlegt)









sp³-Hybridisierung ⇒ tetraedrische Anordnung

f) Braggsche Gleichung: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(9)$

mit
$$n = 1$$
, $\lambda = 1,542 \text{ Å}$, $\vartheta = 11,92^{\circ}$

$$9 = 11,92^{\circ}$$

$$d = \frac{1 \cdot 1,542 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{2 \cdot \sin(11,92^{\circ})}$$

$$d = 3,733 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

d ist der Ebenenabstand, 3·d die Länge der Raumdiagonale in der Zelle.

$$a_0 \cdot \sqrt{3} = 3 \cdot d$$
 $a_0 = \sqrt{3} \cdot 3,733 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ $a_0 = 6,465 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$a_0 = 6,465 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

g)
$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot M(Mg_2NiH_4)}{N_A \cdot a_0^3}$$

 $\rho = 2.737 \text{ g/cm}^3$

g)
$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot M(Mg_2NiH_4)}{N_A \cdot a_0^3} \qquad \qquad \rho = \frac{4 \cdot 111,34g/mol}{6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1} \cdot (6,465 \cdot 10^{-8} cm)^3}$$

- h) $f = \frac{\text{Masse Wasserstoff in 1 cm}^3 \text{ Hydrid}}{\text{Masse Wasserstoff in 1 cm}^3 \text{ fl. Wasserstoff}} = \frac{2,737 \text{ g/cm}^3 \cdot 3,621/100}{0,0708 \text{ g/cm}^3} = 1,40$ Bei gleichem Volumen speichert das Metallhydrid die 1,4-fache Masse.
- m(Wasserstoff im Hydrid)= ρ · Gehalt = 2,737 g/cm³·0,03621 = 0,0991 g/cm³ $n(H_2 \text{ im Hydrid}) = m/M = \frac{0.0991 \text{ g/cm}^3}{2 \cdot 1.008 \text{ g/mol}} = 0.0492 \text{ mol/cm}^3$

$$p = nRT/V p = \frac{0.0492 \,\text{mol} \cdot 8.314 \,\text{Jmol}^{-1} \,\text{K}^{-1} \cdot 293 \,\text{K}}{10^{-6} \,\text{m}^3}$$

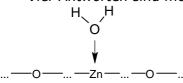
$$p = 1199 \cdot 10^5 Pa$$

Lösung Aufgabe 3-4

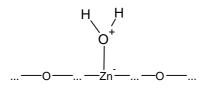
a)

| | | 1 | |
|-----|--|-----|--|
| Nr. | | Nr. | |
| 1 | нн | 5 | $_{\text{H}}$ $_{\text{H}_{2}}\text{C} \rightleftharpoons \text{CH}_{2}$ $_{\text{H}}$ |
| | —O——Zn——O— | | |
| 3 | H H H — O :— | 7 | H ₃ C — CH ₃ |
| 4 | H ₂ C==CH ₂ | 2 | H H |
| | H H H H | | —o — — zn— — o · — |
| 6 | CH ₃ H CH ₂ —O——Zn——O— | | |

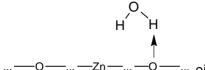
- b) Die Hydrierung des adsorbierten Zwischenprodukts ist der langsamste Schritt der Reaktion. Aus diesem Grund muss dessen Konzentration, bzw. hier dessen Anteil der besetzten Oberfläche Teil der Geschwindigkeitsgleichung sein ⇒ (4)
- c) Vier Antworten sind möglich:



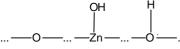
—... eine Art von Komplexbildung oder



— eine Bindung zwischen Zink und Sauerstoffatomen oder

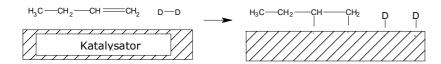


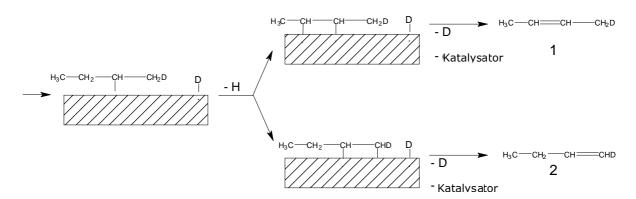
...—o—...—Zn—...—o
—... eine Bindung zu Wasserstoffatomen oder



...—O—...—Żn—...—Ò—... die Bildung von "Zinkhydroxid" und OH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche wird gezeigt.

d)





Lösung Aufgabe 3-5

a) Nach dem Auflösen von Alaun liegen hydratisierte Al³⁺-Ionen vor.

b) 4 g/dm³ KAl(SO₄)₂·12H₂O (M = 474,4 g/mol)
$$\triangleq$$
 $c_0 = 8,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Al}^{3+1}$

$$K_{s} = \frac{x^{2}}{c_{0} - x}$$

$$10^{-4,85} = \frac{x^{2}}{8,43 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$x^2 + x \cdot 1,41 \cdot 10^{-5} - 1,19 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$pH = - lg \ 3.38 \cdot 10^{-4}$$
 $pH = 3.47$

c)
$$HIn + H_2O$$
 In $+ H_3O^+$ $K_s = \frac{c(In^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HIn)}$

Man kann davon ausgehen, dass der Indikator bei pH = 2 nur als HIn und bei pH = 12 nur als In $^{-}$ vorliegt.

Bei pH = 7,4 seien x und y die Anteile von c(HIn) und $c(In^{-})$ an c_0 , der Gesamtkonzentration des Indikators:

$$\begin{array}{lll} c(HIn) = x \cdot c_o & c(In^{\text{-}}) = y \cdot c_0 & \text{mit } x + y = 1 \\ 0,64 = c(HIn) \cdot 0,9 + c(In^{\text{-}}) \cdot 0,1 & 0,64 = x \cdot c_o \cdot 0,9 + y \cdot c_0 \cdot 0,1 \\ \Rightarrow x = 0,675c(HIn) = 0,675 \cdot c_o & y = 0,325 & c(In^{\text{-}}) = 0,325 \cdot c_0 \\ K_s = \frac{0,325 \, c_0 \cdot 10^{-7,4}}{0,675 \, c_0} & K_s = 1,92 \cdot 10^{-8} \end{array}$$

Lösung Aufgabe 3-6

(1) Zweck: Bestimmung der Konzentration der Natronlauge.

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$$
 (HCI + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O)
 $c(HCI)\cdot V(HCI) = c(NaOH)\cdot V(NaOH)$
 $0,1000 \text{ mol/dm}^3 \cdot 20,80 = c(NaOH) \cdot 20,00$ $c(NaOH) = 0,1040 \text{ mol/dm}^3$

(2) Zweck: Bestimmung der Konzentration der Kaliumpermanganatlösung.

$$5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-} + 8 \text{ H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O}$$

$$c(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) \cdot \text{V}(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = 5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot \text{V}(\text{KMnO}_4)$$

$$0,1100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10,00 = 12,20 \cdot 5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \quad c(\text{KMnO}_4) = 0,01803 \text{ mol/dm}^3$$

(3) Zweck: Bestimmung der Konzentration der Oxalsäure.

Im Umschlagsbereich des Indikators liegen Oxalationen vor.

$$(COOH)_2 + 2 OH^- \longrightarrow {}^{-}OOC-COO^- + 2 H_2O$$

 $2 \cdot c((COOH)_2) \cdot V(Gemisch) \cdot = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$
 $2 \cdot c((COOH)_2) \cdot 10,00 = 0,1040 \text{ mol/dm}^3 \cdot 17,30 c((COOH)_2) = 0,08996 \text{ mol/dm}^3$

(4) Zweck: Bestimmung der Gesamtmenge an Oxalat (c((COOH)₂) + c($^{-}$ OOC-COO $^{-}$)) 2 MnO₄ $^{-}$ + 5 C₂O₄ $^{2-}$ + 16 H₃O⁺ \longrightarrow 2 Mn²⁺ + 10 CO₂ + 24 H₂O

$$5 \cdot c(MnO_4^-) \cdot V(MnO_4^-) = 2 \cdot c(C_2O_4^{2-}) \cdot V(Gemisch)$$

 $5 \cdot 0,01803 \text{ mol/dm}^3 \cdot 23,35 = 2 \cdot c(C_2O_4^{2-}) \cdot 5,00 \text{ } c(C_2O_4^{2-}) = 0,2105 \text{ mol/dm}^3$

 $m(Oxalsäure) = n(Oxalsäure) \cdot M(Oxalsäure) = c(Oxalsäure) \cdot V(gesamt) \cdot M(Oxalsäure)$ $m(Oxalsäure) = 0.08996 \ mol/dm^3 \cdot 0.1 \ dm^3 \cdot 90.04 \ g/mol = 0.810 \ g$ 32,4 %

$$c(Natriumoxalat) = c(Gesamtoxalat) - c(Oxalsäure) = (0,2105 - 0,08996) mol/dm3 $m(Natriumoxalat) = 0,12054 \cdot 0,1 \cdot 134,02 g = 1,615 g$ 64,6 %$$

$$m(Verunreinigung) = (2,500 - 0,810 - 1,615) g = 0,075 g$$
 3,0 %

Lösung Aufgabe 3-7

a)
$$U_1 = 0.8 \text{ V} - (0.8 \text{ V} + \frac{\text{RT}}{\text{nF}} \cdot \text{ln 0,1}) = -\frac{\text{RT}}{\text{nF}} \cdot \text{ln 0,1} = 0.065 \text{ V}$$

 $U_2 = -\frac{\text{RT}}{\text{nF}} \cdot \text{ln 0,01} = -\frac{\text{RT}}{\text{nF}} \cdot \text{ln (0,1)}^2 = 2 \cdot (-\frac{\text{RT}}{\text{nF}} \cdot \text{ln 0,1}) = 2 \cdot 0.065 \text{ V} = 0.130 \text{ V}$

b) Das Potenzial der Halbzellen wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

$$U = E(Kathode) - E(Anode)$$

$$E = E^{0} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot ln[c(Ag^{+})/(1 \text{ mol/dm}^{3})]$$

$$U_{1} = 0.800 \text{ V} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot ln \ 0.01 - 0.800 \text{ V} - R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot ln \ x$$

$$\begin{split} U_1 &= \frac{RT}{F} \cdot ln \frac{0,01}{x} & 0,170 \ V = \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485} \ V \cdot ln \frac{0,01}{x} \\ x &= 1,337 \cdot 10^{-5} & c(Ag^+ \ in \ ges. L\"osung) = 1,337 \cdot 10^{-5} \ mol/dm^3 \ mit \ c(Ag^+) = c(Cl^-) \\ K_L &= (1,337 \cdot 10^{-5})^2 & K_L = 1,788 \cdot 10^{-10} \end{split}$$

c) Für die rechte Zelle (II) gilt
$$E(AgCl) = 0.8 \text{ V} + \text{R} \cdot \text{T} \cdot \text{F}^1 \cdot \ln \sqrt{1,800 \cdot 10^{-10}}$$

$$E(AgCl) = 0,512 \text{ V}$$

d)
$$E(H_2/2H^+) = R \cdot T \cdot F^1 \cdot In(10^{-5})$$
 $E(H_2/2H^+) = -0.296 V$
 $E^0(Ag_{10}/Ag^+) = 0.200 V > E(H_2/2H^+) = -0.296 V > E^0(Ag_5/Ag^+)) = -0.400 V$
 \Rightarrow Keine Reaktion bei den Ag_{10} -Clustern,

Bei den Ag_5 -Clustern werden Hydroniumionen zu Wasserstoff reduziert, während die Ag_5 -Cluster (metallisches Silber) in Silberionen umgewandelt werden, die Cluster lösen sich auf.

Nach einiger Zeit können auch in der Lösung vorhandene Silberionen zu "nor- malem" metallischen Silber reduziert werden. Unter diesen Bedingungen wird diese Reduktion bevorzugt stattfinden, da das entsprechende Potenzial noch höher als das der Hydroniumionen ist.

Lösung Aufgabe 3-8

a)
$$\begin{array}{c} \textbf{Alkohole} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{CH}_2 & --- \textbf{CH}_2 \textbf{OH} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{CH}_2 & --- \textbf{CH}_3 \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & --- \textbf{C}_2 \textbf{CH}_3 \\ \textbf{H} & 2-\textbf{S-Butanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-1-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-1-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-2-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-2-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-2-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & --- \textbf{C}_1 & 2-\textbf{Methyl-2-propanol} \\ \textbf{CH}_3 & --- \textbf{C}_1 & --- \textbf$$

Ether

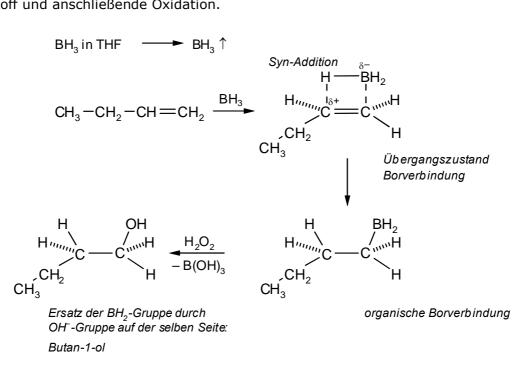
$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{O-CH}_3 & \text{Methylpropylether} \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

Lösung Aufgabe 3-9

a)
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$$
 $BH_3, H_2O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH_3 - CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3$

b) Reaktionsmechanismus

Anti-Markownikoff-Addition von Wasser über die Sequenz Addition von Borwasserstoff und anschließende Oxidation.



c)
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} \text{HCI, H}_2\text{O} \\ -\text{CF, H}^+ \end{array}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$

d) Markownikoff-Addition mit HCl und Wasser

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$CH_{3}-CH_{2}-CH=CH_{2} \xrightarrow{HCI} CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{3}$$

$$Ubergangszustand stabiles Carbokation (sekundär)$$

$$CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{3} \xrightarrow{+OH_{2}} CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{3}$$

$$Butan-2-ol$$

$$DH_{2}$$

$$CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{3}$$

$$Protonierter Alkohol$$

Anmerkung: Die Benutzung von Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel würde zu 1,2-Diolen führen.

Lösung Aufgabe 3-10

a)
$$H_{3}C \longrightarrow CH_{2}CH_{2}OH$$

$$OH$$

$$OH$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

$$OH$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

- b) S-3-Hydroxybutan-1-ol oder S-1,3-Dihydroxybutan
- c) A ist identisch mit B und D, C ist nicht identisch mit A
- d) Name von C: R-3-Hydroxybutan-1-ol. Verbindung A und C sind Enantiomere.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

a) E b) B c) C d) A e) B f) C g) B

Lösung Aufgabe 3-12

- a) A) Ca(s) + 2 H₂O(I) \longrightarrow Ca²⁺(aq) + 2 OH⁻(aq) + H₂(g)
 - B) $Pb^{2+}(aq) + 2 CH_3COO^{-}(aq) + 2 H^{+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

 \longrightarrow PbSO₄(s) + 2 CH₃COOH(aq)

- C) $MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l) + Cl_2(g)$
- D) $NaCN(s) + H_2O(I)$ \longrightarrow $Na^+(aq) + HCN(aq) + OH^-(aq)$
- E) $3 \text{ Ag(s)} + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{I})$
- F) $[AI(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6OH^{-}(aq) \longrightarrow [AI(OH)_6]^{3-}(aq) + 6H_2O(I)$
- b) (i) $CoCl_2$ und $Co(CH_3COO)_2$ sind in wässriger Lösung fast vollständig in Ionen zerfallen. Co^{2+} und Cl^- reagieren nicht weiter, CH_3COO^- reagiert zu einem ganz geringen Teil ($\approx 7,6\cdot 10^{-3}$ %) weiter zu CH_3COOH , wobei OH^- Ionen entstehen. \Rightarrow hohe Leitfähigkeit.

 H_2S liegt in wässriger Lösung hauptsächlich als nicht protolysiertes Molekül vor, das keine Leitfähigkeit verursacht.

(ii)-(iv) <u>1. Lösung:</u>

$$\begin{array}{cccc} \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) & \longrightarrow & \text{CoS(s)} \\ \text{und } \text{HS}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(I)} & \longrightarrow & \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \\ & \text{H}_2\text{S(aq)} + \text{H}_2\text{O(I)} & \longrightarrow & \text{HS}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \end{array}$$

Farbänderung von schwach rosa [Co²⁺(aq)] nach schwarz [CoS(s)]

Für jedes ausgefällte Co^{2+} -Ion entstehen 2 H_3O^+ -Ionen, so dass die Leitfähigkeit reaktiv hoch sein wird.

2. Lösung:

$$Co^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CoS(s)$$

und $HS^{-}(aq) + H_2O(I) \longrightarrow S^{2-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$
 $H_2S(aq) + H_2O(I) \longrightarrow HS^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$ (wie bei Lsg.1)

Farbänderung von schwach rosa [Co²⁺(aq)] nach schwarz [CoS(s)]

Für jedes ausgefällte Co²⁺-Ion entstehen 2 H₃O⁺-Ionen. Diese reagieren jedoch mit den CH₃COO⁻-Ionen, wobei ungeladene Moleküle entstehen:

$$CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(I)$$

Deshalb wird die rel. Leitfähigkeit klein sein.

Lösung Aufgabe 3-13

a)
$$V(H_2O) = V(CO_2)$$
 \Rightarrow $n(H_2O) = n(CO_2)$ etwa $n(H_2O) = 1$ mol $n(Produkte) = 2$ mol \Rightarrow $n(Edukte) = 2$ mol, bestehend aus

1. Möglichkeit: 1 mol O_2 und 1 mol einer Verbindung aus 1 mol C, 2 mol C und 1 mol C. $\Rightarrow X_1 = CH_2O$, Formaldehyd (Methanal).

$$O_2 + CH_2O \longrightarrow H_2O + CO_2$$

2. Möglichkeit: 1,5 mol O_2 und 0,5 mol einer Verbindung, die pro mol 2 mol C und 4 mol H enthält. $\Rightarrow X_2 = C_2H_4$, Ethen.

$$3 O_2 + C_2 H_4 \longrightarrow 2 H_2 O + 2 CO_2$$

b) Da die Lösung alkalisch reagiert und eine rote Flammenfärbung auftritt, kann man vermuten, dass es sich um eine Alkali- oder Erdalkaliverbindung handelt, die mit Wasser zu Wasserstoff und einer Hydroxidlösung reagiert.

$$n = p \cdot V/(R \cdot T) \qquad \qquad n = \frac{1,05 \cdot 10^{5} Pa \cdot 29,2 \cdot 10^{-3} m^{3}}{8,314 J K^{-1} mol^{-1} \cdot 293 K} \qquad \qquad n = 1,259 mol$$

d.h. 1 mol des Gases entstehen aus 10,00 g/1,259 = 7,94 g Substanz.

 \Rightarrow als Metall kommt Li (M = 6,94 g/mol) in Frage.

Weiterhin entstehen aus 7,94 g Substanz 25,93 g Fluorid, was mit M(F) = 19 g/mol auch zu Lithium als Kation führt.

Bei der unbekannten Verbindung handelt es sich um Lithiumhydrid, LiH.

$$LiH + H2O \longrightarrow Li^{+} + OH^{-} + H2$$

Lösung Aufgabe 3-14

a) HA +
$$H_2O$$
 A^- + H_3O^+
 $n(HA) + n(A^-) + n(H_3O^+) = 37,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n_0(HA) + 0,185 \cdot n_0(HA) = 37,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_0(HA) = 31,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $M = 3,00 \text{ g} / 31,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $M = 94,55 \text{ g/mol}$
Die Stoffmengen sind in 1 dm³ gelöst:
 $K_s = \frac{(31,73 \cdot 10^{-3} \cdot 0,185)^2}{0.815 \cdot 31,73 \cdot 10^{-3}}$ $K_s = 1,33 \cdot 10^{-3}$

Der weiße Niederschlag ist Silberchlorid, das Molekül enthält mindestens 1 Cl. 94,55 g/mol - 35,45 g/mol = 59,10 g/mol, das entspricht $M(CH_2COOH)$. Die Säure könnte Monochloressigsäure, $CH_2CICOOH$, sein.

b)
$$c(Na^{+}) = c(CH_{3}COO^{-})$$
 und $c_{0}(CH_{3}COOH) = c(CH_{3}COO^{-}) + c(CH_{3}COOH)$

$$pH = pK_{s} + lg \frac{c(CH_{3}COO^{-})}{c(CH_{3}COOH)} \qquad 4,7 = 4,76 + lg \frac{c(Na^{+})}{c_{0}(CH_{3}COOH) - c(Na^{+})}$$

$$lg \frac{c(Na^{+})}{c_{0}(CH_{3}COOH) - c(Na^{+})} = 0 \text{ erfüllt die Bedingung der Aufgabe (pH = 4,7 ± 0,1)*}$$

$$\Rightarrow \frac{c(Na^{+})}{c_{0}(CH_{3}COOH) - c(Na^{+})} = 1 \qquad 2 \cdot c(Na^{+}) = c_{0}(CH_{3}COOH)$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

Um diese Bedingung zu erfüllen, muss der Volumenstrom von Essigsäure vier Mal so groß sein wie der von Natronlauge: $w_1 = 660 \, \mu L/min$ $w_2 = 165 \, \mu L/min$

(*Rechnet man genau, erhält man

$$\lg \frac{c(Na^{+})}{c_{0}(CH_{3}COOH) - c(Na^{+})} = -0.06$$

$$\frac{c(Na^{+})}{c_{0}(CH_{3}COOH) - c(Na^{+})} = 0.871$$

$$1.871 \cdot c(Na^{+}) = 0.871 \cdot c_{0}(CH_{3}COOH)$$

$$2.15 \cdot c(Na^{+}) = c_{0}(CH_{3}COOH)$$

Der Volumenstrom von Essigsäure muss 4,3 Mal so groß sein wie der von Natronlauge: $w_1^{'}=710~\mu\text{L/min}$ $w_2=165~\mu\text{L/min}$

Lösung Aufgabe 3-15

c) $\Delta G^{\circ \#} = \Delta H^{\circ \#} - T \cdot \Delta S^{\circ \#}$

- a) Die Konzentrationen von NO und O_2 nehmen mit der Zeit zu, also Kurve A oder B, es entsteht doppelt so viel NO wie O_2 , also wird $c(O_2)$ durch Kurve **B** repräsentiert.
- - 1. Versuch: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} = \text{k} \cdot 1 \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} \cdot 1 \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} \cdot (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$ $\text{k} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{h}^{-1}$
- wobei $\Delta H^{o\#}$ und $\Delta S^{o\#}$ als unabhängig von der Temperatur angenommen werden. $\Delta S^{o\#} = \frac{\Delta G_1^{0\#} \Delta G_2^{0\#}}{T_2 T_1} \qquad \Delta S^{o\#} = \frac{75240 76100}{10} \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^{o\#} = -86 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \qquad \Delta H^{o\#} = 49,612 \text{ kJmol}^{-1}$
- d) 1. Reaktion (Gleichgewicht) stellt sich schnell ein:

$$\frac{k_{1}}{k_{-1}} = \frac{c([Fe(CN)_{6}]^{4-}) \cdot c(I_{2}^{-})}{c([Fe(CN)_{6}]^{3-}) \cdot c^{2}(I^{-})} \qquad \Rightarrow \qquad c(I_{2}^{-}) = \frac{k_{1}}{k_{-1}} \cdot \frac{c([Fe(CN)_{6}]^{3-}) \cdot c^{2}(I^{-})}{c([Fe(CN)_{6}]^{4-})}$$
(1)

2. Reaktion langsam: $\frac{d c(I_2)}{dt} = k_2 \cdot c([Fe(CN)_6]^{3-}) \cdot c(I_2^{-})$ (2)

$$c(I_2^-) \text{ aus (1) eingesetzt in (2): } \frac{d c(I_2^-)}{dt} = \frac{k_1^-}{k_{-1}} \cdot k_2 \cdot \frac{c([Fe(CN)_6]^{3-})^2 \cdot c^2(I^-)}{c([Fe(CN)_6]^{4-})} \quad \text{q.e.d.}$$

 $(2. \ \text{Reaktion schnell und 1. Reaktion langsam:} \ \frac{d \ c(I_2)}{dt} = k_2 \cdot c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\text{-}}) \cdot c(I_2^{-}) \ \ (2)$ $\text{und } c(I_2^{-}) = k_1 \cdot c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\text{-}}) \cdot c^2(I^{-}) \ \ (1') \ \ \Rightarrow \ \frac{d \ c(I_2)}{dt} = k_1 \cdot k_2 \cdot c^2([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\text{-}}) \cdot c^2(I^{-}),$

was nicht mit dem gefundenen Zeitgesetz übereinstimmt.)

Lösung Aufgabe 3-16

Für die Reaktion

muss ΔG bestimmt werden.

 $\Delta G = 2 \cdot (-424 \text{ kJ/mol}) - 4 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot (-614 \text{ kJ/mol}) = +376 \text{ kJ/mol}$

d.h. beim Entladen läuft die Reaktion von rechts nach links freiwillig ab ($\Delta G = -376$

kJ/mol):
$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E$$
 $\Delta E = \frac{376000}{96485} V$ $\Delta E = 3,9 V$

Für den Entladevorgang muss ΔG negativ sein. Damit laufen beim Entladen die folgenden reversiblen Reaktionen ab:

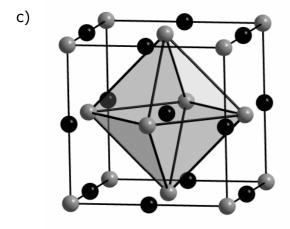
$$(2) 2 \operatorname{Li}_{0,5} \operatorname{CoO}_2 + \operatorname{Li}^+ + \operatorname{e}^- \longrightarrow 2 \operatorname{LiCoO}_2$$

b) 1 g Graphit entspricht 0,0833 (1/12) mol C,

0,0833 mol C lagern 0.0833/6 mol = 0.0139 mol Li ein.

Um 0,0139 mol Li einzulagern werden 0,0139 mol · F = 1340 C benötigt, die maximal auch wieder abgegeben werden können.

$$1340 \text{ C/g} = 1340 \text{ As/g} = 1340 \cdot 10^3 \text{ mA} \cdot 3600^{-1} \text{h/g} = 372 \text{ mAh/g}$$





O²⁻-Ionen



Mittelpunkte der Oktaederlücken

Neben der Oktaederlücke im Zentrum liegen auch auf den Seitenkanten Mittelpunkte von Oktaederlücken, die gleichzeitig 4 Elementarzellen angehören.

$$n(O^{2-})$$
 = $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$
 $n(Oktaederlücken)$ = $1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$

$$n(O^{2-}): n(Oktaederlücken) = 1:1$$

Anmerkung:

Die Einlagerung der Metallionen führt zu einer hexagonalen Verzerrung, so dass für LiCoO₂ eine hexagonale Elementarzelle mit a = 2,186 Å und c = 14,080 Å vorliegt.

Graphit entsprechen 2,25 mol /12 = 0,1875 mol C, d) 1 cm³ das entspricht $0.1875 \text{ mol } / 6 = 31.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol } C_6 \text{Li}$

 $1,3 \text{ cm}^3 \text{ LiCoO}_2 \text{ entsprechen } 1,3.4,8 \text{ mol } /97,87 = 63,76.10^{-3} \text{ mol } \text{ LiCoO}_2$

das entspricht $63,76 \cdot 10^{-3}$ mol Li_{0.5}CoO₂.

Da bei der Zellreaktion $n(C_6Li)$: $n(Li_{0.5}CoO_2) = 1$: 2 ist, werden theoretisch $31,25\cdot10^{-3}$ mol C₆Li umgesetzt (es liegt ein kleiner Überschuss an Li_{0,5}CoO₂ vor). Dabei werden theoretisch $31,25\cdot10^{-3}$ mol·376 kJ/mol = **11,75 kJ** geliefert.

e) Eine kubisch innenzentrierte Zelle enthält 1 + 8·1/8 = 2 Atome Li.

$$\begin{split} m &= 2 \cdot M(\text{Li}) \, / \, N_A \\ V &= (3.51 \, \text{Å})^3 \\ \rho &= m/V \end{split} \qquad \begin{split} m &= (2 \cdot 6.94 \, \, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \, / \, (6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}) \\ V &= (3.51 \cdot 10^{-8} \, \, \text{cm})^3 \\ \rho &= \frac{2 \cdot 6.94 \, \text{g}}{(3.51 \cdot 10^{-8} \, \, \text{cm})^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} \, \rho = \textbf{0.533} \, \, \textbf{g/cm}^3 \end{split}$$

f) Die ablaufenden Reaktionen wären dann

(1") Li
$$\rightarrow$$
 Li⁺ + e⁻

(2)
$$2 \operatorname{Li}_{0,5} \operatorname{CoO}_2 + \operatorname{Li}^+ + \operatorname{e}^- \longrightarrow 2 \operatorname{LiCoO}_2$$

Für die Reaktion $2 \text{ Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + \text{ Li} \longrightarrow 2 \text{ LiCoO}_2$

muss ΔG bestimmt werden.

 $\Delta G = 2 \cdot (-614 \text{ kJ/mol}) - 2 \cdot (-424 \text{ kJ/mol}) = -380 \text{ kJ/mol}$

 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ Li entsprechen } (0.5 \text{ cm}^3 \cdot 0.5 \text{ g/cm}^3) / (6.94 \text{ g/mol}) = 36 \cdot 10^{-3} \text{ mol Li},$

außerdem liegen im geladenen Zustand $63,76\cdot10^{-3}$ mol Li_{0,5}CoO₂ (siehe d)) vor.

 \Rightarrow Bei der Entladung können maximal 63,76 ·10⁻³ mol Li_{0,5}CoO₂ umgesetzt werden (es liegt ein kleiner Überschuss an Li vor).

Dabei werden theoretisch $\frac{1}{2}$ · 63,76·10⁻³ mol·380 kJ/mol = **12,11 kJ** geliefert.

Lösung Aufgabe 3-17

a)
$$MgH_2$$
 \longrightarrow $Mg + H_2$ $Mg_2NiH_4 \longrightarrow$ $Mg_2Ni + 2 H_2$
 $+2 -1$ 0 0 0 $+2 0 -1$ 0 0 0

$$b) \quad In \Bigg(\frac{K_{p1}}{K_{p2}}\Bigg) = \frac{\Delta_R H}{R} \Bigg(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\Bigg) \\ \qquad \Rightarrow \qquad \qquad \Delta_R H \, = \, R \, \cdot \, \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \cdot \, In \bigg(\frac{K_{p1}}{K_{p2}}\bigg)$$

Für MgH_2 -Zersetzung $K_p = p/p_0$

 $f \ddot{u} r \ Mg_2 Ni H_4 \text{-} Zersetzung \quad K_p \ = p^2/{p_0}^2$

p: Gleichgewichtsdruck von Wasserstoff po: Standarddruck

Aus dem Graphen abgelesene Wertepaare:

 MgH_2 (1000 K/T; $In(p/p_0)$): (1,65; 1,60) (1,875; -0,5)

umgerechnet in (T; p/p_0): (606 K; 4,95) (533 K; 0,607)

 Mg_2NiH_4 (1000 K/T; $ln(p/p_0)$): (1,65; 1,95) (1,875; 0,05)

umgerechnet in (T; p/p_0): (606 K; 7,03) (533 K; 1,05)

MgH_{2:} $\Delta_R H = 8,314 \cdot ln \left(\frac{4,95}{0,607} \right) \cdot \left(\frac{1}{533} - \frac{1}{606} \right)^{-1} J/mol$ $\Delta_R H \approx 77,2 kJ/mol$

 Mg_2NiH_4 Δ_RH = 8,314 · $In\left(\frac{7,03^2}{1,05^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{533} - \frac{1}{606}\right)^{-1}$ J/mol Δ_RH ≈ 139,9 kJ/mol

c)
$$Mg_2NiH_4$$
 $\longrightarrow Mg_2Ni + 2 H_2$ $\Delta_RH_1 = 139,9 \text{ kJ/mol}$ $2 Mg + Ni + 2 H_2$ $\longrightarrow Mg_2NiH_4$ $\Delta_RH_2 = -176,0 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_RH_3 = \Delta_RH_1 + \Delta_RH_2$ $\Delta H^0_f(Mg_2Ni) = (139,9 - 176,0) \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^0_f(Mg_2Ni) = -36,1 \text{ kJ/mol}$ (bzw. = (163,4 - 176,0) kJ/mol = -12,6 kJ/mol)

Lösung Aufgabe 3-18

- a) Oxid A: 2,4,6-Cycloheptatrien-1-on, Oxid B: 2,4-Cyclopentadien-1-on
- b) Stabil ist Cycloheptatrienon (Oxid A)Grund: Eine Resonanzstruktur des Oxids A hat die nachfolgende Elektronenverteilung:

Damit enthält das π -Elektronensystem des Ringes 6 Elektronen (nach Hückel 4n+2, mit n = 1). Das konjugierte cyclische und planare System ist damit aromatisch.

Dagegen ist Cyclopentadienon (Oxid B) äußerst instabil.

Grund: Auch für das Oxid B lässt sich eine ent-sprechende Resonanzstruktur formulieren:

Der Cyclopentadienring enthält in dieser Resonanzstruktur 4 π -Elektronen. Dies führt zu hoher Instabilität.



101

Lösung Aufgabe 3-19

a) Reaktionen und Produkte

b) Zugegebener Zucker

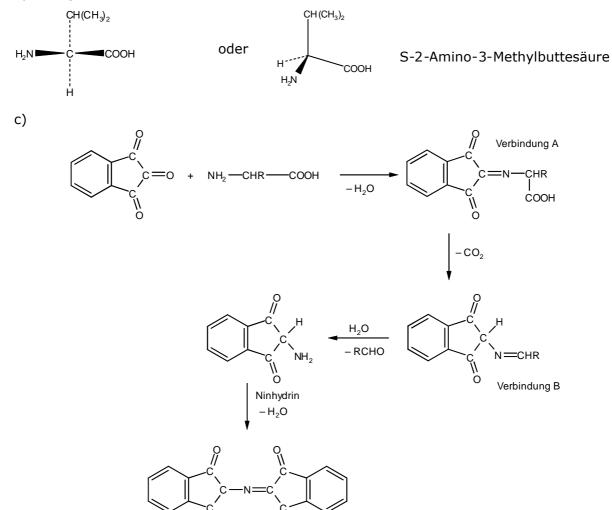
Gesucht wird das Spiegelbild zu $\beta\text{-D-Glucose,die}$ ist $\beta\text{-L-Glucose}$ (nicht die $\,\alpha\text{-}$



Lösung Aufgabe 3-20

- a) S-2-Amino-3-methylbuttersäure (L-Valin)
 - S-2-Aminopropionsäure (L-Alanin)
 - S-2-Amino-4-methylvaleriansäure (L-Leucin)

b) Konfiguration einer Aminosäure



blauer Farbstoff Verbindung C

d) 1. Qualitative Bestimmung

Die Aminosäuren werden wie oben beschrieben durch eine Säule aufgetrennt. Durch Pufferlösung werden die Aminosäuren von der Säule eluiert und reagieren mit Ninhydrin. Die Lage des jeweiligen Absorptionsmaximums eines Aminosäurefarbstoffes ist direkt proportional zum Volumen an Pufferlösung, um diese Aminosäure von der Säure zu eluieren. Durch Vergleichsexperimente kennt man das Volumen der Pufferlösung um einen bestimmten Farbkomplex zu erhalten.

2. Quantitative Bestimmung

Der Flächeninhalt unter den jeweiligen Absorptionsmaximums eines Farbkomplexes zeigt die Menge an diesem Komplex und damit an der Aminosäure an. Auch hier muss eine Kalibrierung mit definierten Vergleichslösungen stattfinden.

Die Lösungen der vierten Runde (Theorie)

Lösung Aufgabe 4-1

Α

a) $2 \cdot x = 0.153 + 0.521$ x = 0.337

b) Um ΔG° für die Reaktion 2 Cu⁺ \longrightarrow Cu²⁺ + Cu [0]

zu bestimmen, zerlegt man sie in 2 Einzelreaktionen:

[1'] $Cu^{2+} + e^{-} \longrightarrow Cu^{+}$ $\Delta G_{1}^{\circ} = -1 \cdot F \cdot 0,153 \text{ V}$

[1] $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + e^- \qquad \Delta G_1^{\circ} = -1 \cdot F \cdot (-0,153 \text{ V})$ Oxidation

[2] $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$ $\Delta G_2^{\circ} = -1 \cdot F \cdot 0,521 \text{ V}$ Reduktion

[0] = [1] + [2] $\Delta G^{\circ} = -1 \cdot F \cdot (0,521 \text{ V} - 0,153 \text{ V})$ $\Delta G^{\circ} = -35506 \text{ J/mol}$

 $\Delta G^{\circ} < 0$ \Rightarrow Die Disproportionierung ist ein freiwillig ablaufender Vorgang.

Verallgemeinert man die Gleichung für ΔG° bezogen auf das Latimer-Diagramm,

ergibt sich $\Delta G^{\circ} = - \text{n} \cdot \text{F} \cdot (\text{E}^{\circ}(\text{rechts}) - \text{E}^{\circ}(\text{links})).$

(dabei bedeutet "rechts" : der Wert steht im Latimer-Diagramm rechts, "links": der Wert steht im Latimer-Diagramm links von der betrachteten Spezies) ⇒

 $\Delta G^{\circ} < 0$ d.h. die Disproportionierung ist freiwillig $\Leftrightarrow E^{\circ}(links.) < E^{\circ}(rechts)$.

c) $\Delta G^{o} = -35506 \text{ J/mol}$ $K = e^{35506/(8,314 \cdot 298,15)}$ $K = 1,66 \cdot 10^{6}$

d) In der Lösung über CuI mit $c(I^-) = 1$ mol/L ist $c(Cu^+) = K_L$ mol/L. Durch Vergleich der Latimer-Diagramme erhält man

- 0,147 V = 0,521 V + R·T/F · In K_L In $K_L = \frac{-0,668.96485}{8,314.298,15}$

In $K_L = -26,001$ $K_L = 5,10 \cdot 10^{-12}$

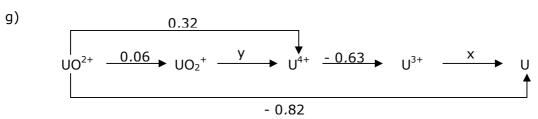
e) $Cu^{2+} + e^{-} \longrightarrow Cu^{+}$ $E^{\circ} = 0,153 \text{ V}$ $\Delta G = - \text{ F} \cdot 0,153 \text{ V}$ $\underline{Cu^{+} + I^{-}} \longrightarrow \underline{CuI}$ $\Delta G = + \text{ R} \cdot \underline{T} \cdot \text{ln} K_{L}$ $\Delta G = - 65056 \text{ J/mol}$

 $Cu^{2+} + I^{-} + e^{-} \longrightarrow \quad CuI \qquad \quad \Delta G = - \ F \cdot 0,153 \ V \ - \ 65056 \ J/mol \ = - \ 79818 \ J/mol$

f) $2 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ I}^- + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ CuI}$ $\Delta G = -2.79818 \text{ J/mol}$ $2 \text{ I}^- \longrightarrow I_2 \longrightarrow I_2 \longrightarrow 2 \text{ CuI} + 1_2 \Delta G = -2.\text{F}\cdot(-0,535 \text{ V}) = 103239 \text{ J/mol}$ $\Delta G = -56397 \text{ J/mol}$ $\Delta G = -8.\text{T·lnK}$ $K = 7,60.10^9$

(Anmerkung: Das Gleichgewicht liegt so weit auf der Produktseite, dass die Disproportionierung von Cu⁺ keine Rolle spielt und diese Reaktion für die iodometrische Bestimmung von Cu²⁺ benutzt werden kann.)

В



$$2 \cdot 0.32 + (-0.63) + 3 \cdot x = 6 \cdot (-0.82)$$
 $x = -1.64$ $E^{\circ}(U^{3+}/U) = -1.64$ $V = 0.06 + y = 2 \cdot 0.32$ $y = 0.58$

Nach dem Kriterium aus b) disproportioniert nur UO_2^+ (0,06 < 0,58):

$$2 UO_2^+ + 4 H^+ \longrightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2 H_2O$$

h)
$$4 U^{3+} \longrightarrow 3 U^{4+} + U$$

 $\Delta G^{\circ} = -3 \cdot F \cdot (-1,64 V + 0,63 V)$ $\Delta G^{\circ} = 292350 \text{ J/mol}$
 $K = e^{-\Delta G^{\circ}/(R \cdot T)}$ $K = 6,02 \cdot 10^{-52}$

Lösung Aufgabe 4-2

a)
$$H_2S + 2 H_2O \implies 2 H_3O^+ + S^{2-}$$
 $K = \frac{c^2(H_3O^+) \cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)} = K_{S1} \cdot K_{S2}$
 $c(S^{2-}) = 10^{-6,9} \cdot 10^{-12,9} \cdot 0,1/0,01^2$ $c(S^{2-}) = 1,58 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$

b) MeS:
$$K_{L(max)} = 10^{-5} \cdot 1,58 \cdot 10^{-17}$$
 $K_{L(max)} = 1,58 \cdot 10^{-22}$ $K_{L(max)} = (10^{-5})^2 \cdot 1,58 \cdot 10^{-17}$ $K_{L(max)} = 1,58 \cdot 10^{-27}$

c) Man überprüft, ob sich die Sulfide in der Lösung mit $c(CN^-) = 1$ mol/L lösen. Die Löslichkeit ist erkennbar an der S^{2^-} Ionenkonzentration in dieser Lösung.

CdS
$$\longrightarrow$$
 Cd²⁺ + S²⁻
Cd²⁺ + 4 CN⁻ \longrightarrow [Cd(CN)₄]²⁻
Mit c(Cd²⁺) = x c(S²⁻) = y c([Cd(CN)₄]²⁻) = z ergibt sich
K_L = x·y β = z/(x·1⁴) y = x + z \Rightarrow y = 8,37·10⁻⁶
c(S²⁻) = 8,37·10⁻⁶ mol/L ist die Löslichkeit von CdS in der KCN-Lösung.

Der Vergleich der Löslichkeiten ergibt, dass sich Cu₂S vollständig in der Cyanidlösung auflöst, CdS jedoch nicht. Daher ist die Trennung möglich!

Lösung Aufgabe 4-3

Α

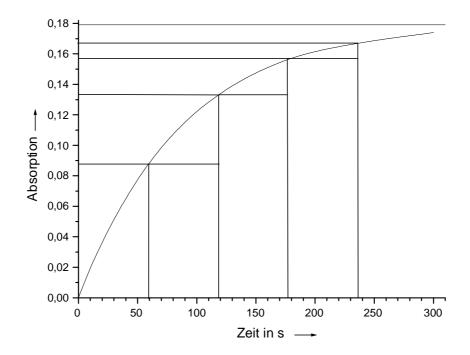
a)
$$A_{\infty}(P) = 0.179$$
 $\epsilon = A/(c \cdot d)$ $c = 0.020 \text{ mol/L}$ $d = 0.95 \text{ cm}$ $\epsilon = 0.179/(0.020 \text{ mol/L} \cdot 0.95 \text{ cm})$ $\epsilon = 9.421 \text{ L·mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\begin{array}{llll} b) & v = \frac{c_0\left(E\right) - c_t\left(E\right)}{t} = \frac{c_t(P)}{t} & z.B. \ t = 50 \ s & \text{mit} \quad A = 0,079 \\ & c_t(P) = A/\epsilon \cdot d \quad ; \ c_{50}(P) = 0,079/(9,421 \cdot 0,95 \ L \cdot \text{mol}^{-1}) \quad ; \quad c_{50}(P) = 8,827 \cdot 10^{-3} \ \text{mol/L} \\ & v = 8,827 \cdot 10^{-3} \ \text{mol} \cdot L^{-1}/50s & v = 1,765 \cdot 10^{-4} \ \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ & c_t(E) = c_0(E) \cdot e^{-k \cdot t} \quad k = -\frac{1}{50 \ s} \cdot \ln \frac{c_{50}(E)}{c_0\left(E\right)} & c_{50}(E) = c_0(E) - c_{50}(P) \\ & c_{50}(E) = 0,01117 \ \text{mol/L} \quad k = 0,0117 \ \text{s}^{-1} \end{array}$$

c)
$$t_{1/2} = \ln 2/k$$
 $t_{1/2} = 59 \text{ s}$

d) Bei 59 s ist c(E) = c(P) = 0.010 mol/L entsprechend A = 0.090. Bei 118 s müsste dann A = 0.090 + 0.045 = 0.135 sein, bei jedem folgenden Zeitintervall von 59 s müsste der Zuwachs die Hälfte des vorherigen Zuwachses sein.

Das ist auch ungefähr der Fall:



e)
$$t_{95\%} = -k^{-1} \cdot \ln(1-0.95)$$
 $t_{95\%} = 256 \text{ s}$

f)
$$v_{573} = k_{573} \cdot c_{573}(E)$$
 $v_{723} = k_{723} \cdot c_{723}(E)$

$$\begin{array}{lll} v_{573} = v_{723} & \text{und} & c_{723}(E) = 1/3 \cdot c_{573}(E) & \Rightarrow & k_{723}/k_{573} = 3/1 \\ k = e^{-(Ea/R \cdot T)} \\ \ln \frac{k_{723}}{k_{573}} = -\frac{Ea}{R} \cdot (723^{-1} - 573^{-1}) & Ea = -8,314 \cdot \ln 3 \cdot (723^{-1} - 573^{-1})^{-1} \text{ J/mol} \\ \end{array}$$

Ea = 25,2 kJ/mol

В

- g) Der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend: $v = k_1 \cdot c(O_2^-) \cdot c(E)$. $c(E_0)$ ist konstant, $c(E^-)$ nach der kurzen Anlaufphase ebenfalls und damit auch $c(E) = c_0(E) c(E^-)$: $v = k \cdot c(O_2^-)$ mit $k = k_1 \cdot c(E)$. Das stimmt mit dem experimentell gefundenen Gesetz überein.
- h) Steady state für Ē: $0 = k_1 \cdot c(O_2^-) \cdot c(E) k_2 \cdot c(O_2^-) \cdot c(E^-) \implies k_1 \cdot c(E) = k_2 \cdot c(E^-)$ $c(E) = c_0(E) c(E^-) \implies k_1 \cdot (c_0(E) c(E^-)) = k_2 \cdot c(E^-)$ $\Rightarrow c(E^-) = \frac{k_1 \cdot c(E_0)}{k_1 + k_2}$ $\text{mit } k_2 = 2 \cdot k_1 \quad c(E^-) = \frac{c(E_0)}{3} \implies c(E) = \frac{2 \cdot c(E_0)}{3}$ $\text{Nach g) ist } k = k_1 \cdot c(E) \qquad k = k_1 \cdot \frac{2 \cdot c(E_0)}{3}$ $\text{gegeben sind } k = 501 \text{ s}^{-1} \text{ und } c_0(E) = 0,400 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}:$ $k_1 = \frac{3 \cdot 501 \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}} \qquad k_1 = 1,88 \cdot 10^9 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{s}^{-1} \qquad k_2 = 3,76 \cdot 10^9 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{s}^{-1}$

Lösung Aufgabe 4-4

Α

- a) Eigendissoziation 2 NH_3 $\longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$.

 Säuren erhöhen die NH_4^+ -Konzentration z.B. NH_4Cl Basen erhöhen die NH_2^- -Konzentration z.B. KNH_2 .
- b) $pH = -lg c(NH_4^+)$ $K = c(NH_4^+) \cdot c(NH_2^-) mit K = 1,0 \cdot 10^{-29} (mol/L)^2$ $c(NH_4^+) = c(NH_2^-)$ \Rightarrow $c(NH_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-14,5} mol/L.$ pH = 14,5.
- c) Wasser reagiert als Säure, da es die NH_4^+ Konzentration erhöht: $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.
- d) $CH_3COOH + NH_3 \implies NH_4^+ + CH_3COO^- \Rightarrow$ Essigsäure ist eine Säure. Da NH_3 ein besserer Protonenakzeptor als Wasser ist, ist die Solvolyse von Essigsäure in Ammoniak ausgeprägter als in Wasser und damit ist die Säure in NH_3 stärker.

Lösungen 4.Runde

- e) Die Fähigkeit als Protonenakzeptor zu wirken ist bei Ammoniak stärker ausgeprägt als bei Wasser (es bildet sich leichter NH₄⁺ als H₃O⁺). Damit wird die Solvolyse jeder Säure in Ammoniak stärker als in Wasser sein. Eine Säure im wässrigen System kann deshalb keine Base im ammoniakalischen System sein.
- f) Es genügt zu zeigen, dass NaOH bei einer Neutralisationsreaktion entsteht:

$$H_2O + NaNH_2$$
 \Longrightarrow NaOH + NH₃
(Säure + Base \Longrightarrow Salz+ Lösungsmittel)

g) Eine solche Verbindung müsste in Wasser OH und in Ammoniak NH₄ bilden. Es kann eine bifunktionelle Verbindung sein mit einer basischen Funktion, die schwächer als die von Ammoniak in Wasser ist und einer Säuregruppe, die schwächer ist als die Säuregruppe, die in wässriger Lösung zur basischen Funktion konjugiert ist. Ein Beispiel dafür ist Hydroxylamin, NH₂OH. In Wasser bildet sich das Gleichgewicht

$$H_2NOH + H_2O \Longrightarrow ^+H_3NOH + OH^-$$
.

In flüssigem Ammoniak überwiegt das Gleichgewicht

$$H_2NOH + NH_3 \rightleftharpoons H_2NO^- + NH_4^+$$
.

[Zusätzliche Erklärung, die aber in der Aufgabe nicht gefordert wird:

Der unbekannte Stoff muss mindestens ein H enthalten, das als Proton abgegeben werden kann, also als Abkürzung H_nX .

H_nX soll in Wasser als Base wirken:

$$H_nX + H_2O \implies H_{n+1}X^+ + OH^-$$
 (a) und

H_nX soll in Ammoniak als Säure wirken:

$$H_{n}X + NH_{3} \implies H_{n-1}X^{-} + NH_{4}^{+}$$
 (b).

Damit (b) funktioniert, muss die in Wasser als Base wirkende Gruppe ein schlechterer Protonenakzeptor als NH_3 sein, d.h. es muss sich um eine schwächere Base als NH_3 handeln. Tatsächlich ist $pK_B(NH_3) = 4,75$ und $pK_B(NH_2OH) = 8,2$.

Damit (a) funktioniert, muss die in NH_3 als Säure wirkende Gruppe eine schwächere Protonendonatorwirkung haben als die Säure $H_{n+1}X^+$, die die konjugierte Säure zur in Wasser als Base wirkende Gruppe in H_nX ist. Tatsächlich ist $pK_s(NH_2OH) = 13,2$ und $pK_s(NH_3^+OH) = 5,4.$

- h) Ja, eines ist z.B. Schwefelsäure: $2 H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$. Reaktion von Wasser: $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$, Wasser erhöht die Konzentration des lösungsmitteleigenen Anions und ist daher eine Base.
- i) Nein, da es keine Eigendissoziation von CCl₄ gibt.

В

Lösungen 4.Runde

Für alle folgenden Teilaufgaben ist die Gleichung für das Protolysegleichgewicht von entscheidender Bedeutung:

$$HA + H_2O \implies H_3O^+ + A^-, \qquad K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}, \qquad \alpha = \frac{c(H_3O^+)}{c_0(HA)}.$$

j)
$$c(H_3O^+) = c(HCOO^-) = x$$
 und $c(HCOOH) = c_0 - x$
 $1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0.5 - x}$ $x = 9,32 \cdot 10^{-3}$ $pH = 2,0$

$$\alpha_1 = x/0.5$$
 $\alpha_1 = 1.9 \cdot 10^{-2}$

Eine analoge Rechnung für Essigsäure ergibt

$$x = 2,96 \cdot 10^{-3}$$
 $pH = 2,5$ $\alpha_2 = 5,9 \cdot 10^{-3}$

k) 34,5 g Ameisensäure entsprechen 34,5 g/(46 g/mol) = 0.75 mol.

 $c_o(Ameisensäure) = c_o(Essigsäure) = 0.5 mol/L.$

Die Wasserstoffionen der Lösung stammen aus der Ameisen- und der Essigsäure.

Es sei α_1 der Protolysegrad von Ameisensäure, α_2 der von Essigsäure.

$$\begin{split} c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \alpha_1 \cdot \text{C}_0 + \ \alpha_2 \cdot \text{C}_0 \\ c(\text{HCOO}^-) &= \text{C}_0 \cdot \alpha_1 & c(\text{HCOOH}) &= \text{C}_0 \cdot (1 \text{-} \alpha_1) \\ c(\text{CH}_3\text{COO}^-) &= \text{C}_0 \cdot \alpha_2 & c(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \text{C}_0 \cdot (1 \text{-} \alpha_2) \\ K_s(\text{Ameisensäure}) &= \frac{(0,5\alpha_1 + 0,5\alpha_2) \cdot 0,5\alpha_1}{0,5 \cdot (1 - \alpha_1)} (*) \\ K_s(\text{Essigsäure}) &= \frac{(0,5\alpha_1 + 0,5\alpha_2) \cdot 0,5\alpha_2}{0,5 \cdot (1 - \alpha_2)} \end{split}$$

Wie in Aufgabenteil j) gezeigt, ist bei diesen Konzentrationen 1 - $\alpha \approx 1$.

$$\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$
 $\alpha_2 = 0,0994 \cdot \alpha_1$ bzw. $\alpha_1 = 10,06 \cdot \alpha_2$.

Eingesetzt in (*) ergibt sich
$$\alpha_1 = 1,78 \cdot 10^{-2}$$
 $\alpha_2 = 1,77 \cdot 10^{-3}$. $c(H_3O^+) = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot c_0$ $c(H_3O^+) = 9,79 \cdot 10^{-3}$ mol/L $pH = 2,0$

Lösung Aufgabe 4-5

a)
$$CN^- + H_2O$$
 \longrightarrow $HCN + OH^ K_B = \frac{c(HCN) \cdot c(OH^-)}{c(CN^-) \cdot 1 mol/L}$ $K_B = K_w/K_s = 10^{-4,69}$ $c_0 = c(HCN) + c(CN^-)$ und $c(HCN) \approx c(OH^-) = 10^{-3,3} mol/L$ $10^{-4,69} = \frac{(10^{-3,3})^2}{c_0 - 10^{-3,3}}$ \Rightarrow $c_0 = 0,0128 mol/L$

b)
$$Ag^{+} + 4 CN^{-} \longrightarrow [Ag(CN)_{4}]^{3-}$$
 $\beta_{1} = \frac{c([Ag(CN)_{4}]^{3-})}{c(Ag^{+}) \cdot c(CN^{-})^{4}} = 5,00 \cdot 10^{20}$ $\frac{c([Ag(CN)_{4}]^{3-})}{c(Ag^{+})} = \beta_{1} \cdot c(CN^{-})^{4}$

Wegen des großen CN⁻-Überschusses ist c(CN⁻) \approx c(NaCN) – c(OH⁻) c(CN⁻) \approx (0,020 – $10^{-3,2}$) mol/L = 0,0194 mol/L $\frac{\text{c([Ag(CN)_4]}^{3-})}{\text{c(Ag^+)}} = 5,00\cdot10^{20}\cdot0,0194^4 = 7,08\cdot10^{13}$

- c) Nach b) erhöht sich c(Ag⁺), wenn c(CN⁻) abnimmt.
 - Nach a) nimmt $c(CN^-)$ ab, wenn $c(OH^-)$ abnimmt, also wird eine Säure, wie beispielsweise $HClO_4$ benötigt,
 - bzw. das Gleichgewicht verschiebt sich durch Zugabe einer Säure nach links, da das Cyanid durch die Bildung von HCN dem Gleichgewicht entzogen wird.
- d) v und n als Indizes bezeichnen die Konzentrationen vor bzw. nach der Erhöhung von $c(Ag^+)$.

$$\begin{split} c(\mathsf{A}g^+)_n \! / \ & c(\mathsf{A}g^+)_v = 10 \qquad \text{und} \qquad c([\mathsf{A}g(\mathsf{CN})_4]^{3^-}) = c(\mathsf{A}g^+) \cdot \beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4 \\ c([\mathsf{A}g(\mathsf{CN})_4]^{3^-})_v + c(\mathsf{A}g^+)_v &= c([\mathsf{A}g(\mathsf{CN})_4]^{3^-})_n + c(\mathsf{A}g^+)_n \\ & \Rightarrow \quad c(\mathsf{A}g^+)_v \cdot \beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_v + c(\mathsf{A}g^+)_v = c(\mathsf{A}g^+)_n \cdot \beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_n + c(\mathsf{A}g^+)_n \\ & \frac{c(\mathsf{A}g^+)_n}{c(\mathsf{A}g^+)_v} = \frac{\beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_v + 1}{\beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_v + 1} = 10 \\ & c(\mathsf{CN}^-)^4_n = \quad \frac{\beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_v}{10 \cdot \beta_1} - \quad \frac{9}{10 \cdot \beta_1} \approx \quad \frac{\beta_1 \cdot c(\mathsf{CN}^-)^4_v}{10 \cdot \beta_1} \qquad \text{wegen } \beta_1 = 5,00 \cdot 10^{20} \\ & c(\mathsf{CN}^-)_n = c(\mathsf{CN}^-)_v \cdot (\sqrt[4]{10})^{-1} = 0,0196 \cdot (\sqrt[4]{10})^{-1} \quad c(\mathsf{CN}^-)_n = 0,0110 \; \text{mol/L} \end{split}$$

Lösung Aufgabe 4-6

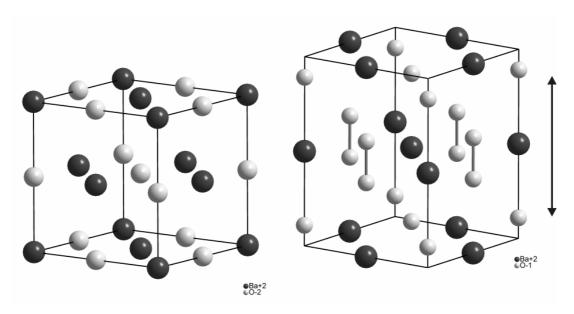
a) Mit M(Ba) = 137,3 g/mol, dem Atomradius r = 217,4 \cdot 10⁻¹⁰ cm, der Kantenlänge a und der Anzahl n der Atome/Zelle ergibt sich ρ = m/V = $\frac{n \cdot 137,3 \, g/mol}{N_{\Lambda} \cdot a^3}$.

| | kubisch primitiv | kubisch raumzentr. | kubisch flächenzentr. | | |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|--|
| Kantenläge a der | 2∙r | 2·2·r/√3 | 2· √2 ·r | | |
| Elementarzelle | = 434,8 · 10 ⁻¹⁰ cm | $= 502,1 \cdot 10^{-10}$ cm | = 614,9 · 10 ⁻¹⁰ cm | | |
| Anzahl n der Ba- | 1 | 2 | 4 | | |
| Atome pro Zelle | | | | | |
| berechnete Dichte | 2,77 g/cm ³ | 3,60 g/cm ³ | 3,92 g/cm ³ | | |

Barium kristallisiert kubisch raumzentriert.

Lösungen 4.Runde

- b) Bariumoxid kristallisiert im Natriumchlorid-Typ, damit hat jedes Ion genau 6 Nachbarn (KZ 6,6).
- c) die kugelförmigen O^{2-} -Anionen des Bariumoxids werden im Bariumperoxid gegen hantelförmige O_2^{2-} -Anionen ausgetauscht, die sich parallel einer Achse anordnen.



d) Ba +
$$O_2$$
 \longrightarrow Ba O_2
Ba + $1/2$ O_2 \longrightarrow Ba O_2
Ba + 2 O_2 \longrightarrow Ba O_2

e + f) Bildung von Ba²⁺-Ionen: (180 + 503 + 965) kJ/mol = 1648 kJ/mol

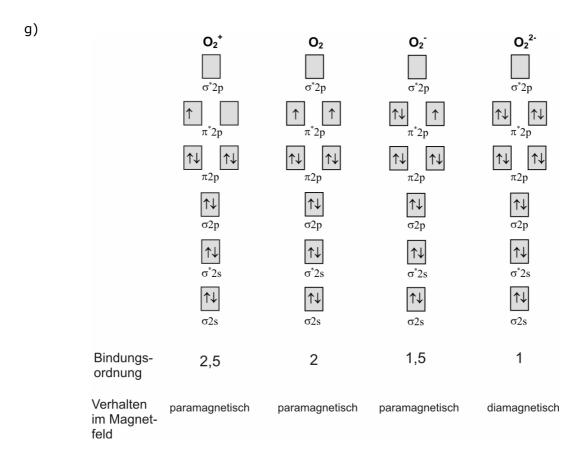
| Verbindung | BaO | BaO ₂ | Ba(O ₂) ₂ | | |
|------------------------------------|-------|------------------|----------------------------------|--|--|
| ΔU _{Gitter} (kJ/mol) | -3113 | -2779 | -2191 | | |
| $\Sigma \Delta H_{Ionen}$ (kJ/mol) | 2100 | 2201 | 1562 | | |
| ΔH _{Reaktion} (kJ/mol) | -1013 | -578 | -629 | | |

Bariumoxid BaO sollte bevorzugt entstehen.

g) siehe nächste Seite

$$\begin{bmatrix} 1\bar{Q} - \dot{Q} - \bar{Q} \end{bmatrix}^{-} \stackrel{\bullet}{\longleftarrow} \begin{bmatrix} 1\bar{Q} - \bar{Q} - \dot{Q} \end{bmatrix}^{-} \stackrel{\bullet}{\longleftarrow} \begin{bmatrix} 1\dot{Q} - \bar{Q} - \bar{Q} \end{bmatrix}^{-}$$

Man kann eine gewinkelt Struktur erwarten, die das Ozonid-Anion tatsächlich auch besitzt.



- i) Beispiele sind NF₂, SO₂⁻, S₃⁻, ClO₂, P₃⁴⁻, PO₂²⁻
- j) Diese Systeme besitzen 19 Elektronen und sind damit radikalisch. Für viele könnte eine Dimerisierung erwartet werden, die in einigen Fällen auch beobachtet wird (z. B. S_6^{2-} , N_2F_4 , Cl_2O_4).

k)
$$2 \overset{-1/_{3}}{O_{3}} + \overset{+I}{H_{2}} \overset{-II}{O} \longrightarrow 2 \overset{\pm 0}{1/_{2}} \overset{-II}{O_{2}} + 2 \overset{-II}{O} \overset{+I}{O}$$

$$5 \overset{-1/_{3}}{O} \longrightarrow 5 \overset{0}{O} + \overset{5}{/_{3}} e^{-}$$

$$1 \overset{-1}{O} \overset{-1/_{3}}{O} + \overset{5}{/_{3}} e^{-} \longrightarrow 1 \overset{-}{O} \overset{-II}{O}$$

Es handelt sich um eine Disproportionierung!

Lösung Aufgabe 4-7

a)
$$n(H): n(O): n(S) = \frac{3,62}{1,008}: \frac{57,38}{16}: \frac{14,38}{32,07} = 3,59: 3,59: 0,448$$
 $n(H): n(O): n(S) = 8:8:1$ das ergibt die Formel $(H_8O_8S)_n$ Massenanteil von $X = 100\% - (3,62 + 57,38 + 14,38)\% = 24,62\%$ $n=1: M(X) = 24,62/0,448$ g/mol = 54,95 g/mol $X = Mangan$

Lösungen 4.Runde

n=2: M(x) = 109,9 es gibt kein Metall mit dieser molaren Masse n=3: M(X) = 164,9 X = Holmium, das aber nicht die im Schema gezeigten Reaktionen zeigt.

Summenformel der Verbindung A: MnH₈O₈S

- b) Im Schema dargestellt ist die Reaktion A \longrightarrow J. Die Verbindung A muss also Sulfat enthalten: MnH₈O₄SO₄. Noch zuzuordnen ist H₈O₄, Hier zeigt die Thermogravimetrie ein Massenverlust von ca. 30 % der Ausgangsmasse (M(A)=223,074), was genau der Masse von vier Wassermolekülen entspricht.
 - Die Verbindung ist Mangan(II)-sulfat-tetrahydrat MnSO₄ \cdot 4 H₂O.
- c) die X-haltige Komponente ist jeweils fett gedruckt (auch Ionenschreibweise oder nur mit den von der Reaktion betroffenen "Teilchen" korrekt), das Kristallwasser ist weggelassen.

| B: MnSO ₄ + 6 NH ₃ | | $[Mn(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$ |
|---|----------|---|
| C: MnSO ₄ + 2 NaOH | | $Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$ |
| D: $Mn(OH)_2 + \frac{1}{2} O_2$ | | MnO(OH) ₂ bzw. |
| $MnSO_4 + H_2O_2 + 2 OH^-$ | → | $MnO(OH)_2 + SO_4^{2-} + H_2O$ |
| E: $MnSO_4 + (NH_4)_2S$ | | MnS + (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| F: $MnSO_4 + (NH_4)_2CO_3$ | | $MnCO_3 + (NH_4)_2SO_4$ |
| G: $2 \text{ MnSO}_4 + 5 \text{ PbO}_2 + 4 \text{ H}^+$ | | $2 \text{ MnO}_4^- + 5 Pb^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 2 H_2O$ |
| H: 2 MnSO ₄ + 5 Br ₂ + 16 OH ⁻ | | $2 \text{ MnO}_4^- + 10 \text{ Br}^- + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 8 \text{ H}_2\text{O}$ |
| I: MnSO ₄ + 6 KCN | | $[Mn(CN)_6]^{4-} + SO_4^{2-} + 6 K^+$ |
| J: MnSO ₄ + BaCl ₂ | | BaSO ₄ + MnCl ₂ |

d)

| | X-haltige Spe- | ungep. Elektro- | μ in BM |
|---|--|-----------------|---------|
| | zies | nen | |
| Α | [Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 5 | 5,92 |
| В | [Mn(NH ₃) ₆] ²⁺ | 5 | 5,92 |
| С | Mn(OH) ₂ | 5 | 5,92 |
| D | MnO(OH) ₂ | 3 | 3,87 |
| Е | MnS | 5 | 5,92 |
| F | MnCO ₃ | 5 | 5,92 |
| G | MnO ₄ | 0 | 0 |
| Н | MnO ₄ | 0 | 0 |
| I | [Mn(CN) ₆] ⁴⁻ | 1 (low-spin) | 1,73 |
| J | MnCl ₂ | 5 | 5,92 |

Lösung Aufgabe 4-8

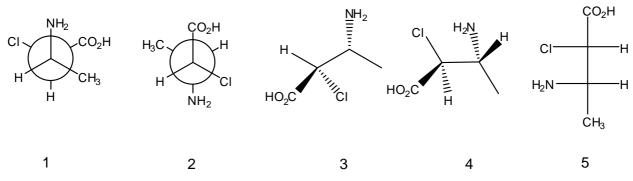
a) $CH_{3}CH = CH - CH_{2}COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{1. \text{ LiAlH}_{4}} CH_{3}CH = CH - CH_{2}CH_{2}OH + C_{2}H_{5}OH$ $Pent-3-en-1-ol \qquad Ethylalkohol$ b) $R: \quad CH_{3}CH = CH - CH_{2} - \quad wird \ nicht \ verändert$ $4 \quad R - \overset{\circ}{C} - OC_{2}H_{5} + Li \overset{\circ}{H} \overset{\circ}{Al-H} \xrightarrow{\delta-H} R - \overset{\circ}{C} - OC_{2}H_{5} \quad aus \ LiAlH_{4} \ letztendlich \\ \downarrow \quad lithium- \ und \ Alumniumhydroxid, \\ welche \ zur \ besseren \ \ddot{U}bersicht \\ jedoch \ nicht \ weiter \ dargestellt \ werden$ $RCH_{2}OH \overset{\circ}{H} \overset{\circ}{Al-H} \overset{\circ}{R} - \overset{\circ}{C}H_{2} \overset{\circ}{H} \overset{\circ}{Al-H} \overset{\circ}{R} - \overset{\circ}{C} - H + \overset{\circ}{I} \overset{\circ}{Q} - C_{2}H_{5} \\ Pent-3-en-1-ol & H_{5}O^{+} & H_{5$

c) Der Peak = 28 m/z ergibt sich durch die Wasserabspaltung (M(H₂O) = 18) aus Ethanol (M(C₂H₅OH) = 46)

Ethylalkolhol

Lösung Aufgabe 4-9

a)



2-Chlor-3-aminobutansäure

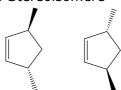
Verbindung 1: (2R, 3R) Verbindung 2: (2R, 3S) Verbindung 3: (2R, 3R)

Verbindung 4: (2S, 3R) Verbindung 5: (2S, 3S)

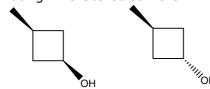
1 = 3 und 5 sind Enantiomere 2 und 4 sind Enantiomere

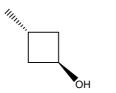
Lösungen 4.Runde

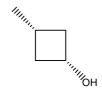
b) Verbindung A: 3 Stereoisomere



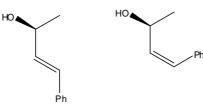
Verbindung B: 3 Stereoisomere





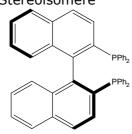


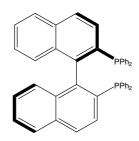
Verbindung C: 4 Stereoisomere





Verbindung D: 2 Stereoisomere





Verbindung E: 4 Stereoisomere







c) Räumliche Strukturen von X(1) und X(2):

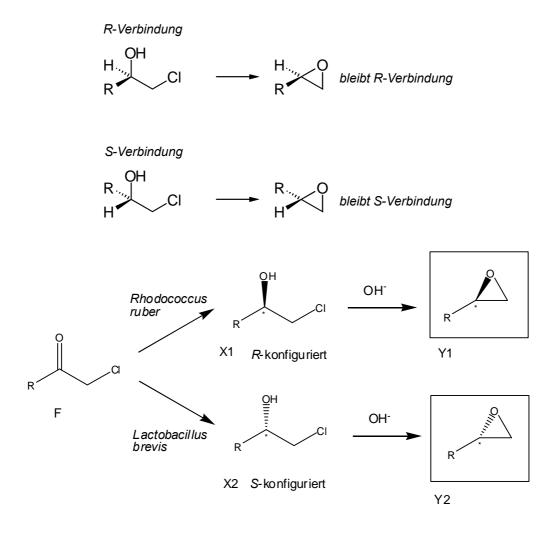




R-Verbindung

S-Verbindung

d) Räumliche Strukturen der Epoxide Y(1) und Y(2):



Grund: Der Mechanismus der Ringbildung hat keinen Einfluss auf das zentrale chirale Kohlenstoffatom. Beispiel:

Lösung Aufgabe 4-10

a)

B(1) B(2)

$$CH_2OH$$
 OCH_3
 OCH_3

B(1) ist das Hauptprodukt. Grund: sterische Hinderung bei der Bildung von B(2).

c) Zucker D hat nach der Verseifung keine fixierte glykosidische OH-Gruppe mehr. Damit liegt es an den Reaktionsbedingungen zur Verbindung E, welcher Zucker überwiegend gebildet wird.



Hu 40. Internationale Chemieolympiade

Theoretische Aufgaben

17. Juli 2008 Budapest, Ungarn

Konstanten und Formeln

Avogadro-Konstante: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ Ideale Gasgleichung: } pV = nRT$

Gaskonstante: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Gibbs-Energie: } G = H - TS$

Faraday-Konstante: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^o = -RT \ln K = -nFE_{Zelle}^o$

Planck-Konstante: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernst-Gleichung: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$

Lichtgeschwindigkeit: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Energie eines Photons: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Absoluter
Nullpunkt:

Lambert-Beer Gesetz: $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cI$

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration 1 mol/dm³ bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Klausur alle Gase als ideale Gase.

Periodensystem mit den relativen Atommassen

| 1 | _ | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 H 1,008 | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 2 He 4,003 |
| 3 Li 6,94 | 4 Be _{9,01} | | | | | | | | | | | 5 B 10,81 | 6 C 12,01 | 7 N 14,01 | 8 O 16,00 | 9 F 19,00 | 10 Ne 20,18 |
| 11 Na 22,99 | 12 Mg 24,30 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al 26,98 | 14 Si 28,09 | 15 P 30,97 | 16 S 32,06 | 17 Cl 35,45 | 18 Ar 39,95 |
| 19 K 39,10 | 20 Ca 40,08 | 21 Sc 44,96 | 22 Ti 47,87 | 23 V 50,94 | 24 Cr 52,00 | 25 Mn 54,94 | 26 Fe 55,85 | 27 Co 58,93 | 28 Ni 58,69 | 29 Cu 63,55 | 30 Zn 65,38 | 31 Ga 69,72 | 32 Ge 72,64 | 33 As 74,92 | 34 Se 78,96 | 35 Br 79,90 | 36 Kr 83,80 |
| 37 Rb 85,47 | 38 Sr 87,62 | 39 Y 88,91 | 40 Zr 91,22 | 41 Nb 92,91 | 42 Mo 95,96 | 43 Tc | 44 Ru 101,07 | 45 Rh 102,91 | 46 Pd 106,42 | 47 Ag 107,87 | 48 Cd 112,41 | 49 In 114,82 | 50 Sn 118,71 | 51 Sb 121,76 | 52 Te 127,60 | 53 126,90 | 54 Xe 131,29 |
| 55 Cs 132,91 | 56 Ba 137,33 | 57- 71 | 72 Hf 178,49 | 73 Ta 180,95 | 74 W 183,84 | 75 Re 186,21 | 76 Os 190,23 | 77 Ir 192,22 | 78 Pt 195,08 | 79 Au 196,97 | 80 Hg 200,59 | 81 TI 204,38 | 82 Pb 207,2 | 83 Bi 208,98 | 84 Po - | 85 At | 86 Rn - |
| 87 Fr | 88 Ra - | 89- 103 | 104 Rf | 105 Db - | 106 Sg | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds | 111 Rg - | | | | | | | |
| | | | 57 La 138,91 | 58 Ce 140,12 | 59 Pr 140,91 | 60 Nd 144,24 | 61 Pm - | 62 Sm 150,36 | 63 Eu 151,96 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158,93 | 66 Dy 162,50 | 67 Ho 164,93 | 68 Er 167,26 | 69 Tm 168,93 | 70 Yb 173,05 | 71 Lu 174,97 |
| | | | 89 Ac - | 90 Th 232,04 | 91 Pa 231,04 | 92 U 238,03 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - |

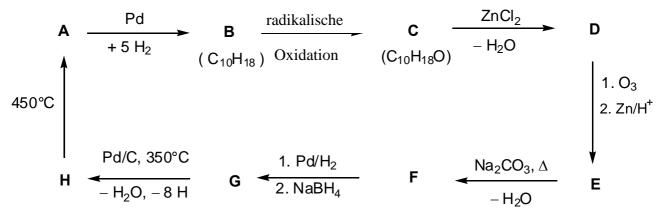
Aufgabe 1

Das Etikett auf einer Flasche, die eine verdünnte wässrige Lösung einer Säure enthält, wurde beschädigt. Nur die Konzentrationsangabe war noch lesbar. Eine rasche Messung mit einem pH-Meter zeigt, dass die Konzentration der H⁺-Ionen mit der Konzentrations-angabe auf dem Etikett übereinstimmt.

- a) Geben Sie die Formeln von vier Säuren an, die in der Lösung sein könnten, wenn sich bei diesen Säuren pH-Wert um eine Einheit ändert, sofern man die Lösung auf das Zehnfache verdünnt.
- b) Könnte die verdünnte Lösung Schwefelsäure enthalten? Schwefelsäure: $pK_{S2} = 1,99$
 - Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg.
- c) Könnte die verdünnte Lösung Essigsäure enthalten? Essigsäure: $pK_S = 4,76$ Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg.
- d) Könnte die verdünnte Lösung EDTA (Ethylendiaminotetraessigsäure) enthalten? EDTA: $pK_{S1} = 1,70 \ pK_{S2} = 2,60 \ pK_{S3} = 6,30 \ pK_{S4} = 10,60$ Wenn ja, berechnen Sie die Konzentration der EDTA-Lösung und zeigen Sie den Berechnungsweg. Verwenden Sie sinnvolle Vereinfachungen.

Aufgabe 2

Bestimmen Sie die Strukturen der Verbindungen **A-H** (Sie müssen die Stereochemie nicht angeben), mit Hilfe des folgenden Reaktionsschemas:



Hinweise:

- A ist ein sehr bekannter aromatischer Kohlenwasserstoff.
- Eine Lösung von C in Hexan reagiert mit Natrium (unter Gasentwicklung), aber nicht mit Chromsäure.
- ¹³C-NMR Spektroskopie zeigt, dass **D** und **E** jeweils nur zwei Arten von CH₂-Gruppen enthalten.
- Erhitzt man eine Lösung von E mit Natriumcarbonat, so bildet sich zunächst ein instabiles Zwischenprodukt, das unter Wasserabspaltung zu F weiter reagiert.

Aufgabe 3

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) ist eines der meistverkauften Originalmedikamente, das in Ungarn entwickelt wurde. Die Herstellung geht von dem Naturstoff (+)-Vincamin

 $(C_{21}H_{26}N_2O_3)$ aus, der aus der Weinrebe *vinca minor* isoliert wird. Die Umwandlung von (+)-Vincamin zu Vinpocetin erfolgt in den unten dargestellten zwei Schritten:

Alle Verbindungen (A bis F) sind enantiomerenrein.

- Die Elementarzusammensetzung von A ist: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Von B gibt es noch drei weitere Stereoisomere.
- a) Geben Sie die Strukturen des Zwischenproduktes A und von Vinpocetin B an.

Die Untersuchung des Metabolismus eines Arzneimittels ist eine wesentliche Voraussetzung für die Zulassung. Aus Vinpocetin (**B**) entstehen vier Hauptmetabolite: **C** und **D** entstehen durch Hydrolyse oder Hydratisierung, während **E** und **F** Oxidationsprodukte sind.

Hinweise:

Die Säurestärke der Metabolite nimmt in folgender Reihenfolge ab: C >> E
 >> D. F enthält kein acides Wasserstoffatom.

- Von C und E gibt es jeweils noch 3 weitere Stereoisomere, während von D und F jeweils noch 7 andere Stereoisomere existieren.
- **F** ist ein pentacyclisches Zwitterion. **F** hat die gleiche Elementarzusammensetzung wie **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Bei der Bildung von E aus B erfolgt die Oxidation an einer Stelle des Moleküls, wo ein Elektrophil angreifen könnte.
- Die Bildung von **D** aus **B** ist sowohl regio- als auch stereoselektiv.
- b) Geben Sie **eine mögliche** Struktur für jeden der Metabolite **C**, **D**, **E** und **F** an!
- c) Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur von **B**, die die regioselektive Bildung von **D** beziehungsweise das Fehlen des anderen Regioisomers erklärt.

Aufgabe 4

Eine gängige Reaktion von Oxiranen (Epoxiden) ist die Ringöffnung. Sie kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Bei Säurekatalyse läuft die Ringöffnung über ein Kationen-artiges (Carbeniumion-artiges) Teilchen. Bei substituierten Oxiranen hängt die Regioselektivität der Ringöffnung (welche C–O Bindung gespalten wird) von der Stabilität des zwischenzeitlich gebildeten Carbeniumions ab. Je stabiler dieses Carbeniumion ist, desto wahrscheinlicher ist seine Entstehung. Ein offenes Carbeniumion (mit einer planaren Struktur) bildet sich jedoch nur, wenn es tertiär, benzylisch oder allylisch ist.

Bei Basenkatalyse wird bevorzugt die sterisch weniger gehinderte C-O Bindung gespalten.

Achten Sie bei der gesamten Aufgabe auf die korrekte Stereochemie. Verwenden Sie dabei wo nötig nur die Symbole: ______ .

- a) Zeichnen Sie die Struktur des Edukts und des jeweiligen Hauptproduktes, wenn 2,2-Dimethyloxiran (1,2-Epoxy-2-methylpropan) bei niedriger Temperatur mit Methanol reagiert. Als Katalysatoren werden
 - (i) Schwefelsäure beziehungsweise
 - (ii) NaOCH₃ verwendet.

$$\begin{array}{ccc} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

b) Zeichnen Sie die Struktur des Hauptproduktes, das entsteht, wenn das Epoxid in folgendem Leukotrien-Derivat mit einem Thiolat (RS⁻) geöffnet wird.

$$\begin{array}{c|c}
 & COOCH_3 \\
 & H_3C \\
 & CH_3 \\
\hline
 & 1. RS^- \\
\hline
 & 2. H^+
\end{array}$$

Verschiedene poröse <u>saure</u> Aluminosilikate katalysieren ebenfalls die Umwandlung von Alkyloxiranen. Zusätzlich zur Ringöffnung tritt als Hauptreaktion eine zyklische Dimerisierung auf, die überwiegend 1,4-Dioxan-Derivate (gesättigte sechsgliedrige Kohlenstoffringe mit zwei Sauerstoffatomen in den Positionen 1 und 4) liefert.

- c) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (S)-2-Methyloxiran ((S)-1,2-Epoxypropan) verwendet wird. <u>Geben</u> Sie auch die Struktur des Edukts an
- d) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan ((R)-2-Ethyl-2-methyloxiran) verwendet wird. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.
- e) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt racemisches 1,2-Epoxy-2-methylbutan (2-Ethyl-2-methyloxiran) eingesetzt wird.

Aufgabe 5

A und **B** sind weiße kristalline Substanzen. Beide sind gut wasserlöslich und lassen sich ohne Veränderung leicht erhitzen (bis zu 200°C), aber sie zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Wenn eine wässrige Lösung von 20,00 g **A** (leicht basische Reaktion, pH \approx 8,5-9) zu einer wässrigen Lösung von 11,52 g **B** (leicht saure Reaktion, pH \approx 4,5-5) gegeben wird, bildet sich ein weißer Niederschlag **C**,

der nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen eine Masse von 20,35 g aufweist. Das Filtrat reagiert neutral und färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun. Das Filtrat wandelt sich beim Erhitzen in gasförmige Produkte um, ohne dass ein Rückstand verbleibt.

Der weiße Feststoff **D** kann durch Erhitzen von **A** unter Luftausschluss hergestellt werden. Die exotherme Reaktion von **D** mit Wasser ergibt eine farblose Lösung. Wenn diese Lösung in einem offenen Gefäß stehen gelassen wird, erfolgt eine langsame Bildung des weißen Niederschlags **E**, neben dem sonst nur Wasser übrig bleibt. Wird Feststoff **D** für längere Zeit bei Raumtemperatur an Luft gelagert, erfolgt ebenfalls eine Umwandlung zu **E**. Wird jedoch **D** an der Luft auf 500 °C erhitzt, so entsteht eine andere weiße Verbindung **F**, die in Wasser nur schwer löslich ist. Im Vergleich zu einem aus der gleichen Menge **D** gebildeten **E** beträgt die Masse von **F** nur 85.8 %. **F** färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun.

E lässt sich wieder in **D** überführen durch Lichtbogenentladung bei über 1400 °C. Die wässrigen Lösungen von **B** und **D** in Wasser reagieren zu einem weißen Niederschlag **C**, gleichzeitig ist ein charakteristischer Geruch wahrnehmbar.

- a) Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen A F an.
- b) Formulieren Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für alle genannten Reaktionen. (Die Gleichung für die thermische Zersetzung von **B** wird nicht verlangt.)

Aufgabe 6

Leitet man Chlorgas in Wasser nahe dem Gefrierpunkt ein, so beobachtet man das Ausfallen eines federartigen, grünlichen Niederschlags. Ähnliche Niederschläge bilden sich auch mit anderen Gasen, wie Methan und Edelgasen. Diese Niederschläge sind interessant, weil angenommen wird, dass große Mengen sogenannter Methanhydrate in der Natur (im Ausmaß vergleichbar mit Erdgasvorkommen) existieren.

Alle diese Niederschläge haben ähnliche Strukturen. Die Wassermoleküle bilden knapp oberhalb des Gefrierpunktes Strukturen mit Wasserstoffbrücken. Die Gasmoleküle stabilisieren dieses Gerüst, indem sie relativ große Lücken in der Wasserstruktur füllen und damit die Klathrate bilden.

Die Kristalle von Chlor- und Methanklathraten haben dieselben Strukturen. Deren wichtigste Bestandteile sind Dodekaeder aus 20 Wassermolekülen. Man kann

sich die Einheitszelle als kubisch raumzentrierte Anordnung dieser Dodekaeder, die nahezu kugelartig sind, vorstellen. Die Dodekaeder sind durch zusätzliche Wassermoleküle auf den Flächen der Einheitszelle miteinander verbunden. Zwei Wassermoleküle befinden sich auf jeder Fläche der Einheitszelle. Die Einheitszelle hat eine Zellkonstante (Kantenlänge) von 1,182 nm.

In dieser Struktur gibt es gibt zwei Arten von Lücken. Eine ist die Innenlücke der Dodekaeder (Typ **A**). Diese ist etwas kleiner als die andere Art Lücke (Typ **B**), von der es 6 pro Einheitszelle gibt.

- a) Wie viele Typ **A**-Lücken findet man in der Einheitszelle?
- b) Wie viele Wassermoleküle sind in einer Einheitszelle?
- c) Wie groß ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gastmoleküle, wenn alle Lücken ein Gastmolekül enthalten.
- d) Methanhydrat bildet sich zwischen 0-10 °C mit der Struktur aus **c)**. Wie groß ist die Dichte dieses Klathrates?
- e) Die Dichte des Chlorhydrates beträgt 1,26 g/cm³. Wie groß ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gastmoleküle im Kristall?

 Welche Lücken sind in einem perfekten Chlorhydratkristall wahrscheinlich besetzt? Kreuzen Sie an.

Kovalente Radien zeigen die Atomabstände in einer kovalenten Bindung an. Van der Waals-Radien geben die Atomgröße an, wenn das Atom nicht kovalent gebunden ist (Modell von starren Kugeln).

| Atom | kovalenter Radius (pm) | van der Waals-Radius (pm) |
|------|------------------------|---------------------------|
| Н | 37 | 120 |
| С | 77 | 185 |
| 0 | 73 | 140 |
| Cl | 99 | 180 |

f) Schätzen Sie, dort wo es möglich ist, die untere und obere Grenze für die durchschnittlichen Radien der Lücken ab. Verwenden Sie dabei die kovalenten und van der Waals-Radien aus der Tabelle. Zeigen Sie Ihre mathematische Begründung.

Betrachten wir die folgenden Prozesse:

$$H_2O(I) \to H_2O(s) \tag{1}$$

$$x CH_4(g) + H_2O(I) \rightarrow xCH_4 \cdot 1H_2O(Klathrat)$$
 (2)

g) Geben Sie die Vorzeichen der folgenden molaren Größen, die sich auf diese Reaktionen in den gegebenen Richtungen bei 4 °C beziehen, an.

Verwenden Sie dabei die Zeichen -, 0 oder +.

| | Zeichen |
|---|---------|
| $\Delta G_{\rm m}(1)$ | |
| $\Delta G_{\rm m}(2)$ | |
| $\Delta H_{\rm m}(1)$ | |
| $\Delta H_{\rm m}(2)$ | |
| $\Delta S_{\rm m}(1)$ | |
| $\Delta S_{\rm m}(2)$ | |
| $\Delta S_{\rm m}(2) - \Delta S_{\rm m}(1)$ | |
| $\Delta H_{\rm m}(2) - \Delta H_{\rm m}(1)$ | |

Aufgabe 7

Das Dithionat-Ion ($S_2O_6^{2-}$) ist ein eher inertes anorganisches Ion. Es kann durch kontinuierliches Einleiten von Schwefeldioxid in Eiswasser, dem Mangandioxid in kleinen Portionen zugefügt wird, hergestellt werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich Dithionat- und Sulfat-Ionen.

a) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für beide Reaktionen.

Nach Abschluss der Reaktion wird der Mischung Ba(OH)₂ zugefügt, bis die Sulfat-Ionen vollständig ausgefällt sind. Danach wird Na₂CO₃ zugegeben.

b) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion bei der Zugabe von Na₂CO₃.

Natriumdithionat wird durch Einengen (Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels) kristallisiert. Diese Kristalle lösen sich leicht in Wasser und bilden mit BaCl₂-Lösung keinen Niederschlag. Erhitzt man die Kristalle längere Zeit auf 130 °C, verlieren Sie 14,88% ihrer Masse. Das dabei entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt keinen Niederschlag mit BaCl₂-Lösung. Erhitzt man eine andere Probe der ursprünglichen Kristalle für einige Stunden auf 300 °C, so verlieren diese 41,34 % ihrer Masse. Das dabei entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt einen Niederschlag mit BaCl₂-Lösung.

c) Geben Sie die Zusammensetzung der Kristalle an und schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Prozesse beim Erhitzen auf.

Obwohl Dithionat thermodynamisch ein recht gutes Reduktionsmittel ist, reagiert es bei Raumtemperatur in Lösung nicht mit Oxidationsmitteln. Bei 75 °C kann es

jedoch in saurer Lösung oxidiert werden. Es wurde eine Reihe kinetischer Experimente mit Brom als Oxidationsmittel ausgeführt.

d) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion zwischen Brom und dem Dithionat-Ion auf.

Die Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) wurden in einigen Experimenten bei 75 °C gemessen:

| [Br ₂] ₀ | $[Na_2S_2O_6]_0$ | [H ⁺] ₀ | v_0 |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| (mmol/dm³) | (mol/dm ³) | (mol/dm ³) | $(nmol dm^{-3}s^{-1})$ |
| 0,500 | 0,0500 | 0,500 | 640 |
| 0,500 | 0,0400 | 0,500 | 511 |
| 0,500 | 0,0300 | 0,500 | 387 |
| 0,500 | 0,0200 | 0,500 | 252 |
| 0,500 | 0,0100 | 0,500 | 129 |
| 0,400 | 0,0500 | 0,500 | 642 |
| 0,300 | 0,0500 | 0,500 | 635 |
| 0,200 | 0,0500 | 0,500 | 639 |
| 0,100 | 0,0500 | 0,500 | 641 |
| 0,500 | 0,0500 | 0,400 | 511 |
| 0,500 | 0,0500 | 0,300 | 383 |
| 0,500 | 0,0500 | 0,200 | 257 |
| 0,500 | 0,0500 | 0,100 | 128 |

e) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion in Bezug auf Br_2 , H^+ und $S_2O_6^{2^-}$, die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante mit Einheiten.

In ähnlichen Experimenten wurden Chlor, Bromat-Ionen, Wasserstoffperoxid und Chromat-Ionen als Oxidationsmittel bei 75 °C eingesetzt. Die Geschwindigkeitsgleichungen für diese Prozesse sind analog zu der der Reaktion mit Brom, die Einheiten aller Geschwindigkeitskonstanten sind die gleichen. Die Zahlenwerte sind $2,53\cdot10^{-5}$ (Cl₂), $2,60\cdot10^{-5}$ (BrO₃⁻), $2,56\cdot10^{-5}$ (H₂O₂), and $2,54\cdot10^{-5}$ (Cr₂O₇²⁻).

Es wurden auch Experimente in saurer Dithionatlösung ohne Oxidationsmittel ausgeführt. Der Prozess wurde mit UV-Spektrometrie verfolgt. Dabei erschien langsam eine neue Absorptionsbande bei 275 nm. Hydrogensulfat, ein feststellbares Produkt der Reaktion, absorbiert aber nicht oberhalb von 200 nm.

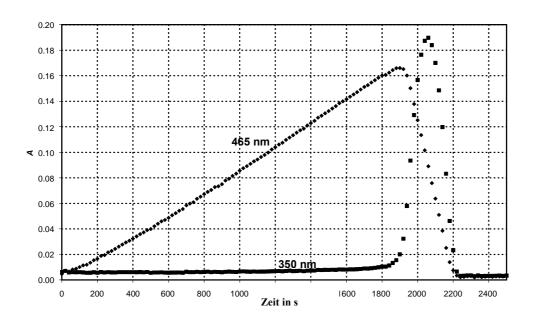
f) Geben Sie die Formel des Hauptproduktes an, das die neue Absorptionsbande verursacht. Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für die chemische Reaktion, die in Abwesenheit eines Oxidationsmittels stattfindet, auf Es wurde ein Experiment zur Messung der Absorption bei 275 nm mit den folgenden Anfangskonzentrationen bei 75°C ausgeführt:

 $[Na_2S_2O_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3, [HClO_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3.$

Man beobachtet eine Absorptionskurve für eine Reaktion Pseudo 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 10 Stunden und 45 Minuten.

g) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in f). Schlagen Sie eine abgestimmte chemische Gleichung für den geschwindigkeits-bestimmenden Schritt der Reaktion mit einem Oxidationsmittel vor.

Wenn man Periodat-Ionen (die in wässriger Lösung als $H_4IO_6^-$ vorliegen) als Oxidationsmittel für Dithionat-Ionen verwendet, erhält man im selben Experiment bei 75°C bei zwei verschiedenen Wellenlängen je eine Absorptionskurve, die beide auf der nächsten Seite abgebildet sind. Die Anfangskonzentrationen waren $[H_4IO_6^-] = 5,3\cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[Na_2S_2O_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[HCIO_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Bei 465 nm absorbiert nur I_2 mit $\epsilon = 715 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Bei 350 nm absorbiert nur I_3^- mit $\epsilon = 11000 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Küvettendicke betrug 0,874 cm.



h) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktion, die während des Anstiegs der Absorption bei 465 nm stattfindet und für die Reaktion, die während der Abnahme der Absorption bei 465 nm stattfindet, auf.

Berechnen Sie die Zeit bis zum Absorptionsmaximum der kinetischen Kurve bei 465 nm.

Schätzen Sie das erwartete Verhältnis zwischen den Steigungen/Anstiegen der Zu- und der Abnahme in der kinetischen Kurve bei 465 nm ab.

Aufgabe 8

Manfred war ein überaus schlauer Student, der sich mit der Messung von Komplexierungsreaktionen aller Lanthanoid(III)-Ionen mit neu entwickelten Komplexliganden beschäftigte. Eines morgens hatte er die UV/VIS-Absorption von Ce(III) mit relativ schlecht komplexierenden Liganden in einem Spektrophotometer untersucht. Nach einem Experiment von 12 Stunden stellte er fest, dass sich in der geschlossenen Zelle einige kleine Gasblasen gebildet hatten. Bald bemerkte er, dass die Gegenwart von Liganden für die Bildung der Gasblasen gar nicht nötig ist und setzte seine Experimente mit einer angesäuerten CeCl₃-Lösung fort. Es zeigte sich, dass die Bildung der Gasblasen im nicht angeschalteten Spektrophotometer nicht erfolgt. Als nächstes verwendete Manfred einen kleinen Quarzglaskolben, in dem er eine Chlorid-Ionen-selektive Elektrode eintauchen konnte. Auch war es möglich, aus dem kleinen Kolben regelmäßig Proben für spektralphotometrische Messungen zu entnehmen. Er kalibrierte die Chlorid-Ionen-selektive Elektrode mit zwei verschiedenen NaCl-Lösungen und hatte die folgenden Resultate erhalten:

| c_{NaCl} (mol/dm ³) | <i>E</i> (mV) |
|--|---------------|
| 0,1000 | 26,9 |
| 1,000 | -32,2 |

a) Geben Sie die Formel für die Berechnung der Chlorid-Ionen-Konzentration in Abhängigkeit des gemessenen Potenzials E der unbekannten Probe an.

Manfred ermittelte zusätzlich den molaren Absorptionskoeffizienten für Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 295 nm. Zur Sicherheit bestimmte er ihn auch für Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

b) Geben Sie die Formel für die Berechung der Ce³⁺-Konzentration ausgehend von der Absorption (A) bei 295 nm einer CeCl₃-enthaltenden Lösung an. (Schichtdicke I: 1,000 cm).

Manfred stellte sich eine Lösung mit den Konzentrationen 0,0100 mol/dm³ CeCl₃ und 0,1050 mol/dm³ HCl her und begann die Messung durch das Anschalten der Quarzlampe. HCl absorbiert nicht bei 295 nm.

c) Wie groß sind die anfangs zu erwartende Absorption und Spannung?

Vor dem quantitativen Experiment sammelte Manfred das gebildete Gas in einer sorgfältig neutralisierten Lösung von Methylorange (Säure-Base- und Redox-Indikator). Obwohl er die Bildung von Blasen in der Lösung bemerkte, veränderte sich die Farbe der Lösung auch innerhalb eines Tag nicht.

d) Geben Sie die Summenformeln von zwei Gasen (bestehend aus den Elementen der bestrahlten Probe) an, die, ausgehend von den Ergebnissen dieses Experiments, keinesfalls in der Lösung vorhanden sein können.

Während seines quantitativen Experiments führte er regelmäßige Messungen der Absorptionen und Spannungen durch. Die Messunsicherheit beträgt bei den spektralphotometrischen Messungen $\pm 0,002$ und bei den Spannungsmessungen $\pm 0,3$ mV

| Zeit (min) | 0 | 120 | 240 | 360 | 480 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A _{295 nm} | 0,3496 | 0,3488 | 0,3504 | 0,3489 | 0,3499 |
| E (mV) | 19,0 | 18,8 | 18,8 | 19,1 | 19,2 |

e) Schätzen Sie die durchschnittliche Geschwindigkeiten der Konzentrationensänderungen von Ce³⁺, Cl⁻, und H⁺ ab.

Am nächsten Tag verwendete Manfred eine intensive monochromatische Lichtquelle (254 nm) mit einer Intensität von 0,0500 W. Er bestrahlte die am Vortag verwendete saure $CeCl_3$ -Lösung in einem 5 cm langen Quarz-Photoreaktor. Er ermittelte den molaren Absorptionskoeffizienten für Ce^{3+} ($\varepsilon=2400~{\rm dm}^3{\rm mol}^{-1}{\rm cm}^{-1}$) bei 254 nm.

f) Wie viel Prozent des eingestrahlten Lichts wird bei diesem experimentellen Aufbau absorbiert?

In der Apparatur werden mit Hilfe eines Trockenrohres zunächst die Wasserdampfspuren vom entstehenden Gas entfernt. Dann wird das Gas in einen geschlossenen Behälter mit einem Volumen von 68 cm³ geleitet. Der Behälter ist mit einem Präzisionsmanometer und einer Zündvorrichtung ausgestattet.

Zunächst füllte Manfred den Behälter mit wasserfreiem Argon, bis ein Druck von 102165 Pa erreicht war. Anschließend schaltete er die Lampe ein. 18,00 Stunden später betrug der Druck im Behälter 114075 Pa. Die Temperatur der Apparatur betrug 22,0 °C.

- g) Berechnen Sie die Gesamtstoffmenge der gesammelten Gase im Behälter. Dann schaltete Manfred die Lampe aus und betätigte die Zündvorrichtung. Nach Abkühlung des Behälters auf die ursprüngliche Temperatur betrug der Gesamtdruck in dem Behälter 104740 Pa.
 - Geben Sie die Summenformel(n) des/der gebildeten und gesammelten Gase(s) sowie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die bei der Bestrahlung stattfindende chemische Reaktion an.
- h) Geben Sie den Gesamtdruck im Behälter an, wenn die Bestrahlung 24 Stunden lang durchgeführt wird und dann die Zündung erfolgt?
- i) Berechnen Sie die Quantenausbeute für die Reaktion in der Ce(III)-Lösung.

Aufgabe 9

Thallium existiert in zwei verschiedenen Oxidationszuständen: TI^+ und TI^{3+} . Iodid-Ionen können sich in wässriger Lösung mit Iod zu Tri-Iodid-Ionen (I_3^-) verbinden.

Die Standardredoxpotenziale einiger wichtiger Reaktionen sind:

$$TI^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow TI(s)$$
 $E^{0}{}_{1} = -0.336 \text{ V}$
 $TI^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow TI(s)$ $E^{0}{}_{2} = +0.728 \text{ V}$
 $I_{2}(s) + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-}(aq)$ $E^{0}{}_{3} = +0.540 \text{ V}$

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

Verwenden Sie 25°C für die ganze Aufgabe.

a) Berechnen Sie die Redoxpotenziale für die folgenden Reaktionen:

$$TI^{3+}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow TI^{+}(aq) \quad E^{0}_{4}$$

 $I_{3}^{-}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow 3 I^{-}(aq) \quad E^{0}_{5}$

b) Schreiben Sie die Summenformeln für alle theoretisch möglichen neutralen Verbindungen, welche ein Thallium-Ion und verschiedene Anzahlen von Iodid- und/oder Tri-Iodid-Ion(en) als Anion(en) enthalten.

Geben Sie jene Summenformeln an, für die zwei verschiedene Verbindungen in Frage kommen.

Bestimmen Sie, ausgehend von den Standardredoxpotenzialen, welches der beiden oben genannten Isomere bei Standardbedingungen stabiler ist.

Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Isomerisierung des anderen Isomers von Thallium-Iodid an.

Komplexbildung kann dieses Gleichgewicht verschieben. Die Komplexbildungskonstante für die Reaktion $TI^{3+} + 4I^- \rightarrow TII_4^-$ beträgt $\beta_4 = 10^{35,7}$.

c) Eine Lösung des stabileren Thallium-Iodid-Isomers wird mit einem Überschuss von KI versetzt. Geben Sie die Reaktionsgleichung an und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

Wird die Lösung des stabileren Isomers mit einer starken Base versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. Nach der Trocknung enthält dieser Niederschlag 89,5% Thallium (Massenprozent).

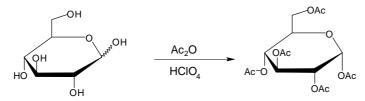
d) Geben Sie die Summenformel dieser Verbindung an. Zeigen Sie die Berechnungen. Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Bildung dieser Verbindung an.

Praktische Klausur

Gegeben waren eine Liste der Chemikalien, Geräte und Materialien, eine Liste der R- und S-Sätze sowie ein Periodensystem.

Aufgabe 1

Synthese von a-D-Glucopyranose-pentaacetat

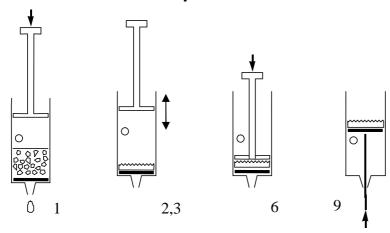


Achtung: Benutzen Sie Handschuhe wenn Sie mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid arbeiten. Verständigen Sie die Laboraufsicht, falls Sie etwas verschüttet haben.

Vermischen Sie $12~\text{cm}^3$ reine Essigsäure mit $12~\text{cm}^3$ Essigsäureanhydrid (bereits abgefüllt in einem Erlenmeyerkolben) und geben Sie 3,00 g Glucose zu. (Essigsäureanhydrid liegt im Überschuss vor.) Mit einer Pasteur-Pipette werden 5 Tropfen einer 30%igen $HClO_4$ -Lösung (gelöst in Essigsäure) zugetropft. Nach der Zugabe des Katalysators kann sich die Lösung deutlich erwärmen.

Lassen Sie die Mischung für 10 Minuten zugedeckt stehen und schwenken Sie den Kolben von Zeit zu Zeit um. Gießen Sie die Reaktionsmischung anschließend in ein Becherglas mit 100 cm³ Wasser. Kratzen Sie mit dem Glasstab an der Wand des Becherglases um die Kristallisation zu erleichtern. Warten Sie 10 Minuten bis die Kristallisation vollständig ist. Filtrieren Sie anschließend und waschen Sie das Produkt zweimal mit 10 cm³ Wasser. Benutzen Sie dazu die Spritze mit dem porösen Polypropylenfilter.

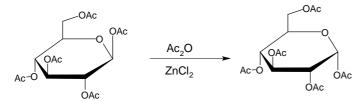
Filtration mit der Plastikspritze



- 1. Ziehen Sie den Kolben heraus. Füllen Sie die Spritze von oben mit der Suspension. Die Spritze kann bis zur Höhe des Loches gefüllt werden. Setzen Sie den Kolben wieder ein.
- 2. Verschließen Sie das Loch mit dem Finger und drücken Sie den Kolben bis zum Loch hinunter.
- 3. Öffnen Sie das Loch und ziehen Sie den Kolben wieder zurück. Achten Sie dabei darauf keine Luft durch den Filter einzusaugen.
- 4. Wiederholen Sie die Schritte 2-3 mehrmals, um die Flüssigkeit vollständig hinaus zu drücken.
- 5. Wiederholen Sie die Schritte 1 4, bis der gesamte Feststoff auf dem Filter aufgebracht ist.
- 6. Pressen Sie den Kolben gegen den Filterkuchen, um die restliche Flüssigkeit herauszudrücken.
- 7. Waschen Sie das Produkt zweimal mit 10 cm³ Wasser, wobei Sie die Schritte 1-4 jedesmal wiederholen.
- 8. Pressen Sie den Kolben gegen den Filterkuchen, um die restliche Flüssigkeit herauszudrücken.
- 9. Verschließen Sie das Loch mit dem Finger und ziehen Sie den Kolben mit dem Filterkuchen heraus. (Helfen Sie eventuell durch Schieben mit dem Spatel nach.)
- a) Füllen Sie Ihr Produkt in die offene Petrischale, die mit Ihrem Code markiert ist. Lassen Sie die Schale auf dem Tisch stehen. Die Organisatoren werden das Produkt trocknen, wiegen und die Reinheit überprüfen.
- b) Berechnen Sie die theoretische Ausbeute (Masse) in g. (M(C) = 12 g/mol, M(O) = 16 g/mol, M(H) = 1,0 g/mol)

Synthese von $\alpha\text{-D-Glucopyranose-pentaacetat}$ aus $\beta\text{-D-Glucopyranose-pentaacetat}$

Eine alternative Synthese von α -D-Glucopyranose-pentaacetat geht vom leicht zugänglichen β -D-Glucopyranose-pentaacetat aus. Im folgenden Experiment wird die Kinetik dieser Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie untersucht.



Geben Sie 1,5 cm 3 Essigsäureanhydrid zu 50 mg wasserfreiem ZnCl $_2$ (bereits abgewogen in einem Reagenzglas). Fügen Sie 100 mg reines β -D-

Glucopyranose-pentaacetat (BPAG) zu und schütteln Sie, bis sich alles gelöst hat. Geben sie drei Tropfen der Mischung in ein Eppendorf-Röhrchen, fügen Sie 0,5 cm³ Methanol zu und heben Sie es für später auf.

Stecken Sie Ihr Reagenzglas in den auf 70°C vorgeheizten Heizblock im Abzug, der Ihrem Arbeitsplatz am nächsten ist. Schütteln Sie das Reagenzglas von Zeit zu Zeit kurz durch. Entnehmen Sie der Reaktionsmischung nach 2, 5, 10 und 30 Minuten jeweils drei Tropfen mit einer Pasteur-Pipette. Mischen Sie jede dieser Proben im Eppendorf-Röhrchen sofort mit 0,5 cm³ Methanol, um die Reaktion zu stoppen.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wird mit den entnommenen Proben eine Dünnschichtchromatographie (Kieselgel) durchgeführt. Tragen Sie dazu auch alle notwendigen Referenzverbindungen auf, um die Flecken auf der Platte identifizieren zu können. Markieren Sie die Startlinie mit Bleistift und entwickeln Sie die DC-Platte in einem Laufmittelgemisch (ELUENT) aus Isobutylacetat und Isoamylacetat (1:1). Erhitzen Sie die DC-Platte mit dem Heißluftfön (im Abzug!) um die Flecken sichtbar zu machen (die Verfärbung ist dauerhaft). Sollte eine brauchbare Auswertung nicht möglich sein, können Sie eine zweite DC-Platte anfordern (ohne Strafpunkte).

- c) Kopieren Sie Ihre DC-Platte auf das Antwortblatt und stecken Sie sie anschließend in den markierten verschließbaren Plastikbeutel.
- d) Interpretieren Sie Ihre experimentellen Ergebnisse, indem Sie die Fragen auf dem Antwortblatt beantworten.

Aufgabe 2

Achtung: Die Vollpipette hat 2 Eichmarken. Lassen Sie nur bis zur unteren Eichmarke ab (dann sind es 10,00 cm³). Lassen Sie die Pipette nicht vollständig auslaufen.

Gibt man Kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$, in eine Lösung mit Zink-Ionen, bildet sich ein sehr schwer löslicher Niederschlag. Ihre Aufgabe ist es, die stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlages, der kein Kristallwasser enthält, zu bestimmen.

Die Fällungsreaktion ist vollständig und läuft so schnell ab, dass sie in einer Titration verwendet werden kann. Der Endpunkt kann mit Hilfe eines Redoxindikators erkannt werden. Vorher müssen Sie allerdings die genaue Konzentration der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung bestimmen.

Herstellen der $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung und Bestimmung der genauen Konzentration

Lösen Sie die feste Probe von $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ (M=422,41 g/mol) im kleinen Erlenmeyerkolben und überführen Sie die Lösung quantitativ in den 100,00 cm³ Messkolben. Entnehmen Sie eine 10,00 cm³ Portion der Hexacyanoferrat(II)-Lösung. Geben Sie vor der Titration 20 cm³ Schwefelsäure (1 mol/dm³) und zwei Tropfen der Ferroin-Indikatorlösung zu jeder Probe. Titrieren Sie mit 0,05136 mol/dm³ Ce^{4+} -Lösung. Wiederholen Sie die Bestimmung so oft wie nötig. Cer(IV) ist in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel und bildet in der Redoxreaktion Ce(III).

- a) Geben Sie einen geeigneten Mittelwert des Verbrauchs an Ce⁴⁺-Lösung an!
- b) Formulieren Sie die Gleichung für die Titrationsreaktion. Bestimmen Sie die Masse ihrer $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ -Probe.

Reaktion zwischen Zink-Ionen und Kaliumhexacyanoferrat(II)

Überführen Sie mit der Vollpipette $10,00~\text{cm}^3$ der Hexacyanoferrat(II)-Lösung in einen Erlenmeyerkolben und geben Sie $20~\text{cm}^3$ Schwefelsäure $(1~\text{mol/dm}^3)$ zu. Fügen Sie 3~Tropfen Indikatorlösung (Diphenylamin) sowie 2~Tropfen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung zu. Der Indikator funktioniert nur in der Gegenwart von wenig Hexacyanoferrat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titrieren Sie langsam mit der Zinklösung bis eine blau-violette Färbung auftritt. Wiederholen Sie die Bestimmung so oft wie nötig.

- c) Geben Sie einen geeigneten Mittelwert des Verbrauchs an Zn²⁺-Lösung an.
- d) Interpretieren Sie die Titration, indem Sie die Fragen auf den Antwortblättern beantworten.
- e) Bestimmen Sie die Formel des Niederschlages.

Vorsicht: Maximale Punkte werden nicht unbedingt für Messungen vergeben, die sich aus den theoretisch erwarteten Werten errechnen lassen.

Aufgabe 3

Achtung: Behandeln Sie alle Lösungen so, als wären sie toxisch und ätzend. Verwenden Sie die vorgesehenen Abfallbehälter!

Der Heißluftfön erreicht Temperaturen bis zu 500°C. Richten Sie den Fön nicht auf brennbare Materialien und Körperteile. Seien Sie vorsichtig mit der heißen Metallöffnung am Fön.

Geben Sie vor dem Erhitzen immer ein Siedesteinchen (pumice stone) zu den Lösungen, um Siedeverzüge zu vermeiden. Richten Sie beim Erhitzen niemals die Öffnung eines Reagenzglases in Richtung anderer Personen.

Sie haben acht unbekannte wässrige Lösungen. Jede Lösung enthält nur eine Verbindung. Das gleiche Ion kann in mehreren Lösungen vorkommen. Jede Verbindung besteht formal aus einem Kation und einem Anion aus der folgenden Liste:

Kationen: H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ,

Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺

Anionen: OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, F⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻,

 $H_{2}PO_{4}^{-},\,SO_{4}^{2-},\,HSO_{4}^{-},\,S^{2-},\,HS^{-},\,Cl^{-},\,ClO_{4}^{-},\,MnO_{4}^{-},\,Br^{-},\,l^{-}$

Sie haben Reagenzgläser, eine Heizquelle, Wasser und pH-Papier, jedoch keine weiteren Reagenzien zu Verfügung.

Identifizieren Sie die Verbindungen in den Lösungen **1-8**. Auf der nächsten Seite finden Sie eine Löslichkeitstabelle einiger Anionen, die Sie als Hilfestellung verwenden können. Falls es Ihnen nicht möglich ist ein Ion exakt zu identifizieren, geben Sie die kleinstmögliche in Frage kommende Auswahl an.

Anmerkungen:

Die unbekannten Lösungen können geringfügige Verunreinigungen enthalten, welche durch den Einfluss von Luft entstanden sind. Die Konzentration aller Lösungen beträgt etwa 5% (Massenprozent) und es sind gut zu beobachtende Niederschläge der Hauptkomponenten zu erwarten. In einigen Fällen erfolgt die Niederschlagsbildung nicht sofort. Es können sich übersättigte Lösungen bilden, aus denen erst nach einiger Zeit ein Niederschlag ausfällt. Treffen Sie keine voreiligen Schlussfolgerungen, warten Sie, wenn nötig, 1-2 Minuten. Achten Sie gewissenhaft auf alle Anzeichen etwaiger Reaktionen.

Beachten Sie, dass das Erhitzen alle Prozesse beschleunigt, die Löslichkeit der meisten Verbindungen erhöht und Reaktionen stattfinden können, die bei Raumtemperatur nicht ablaufen.

(Als Lösungen wurden vom Veranstalter ausgegeben: AgNO₃, KHCO₃, NH₄ClO₄, NaOH, NaHS, Pb(OAc)₂, Bal₂, MgSO₄)

Löslichkeitstabelle bei 25 °C

| | NH_4^+ | Li⁺ | Na⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Cr ³⁺ | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Sr ²⁺ | Ag⁺ | Sn ²⁺ | Sn ⁴⁺ | Sb ³⁺ | Ba ²⁺ | Pb ²⁺ | Bi ³⁺ |
|---|----------|----------|-----|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| CH₃COO⁻ | | | | | | | | | | | | | | HR | | | 1,0 | ↓ | ↓ | ↓ | | | ↓ |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | | | 3,6 | ↓ | | | 1 | | 1 | ↓ (Ğ) | ↓ | ↓ | 1 | \ | \ | \ | ↓ | 1 | ↓ | ↓ | \ | 1 | \ |
| NO ₂ | HR | | | | HR | | | HR | | ↓Ŕ | | | | HR | \ | | 0,41 ((G)) | ↓R | \ | \ | | | \ |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F | | 0,13 | | ↓ | 0,5 | | 1 | 4,0 | 1,0 | ↓ (W) | ↓ (W) | 1,4 | 2,6 | 1 | 1,6 | 1 | | | \ | | 0,16 | 1 | \ |
| SO ₄ ²⁻ | | | | | | | 0,21 | | | | | | | | | 1 | 0,84 | | \ | | \ | ↓ | |
| PO ₄ ³⁻ | HR | ↓ | | ↓ | 1 | | ↓ | ↓ | 1 | (W) | ↓ | ↓ (V) | \ | ↓ | ↓ | 1 | ↓ (Ğ) | ↓ | ↓ | ↓ | \ | ↓ | \ |
| HPO ₄ ²⁻ | | \ | | \ | \ | | \ | \ | \ | (W) | ↓ (W) | ↓ (V) | \ | \ | \ | 1 | ↓ (G) | \ | \ | \ | \ | \ | \ |
| H ₂ PO ₄ | | | | | HR | | 1,0 | HR | HR | | ↓ (W) | HR | | + | \ | HR | ↓ (G) | \ | \ | 1 | HR | + | \ |
| CIO ₄ ⁻ | | | | | | 2,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MnO ₄ | HR | | | | | | | HR | ↓R | R | | HR | | | | | 0,91 | R | | R | | ↓R | |
| Br ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | ((Ğ)) | | | | | 0,98 | |
| I - | | | | | | | | | | | R | | | ↓R | | | ↓ (G) | 1,0 | | | | ↓ (G) | ↓ (S) |

Kein Eintrag: Lösliche Verbindung ↓: Unlösliche Verbindung **R**: Redoxreaktion bei Raumtemperatur

HR: Löslich bei Raumtemperatur. In heißer Lösung erfolgt allerdings eine beobachtbare Reaktion (nicht zwangsläufig eine Niederschlagsbildung). Löslichkeiten in g (Substanz) / 100 g Wasser. Es sind nur Werte zwischen 0.1 und 4 angegeben. Niederschläge, deren Farbe signifikant von der Farbe der Ionen abweicht: (**S**) = schwarz, (**V**) = violett, (**W**) = weiß, ((**G**)) = hellgelb, (**G**) = gelb.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

- a) HCl, HI, HNO₃, HClO₄, jede starke einbasige Säure aber nicht HF
- b) nein
- c) ja, aber nur wenn die Lösung sehr verdünnt ist.

$$\begin{split} c &= c(HA) + c(A^{-}) = c(H^{+}) \quad \text{und} \quad c(H^{+}) = c(A^{-}) + c(OH^{-}) \\ &\Rightarrow c(HA) = c(OH^{-}) \\ K_{s} &= \frac{c(H^{+}) \cdot c(A^{-})}{c(HA)} = \frac{c(H^{+}) \cdot (c(H^{+}) \cdot c(OH^{-}))}{c(HA)} = \frac{c(H^{+})^{3}}{K_{w}} - c(H^{+}) \end{split}$$

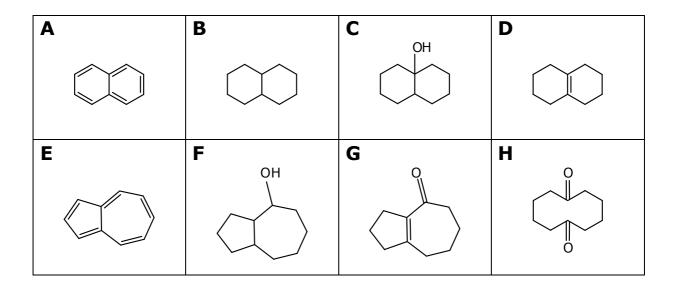
Lösung durch Iteration: pH = 6,25.

Dieselbe Lösung erhält man durch die Näherung $c(H^+) = 3\sqrt{K_s \cdot K_w}$

d) ja. Man kann annehmen, dass die Lösung recht sauer ist, deshalb kann man den 3. und 4. Protolyseschritt vernachlässigen.

$$\begin{split} c &= c(H_4A) + c(H_3A^-) + c(H_2A^-) = c(H^+) \\ c(H^+) &= c(H_3A^-) + 2 \cdot c(H_2A^-) \\ K_{s1} \cdot K_{s2} &= \frac{c(H^+)^2 \cdot c(H_2A^-)}{c(H_4A)} = c(H^+)^2 \\ \Leftrightarrow pH &= \frac{1}{2} \cdot (pK_{s1} + pk_{s2}) \\ pH &= 2,15 \\ c &= 10^{-2,15} \text{ mol/L} \end{split}$$

Lösung Aufgabe 2



В

Lösung Aufgabe 3

a) **A**

b) **C**

D

beide Stereoisomere um das neue chirale Zent rum werden als richtig anerkannt.

Ε

F

in **E** werden alle aromatischen Positionen für die OH-Gruppe als richtig angesehen.

c)

Lösung Aufgabe 4

a)

2,2-Dimethyloxiran

b) $Ba(NO_3)_2$ $BaO + NO + NO_2$ $(NH_4)_2SO_4$ $NH_4HSO_4 + NH_3$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ BaSO₄ \longrightarrow 2 NO + I₂ +2 H₂O $2 \text{ NO}_{2}^{-} + 2 \text{ I}^{-} + 4 \text{ H}^{+}$ \longrightarrow N₂ + 2 H₂O $NH_4^+ + NO_2^ \longrightarrow$ Ba²⁺ + 2 OH⁻ BaO + H₂O \longrightarrow BaCO₃ + H₂O $Ba^{2+} + 2 OH^{-} + CO_{2}$ → BaCO₃ $BaO + CO_2$ \longrightarrow 2 BaO₂ $2 \text{ BaO} + O_2$ \longrightarrow Ba²⁺ + I₂ + 2 H₂O $BaO_2 + 2 I^- + 4 H^+$ \longrightarrow BaO + CO₂ BaCO₃ \longrightarrow NH₃ + H₂O $NH_4^+ + OH^-$

Lösung Aufgabe 6

a) 2 b) 20.2 (Dodekaeder) + 6.2/2 (Seitenflächen)

c) 46:8=5,75

d) V(Einheitszuelle) = $1,183^3$ nm³ = 1,651 nm³, die Einheitszelle enthält 8 Methan- und 46 Wassermoleküle mit der Masse m = 957 g mol⁻¹ / N_A = $1,589 \cdot 10^{-21}$ g $\rho = 1,589/1,651$ g/cm³ = 0,962 g/cm³

e) m(Einheitszelle) = 1,651 nm³ · 1,26 g/cm³ = 2,081·10⁻²¹ g, M(Zellinhalt) = 2,081·10⁻²¹ g · N_A = 1253 g/mol M(Zellinhalt) – 46 · M(H₂O) = 424,3 g/mol, das entspricht 11.97 Chloratome/Einheitszelle (6 Cl₂–Moleküle) Verhältnis = 46 : 6 = 7,68

nur alle Lücken des größeren Typs B enthalten Chlor.

f) Methan mit einem ungefähren Radius von (37 + 77 + 120) pm = 234 pm passt in alle Lücken, das Chlormolekül mit dem Radius von (180 + 99) pm = 279 pm nur in B passt.

 \Rightarrow 234 < r(A) < 279 pm < r(B)

g)

| | Zeichen |
|---|---------|
| $\Delta G_{\rm m}(1)$ | + |
| $\Delta G_{\rm m}(2)$ | - |
| $\Delta H_{\rm m}(1)$ | - |
| $\Delta H_{\rm m}(2)$ | - |
| $\Delta S_{\rm m}(1)$ | - |
| $\Delta S_{\rm m}(2)$ | - |
| $\Delta S_{\rm m}(2) - \Delta S_{\rm m}(1)$ | - |
| $\Delta H_{\rm m}(2) - \Delta H_{\rm m}(1)$ | - |

Lösung Aufgabe 7

a)
$$MnO_2 + 2 SO_2 \longrightarrow Mn^{2+} + S_2O_6^{2-}$$

 $MnO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_4^{2-}$

b)
$$MnS_2O_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + MnCO_3$$

c) Formel:
$$Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$$

bei 130 °C: $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_6 + 2 H_2O$
bei 300 °C $Na_2S_2O_6 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2$

d)
$$S_2O_6^{2-} + Br_2 + 2 H_2O \longrightarrow 2 SO_2^{2-} + 2 Br^- + 4 H^+$$

e) Reaktionsordungen
$$Br_2$$
: 0 H^+ : 1 $S_2O_6^{2-}$: 1 experimentelle Geschwindigkeitsgleichung: $v = k \cdot c(S_2O_6^{2-}) \cdot c(H^+)$ $k = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

f) Spezies:
$$SO_2$$
 oder H_2SO_3
 $S_2O_6^{2-} + H^+ \longrightarrow HSO_4^- + SO_2$

g)
$$t_{1/2} = 10 \text{ h } 45 \text{ min} = 3,87 \cdot 10^4 \text{ s}$$

 $k_{\text{beob.}} = \text{In2/} t_{1/2} = 1,79 \cdot 10 - 5 \text{ s}^{-1}$
 $k = k_{\text{beob.}}/c(\text{H}^+) = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
geschwindigkeitsbestimmender Schritt: $S_2O_6^{2^-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$

h) Anstieg:
$$2 H_4 I O_6^- + 7 S_2 O_6^{2^-} + 2 H_2 O + 2 H^+ \longrightarrow 14 H S O_4^- + I_2$$

Abfall: $I_2 + S_2 O_6^{2^-} + 2 H_2 O \longrightarrow 2 H S O_4^- + 2 I^- + 2^+$
 $v = k \cdot c (S_2 O_6^{2^-}) \cdot c (H^+) = 2,56 \cdot 10^{-5} dm^3 mol^{-1} s^{-1} \cdot 0,0519 mol/dm^3 \cdot 0,728 mol/dm^3$
 $v = 967 nmol/L \cdot s^{-1}$
 $\Delta n (S_2 O_6^{2^-}) = v \cdot \Delta t \qquad \Delta n (H_4 I O_6^-) = 2/7 \cdot n (S_2 O_6^{2^-})$
 $\Rightarrow t_{max} = \frac{7 \cdot n_0 (H_4 I O_6^-)}{2 \cdot v} = 1,92 \cdot 10^3 s$

Verhältnis der Steigungen 1:(-7), entsprechend dem stöchiometr. Verhäldtnis.

Lösung Aufgabe 8

a)
$$c(Cl^{-}) = 10^{-(E + 32,2 \text{ mV})/59,1 \text{ mV}}$$
 b) $c(Ce^{3+}) = \frac{A_{295 \text{ nm}}}{35,2 \text{ dm}^{3} \text{mol}^{-1}}$

c)
$$c(Ce^{3+}) = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow A_{295 \text{ nm}} = 0.352$$

 $c(Cl^{-}) = (3.0,0100 + 0.1050) \text{ mol/dm}^3 = 0.1350 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow E = 19.2 \text{ mV}$

d)
$$HCI$$
, CI_2 (O_3 , CIO_2)

e)
$$dc(Ce^{3+})/dt = 0$$
 $dc(Cl^{-})/dt = 0$ $dc(H^{+})/dt = 0$

f)
$$A = 2400 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot 0,0100 \text{ moldm}^{-3} = 120$$

 $\Rightarrow (100 - 10^{118}) \% = 100 \%$

g)
$$p_{partial} = p_{final} - p_{initial} = 114075 \text{ Pa} - 102165 \text{ Pa} = 11910 \text{ Pa}$$

 $n = p_{partial} \cdot V/(R \cdot T) = 11910 \text{ Pa} \cdot 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 295.15 \text{ K})$
 $n = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 H_2 , O_2 $2 H_2O$ \longrightarrow $2 H_2 + O_2$

- h) $p_{final} = 104740 \text{ Pa (gesättigt mit Wasserdampf)}$
- i) $3,3\cdot 10^{-4} \text{ mol Gas} = 2,2\cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2 + 1,1\cdot 10^{-4} \text{ mol O}_2$ Intensität des Strahles $0,0500\text{Js}^{-1} \Rightarrow \frac{0,0500\,\text{J/s}\,\lambda}{\text{hcN}_A} = 1,06\cdot 10^{-7}\,\text{mols}^{-1}$ Photonen Gesamtzeit $18\,h = 64800\,\text{s}$ absorbierte Photonen $64800\,\text{s} \cdot 1,06\cdot 10^{-7}\,\text{mols}^{-1} = 6,87\cdot 10^{-3}\,\text{mol}$ Quantenausbeute für $\text{H}_2\text{-Bildung}$: $\Phi = 2,2\cdot 10^{-4}\,\text{mol/}\,6,87\cdot 10^{-3}\,\text{mol} = 0,032$ Quantenausbeute für $O_2\text{-Bildung}$: $\Phi = 0,016$

Lösung Aufgabe 9

a)
$$E_4^0 = \frac{3 \cdot E_2^0 - E_0^1}{2} = 1,26 \text{ V}$$
 $E_5^0 = E_3^0 + 0,050/2 \cdot \lg(1/K_1) = 0,550 \text{ V}$

b) TII, TII₃, TII₅, TII₇, TII₉ TII₃ kann TI³⁺(I⁻)₃ oder TI⁺(I₃⁻) sein stabiler: TI⁺(I₃⁻), da E₄⁰ > E₅⁰ bzw. E₃⁰ ist Isomerierung TI³⁺ + 3 I⁻
$$\longrightarrow$$
 TI⁺ + I₃⁻

c)
$$TI^{+} + I_{3}^{-} + I^{-} \longrightarrow TII_{4}^{-}$$
 gedacht als Addition von $TI^{+}(aq) \longrightarrow TI^{3+}(aq) + 2e^{-} - E_{4}^{0} = -1,26 \text{ V}$ $\Delta G_{4}^{0} = nF E_{4}^{0}$ $\Delta G_{4}^{0} = 243,1 \text{ kJ/mol}$ $I_{3}^{-}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 3 I^{-}(aq)$ $E_{5}^{0} = 0,550 \text{ V}$ $\Delta G_{5}^{0} = -106,1 \text{ kJ/mol}$ $TI^{3+} + 4 I^{-} \longrightarrow TII_{4}^{-}$ $\beta_{4} = 10^{35,7} \implies \Delta G_{6}^{0} = -RTIn\beta_{4}$ $\Delta G_{6}^{0} = -203,8$

kJ/mol

$$\Delta G_7^0 = \Delta G_4^0 + \Delta G_5^0 + \Delta G_6^0 = -66.8 \text{ kJ/mol}$$
 $K_2 = e^{-\Delta G_7/RT} = 4.96 \cdot 10^{11}$

d) Angenommen, die Verbindung enthält TI und ein Anion: TI_aX_b dann gilt $\frac{a\cdot 204,4}{a\cdot 204,4+b\cdot M_X}$

Von den Werten für a = 1, 2, 3 und für b = 1,3 ergeben nur a = 2 und b = 3 einen sinnvollen Wert für M_X : 16,0 g/mol X = Sauerstoff Tl_2O_3 , $2 TlI_3 + 6 OH^- \longrightarrow Tl_2O_3 + 6 I^- + 3 H_2O$

Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

| Sandra Ahnen | Martin-von-Cochem-Gymnasium, Cochem | 13 Rheinland-Pfalz |
|---------------------|---|---------------------|
| Arne Bargholz | Friedrich-Schiller-Gymnasiumn, Preetz | 12 Schleswig-Holst. |
| Maximilian Beyer | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus | 13 Brandenburg |
| Fabian Dietrich | Carl-Friedrich-Gauss-Gymnasium, Frankfurt | 13 Brandenburg |
| Janine George | Internat Schloss Hansenberg, Geisenheim | 13 Hessen |
| Alexander Gese | Carl-Friedrich-Gauss-Gymnasium, Frankfurt | 13 Brandenburg |
| Axel Hach | Lessinggymnasium, Braunschweig | 13 Niedersachsen |
| Felix Hennersdorf | GeschwScholl-Gymnasium, Freiberg | 12 Sachsen |
| Markus Mittnenzweig | Georg-Cantor-Gymnasium, Halle | 12 Sachsen-Anhalt |
| Peter Pinski | Max-Planck-Gymnasium, Trier | 13 Rheinland-Pfalz |
| Stefan Pusch | Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf | 13 Rheinland-Pfalz |
| Christroph Schießl | Hartzhaimer-Gymnasium, Trostberg | 12 Bayern |
| Axel Straube | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus | 12 Brandenburg |
| Martin Strebl | Gymnasium Dingolfing, Dingolfing | 12 Bayern |
| Nils Wittenbring | Städtisches Gymnasium, Gütersloh | 13 Nordrhein-W. |

An der **40.** Internationalen Chemie-Olympiade **2008** in Budapest nahmen 66 Länder mit insgesamt 257 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 18 von 66 Mannschaften.

| Maximilian Beyer | (55,7 % Rang 87) | Bronzemedaille |
|---------------------|-------------------|----------------|
| Markus Mittnenzweig | (55,6 % Rang 88) | Bronzemedaille |
| Peter Pinski | (43,3 % Rang 147) | Bronzemedaille |
| Stefan Pusch | (75,7 % Rang 8) | Goldmedaille |

Betreuer: PD Dr. Sabine Nick (Headmentor), Wolfgang Hampe (Mentor),

Alexander Rodenberg (Scientific Observer)

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemieolympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil. Die Teilnehmer der folgenden Jahre sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(+ = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

| Jahr → | 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 | | | |
|----------------|---|-------|-------|---|
| Land↓ | 8 9 0 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 | 4 5 6 | 7 8 9 | 0 |
| Argentina | | + + + | + + | |
| Armenia | | 0 0 + | + + | |
| Australien | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | + + + | + + | |
| Austria | | + + + | + + | |
| Azerbaijan | 0 0 + + + + | + + + | + + | |
| Belarus | | + + + | + + | |
| Belgium | + + + | + + + | + + | |
| Brasil | 0 0 + + + + | + + + | + + | |
| Bulgaria | + | + + + | + + | |
| Canada | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + | + + + | + + | |
| China | | + + | + + | |
| Chinese Taipei | | + + + | + + | |
| Costa Rica | | | О | |
| Croatia | 0 0 + + + + | + + + | + + | |
| ↑Land | 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 | | | |
| Jahr → | 8 9 0 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 | 4 5 6 | 7 8 9 | 0 |

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

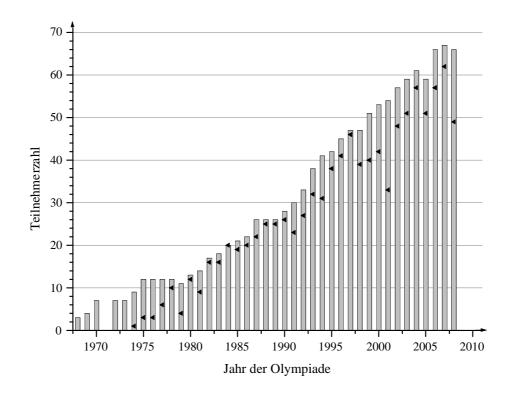
| | | 1 |
|----------------|---|---|
| Jahr→ | 6 6 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 9 <td></td> | |
| Land↓ | | U |
| Cuba | + 0 + + + + + + + + | |
| Cyprus | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Czech Rep. | | |
| Czechoslovakia | + | |
| Denmark | | |
| DDR | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Egypt | 0 0 + + + + + | |
| Estonia | + + + + + + + + + + + + + | |
| Finland | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| France | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Germany | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Greece | + | |
| Hungary | + + + + + + + + + + | |
| Iceland | 0 0 + + + + + + + | |
| India | 0 0 + + + + + + + + + + + + + | |
| Indonesia | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Iran | + + + + + + + + + + + + + + | |
| Ireland | 0 0 + + + + + + + + + + + + + | |
| Israel | 0 0 + + + | |
| Italy | + + + + + 0 0 + + + + + + + + + + + + + | |
| Japan | 0 + + + + + + | |
| Jugoslavia | + | |
| | 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 | 1 |
| Jahr → | 8 9 0 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 0 1 2 3 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 | 0 |

| Jahr → | 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 |
|---------------|---|
| Land ↓ | 8 9 0 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 |
| Kazakhstan | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + |
| Kenia | |
| Korea | |
| Kuwait | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + |
| Kyrgyzstan | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + |
| Latvia | |
| Lithuania | |
| Malaysia | 0 + + + + |
| Mexico | + + + + + + + + + + + + + + |
| Moldova | |
| Mongolia | 0 0 0 + + + |
| Netherlands | |
| New Zealand | + |
| Nigeria | |
| Norway | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + |
| Pakistan | _ 0 0 + + + |
| Peru | |
| Philippines | 0 |
| Poland | + |
| Portugal | 0 0 + + + + + + + |
| Romania | + |
| GUS/Russ.Fed. | |
| Land↑ Jahr → | $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| Jain' → | |

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

| Iohn) | 667777777777798888888888888888888888888 | 0 1 |
|------------------|---|-----|
| Jahr → Land ↓ | 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 9 | 9 0 |
| Saudi Arabia | 000++ | 17 |
| Singapore | | ++ |
| <u> </u> | | + + |
| Slovakia | | |
| Slovenia | | + |
| Spain | | 4 |
| Sweden | | |
| Switzerland | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Syria | 0 | , |
| Tajikistan | | |
| Thailand | 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Turkey | 0 + 0 + + + + + + + + | |
| Turkmenistan | 0 0 0 + + + + + + | . |
| UdSSR | + | |
| Ukraine | + + + + + + + + + + | |
| United Kingdom | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| United States | 0 0 + + + + + + + + + + + + + + + + + + | |
| Uruguay | 0 0 + + + + + + + + + + | |
| Venezuela | | |
| Vietnam | + + + + + + + + + + | |
| | | |
| Land ↑ | $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0 1 |
| Jahr → | | Ī |
| Anzahl | 3 4 7 7 7 9 1 | |

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◀ : Platz der deutschen Mannschaft, ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft aufgestellt bis max. Rang 50)

| | 1974 | 1975 | 1976 | 1977 | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 | 1987 | 1988 |
|---------------|------|---------|--------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Austragung in | RO | Н | DDR | CS | PL | SU | A | BG | S | RO | D | CS | NL | Н | FIN |
| 1. | SU | SU | DDR | CS | SU | PL | PL | Н | CS | RO | D | SU | NL | SU | RC |
| | RO | Н | SU | SU | PL | SU | D | CS | D | SU | CS | CS | PL | RC | D |
| | CS | PL | Н | Н | D | RO | DDR | PL | PL | D | SU | D | D | RO | USA |
| | Н | BG | PL | PL | DDR | CS | Н | BG | NL | CS | Н | A | SU | CS | PL |
| 5. | PL | RO | A | S | CS | A | A | A | A | Н | A | NL | A | D | GB |
| | DDR | DDR | RO | A | Н | S | RO | D | SU | A | GB | Н | USA | F | DDR |
| | BG | S | BG | D | A | Н | BG | DDR | Н | F | PL | DDR | Н | GB | N |
| | YU | CS | CS | DDR | RO | D | CS | RO | BG | DDR | USA | PL | BG | PL | RO |
| | S | A | S | RO | S | BG | S | SU | DDR | PL | RO | USA | F | Н | Н |
| 10 | D* | D | D | BG | BG | FIN | FIN | NL | S | NL | DK | F | RO | DDR | SU |
| | | YU | YU | YU | TR | DDR | NL | FIN | F | BG | S | GB | CS | NL | I |
| | | В | В | В | FIN | | I | S | FIN | GB | NL | RO | GB | USA | NL |
| | | | | | | | В | F | N | N | FIN | BG | S | BG | BG |
| | | | | | | | | I | RO | DK | F | N | DDR | A | CS |
| 15 | * 7 | Геіlnal | nme au | ßer Ko | nkurre | enz | | | DK | FIN | BG | S | CDN | S | AUS |
| | | | | | | | | | YU | S | N | FIN | N | FIN | SGP |
| | | | | | | | | | I | I | I | YU | DK | N | F |
| | | | | | | | | | | YU | GR | В | В | DK | A |
| | | | | | | | | | | | YU | GR | FIN | I | FIN |
| 20 | | | | | | | | | | | В | DK | GR | GR | CDN |
| | | | | | | | | | | | | С | KWT | С | DK |
| | | | | | | | | | | | | | YU | В | C |
| | | | | | | | | | | | | | | YU | S |
| | | | | | | | | | | | | | | CDN | В |
| 25 | | | | | | | | | | | | | | CH | СН |
| | | | | | | | | | | | | | | KWT | KWT |

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 136)

| | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 |
|---------------|---------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|----------|-----------|----------------|------------|----------|
| Austragung in | DDR | F | PL | USA | I | N | RC | RUS | CDN | AUS | T | Dk |
| 1. | DDR | RC | RC | RC | RC | RC | RC | IR | Н | SGP | USA | RC |
| | D | PL | RO | Н | TPE | GB | IR | RC | D | <u>USA</u> | <u>ROK</u> | RUS |
| | RC | D | Н | PL | USA | USA | RO | RUS | TR | ROK | RC | USA |
| <u>:</u> | BG | USA | PL | USA | I | A | A | A | TPE | RC | IR | Н |
| 5. | SU | CS | NL | A | GUS | SGP | D | D | IR | Н | RO | TPE |
| • | Н | RO | USA | GUS | H | ROK | GB | USA | RUS | RA | H | A |
| • | PL | F | I | D | D | TPE | SK | UA | ROK | RUS | TPE | SK |
| • | RO | A | D | RO | CDN | CZ | TPE | CZ | RC | AUS | UA | BY |
| 10 | CS I | DDR H | N GB | F I | SGP CZ | GUS IR | I CZ | H RO | SGP PL | D GB | PL AUS | VN TR |
| 10 | NL | GB | CS | SGP | A | D | RUS | GB | USA | PL | VN | SGP |
| • | GB | I | SU | CS | RO | Н | Н | TPE | UA | A | D | D |
| · | 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 |
| | В | 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 CY | GR B | BG TPE | BG B | N BG | BG S | NL NZ | SLO GB | CZ CDN | CDN LT | BG F |
| • | | CI | CY | В | S | FIN | NZ | DK | SK | S | NL | DK |
| 30 | | | SLO | FIN | FIN | EST | EST | PL | LT | BG | SK | NL |
| 30 | | | BLO | GR | SLO | LV | CDN | SLO | I | N | BG | В |
| · | | | | 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 | В | LV | CY | N | EST | CZ | CH |
| | | | | | YVA | CY | CY | BG | MEX | CY | FIN | SLO |
| | | | | | CY | GR | В | S | CH | LV | В | EST |
| | | | | | KWT | TR | GR | LT | CY | DK | S | S |
| | | | | | | YVA | FIN | E | E | NZ | CY | YVA |
| 40 | | | | | | С | YVA | В | FIN | GR | EST | CY |
| • | | | | | | KWT | KWT | GR | BG | KZ | LV | HR |
| • | | | | | | | C | FIN | YVA | Е | SLO | I |
| • | | | | | | | | YVA C | GR B | IRL B | YVA BR | RI N |
| 45 | | | | | | | | KWT | RI | KS | ък Е | AZ |
| +3 | | | | | | | | 17 44 1 | KWT | YVA | N | IRL |
| • | | | | | | | | | C | RI | RI | E |
| • | | | | | | | | | ~ | | GR | LV |
| | | | | | | | | | | | ROU | GR |
| 50 | | | | | | | | | | | C | BR |

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 136)

| Austragung in | 2001 IND | 2002 NL | 2003 GR | 2004 D | 2005 TPE | 2006 ROK | 2007 RUS | 2008 H | 2009 GB | 2010 J | 2011 TR | 2012 USA |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------|----------------|-----------------|-------------|-----------|------------|-----------|------------|-------------|
| 1. | RC | RC | RC | RC | ROK | RC | RC | RC | | | | |
| | ROK | T | IR | ROK | VN | TPE | RUS | RUS | | | | |
| | USA | TPE | ROK | RUS | IR | ROK | TPE | UA | | | | |
| | RUS | ROK | T | UA | RUS | RUS | PL | ROK | | | | |
| 5. | IR | A | BY | D | AZ | VN | ROK | T | | | | |
| • | TR | UA | RUS | PL | TPE - | T | D | BY | | | | |
| • | IND | USA | IND | TPE | T | J | T | VN | | | | |
| • | AUS | PL | SGP D | H TR | RA D | Pl | IND H | TPE | | | | |
| 10 | TPE T | IND D | TPE | VN | IND | IND D | SK | H SGP | | | | |
| | SGP | IR | UA | IND | A | SK | LT | KZ | | | | |
| • | PL | Н | PL | IR | CZ | DK | USA | A | | | | |
| | RO | RUS | CDN | RO | UA | CDN | VN | PL | | | | |
| • | F | CDN | CZ | LT | PL | SGP | GB | IR | | | | |
| 15 | SK | TR | RO | CZ | AUS | BY | BY | IND | | | | |
| • | Н | AUS | KZ | USA | TR | AZ | EST | RO | | | | |
| | VN | GB | VN | SGP | Н | UA | UA | AUS | | | | |
| • | CZ | SGP | EST | CDN | SK | USA | RI | D | | | | |
| • | RA | E | GB | ΑZ | USA | H | IR | SK | | | | |
| 20 | BY | SK | AUS | AUS | GB | CZ | RO | TR | | | | |
| | C | BY | H | KZ | RO | AUS | AUS | LT | | | | |
| | D GB | VN FIN | SK USA | GB J | BY SGP | NZ F | A KZ | EST I | | | | |
| • | UA | F | YVA | A | J | IR | SGP | GB | | | | |
| 25 | A | LT | IND | BY | RI | A | NZ | CDN | | | | |
| | MEX | CZ | F | SK | LV | TR | CZ | NZ | | | | |
| | DK | KZ | A | T | BG | RI | F | BR | | | | |
| • | CDN | LV | I | RA | HR | GB | TR | USA | | | | |
| | EST | NL | TR | EST | MEX | RO | J | LV | | | | |
| 30 | RI | RO | AZ | F | KZ | NL | ARM | RI | | | | |
| • | HR | RA | MEX | NZ | LT | HR | SLO | F | | | | |
| • | I N | EST HR | LT NL | SLO HR | F EST | LT KZ | RA BR | CZ J | | | | |
| • | BG | BG | FIN | LV | CDN | SLO | CDN | DK | | | | |
| 35 | CY | NZ | HR | NL | I | EST | I | RA | | | | |
| | KZ | I | J | I | DK | RA | MAL | MEX | | | | |
| | В | DK | DK | CH | SLO | BR | IL | SLO | | | | |
| | LT | SLO | RA | FIN | FIN | TJ | IRL | IL | | | | |
| • | NZ | N | GR | RI | NL | LV | NL | ΑZ | | | | |
| 40 | CH | YVA | LT | S | IRL | MAL | CH | HR | | | | |
| • | E | MEX | E | BG | GR | S | S | TM | | | | |
| • | FIN SLO | BR S | TM BR | KS E | NZ KS | IRL IL | LV DK | BG MGL | | | | |
| • | NL | RI | BG | GR | S | FIN | MD | IRL | | | | |
| 45 | LV | TM | CH | BR | В | IS | E | MAL | | | | |
| | BR | В | NZ | TM | BR | I | BG | E | | | | |
| | S | IRL | IS | CY | CH | CY | TM | S | | | | |
| | YVA | CH | IRL | YVA | P | N | HR | NL | | | | |
| • | IRL | C | CY | IRL | IS | TM | PK | CH | | | | |
| 50 | GR | CY | KS | IS | N | CH | N | ROU | | | | |

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 136)

Liste der Abkürzungen

| Α | Österreich | ΚZ | Kasachstan |
|-----|---------------------------------|-----|--------------------------------|
| ARM | Armenien | LV | Lettland |
| AUS | Australien | LT | Litauen |
| ΑZ | Aserbeidschan | MD | Republik Moldau |
| В | Belgien | MEX | Mexiko |
| BG | Bulgarien | MGL | Mongolei |
| BY | Weißrußland | N | Norwegen |
| BR | Brasilien | NL | Niederlande |
| С | Kuba | NZ | Neuseeland |
| CDN | Kanada | Р | 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 |
| Е | 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 | Т | Thailand |
| Н | Ungarn | TJ | Tadschikistan |
| HR | Kroatien | TM | Turkmenistan |
| I | Italien | TPE | Chinese Taipei |
| IND | Indien | TR | Türkei |
| IR | Iran | UA | Ukraine |
| IRL | Irland | USA | Vereinigte Staaten von Amerika |
| IS | Island | VN | Vietnam |
| J | Japan | WAN | Nigeria |
| KS | Kirgistan | YU | Jugoslawien |
| KWT | Kuwait | YVA | Venezuela |

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 | (Anerkennung) | Bad-Pyrmont |
| | Gerhard Sextl | (Anerkennung) | Traunstein |
| | Frank Thalacker | (Anerkennung) | Bad Gandersheim |
| | Hans-Joachim Weiße | en (Anerkennung) | Mönchengladbach |
| 1977 | Christoph A. Bührer Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann | (Bronze) (Bronze) (Bronze) | Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp |
| 1978 | Christian Griesinger | (Bronze) | Leibniz-Schule, Offenbach |
| | Hans Jürgen Kölsch | (Gold) | Lessing Gymnasium, Mannheim |
| | Bernd Lamatsch | (Bronze) | Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe |
| | Matthias Niemeyer | (Bronze) | 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 | (Silber) | Ottenhöfen |
| | Manfred Lehn | (Silber) | Jacob-Grimm-Schule, Bebra |
| | Thilo Levante | Silber) | Grenzach-Wyhlen |
| | Rüdiger Kock | (Silber) | Nordholz |
| 1981 | Thilo Levante | (Bronze) | Grenzach-Wylen |
| | Thomas Meyer | (Bronze) | Marie-Curie-Gymnasium, Neuss |
| | Carsten Spanka | (Bronze) | Hamburg |
| | Thomas Szyperski | (Silber) | Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath |
| 1982 | Matthias Ernst | (Silber, Platz 22) | Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg |
| | Manfred Lehn | (Gold, Platz 1) | Jacob-Grimm-Schule, Bebra |
| | Thomas Meyer | (Silber, Platz 11) | Marie-Curie-Gymnasium, Neuss |
| | Thomas Szyperski | (Gold, Platz 6) | Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath |
| 1983 | Thomas Endres | (Gold, Platz 7) | Kepler-Gymnasium, Ulm |
| | Matthias Ernst | (Silber, Platz 22) | Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg |
| | Udo Grieser | (Bronze, Platz 27) | Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim |
| | Götz Uhrig | (Gold, Platz 2) | Georg-Büchner-Schule, DarmstadtAndreas |

| 1984 | Andreas Poredda | (Silber, Platz 14) | Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke |
|------|---------------------|----------------------|--|
| | Roland Püschel | (Silber, Platz 22) | Marie-Curie-Gymnasium, Neuss |
| | Jürgen Schleucher | (Gold, Platz 1) | Karl-Rehbein-Schule, Hanau |
| | Patrick Weiß | (Gold, Platz 3) | Illtalgymnasium, Wustweiler |
| 1985 | Bernd Eggen | (Gold, Platz 3) | Gymnasium am Hoptbühl, Villingen |
| | Jürgen Schleucher | (Gold, Platz 10) | Karl-Rehbein-Schule, Hanau |
| | Thomas Müller | (Bronze, Platz 42) | Gymnasium am Wall, Kirchlinteln |
| | Alexander Veit | (Silber, Platz 17) | Hohenstaufengym., Rechberghausen |
| 1986 | Matthas Brommer | (Gold, Platz 10) | Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel |
| | Jens Christophers | (Silber, Platz 12) | Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven |
| | Thomas Fuhrmann | (Bronze, Platz 30) | Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg |
| | Alexander Veit | (Silber, Platz 21) | Hohenstaufengym., Rechberghausen |
| 1987 | Thomas Fuhrmann | (Bronze, Platz 52) | Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg |
| | Lars Riedel | (Silber, Platz 35) | Städt. Gymnasium, Borghorst |
| | Carsten Schmuck | (Silber, Platz 14) | Städt. Gymnasium, Heißen |
| | Jörg Wöhl | (Gold, Platz 1) | Markgrafengymnasium, Karlsruhe |
| 1988 | Jens Decker | (Gold, Platz 6) | Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein |
| | Kai Exner | (Silber, Platz 20) | Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden |
| | Jan-Dierk Grundwald | t (Silber, Platz 18) | Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel |
| | Roland Sander | (Silber, Platz 29) | Karl-Rehbein-Schule, Hanau |
| 1989 | Rolf Auhl | (Gold, Platz 7) | JugenddChristopherussch. Braunschweig |
| | Jens Piontkowski | (Gold, Platz 3) | Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst |
| | Arno Steinig | (Gold, Platz 10) | Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg |
| | Alexander Zapf | (Bronze, Platz 40) | Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim |
| 1990 | Andreas Leineweber | (Gold, Platz 12) | Städt. Gymnasium, Haltern |
| | Rainer Riedel | (Bronze, Platz 58) | Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim |
| | Frank Sobott | (Silber, Platz 24) | Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg |
| | Frank Steffen | (Gold, Platz 3) | Leibnizschule, Hannover |
| 1991 | Aimo Kannt | (Bronze, Platz 54) | Werner-Heisenberg-Schule, Riesa |
| | Andreas Meiser | (Bronze, Platz 52) | Realgymnasium, Puttlingen |
| | Thomas Neff | (Silber, Platz 24) | Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönnheim |
| | Johannes Zipfel | (Gold, Platz 13) | Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen |
| 1992 | Arneth Borros | (Silber, Platz 22) | Humboldt-Schule, Bad Homburg |
| | Till Opatz | (Bronze, Platz 56) | Humboldt-Schule, Oberursel |
| | Christian Schröppel | (Bronze, Platz 58) | Clavius-Gymnasium, Bamberg |
| | Bernd Straub | (Silber, Platz 26) | CFGauß-Gymnasium, Hockenheim |
| 1993 | Jens Graeber | (Gold, Platz 1) | Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven |
| | Richard Ohnsorge | (Bronze, Platz 94) | Werner-Heisenberg-Gym., Gönnheim |
| | Greta Patzke | (Gold, Platz 13) | Domgymnasium, Verden |
| | Bernd Straub | (Silber, Platz 36) | CFGauß-Gymnasium, Hockenheim |
| 1994 | Thomas Fischbacher | (Platz 105) | Chiemgau-Gymnasium, Waging |
| | Hendrik Heinz | (Silber, Platz 24) | Kepler-Gymnasium, Chemnitz |
| | Karin Kühnel | (Gold, Platz 15) | Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig |
| | Karsten Roeseler | (Silber, Platz 48) | Kreisgymnasium Bargteheide |

| 1995 | Thomas Bark | (Gold, Platz 18) | Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach |
|------|---|--------------------------|---|
| | Moritz Bergmann | (Silber, Platz 46) | Gymnasium Christianeum, Hamburg |
| | Thoralf Krahl | (Silber, Platz 38) | Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| | Ulf Peters | (Silber, Platz 49) | Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| 1996 | Christoph Germann | (Gold, Platz 17) | Karlsgymnasium, Stuttgart |
| | Erich Goll | (Bronze, Platz 65) | Albert-Einstein-Gym., Böblingen |
| | Alexej Michailowskij | (Gold, Platz 21) | Kepler-Gymnasium, Freiburg |
| | Jörg Wagler | (Silber, Platz 38) | Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz |
| 1997 | Christoph Jacob | (Bronze, Platz 90) | Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel |
| | Alexej Michailowskij | (Gold, Platz 4) | Kepler-Gymnasium, Freiburg |
| | Felix Plamper | (Gold, Platz 11) | Kepler-Gymnasium, Weiden |
| | Dmitrij Rappoport | (Gold, Platz 18) | Schelztor-Gymnasium, Esslingen |
| 1998 | Torsten Brand | (Gold, Platz 16) | WilhOstwald-Gymnasium, Leipzig |
| | Lutz Dittrich | (Bronze, Platz 64) | CFGauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder |
| | Mark Sevecka | (Gold, Platz 20) | Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut |
| | Hans Jakob Wörner | (Bronze, Platz 66) | DeutschFranzGymasium, Freiburg |
| 1999 | Katharina Cziupka | (Bronze, Platz 96) | Gymnasium Athenaum, Stade |
| | Michael Müller | (Silber, Platz 60) | WilhOstwald-Gymnasium, Leipzig |
| | Hans Jakob Wörner | (Gold, Platz 10) | DeutschFranzGymasium, Freiburg |
| | Matthias Zimmer | (Silber, Platz 53) | Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall |
| 2000 | Stephan Graf Bernac | lotte (Silber, Platz 62) | Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz |
| | Alexander Bunge | (Silber, Platz 65) | Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| | Michael Müller | (Silber, Platz 32) | WilhOstwald-Gymnasium, Leipzig |
| | Johannes Rauh | (Silber, Platz 37) | Deutsche Schule Singapur |
| 2001 | Alexander Bunge | (Silber, Platz 58) | Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| | Dominik Ehni | (Bronze, Platz 92) | Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach |
| | Ulrich Lüßmann | (Platz 137) | Gymnasium Sulingen, Sulingen |
| | Robert Totzauer | (Bronze, Platz 71) | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus |
| 2002 | Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg | (Silber, Platz 60) | Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda |
| 2003 | Henry Bittig | (Gold, Platz 18) | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus |
| | Richard Wendler | (Gold, Platz 22) | Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld |
| | Vladislav Kulikov | (Silber, Platz 61) | Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth |
| | Martin Dietterle | (Bronze, Platz 113) | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus |
| 2004 | Michael Hell | (Gold, Platz 13) | Leibniz-Gymnasium, Altdorf |
| | Martin Brehm | (Gold, Platz 29) | Goetheschule Ilmenau |
| | Lukas Reck | (Silber, Platz 41) | Karls-Gymnasium, Stuttgart |
| | Frank Biedermann | (Silber, Platz 62) | Georg-Cantor-Gymnasium, Halle |

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

| 2005 | Gregor Bruns | (Silber, Platz 46) | Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden |
|------|---------------------|--------------------|-------------------------------------|
| | Malte M. Gersch | (Silber, Platz 41) | Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer |
| | David Pöllmann | (Silber, Platz 50) | Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth |
| | Martin Thomas | (Silber, Platz 43) | Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena |
| 2006 | Malte M. Gersch | (Silber, Rang 42) | Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer |
| | Marcel Haft | (Bronze, Rang 91) | Goetheschule Ilmenau |
| | Philipp Steininger | (Silber, Rang 61) | Leibniz-Gymnasium, Altdorf |
| | Martin Thomas | (Gold, Rang 23) | Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena |
| 2007 | Dimitri Loutchko | (Gold, Rang 6) | Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| | Christian Oberender | (Silber, Rang 81) | Georg-Cantor-Gymnasium, Halle |
| | Stefan Pusch | (Silber, Rang 60) | Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf |
| | Philipp Steininger | (Gold, Rang 16) | Leibniz-Gymnasium, Altdorf |
| 2008 | Maximilian Beyer | (Bronze, Rang 87) | Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus |
| | Markus Mittnenzweig | (Bronze, Rang 88) | Georg-Cantor-Gymnasium, Halle |
| | Peter Pinski | (Bronze, Rang 147) | Max-Planck-Gymnasium, Trier |
| | Stefan Pusch | (Gold, Rang 8) | Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf |

