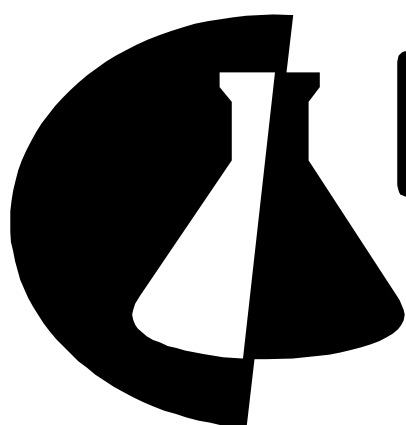




IChO

**39. Internationale
Chemie-Olympiade
Moskau 2007**

**Aufgaben und Lösungen
des Auswahlverfahrens
und
der Chemie-Olympiade**

Band 13

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 2007 in Moskau (Russland) stattfand, qualifizierten.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums 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 2007 in Moskau zusammengestellt. Der Anhang enthält die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Moskau 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.

Autoren der Aufgaben: Dr. Wolfgang Bündler, Michelle Fernandez-Biber, Wolfgang Hampe, PD Dr. Sabine Nick, Alexander Rodenberg.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

PD Dr. Sabine Nick

IPN, Universität Kiel

Olshausenstraße 62

24098 Kiel

Telefon: 0431-880-3116

Fax: 0431-880-5468

Email: nick@ipn.uni-kiel.de

Sekretariat Frau Barfknecht

IPN, Olshausenstraße 62

24098 Kiel

Telefon: 0431-880-3168

Fax: 0431-880-5468

Email: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

Wolfgang Hampe

Habichtweg 11

24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433

Email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

Markus Schwind

Breidenbacherstraße 4

55116 Mainz

Telefon: 06131-8371811

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	12
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	22
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	29
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	37
Vierte Runde (Praxis)	Seite	49

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	56
Zweite Runde.....	Seite	61
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	68
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	77
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	88
Vierte Runde (Praxis)	Seite	99

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur	Seite	102
Praktische Klausur	Seite	118
Lösungen	Seite	127

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Russland	Seite	146
---	-------	-----

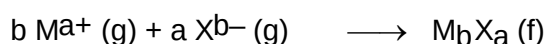
Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Aspekte eines Salzes

Ein Großteil der chemischen Elemente kommt in der Natur gebunden in Form von Salzen vor. Die meisten dieser natürlichen Salze sind erwartungsgemäß in Wasser nur mäßig bis gar nicht löslich. Viele Salze, wie beispielsweise Natriumhydroxid, führen beim Auflösen im Wasser zu einer Erwärmung der Lösung, andere, wie beispielsweise Ammoniumchlorid, lassen beim Lösen die Lösung abkühlen. Die beiden Größen, von denen die Löslichkeit als auch die Energietönung beim Lösungsvorgang abhängen, sind die Solvatationsenergie und die Gitterenergie. Die Solvatationsenergie wird im Falle von Wasser als Lösungsmittel auch als Hydratationsenergie bezeichnet und ist die Energie, die durch elektrostatische Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den geladenen Ionen freigesetzt wird. Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die abgegeben wird, wenn entgegengesetzt geladene Ionen sich aus unendlicher Entfernung nähern und einen Kristall bilden und sagt etwas über die Bindungsstärke zwischen den Ionen im Festkörper aus:



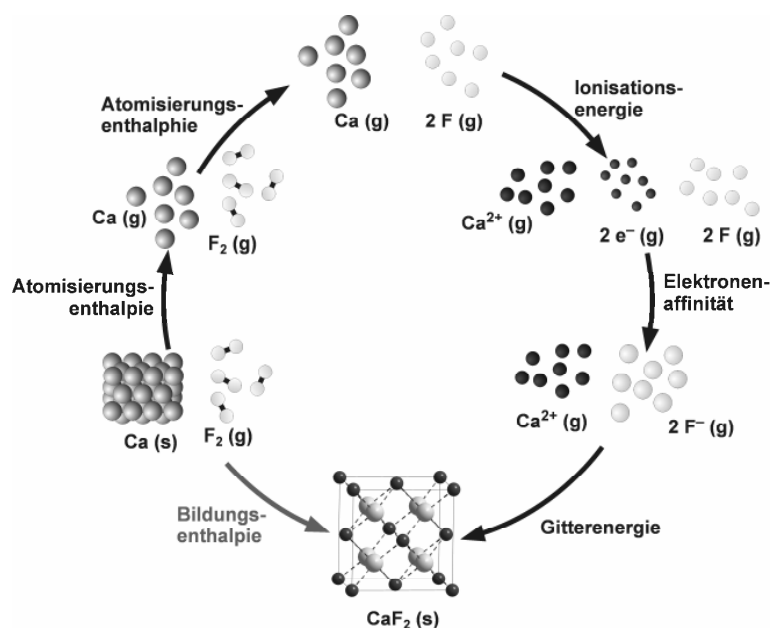
Beim Lösen eines Salzes spielen beide, Gitter- und Solvatationsenergie eine Rolle.

Die Gitterenergie eines Ionenkristalls lässt sich nur in Ausnahmefällen direkt experimentell bestimmen. Um trotzdem Werte für die Gitterenergie möglichst vieler salzartiger Verbindungen zu erhalten, kann sie näherungsweise nach Born und Haber aus anderen experimentellen Daten ermittelt werden. Hierfür müssen die Energietönungen sowohl aller Teilschritte als auch die Bildungsenthalpie der ionischen Verbindung berücksichtigt werden. Für Calciumfluorid können die zu dessen Bildung notwendigen Teilschritte, wie in der Abbildung auf der nächsten Seite dargestellt, angenommen werden.

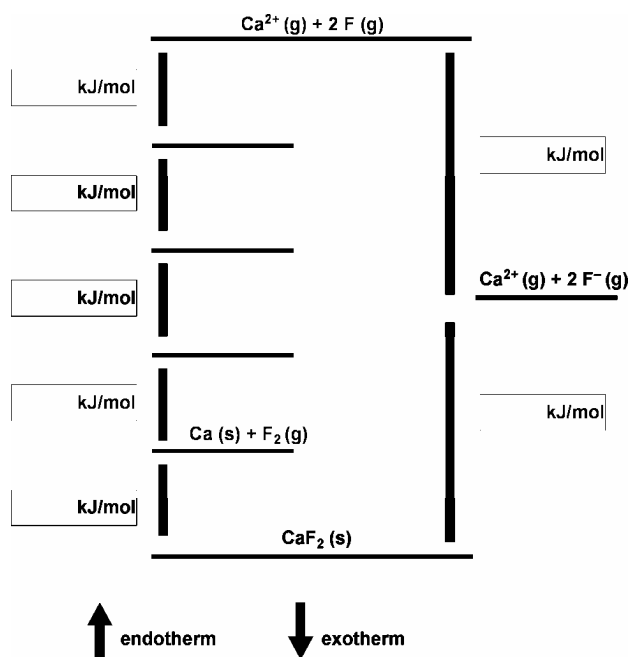
Folgende Daten sind gegeben:

Ca (s)	→	Ca (g)	$\Delta H = + 178,2 \text{ kJ/mol}$
Ca (g)	→	$\text{Ca}^+ (\text{g})$	$\Delta H = + 589,7 \text{ kJ/mol}$
$\text{Ca}^+ (\text{g})$	→	$\text{Ca}^{2+} (\text{g})$	$\Delta H = +1145,0 \text{ kJ/mol}$
$\frac{1}{2} \text{F}_2 (\text{g})$	→	F (g)	$\Delta H = + 79,0 \text{ kJ/mol}$
F (g)	→	$\text{F}^- (\text{g})$	$\Delta H = - 322,0 \text{ kJ/mol}$
Ca (s) + F ₂ (g)	→	CaF ₂ (s)	$\Delta H = - 1219,6 \text{ kJ/mol}$

Aufgaben 1. Runde



- a) Zeichnen Sie das unten stehende Diagramm ab und ergänzen Sie die entsprechenden Teilreaktionen für alle notwendigen Schritte im Kreisprozess. Tragen Sie die Energiewerte und die Stoffe an den betreffenden Stellen ein (die Strichlängen sind willkürlich und der Energie nicht proportional). Kennzeichnen Sie endo- und exotherme Prozesse in dem Sie den Strichen, wie dargestellt, Pfeilspitzen zuordnen. Berechnen Sie aus Ihrer Darstellung die Gitterenergie von Calciumfluorid!



Aufgaben 1. Runde

Calciumfluorid kommt in der Natur als sogenannter Fluorit vor und ist in Wasser sehr schwer löslich. Allgemein lässt sich die Löslichkeit einer ionischen Verbindung mit deren Löslichkeitsprodukt quantifizieren.

Für das Löslichkeitsprodukt K_L von Calciumfluorid gilt bei 25°C $pK_L = 10,52$.

- b) *Formulieren Sie die Gleichung für das Löslichkeitsprodukt von Calciumfluorid.
Berechnen Sie die Löslichkeit von Calciumfluorid in reinem Wasser bei 25°C in g/L.
Stellen Sie Ihren Rechenweg dar!*

Calciumfluorid ist das Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fluorwasserstoff. In der Technik wird natürlich vorkommendes Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure bei 200 – 250°C in 20 m langen und 3 m dicken Drehrohröfen aus Stahl umgesetzt.

- c) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Schwefelsäure mit Calciumfluorid.*
- d) *Welches Volumen in mL einer 96 %-igen Schwefelsäure ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) wird benötigt, um 1000 L Fluorwasserstoff-Gas zu gewinnen. Die Umsetzung erfolgt quantitativ und findet bei 1,013 bar isobar bei einer Temperatur von 200°C statt.*

Fluorwasserstoff wird für die Gewinnung des Elementes Fluor benötigt. Dieses lässt sich elektrochemisch aus einer Mischung von wasserfreiem Fluorwasserstoff und Kaliumfluorid erhalten.

- e) *Warum kann elementares Fluor nicht, wie beispielsweise das schwerere Homologe Chlor, elektrochemisch aus einer wässrigen Salz-Lösung hergestellt werden? Argumentieren Sie mit Hilfe von Normalpotentialen und formulieren Sie die Elektrodenreaktionen an Kathode und Anode, die in einer wässrigen Lösung von Natriumfluorid stattfinden würden!*

Aufgabe 1-2 Pigmente

Seit jeher verwenden Menschen Pigmente, um in Schrift und Bild Wissen weiterzugeben und Wichtiges festzuhalten. Dabei eignen sich anorganische Pigmente wegen ihrer oft hervorragenden Licht- und Witterungsbeständigkeit besonders für dauerhafte Zeichnungen und Gemälde. Verwendete man zunächst nur direkt in der Natur vorkommende, oft sehr begrenzt verfügbare Pigmente aus gemahlenen Mineralien und Erden, eröffnete schließlich die synthetische Darstellung naturidentischer oder gänzlich neuer Pigmente ungeahnte Möglichkeiten. Dabei erstrecken sich die Zeitpunkte der erstmaligen synthetischen Herstellung

Aufgaben 1. Runde

von der Antike bis in die Neuzeit. Im Folgenden sind exemplarisch die Synthesen von vier anorganischen Pigmenten beschrieben:

- 1) 5,0 g Natriumdichromat werden mit 0,62 g Schwefel vermahlen, auf 800°C erhitzt und der Schmelzkuchen mit Wasser ausgewaschen.
 - 2) 3,0 g Blei(II)oxid werden mit 1,0 g Zinn(IV)oxid vermahlen und auf 650°C erhitzt
 - 3) Blei(II)oxid wird an Luft geglüht
 - 4) 2,0 g Siliciumdioxid, 0,66 g Kupfer(II)oxid, 0,83 g Calciumcarbonat und 0,75 g Borax werden vermahlen und mehrere Tage bei 900°C geglüht
- a) *Geben Sie die Namen der entstehenden Pigmente, deren Zusammensetzung und die Reaktionsgleichungen der Synthesen an!*
- b) *Wozu wird bei der vierten Synthese Borax zugegeben? Wie könnte das Rohprodukt auf einfachem Weg gereinigt werden?*
- c) *Nennen Sie jeweils ein weiteres blaues (eisenhaltig), gelbes (bleihaltig), grünes (kupferhaltig, kein weiteres Metall enthaltend) und rotes (quecksilberhaltig) in der Malerei verwendetes anorganisches Pigment und beschreiben Sie jeweils einen möglichen Herstellungsweg (Reaktionsgleichungen)!*

In einer Malerwerkstatt wurde eine alte, unbeschriftete Dose eines grünen Pigmentes gefunden. Der Maler würde es gerne verwenden, jedoch muss er zwecks der Eigenschaften zunächst herausfinden, was genau sich in der Dose befindet. Dazu werden 1,818 g des grünen Pulvers aufgeschlossen und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure auf 200 mL aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 20 mL entnommen, mit einem Überschuss an Kaliumiodid versetzt und anschließend bis zum Verschwinden der braunen Farbe mit Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) titriert: Verbrauch: 16,45 mL

- d) *Geben Sie an, welches Metall Me auf diese Weise nachgewiesen wird.
Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen dieser Bestimmungsmethode!
Berechnen Sie den Gehalt von Me in der Probe!*
- e) *Kann es sich bei dem grünen Pulver um ein Gemisch der in Aufgabenteil a) synthetisierten Pigmente handeln? Begründen Sie Ihre Annahme!*

In einer weiteren Analyse soll nun Genaueres über die Zusammensetzung des grünen Pulvers herausgefunden werden. Dazu werden 2,000 g unter Luftausschluss erhitzt. Neben 1,439 g einer nichtflüchtigen, schwarzen Verbindung entstehen dabei Wasserdampf und ein Gas, das Bariumhydroxid-Lösung trübt.

- f) *Welche Zusammensetzung hat das grüne Pigment?*

Aufgabe 1-3 Reaktionen von Benzol

Die Reaktion von Benzol (Benzen) mit n-Butylchlorid (1-Chlorbutan) führt in Gegenwart von Lewis-Säuren (MeX_3) zu einem Gemisch von mono- und polysubstituierten Benzolverbindungen.

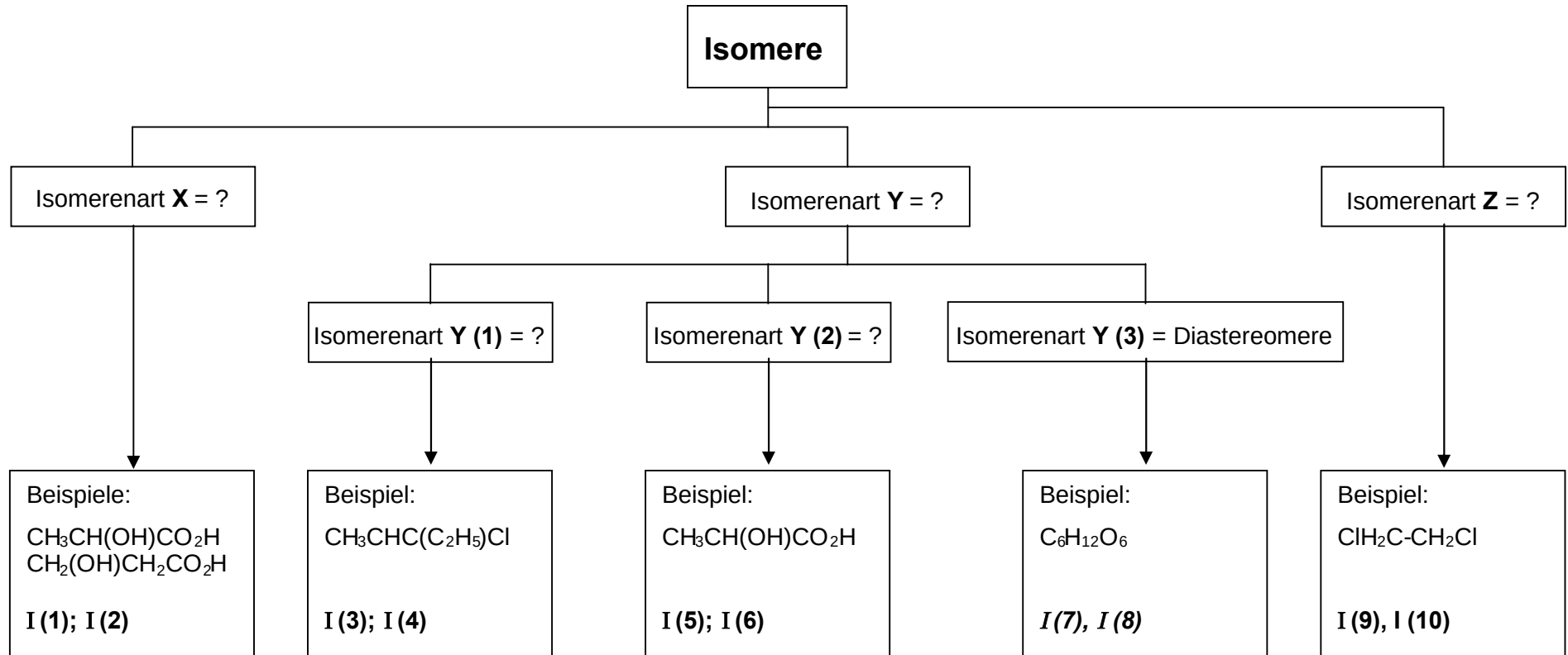
- Erklären Sie, was Lewis-Säuren sind und geben Sie dafür ein Beispiel des Typs MeX_3 an.*
- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der obigen Reaktion für die Bildung einer monosubstituierten Benzolverbindung. (Frage nach aktivem Reagenz, Zwischenprodukt, Bildung des Endprodukts)*
- Warum bilden sich ebenfalls polysubstituierte Verbindungen besonders gut aus? Wie kann man deren Bildung einschränken?*
- Im obigen Gemisch finden sich auch tert.-Butylbenzolverbindungen. Geben Sie den Grund ihrer Entstehung an.*

Aufgabe 1-4 Arten von Isomeren

Das nachfolgende Schema (nächste Seite) enthält eine Übersicht verschiedener Arten von Isomeren.

- Geben Sie die Strukturen und die genauen Namen der Verbindungen **I(1)** bis **I(6)**, die Strukturen von **I(7)** und **I(8)** sowie zwei Projektionszeichnungen **I(9)** und **I(10)** wieder.
- Welche Arten von Isomeren werden von **X**, **Y**, **Y(1)**, **Y(2)** und **Z** charakterisiert? Geben Sie die entsprechenden Namen der Arten der Isomere an.

Aufgaben 1. Runde



Zweite Runde

Aufgabe 2-1: Aluminium und einige seiner Verbindungen

Nach Stahl ist Aluminium das wichtigste Gebrauchsmetall. Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aluminium ist der Bauxit, mit den Hauptbestandteilen Aluminium- und Eisenoxid.

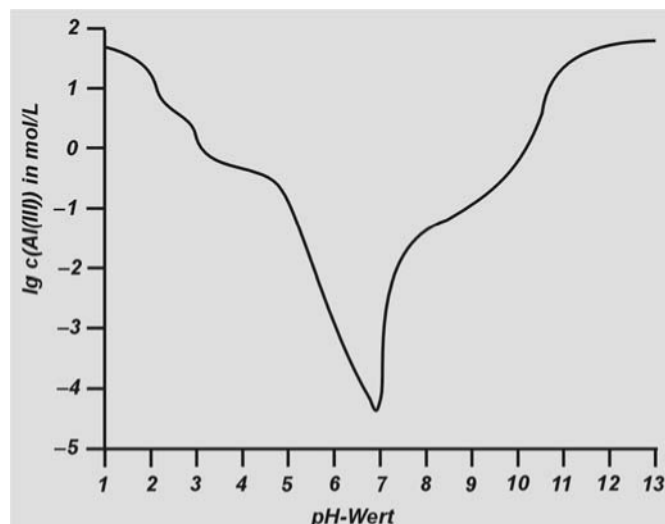
Die Zusammensetzung eines Bauxits soll analysiert werden. Dafür werden 0,3437 g Bauxit aufgeschlossen und Al(III) und Fe(III) mit Ammoniak in Form der wasserhaltigen Hydroxide gefällt. Nach dem Glühen werden 0,2 544 g Aluminium- und Eisenoxid erhalten.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes wird eine weitere Bauxit-Probe von 0,6444 g aufgeschlossen und Natriumhydroxid als Fällungsmittel eingesetzt. Nach dem Glühen werden 0,1588 g Fe(III)oxid erhalten.

a) Berechnen Sie den Massengehalt (in Prozent) von Aluminium und Eisen im untersuchten Bauxit!

Zur Trennung der beiden Oxide wird zumeist das Bayer-Verfahren eingesetzt, welches die unterschiedlichen Löslichkeiten der Hydroxide beider Metalle ausnutzt.

Das schwerlösliche Eisenhydroxid lässt sich als sogenannter Rotschlamm abtrennen, Aluminiumhydroxid wird später durch Verdünnen mit Wasser ausgerührt.



Abhängigkeit der Aluminium(III)-Konzentration einer gesättigten wässr. Lösung vom pH-Wert bei 25°C

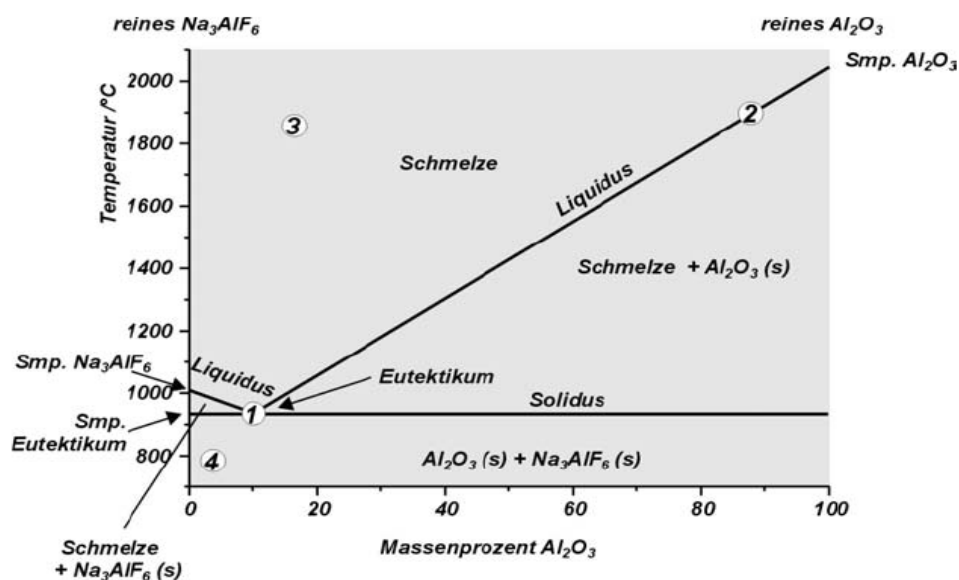
Nach der Abtrennung des Rotschlammes betrage die Restkonzentration (in Massenprozent) $w(\text{NaOH}) = 5\%$. Die Dichte der Lösung beträgt $d = 1,0538 \text{ g/cm}^3$

b) Erklären Sie die starke pH-Abhängigkeit der Al(III) -Konzentration in wässr. Lösung!

Aufgaben 2. Runde

Aluminium wird technisch in einer Schmelzflusselektrolyse aus Aluminiumoxid und Kryolith (Na_3AlF_6) hergestellt. Dabei wird ein sog. eutektisches Gemisch verwendet, bei dem die größtmögliche Schmelzpunktniedrigung vorliegt. (Aluminiumoxid besitzt einen Schmelzpunkt von 2045°C , Kryolith von 1009°C , das eutektische Gemisch mit einem Stoffmengenanteil von 10 % Al_2O_3 schmilzt bereits bei 935°C .)

Die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von den Stoffmengenkonzentrationen der Bestandteile einer binären Mischung kann für einen konstanten Druck in einem Schmelzdiagramm dargestellt werden. Mit Hilfe des Gibbsschen Phasengesetzes (Zahl der Phasen + Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Bestandteile + 2) lässt sich für jeden Punkt im Diagramm bestimmen, wie viele Parameter ohne eine Änderung im System variiert werden können.



Schmelzdiagramm für das System Aluminiumoxid/Kryolith

- c) Bestimmen Sie für die eingezeichneten Punkte 1, 2, 3 und 4 die Freiheitsgrade nach dem Gibbsschen Phasengesetz.

Aluminium(III)chlorid besitzt einen Schmelzpunkt von nur 192,4°C. Dennoch wird weitgehend darauf verzichtet AlCl_3 für die elektrochemische Gewinnung zu verwenden.

- d) *Geben Sie eine Begründung!*

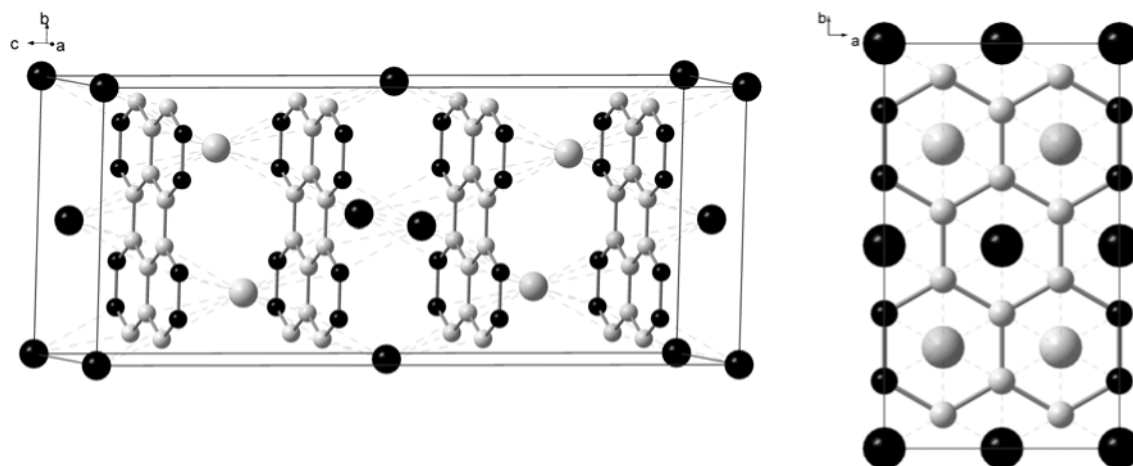
Aluminiumoxid reagiert bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff zu Aluminiumcarbid. Aluminiumcarbid liefert bei der Hydrolyse u.a. ein Gas.

Aufgaben 2. Runde

	ΔH_f° in kJ/mol	S_0 in J/(mol·K)
Al_4C_3 (s)	- 129,2	105
H_2O (l)	- 285,83	69,91
Gas bei der Hydrolyse	- 74,8	186,26
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (s)	- 2567,0	140,2

- e) Formulieren Sie die Bildungs-gleichung von Aluminiumcarbid sowie die Reaktions-gleichung der Hydrolyse (mit der Formel für das entstehende Gas)!
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse-reaktion bei 25°C. Auf welche Seite liegt das Gleichgewicht der Reaktion?
- f) Welche Masse Aluminiumcarbid wird benötigt, um 100 L des bei der Hydrolyse ent-stehenden Gases zu erzeugen ($p = 1013 \text{ hPa}$, $T = 298 \text{ K}$)?

Auch Interkalationsverbindungen von Graphit lassen sich formal zu den Carbiden zählen. Viele Elektronendonatoren, wie Alkali-, Erdalkali- oder Lanthanoidmetalle lagern sich in eine Graphitmatrix mit unterschiedlicher Stöchiometrie ein. Die Abbildung zeigt die Elementar-zelle einer Kohlenstoff-Kalium-Interkalationsverbindung.



Elementarzelle einer Interkalationsverbindung von Kalium in Graphit aus zwei unterschiedlichen Per-spektiven (die schwarz gefärbten Atome befinden sich teilweise in benachbarten Elementarzellen, große Atome: Kalium, kleine Atome: Kohlenstoff)

- g) Bestimmen Sie die Summenformel der dargestellten Verbindung.

Das Oxid von Aluminium findet sich in Form von Korund in zahlreichen natürlichen Lager-stätten. Der farblose Korund ist die fünfhärteste Substanz, die man kennt, und wird daher als Polier- und Schleifmittel eingesetzt. In der Kristallstruktur bilden die O^{2-} -Ionen eine hexa-gonal-dichteste Kugelpackung, die Al^{3+} -Kationen besetzen 2/3 der Oktaederlücken. Der Aus-

Aufgaben 2. Runde

tausch von wenigen Prozent Aluminium-Kationen gegen andere Metallionen führt zu intensiv gefärbten Edelsteinen: So enthält der rote Rubin Chrom(III)-Kationen, der blaue Saphir Eisen(II)- und Ti(IV)-Kationen.

- h) Geben Sie eine mögliche Erklärung für die Farblosigkeit von Korund und erläutern Sie mit Hilfe der Kristallfeldaufspaltung die Farbe des Rubins. Woher kommt die Farbe beim Saphir?*

Das grüne Chrom(III)oxid besitzt ebenfalls eine Korundstruktur. Auch hier sind Chrom(III)-Ionen für die Farbe verantwortlich.

- i) Warum unterscheiden sich die Farben von Chrom(III)oxid und Rubin? Geben Sie eine Erklärung mit Hilfe der Kristallfeldtheorie!*

Aufgabe 2-2 Synthese eines Kupfer-Komplexes

A ist eine fünfgliedrige cyclische Verbindung der Zusammensetzung 71,61 % C, 7,51 % H, 20,88 % N (Angaben in Massenprozent) mit der molaren Masse 67 g/mol.

B ist eine in p-Stellung substituierte aromatische Verbindung mit der Formel $C_{11}H_{14}O$, deren 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum unten angegeben sind. Im IR-Spektrum hat sie eine intensive Bande bei ca. 1700 cm^{-1} und reagiert positiv mit Tollens-Reagenz.

A und B werden im molaren Verhältnis 1:1 in Propansäure als Lösungsmittel bei Siedetemperatur in einem Kolben mit Rückflusskühler umgesetzt. Dabei entsteht die intensiv violett gefärbte makrocyclische Verbindung C (85,88 % C, 7,45 % H, 6,67 % N) mit der molaren Masse 839 g/mol, die im 1H -NMR-Spektrum 5 Signale bei -2,74; 1,61; 7,75; 8,15 und 8,87 ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 18 : 4 : 4 : 4 aufweist.

- a) Bestimmen Sie die Summenformel und die Strukturformel von A.*
- b) Ist A ein Aromat oder ein Antiaromat? Begründen Sie Ihre Entscheidung!*
- c) Geben Sie die Strukturformel und den Namen von B an.*
- d) Bestimmen Sie die Summenformel von C. Aus wie vielen Molekülen A und B wurde ein Molekül C aufgebaut?*
- e) Beschreiben Sie die ersten Schritte des Reaktionsmechanismus (vollständiger Einbau des ersten Moleküls B in das Gerüst von C) bei der Umsetzung von A mit B. Um welche Art Reaktionsmechanismus handelt es sich?*
- f) Geben Sie eine mesomere Grenzstruktur des macrocyclischen Systems von C an.*

Aufgaben 2. Runde

Im Verlauf der Reaktion von **A** mit **B** zu **C** findet eine Oxidation im Sinne einer Dehydrierung statt.

- g) *Geben Sie Möglichkeiten an, welche Oxidationsmittel an dieser Dehydrierung beteiligt sein könnten.*

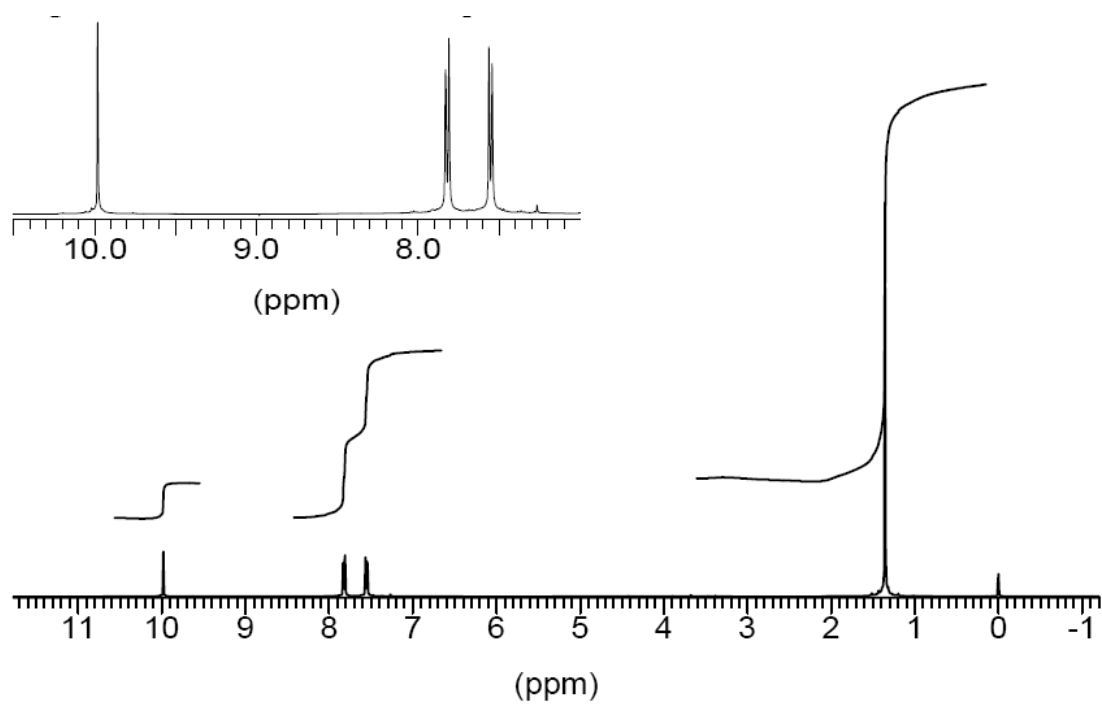
Verbindung **C** reagiert mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid als Lösungsmittel zum Komplex **D** ($\text{CuC}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4$).

- h) *Geben Sie eine mesomere Grenzstruktur des macrocyclischen Systems von **D** an.*
- i) *Geben Sie an, aus wie vielen π -Elektronen das größte **aromatische** System in Komplex **D** besteht und skizzieren Sie dies an einem selbstgewählten Beispiel.*
- j) *Geben Sie die energetische Reihenfolge der 3d-Orbitale des Cu^{2+} -Ions im Ligandenfeld des Liganden **C**²⁻ als Energieniveauschema an.*
- k) *Das paramagnetische d^9 -Valenzelektronensystem des Cu^{2+} -Ions kann prinzipiell zur Ausbildung von diamagnetischen Verbindungen führen. Erklären Sie diesen Sachverhalt.*

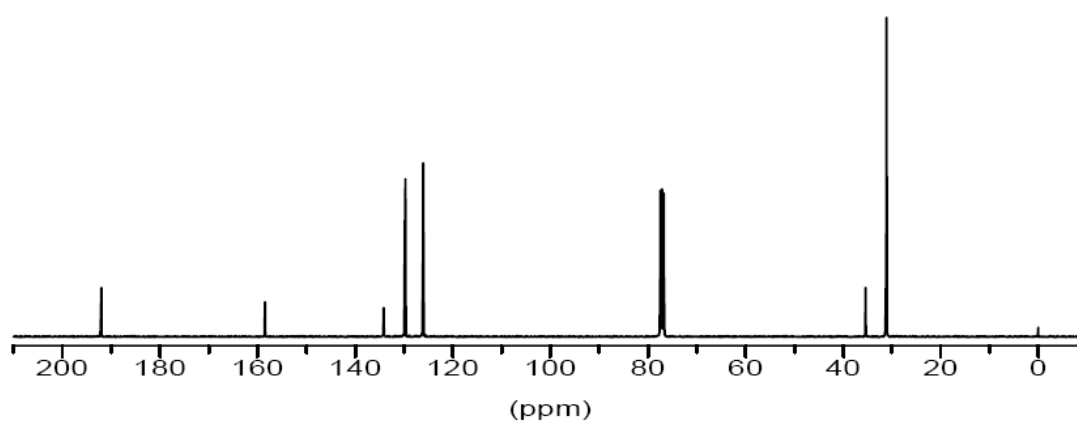
Diagramme siehe Seite 17

Aufgaben 2. Runde

^1H -NMR- Spektrum der Verbindung **B** (mit einem vergrößerter Ausschnitt):



^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **B**:

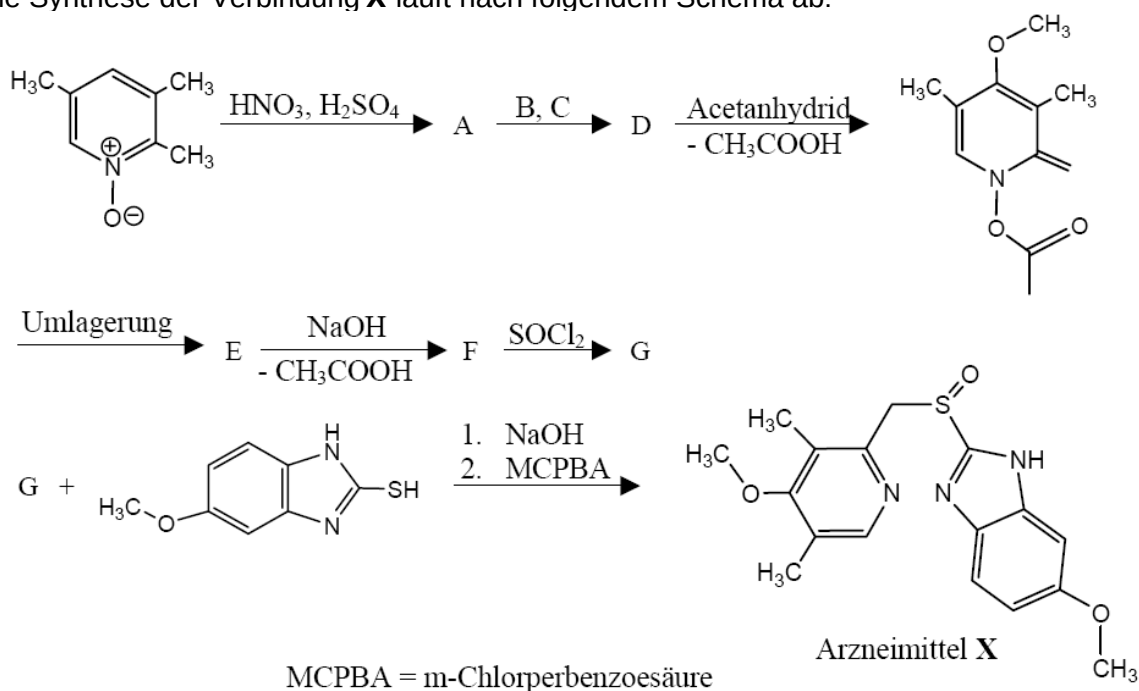


Das Signal bei ca. 77 ppm ist dem Lösungsmittel zuzuordnen.

Aufgabe 2-3 Untersuchung eines Arzneimittels

Untersucht wird ein Arzneimittel **X**, welches als Protonenpumpenhemmer wirkt. Es unterdrückt die Salzsäuresekretion im Magen und dient u.a. zur Behandlung von Magengeschwüren.

Die Synthese der Verbindung **X** läuft nach folgendem Schema ab:



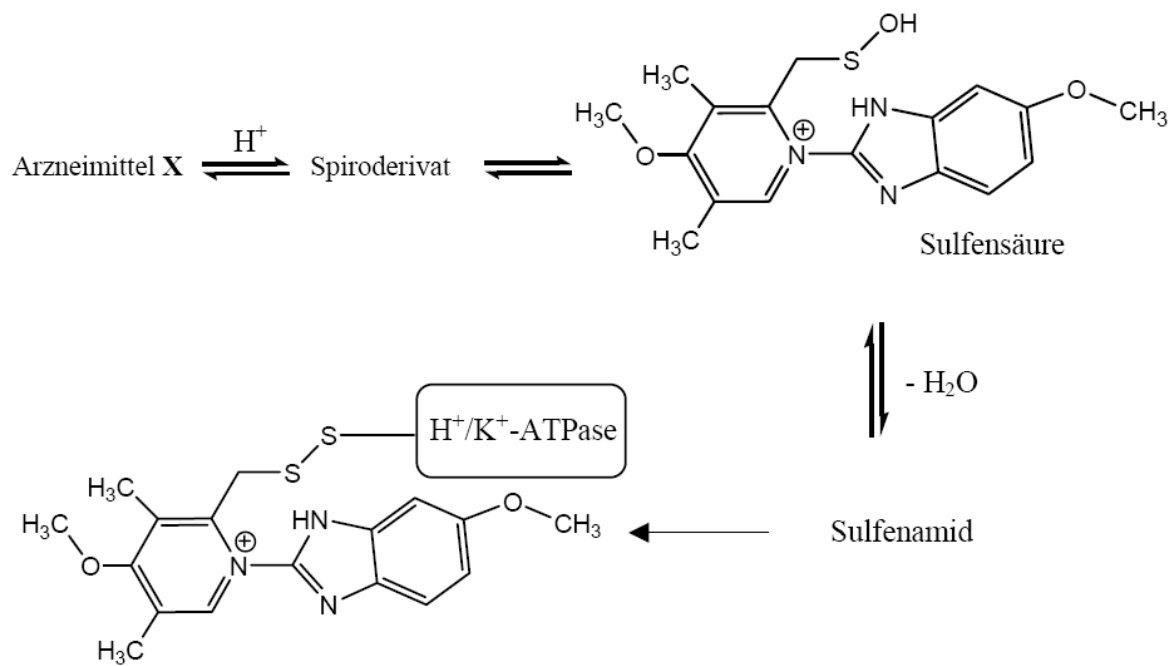
- Geben Sie den Namen der Ausgangsverbindung, sowie die Strukturen zu den Verbindungen **A**, **D**, **E**, **F**, **G** an.
- Geben Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **D** mit Acetanhydrid an. Hinweis: Beachten Sie die Möglichkeit von Tautomerie.
- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umlagerung. Was ist die Triebkraft der Reaktion?
- Wofür wurde MCPBA (m-Chlorperbenzoesäure) im letzten Schritt der Synthese verwendet?
- Ist das Syntheseprodukt chiral? Begründen Sie Ihre Antwort.

Verbindung **X** ist ein Prodrug. Prodrugs sind Stoffe, die erst durch den Stoffwechsel im Körper pharmakologisch wirksam werden. Das Arzneimittel **X** wird also erst im sauren Milieu in den aktiven Inhibitor der Protonenpumpen (H^+/K^+ -ATPase) umgewandelt. Dies geschieht über eine als Zwischenstufe entstehende Spiroverbindung mit anschließender Umlagerung in eine Sulfensäure. Die Sulfensäure geht dann unter Wasserabspaltung in den wirksamen

Aufgaben 2. Runde

Metaboliten, ein zyklisches Sulfenamid, über. Das Sulfenamid reagiert mit der H^+/K^+ -ATPase unter Ausbildung einer Disulfidgruppe und das Enzym wird irreversibel blockiert.

f) Geben Sie die Strukturformeln des Spiroderivats (Zwischenstufe) und des Sulfenamids an.





Auswahlverfahren 3. Runde

Klausur 1 Berlin und Köln: Aufgaben 3-01 bis 3-10

Klausur 2 Berlin und Köln: Aufgaben 3-11 bis 3-20

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,
Atommassen	benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem,
Konstanten	benutzen 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

FORMELN und DATEN

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

$$S^0(T) = S^0(298) + C_p \cdot \ln(T/298)$$

$$\Delta U_{\text{Reaktion}} = \Delta H_{\text{Reaktion}} + W \quad (\text{nur Volumenarbeit bei konstantem Druck: } W = - p \cdot \Delta V)$$

$$K_{th} = K_p \cdot p_0^{-\Delta n}; \quad K_{th} = K_c (\text{mol/l})^{-\Delta n} \quad \ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

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

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

Sonderformen

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

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

mit A Stoßfaktor
 E_a Aktivierungsenergie

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

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

mit ε Extinktionsfaktor
 d Länge der Küvette
 c Konzentration des farbigen Stoffes

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

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

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

Außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung

Aufgabe 3-1 Multiple Choice

Es kann eine oder es können mehrere Antworten richtig sein.

a) Welche Beziehungen zwischen den Radien der folgenden Spezies sind korrekt?

A) $r(\text{Na}) < r(\text{Na}^+)$; $r(\text{F}) \leq r(\text{F}^-)$	B) $r(\text{Na}) > r(\text{Na}^+)$; $r(\text{F}) \geq r(\text{F}^-)$	C) $r(\text{Na}) < r(\text{Na}^+)$; $r(\text{F}) \geq r(\text{F}^-)$	D) $r(\text{Na}) > r(\text{Na}^+)$; $r(\text{F}) \leq r(\text{F}^-)$
---	---	---	---

b) Bei welcher Reaktion (welchen Reaktionen) wird eine Zunahme der Entropie erwartet?

A) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	B) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$	C) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	D) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgBr}(\text{s})$
---	---	--	---

c) M sei ein dreiwertiges Metall, dass mit Säuren zu Wasserstoff und Salz reagiert. 2 mol M reagieren vollständig mit einer bestimmten Säure H_nA ($n = 1, 2$ oder 3) unter Bildung von 3 mol Wasserstoff. Welche der folgenden Salze könnten entstehen?

A) MA	B) M ₂ A	C) M ₃ A ₂	D) M ₂ A ₃	E) MA ₃
--------------	----------------------------	---	---	---------------------------

d) Ein Metall der 4. Periode wird in Wasser gegeben. Dabei findet eine heftige Reaktion mit Gasentwicklung statt. Kreuzen Sie die richtige Aussage an.

1. Es entsteht Sauerstoff.
2. Es entsteht Wasserstoff.
3. Die entstehende Lösg. reagiert sauer.
4. Die entstehende Lösg. reagiert ba-

A) nur 1 und 3	B) nur 2 und 3	C) nur 2 und 4	D) nur 1 und 4
-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

e) Welche der folgenden Paare sind korrespondierende Säure/Base-Paare?

A) $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	B) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_2^-$	C) HCl/Cl^-	D) $\text{HSO}_3^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	E) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$
---	---	------------------------------------	--	--

f) Das ^1H NMR Spektrum einer unbekannten Verbindung mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ zeigt nur zwei Sets von ^1H NMR Signalen bei δ 2,20 ppm (3 H Singulett) bzw. δ 4,02 ppm (2 H Singulett). Welches ist eine mögliche Strukturformel der unbekannten Verbindung?

A) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ **B)** $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$ **C)** $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ **D)** $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$

g) Wie viele aromatische Isomere gibt es von C_7H_7Cl ?

A)	2	B)	3	C)	4	D)	5	E)	6
-----------	---	-----------	---	-----------	---	-----------	---	-----------	---

h) ${}^8_3\text{Li}$ ist ein radioaktives Isotop, das β^- emittiert und ein instabiles Nuklid bildet. Dieses emittiert α -Teilchen. Welches stabile Isotop Y entsteht nach folgender Kettenreaktion



A) ${}^3_2\text{He}$	B) ${}^4_2\text{He}$	C) ${}^6_4\text{Be}$	D) ${}^{12}_6\text{C}$
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Aufgabe 3-2 Nicht gleich sauer werden

Gegeben seien zwei Säuren, Monochloressigsäure ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$) und Trichloressigsäure ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $K_2 = 0,2$).

- a) *Berechnen Sie die pH-Werte dieser Säuren.*
(Sinnvolle Vereinfachungen können auch zum richtigen Ergebnis führen.)
- b) 100 mL Monochloressigsäure sollen so verdünnt werden, dass die entstehende Lösung einen pH-Wert von 2,9 erreicht.
Berechnen Sie, auf welches Volumen verdünnt werden muss.
- c) *In welchem Volumenverhältnis muss man die gegebenen Säuren mischen, damit die Mischung einen pH-Wert von 2,3 erreicht? (Hinweis: Sie können bei Ihren Berechnungen von 1 L Monochloressigsäure ausgehen.)*

Aufgabe 3-3 VSEPR

Die räumliche Anordnung vieler Verbindungen lässt sich mit Hilfe der Elektronenpaar-Abstoßungsmethode (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion) bestimmen.

- a) Nehmen Sie an, es seien 2, 3, 4, 5 und 6 Valenzelektronenpaare um das Zentralatom A der Verbindung AX_2 oder des Ions AX_2^{-n} versammelt.
Wie viele Elektronenpaare können zu einer linearen Anordnung A-X-A führen? Zählen Sie dabei bindende und nichtbindende Elektronenpaare. Erklären Sie, warum die jeweilige Anordnung linear bzw. nicht linear ist (Zeichnungen).
- b) Betrachtete man bindende und nichtbindende Elektronenpaare als gleichwertig (was sie aber tatsächlich nicht sind), gäbe es bei einigen der linearen Fälle von a) mehr als eine mögliche Anordnung der Elektronenpaare. Das würde dann allerdings keine linearen Gebilde ergeben. *Geben Sie diese Fälle an.*
- c) Für welche der linearen Fälle von a) sind zur Zeit Moleküle oder Ionen bekannt?
Geben Sie die Ihnen bekannten Spezies an.
- d) Die Valence-Bond-Theorie kann ebenfalls dazu benutzt werden, den räumlichen Aufbau von Verbindungen zu erklären.
Geben Sie die Art der Hybridisierung zu jeder Anordnung von a) an.

Aufgabe 3-4 Gitter- und Bindungsenergien

Titan(II)-oxid hat dieselbe Kristallstruktur wie Kochsalz.

- a) *Zeichnen Sie (ordentlich!) eine Elementarzelle von Titan(II)-oxid.*

Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 0,420 nm.

b) Berechnen Sie die Dichte in g/cm^3 .

Gegeben seien die folgenden Daten:

Sublimationsenthalpie von Titan	425	kJ/mol
1. Ionisierungsenergie von Titan	658	kJ/mol
2. Ionisierungsenergie von Titan	1310	kJ/mol
Bindungsenergie von Sauerstoff	498	kJ/mol
Elektronenaffinität von O	- 141,5	kJ/mol
Elektronenaffinität von O^-	797,5	kJ/mol
Standardbildungsenthalpie von TiO	- 523	kJ/mol

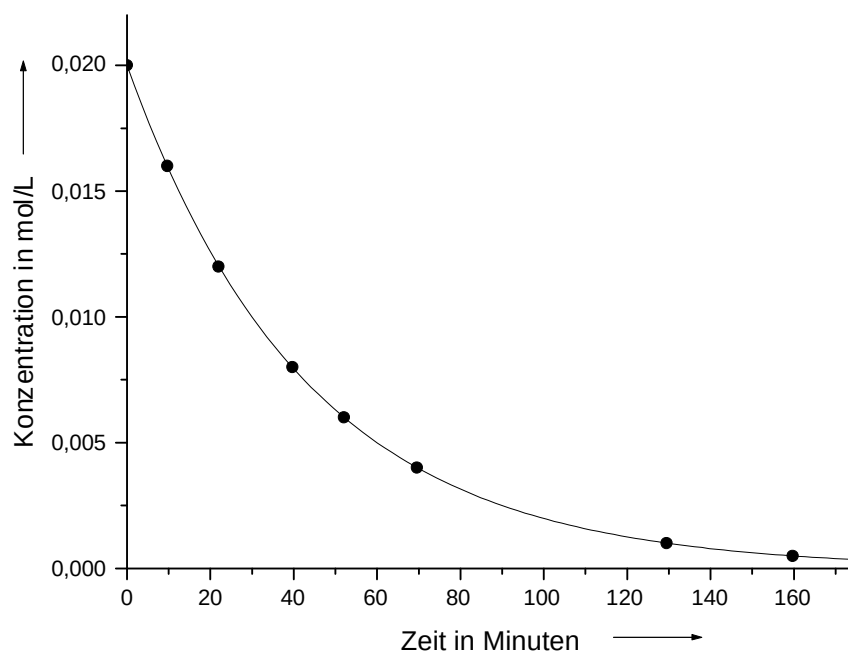
c) Berechnen Sie die Gitterenergie von Titan(II)oxid.

Die Bindungsenergie für eine N-N - Einfachbindung beträgt 163 kJ/mol und die für eine $\text{N}\equiv\text{N}$ - Dreifachbindung 945 kJ/mol. Vier Stickstoffatome könnten ein tetraedrisch gebautes N_4 - Molekül oder zwei N_2 - Moleküle bilden.

d) Geben Sie an, welcher Fall begünstigt ist und begründen Sie Ihre Ansicht.

Aufgabe 3-5 Kinetik

Die kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzung einer Verbindung A mit einer Anfangskonzentration 0,020 mol/L führt zu der unten dargestellten Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit.



- a) Bestimmen Sie aus der Zeichnung näherungsweise die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit.
- b) Prüfen Sie, ob es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.
- c) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

Aufgabe 3-6 Energetik

Ein übliches Experiment in Vorlesungen ist die elektrische Zündung eines Gemisches aus Methanol und Luft in einer Plastikflasche. Dazu wird flüssiges Methanol in eine 500 mL Flasche gegeben und geschüttelt, bis die Luft mit Methanoldampf gesättigt ist. Der Überschuss an flüssigem Methanol wird abgelassen, die Flasche verschlossen und das Gemisch dann gezündet.

- a) Geben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion von Methanol mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser an.
- b) Bestimmen Sie ΔH für die Reaktion in a).

Die Temperatur betrage 25°C, der herrschende Druck $1,100 \cdot 10^5$ Pa. Der Dampfdruck von Methanol bei 25°C beträgt $0,165 \cdot 10^5$ Pa. Die Luft enthalte 20 Vol% Sauerstoff und 80 Vol% Stickstoff.

- c) Bestimmen Sie das die Reaktion limitierende Reagenz in der 500 mL Flasche.
- d) Berechnen Sie die bei der Reaktion in c) freigesetzte Wärme in der 500 mL Flasche.
- e) Zeigen Sie, dass nach der Reaktion insgesamt $n_{\text{ges}} = 23,44 \cdot 10^{-3}$ mol vorliegen.
- f) Bestimmen Sie die Temperatur der Gase in der Flasche unter der Annahme, dass von der bei der Verbrennung freigesetzten Wärme 500 J zur Erwärmung der Gase zur Verfügung stehen. Bestimmen Sie den Druck bei dieser Temperatur.

Substanz	CH ₃ OH(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
ΔH_f in kJ·mol ⁻¹	- 201,5	- 393,5	- 241,5

Die Dichte des Gasgemisches nach der Verbrennung beträgt $1,30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, die Wärmekapazität dieser Mischung beträgt $1,01 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Aufgabe 3-7

Chlorsulfonsäure (HSO_3Cl) ist ein starkes Sulfonierungsmittel und kann in der organischen Chemie zur Einführung der Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ benutzt werden. In Wasser reagiert sie zu Schwefelsäure und Salzsäure.

Bei der Produktion von Chlorsulfonsäure entsteht eine Mischung der folgenden Verbindungen: HSO_3Cl , H_2SO_4 und SO_3 . Es soll der Gehalt dieser Verbindungen in technischer Chlorsulfonsäure bestimmt werden.

Dazu werden 2,9426 g des Produktes in 50 mL Natronlauge ($c = 1,9820 \text{ mol/L}$) gelöst und die erhaltene Lösung auf 100 mL aufgefüllt.

20 mL dieser Lösung werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung ($c = 0,1120 \text{ mol/L}$) titriert, 35,70 mL Verbrauch.

Weitere 20 mL der Lösung werden mit Salzsäure ($c = 0,1554 \text{ mol/L}$) titriert, 33,60 mL Verbrauch.

- Geben Sie die Gleichungen aller chemischen Reaktionen an, die bei den oben genannten Operationen ablaufen.*
- Berechnen Sie die Zusammensetzung (in Massenprozent) der untersuchten Portion Chlorsulfonsäure*

Aufgabe 3-8 Reaktionen mit Alkenen

2-Methyl-1-buten reagiert in Tetrachlorkohlenstoff mit Bromwasserstoff zu 2-Brom-2-methylbutan.

- Formulieren Sie das Reaktionsschema dieser Umsetzung.*
- Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion.*

2-Pentyl-1,3-butadien in Tetrachlorkohlenstoff reagiert mit Bromwasserstoff im Überschuss.

- Formulieren Sie das Reaktionsschema. Geben Sie den Namen des Reaktionsproduktes an.*

Die Reaktion von 2-Methyl-1-buten mit Bromwasserstoff wird anstatt in Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Lösung durchgeführt.

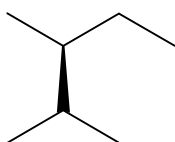
- Geben Sie das Reaktionsschema für die Bildung des Hauptproduktes dieser Reaktion wieder.*
- Geben Sie den Mechanismus für die Bildung des Hauptproduktes wieder.*

Die Reaktion von 2-Methyl-1-buten mit Bromwasserstoff wird bei dieser Reaktion in Methanol als Lösemittel durchgeführt.

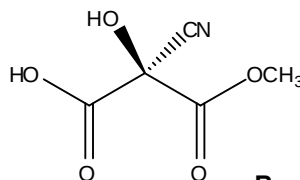
- f) Geben Sie das Reaktionsschema für die Bildung des Hauptproduktes wieder. Geben Sie den Namen des Hauptproduktes an.

Aufgabe 3-9 Stereochemie

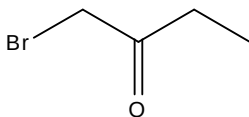
- a) Bestimmen Sie in den nachfolgenden Molekülen eventuell vorhandene chirale Zentren (mit *). Charakterisieren Sie die absolute Konfiguration der Moleküle mit Hilfe der R/S-Nomenklatur.
- b) Welche der vorliegenden Verbindungen stehen in enantiomere bzw. diastereomere Beziehung zueinander? Welche Verbindungen sind identisch?



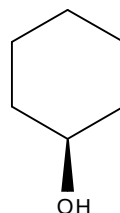
A



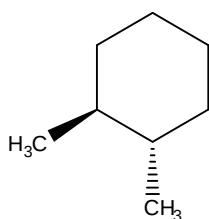
B



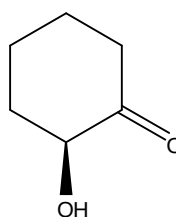
C



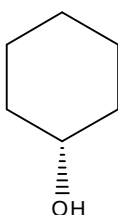
D



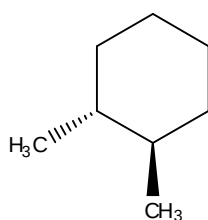
E



F



G



H

Aufgabe 3-10 Reaktionen von Enolat-Ionen

Teil A:

1-Brombutan (RBr) reagiert in Ethanol in Gegenwart von Natriumethanolat mit Malonsäurediethylester (Malonsäure: $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$) zur Verbindung **A**: $\text{RHC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

a) Formulieren Sie das Reaktionsschema dieser Umsetzung.

Bei der Reaktion bildet sich aus dem Malonsäureester ein Enolat-Ion, das mit dem Alkylbromid reagiert.

b) Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion. Um was für einen Typ von Reaktion handelt es sich?

Wird Verbindung **A** mit wässriger Säure erhitzt, hydrolysiert die Verbindung und es spaltet sich Kohlenstoffdioxid ab.

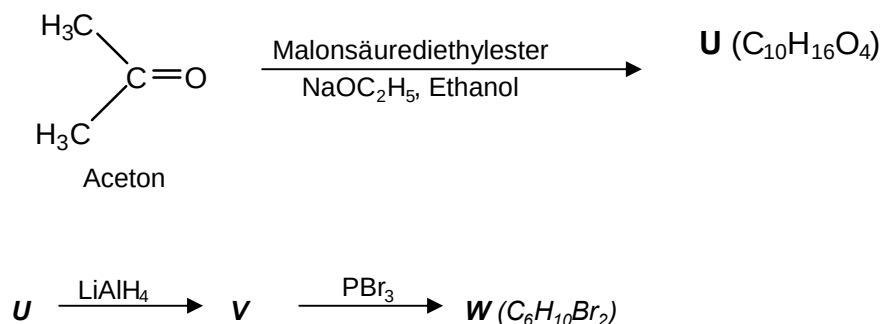
c) Welche Verbindung **B** entsteht aus Verbindung **A**?

Lässt man Verbindung **A** allerdings in Ethanol mit Natriumethanolat diesmal mit Methyljodid reagieren, bildet sich Verbindung **C**.

d) Formulieren Sie die Bildung von **C** in einem entsprechenden Reaktionsschema.

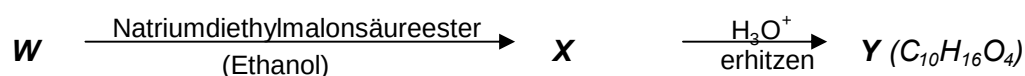
Teil B:

Folgende Reaktionen werden durchgeführt.



Auch Verbindung **W** reagiert mit Natriumdiethylmalonsäureester zur Verbindung **X**.

Beim Erhitzen in Säure entsteht durch Abspaltung von Kohlenstoffdioxid die Verbindung **Y**.



e) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **U** bis **Y** an.

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Es kann eine oder es können mehrere Antworten richtig sein.

- a) Wie viele Elektronen werden von einem Mol Permanganationen aufgenommen, wenn es in saurer Lösung vollständig mit einem Reduktionsmittel reagiert?

A) 5	B) $6,02 \cdot 10^{23}$	C) 5 mol	D) $\frac{1}{5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$	E) $5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$
-------------	--------------------------------	-----------------	--	--

- b) Was ist keine Redoxreaktion?

A) Reaktionen im Autokatalysator	B) Schwarzfärbung von geschälten Äpfeln	C) Kalkablagerungen in der Waschmaschine	D) Sauerwerden von Wein
---	--	---	--------------------------------

- c) Welche(r) der folgenden Stoffe zeigen (zeigt) bei der Lösung in Wasser eine saure Reaktion?

A) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	B) BaCO_3	C) NaHCO_3	D) KCN	E) AlCl_3
--	---------------------------	----------------------------	---------------	---------------------------

- d) Man mischt 0,1 molare Lösungen der folgenden Paare von Reagenzien bei Raumtemperatur. Bei welchem Paar erhält man keinen Niederschlag?

A) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3$	B) $\text{NaOH} + \text{CuSO}_4$	C) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	D) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2$	E) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$
--	---	--	---	---

- e) Welches Salz wird voraussichtlich den größten Betrag an Gitterenergie haben?

A) LiF	B) LiI	C) CsF	D) CsI
---------------	---------------	---------------	---------------

- f) Welche der nachstehenden Formeln gibt unter Berücksichtigung der Bindungswinkel die richtige Struktur für die Peroxosalpetrige Säure ONOOH an?

(keine der gezeichneten Bindungen ragt aus der Zeichenebene heraus!)

A) $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{OH}$	B) $\text{O}=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	C) $\text{O}=\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	D) $\text{O}=\text{N}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$
--	--	--	--

- g) Welche der folgenden organischen Verbindungen mit der molaren Masse M in g/mol hat den höchsten Siedepunkt?

A) Propanal (M = 58)	B) Aceton (M = 60)	C) 2-Propanol (M = 60)	D) Essigsäure (M = 60)	E) n-Butan (M = 58)
--------------------------------	------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------

- h) Welche der folgenden Spezies sind paramagnetisch? 1. Ti^{4+} 2. Co^{2+} 3. Zn^0

A) nur 1	B) nur 2	C) nur 3	D) nur 1 und 2	E) nur 1 und 3
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------------	-----------------------

Aufgabe 3-12 Zu fett?

Ein Mensch mit der Masse 80 kg enthalte 0,35 Massenprozent Kalium mit einem Anteil von 0,012 % an ^{40}K an der Gesamtmasse Kalium.

- a) Berechnen Sie die mittlere Zerfallsrate (Zerfälle/s) von ^{40}K (Halbwertszeit $4,5 \cdot 10^{10}$ Jahre) in diesem Menschen.

Es wurde vorgeschlagen, den Fettgehalt eines Menschen durch Messung der durch ^{40}K bedingten Strahlung festzustellen.

- b) Erwarten Sie von einem beleibten Menschen eine höhere oder eine niedrigere Anzahl von Zerfällen pro kg Körpergewicht? Begründen Sie.

Aufgabe 3-13 pH, pK, Gleichgewichte

25,00 mL einer wässrigen Lösung von Anilin ($c = 0,08 \text{ mol/L}$) werden mit 25,00 mL einer wässrigen Lösung von 4-Chlorbenzolsulfonsäure ($c = 0,060 \text{ mol/L}$) gemischt. Zu dieser Mischung wird 1 mL Indikator (HIn, $c = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) gegeben und das ganze auf 100,00 mL verdünnt.

Von dieser Lösung wird die Absorbanz (Extinktion) in einer Zelle der Länge $d = 5 \text{ cm}$ gemessen: $A = 0,110$.

- a) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.
b) Berechnen Sie den pK_a -Wert des Indikators HIn. (Nehmen Sie für diesen Aufgabenteil $\text{pH} = 5$ für die Lösung an. Das ist nicht der in a) errechnete Wert!)

Gegebene Daten:

$$pK_b(\text{Anilin}) = 9,37 \quad pK_a(4\text{-Chlorbenzolsulfonsäure}) = 3,98$$

$$\text{Extinktionskoeffizienten bei } 550 \text{ nm} \quad \epsilon_{550}(\text{HIn}) = 2,26 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{550}(\text{In}^-) = 1,53 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Aufgabe 3-14 Vergleiche im Periodensystem

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente des Periodensystems verändern sich in charakteristischer Weise, sowohl innerhalb einer Gruppe wie auch innerhalb einzelner Perioden. Im folgenden sollen die Eigenschaften von Wasserstoffverbindungen unterschiedlicher Hauptgruppenelemente des Periodensystems bestimmt werden.

		$(\text{BH}_3)_x$		NH_3		HF
NaH	MgH_2	$(\text{AlH}_3)_y$	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
				AsH_3		HBr
				SbH_3		HI
				BiH_3		

- Wie liegt der Wasserstoff in NaH und in MgH_2 gebunden vor? Begründen Sie Ihre Antwort und schlagen Sie Experimente als Belege vor.
- Geben Sie an, wie sich x und y bei den Wasserstoffverbindungen der 3. Hauptgruppe unterscheiden. Erklären Sie den Bindungstyp, Gemeinsamkeiten und Unterschiede.
- Wie verändert sich die Basenstärke der Wasserstoffverbindungen der 5. Hauptgruppe mit steigender molarer Masse in wässriger Lösung? (ohne Begründung)
- Wie verändert sich die Säurestärke der Halogenwasserstoffverbindungen mit steigender molarer Masse in wässriger Lösung? Begründen Sie Ihre Aussage.
- Wie verändern sich Säurestärke und Bindungstyp der Wasserstoffverbindungen innerhalb der 3. Periode? Charakterisieren Sie die Sachverhalte am Beispiel von SiH_4 und H_2S .

Aufgabe 3-15 Elektrochemie und Löslichkeitsprodukt

Lösung A mit $\text{pH} = 4$ enthalte Mn^{2+} - ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) und MnO_4^- - Ionen ($c = 0,004 \text{ mol/L}$). Taucht man eine Platinelektrode hinein, entsteht die Halbzelle A.

Lösung B mit $\text{pH} = 9$ enthalte Kaliumchromat ($c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) über einem Bodensatz von Ag_2CrO_4 . Taucht man eine Silberelektrode ein, entsteht Halbzelle B.

Die Halbzellen werden mit einer Salzbrücke verbunden und die Zellspannung bei 25°C gemessen: $0,573 \text{ V}$.

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,491 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$$

- Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat.
- Erklären Sie, warum die Angabe der pH -Werte für diese Aufgabe wichtig ist.

Mangan kommt in vielen unterschiedlichen Oxidationszahlen vor. Man findet in Tabellen

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,181 \text{ V} \quad (\text{Mn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Mn})$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,679 \text{ V} \quad (\text{MnO}_4^- + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O})$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,564 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,491 \text{ V}$$

- Bestimmen Sie $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ und $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$.

Aufgabe 3-16 Anorganische Reaktionen

Ein Stoff A zeigt die folgenden Eigenschaften bzw. Reaktionen:

- (1) A löst sich in verdünnter Salzsäure, es entsteht eine Lösung B.
- (2) Eine für eine vollständige Reaktion nicht ausreichende Menge Zinkpulver reagiert mit der Lösung B, es wird umgerührt und gefiltert. Man erhält so einen Niederschlag C.
- (3) C reagiert mit Sauerstoff zu A.

Als Materialien für A kommen in Frage: Cu, CuO, ZnO, MgO, Mg.

a) *Geben Sie an, was A ist. Begründen Sie Ihre Entscheidung genau.*

In vier nicht gekennzeichneten Reagenzgläsern befinden sich verdünnte wässrige Lösungen von Natriumsulfid, Natriumcarbonat, Salzsäure und Schwefelsäure.

Als Reagenzien stehen eine Bariumhydroxidlösung und Magnesiumpulver zur Verfügung.

b) *Entwerfen Sie ein Schema, nach dem man die Lösungen identifizieren könnte. Dabei sollen zur Identifizierung aller Lösungen insgesamt nicht mehr als 6 Tests nötig sein.*

Ein Test ist definiert als das Einwirken **einer** der Lösungen in den unbeschrifteten Reagenzgläsern mit **einem** der zusätzlichen Reagenzien oder mit dem Inhalt **eines** anderen unbeschrifteten Reagenzglases.

c) *Schreiben Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen auf.*

Aufgabe 3-17 Energetik

Kohlenstoffdioxid zersetzt sich bei hohen Temperaturen in geringfügigem Ausmaß in Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff. Der Anteil des CO₂, der sich bei einem Gleichgewichtsgesamt-
druck von 1013 hPa zersetzt hat, beträgt bei 1000 K $2,0 \cdot 10^{-7}$ und bei 1400 K $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Betrachten Sie $p_{\text{standard}} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa als Standarddruck.

a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung der thermischen Dissoziation auf.*

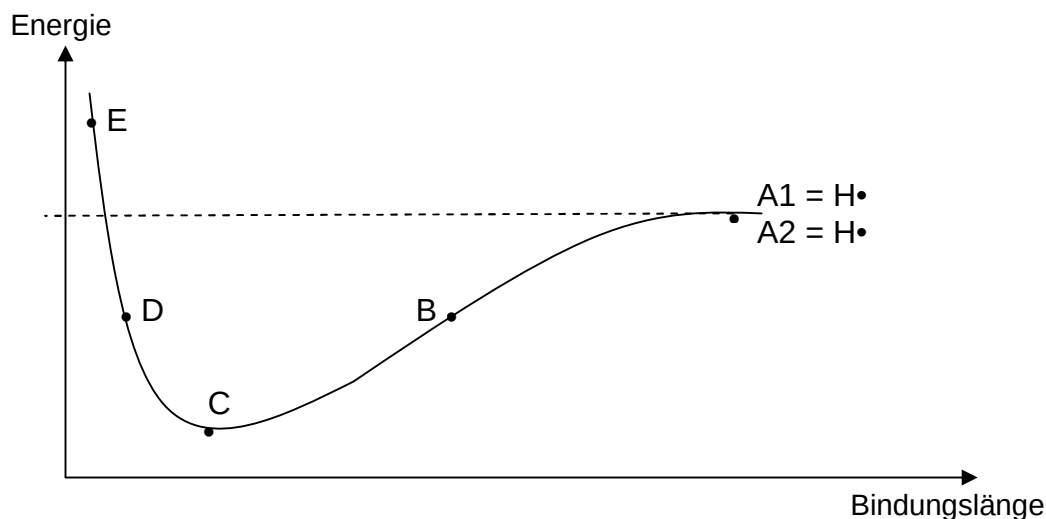
b) *Berechnen Sie $K_p(1000)$, $K_p(1400)$, $\Delta G^\circ(1000)$, $\Delta H^\circ(1000)$ und $\Delta S^\circ(1000)$ unter der Annahme, dass die Reaktionsenthalpien im beschriebenen Temperaturintervall konstant sind.*

c) *Wie wird sich der Bruchteil des zersetzten Kohlenstoffdioxids ändern, wenn man den Gesamtdruck auf 101,3 hPa senkt. Geben Sie zuerst eine qualitative Antwort, die Sie dann durch eine Rechnung für 1000 K beweisen.*

(Auch hier führen sinnvolle Abschätzungen zu einer Vereinfachung der Rechnung.)

Aufgabe 3-18 Bindung und Strukturen

Im nachfolgenden Diagramm ist dargestellt, wie sich die Energie zweier H-Atome bei einer gegenseitigen Annäherung verändert.

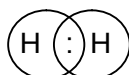


- a) Geben Sie an jedem der Punkte B, C, D und E den Energiegehalt des Systems relativ zu zwei isolierten H-Atomen wieder. Begründen Sie eventuelle Energieunterschiede zu den beiden H-Atomen A1 und A2 durch Überlappung der s-Orbitale nach der Valence-Bond-Theorie (siehe unten). Machen Sie Aussagen zur Stabilität des Systems an den Punkten B, C, D und E.
- b) Welcher Punkt entspricht dem stabilen H_2 -Molekül?
Geben Sie die Bindungslänge und die Bindungsstärke als Abschnitte auf den Achsen des Diagramms an.

Die Lewis-Formel für H_2 kann folgendermaßen wiedergegeben werden: $H : H$

Die Valence-Bond-Theorie beschreibt Bindungen als Überlappungen von Atomorbitalen.

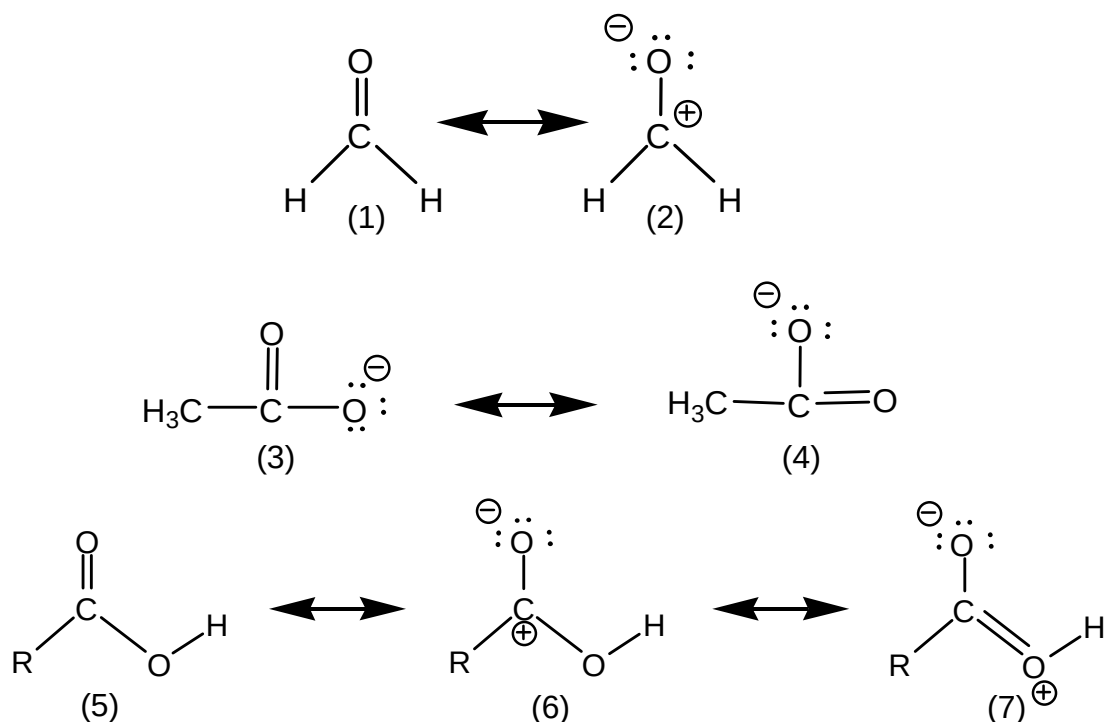
Z.B. lässt sich H_2 beschreiben als



- c) Geben Sie die Lewis-Formeln und die Bindungen nach der Valence-Bond-Theorie für N_2 wieder.
- d) Zeichnen Sie das MO-Diagramm für O_2 . Gehen Sie von den 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome aus.
- e) Schätzen Sie den Tetraederwinkel von Ammoniak ($\angle HNH$) und Wasser ($\angle HOH$) gegenüber dem Tetraederwinkel von Methan ($\angle HCH$) ab.
Zeichnen Sie die Strukturen von Ammoniak und Wasser und geben Sie den Grund für die Veränderung des Tetraederwinkels an.

Zahlreiche Moleküle werden in Form von zwei oder mehreren Resonanzstrukturen geschrieben.

f) Welche Resonanzstruktur hat einen größeren Anteil an der tatsächlichen Struktur?



g) Was repräsentiert eine einzelne Resonanzstruktur?

Für eine Summenformel gibt es häufig mehrere Strukturmöglichkeiten (Konstitutionsisomere).

h) Zeichnen Sie alle möglichen Konstitutionsisomere für C_4H_6 . (9 Beispiele sind zu überbieten).

Aufgabe 3-19 Reaktionen und Analyse

Eine ringförmige Verbindung **A** (Summenformel: C_7H_{12}) soll analysiert werden.

Dazu führt man mit der Verbindung **A** eine Ozonolyse durch und arbeitet das entstandene Reaktionsprodukt reduktiv mit Zink/Säure auf. Man erhält eine einzige Verbindung **B**: 2,2-Dimethylpentan-1,5-dial (Summenformel: $C_7H_{12}O_2$).

Weiter lässt man Verbindung **A** unter milden Bedingungen mit Permanganat in alkalischer Lösung bei $0^\circ C$ reagieren. Es entsteht Verbindung **C** (Summenformel: $C_7H_{14}O_2$). Verbindung **C** zeigt keine messbare optische Aktivität.

In einer erhitzten wässrigen Kaliumpermanganatlösung entsteht dagegen mit **A** durch Ringöffnung eine Verbindung **D** mit sauren Eigenschaften (Summenformel: $C_7H_{12}O_4$).

Zum Schluss wird Verbindung **A** mit einer Persäure behandelt. Es entstehen zwei Verbindungen **E** und **F** (Summenformel jeweils: $C_7H_{14}O_2$), die beide optisch aktiv sind.

a) Bestimmen Sie die Verbindungen A bis F.

Geben Sie jeweils die Reaktionsschemata an, die zu den Verbindungen B bis F führen.

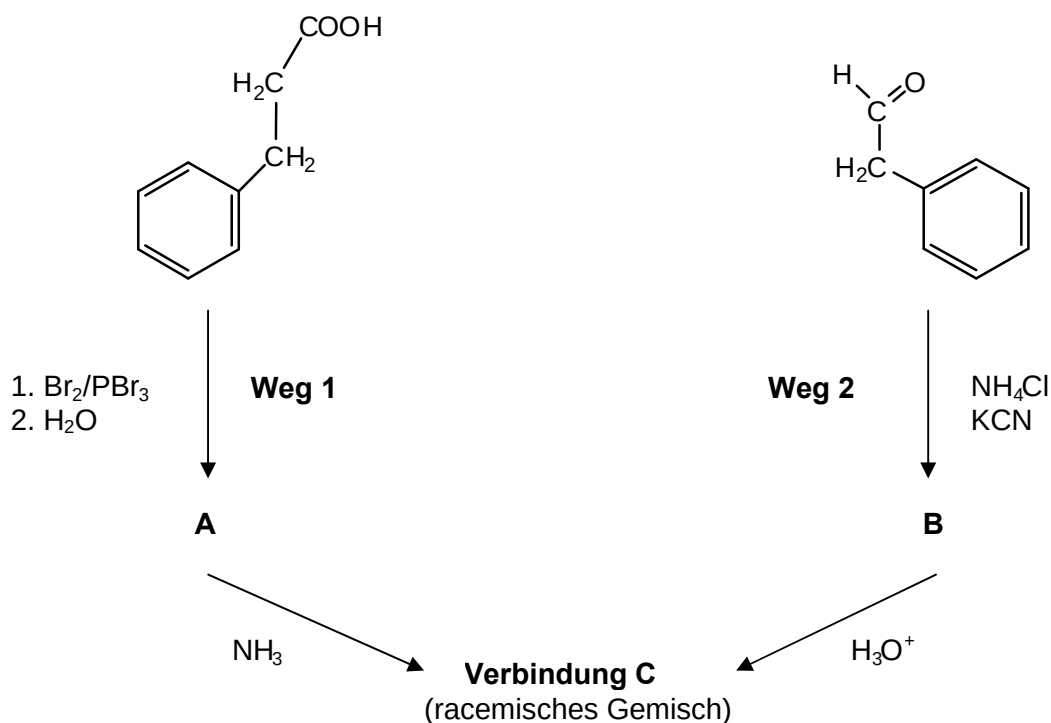
b) Formulieren Sie den Mechanismus, der zur Verbindung C führt.

c) Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindungen C, E und F.

Geben Sie an, welche der Paare C/E, C/F und E/F Enantiomere bzw. Diastereomere sind.

Aufgabe 3-20 Organische Synthese

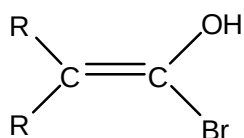
Verbindung **C** kann über zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Verbindung **C** entsteht bei dieser Synthese als racemisches Gemisch.



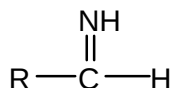
a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** wieder. Geben Sie den Namen der Verbindung **C** an.

- b) Zeichnen Sie die beiden Enantiomere in der Fischer-Projektion (Kohlenstoffatom der Kette mit der höchsten Oxidationszahl nach oben!). Bestimmen Sie, welches Enantiomer R- bzw. S-Konfiguration besitzt.
- c) Geben Sie die Mechanismen für die Bildung von **A** und **B** wieder.

Hinweis Weg 1: Es entsteht als Zwischenstufe ein Enol:

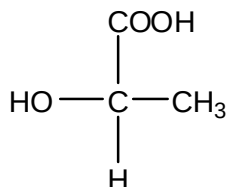


Hinweis Weg 2: Es entsteht in der Reaktion mit NH₃ als Zwischenstufe ein Imin.



Das Racemat der Verbindung **C** wird mit R-Milchsäure versetzt (Milchsäure: CH₃CH(OH)COOH).

- d) Zeichnen Sie R-Milchsäure in der Fischer-Projektion .
- e) *Gibt die nachfolgende Fischer-Projektion der Milchsäure die R- oder S-Form wieder?*



- f) Welche Salze bilden sich nach Zugabe von R-Milchsäure? Geben Sie jeweils die Strukturformeln für das Kation und Anion der Salze an. In welcher Konfiguration (R- oder S-Form) liegen die Ionen jeweils vor?
- g) *Erklären Sie, wie Sie nach der Zugabe der R-Milchsäure aus dem Salzgemisch reine Enantiomere der Verbindung C erhalten können.*

Vierte Runde (Theorie)

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

4-1 Atome - Aufbau und Zerfall

Das Element Nr. 117 (Ununseptium, Uus) ist zwar noch nicht erzeugt worden, man kann aber spekulieren.

- a) *Geben Sie seine vermutliche Elektronenkonfiguration in der Form $1s^2 2s^2 p^6 3...$ (ohne Abkürzungen) an. Zu welcher Gruppe könnte es gehören?*

Das Element Kohlenstoff besteht aus den stabilen Isotopen ^{12}C (98,90 Massenprozent) und ^{13}C (1,10 Massenprozent). Außerdem enthält Kohlenstoff einen sehr kleinen Anteil des radioaktiven Isotops ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ Jahre). Es entsteht in der Atmosphäre durch kosmische Strahlung aus Stickstoff durch Beschuss mit Neutronen. ^{14}C ist ein β -Strahler.

- b) *Geben Sie je eine Gleichung für die Bildung und für den Zerfall von ^{14}C an.*

$^{14}\text{CO}_2$ vermischt sich mit dem restlichen CO_2 und geht so in den CO_2 -Kreislauf der Natur ein. Die Zerfallsrate des am natürlichen CO_2 -Kreislauf beteiligten Kohlenstoff beträgt 13,6 Zerfälle/min pro g Kohlenstoff. Wenn pflanzliches Material abstirbt, nimmt die Zerfallsrate des Kohlenstoffs entsprechend ab.

Für die Zerfallsrate von ^{14}C gilt (N = Anzahl der Atome, t = Zeit, λ = Zerfallskonstante):

$$\text{Zerfallsrate} = - \frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N.$$

Integration dieser Gleichung führt zu dem bekannten Zeitgesetz für den radioaktiven Zerfall. Für ein Stück Holz aus einem Wikingerschiff wurde im Jahr 1983 eine Zerfallsrate von 12,0 Zerfällen/min pro g Kohlenstoff gemessen.

- c) *In welchem Jahr wurde der Baum gefällt?*
- d) *Welchen Wert hat das Isotopenverhältnis (Anzahl der Atome ^{12}C /Anzahl der Atome ^{14}C) von Kohlenstoff, der am natürlichen CO_2 -Kreislauf beteiligt ist?*

Bei der Entstehung der Elemente sind unter anderem viele Radionuklide entstanden. Einige von ihnen, wie bestimmte Uran- und Thoriumisotope, sind aufgrund ihrer Langlebigkeit immer noch auf der Erde vorhanden. Natürliches Uran besteht aus mehreren Isotopen, die langlebigsten sind ^{238}U (99,275 %, $t_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ a) und ^{235}U (0,720 %, $t_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ a). Die anderen Uranisotope haben wesentlich kürzere Halbwertszeiten. Thorium besteht ausschließlich aus dem langlebigen Isotop ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ a). Ein weiteres, relativ langle-

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

biges Isotop war ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6 \text{ a}$), das aber bereits zerfallen ist. Alle diese Isotope unterliegen dem α -Zerfall.

e) Zu welchem Zeitpunkt in der Vergangenheit war der Anteil beider Uranisotope gleich?

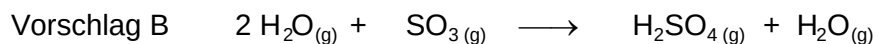
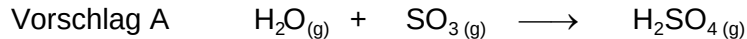
Im natürlichen Uran findet sich noch ein weiteres Isotop ^{234}U mit einem Anteil von etwa 0,005%. Es ist nicht mehr aus der Entstehungszeit der Erde vorhanden, sondern wird laufend durch Zerfall eines der vier oben genannten Isotope gebildet. Es hat sich ein radioaktives Gleichgewicht eingestellt, bei dem die Konzentration des ^{234}U konstant ist, d.h. die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit sind gleich.

f) Aus welchem der oben genannten Isotope entsteht ^{234}U durch eine Reihe von α - und β^- -Zerfällen? Geben Sie den Bildungsweg an.

g) Berechnen Sie die Halbwertszeit von ^{234}U .

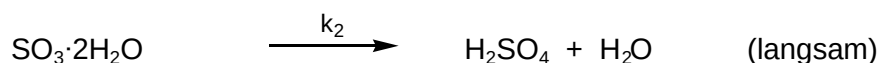
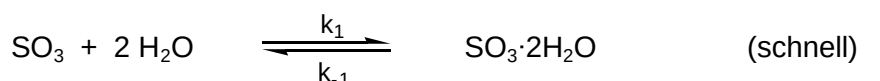
Aufgabe 4-2 Wie funktioniert es?

Für die Entstehung von Schwefelsäure in der Atmosphäre kann man zwei mögliche Reaktionen vorschlagen:



a) Welche Reaktionsordnungen würden Sie bei der Anwendung der einfachen Stoßtheorie für Vorschlag A bzw. Vorschlag B erwarten?

Vorschlag B könnte nach dem folgenden Zweistufenprozess ablaufen:



($\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein durch Wasserstoffbrücken stabilisierter Komplex. Es gilt $k_2 \ll k_1$ und k_{-1})

b) Leiten Sie das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Schwefelsäure und daraus die Reaktionsordnung des Zweistufenmechanismus für Vorschlag B her. Benutzen Sie dabei die Näherung des stationären Zustands (steady-state approximation).

Neuere quantenchemische Untersuchungen haben gezeigt, dass die „Aktivierungsenergien“ für die Bruttovorgänge (Gesamtprozeß) A und B die folgenden Werte haben:

$$E_a(\text{A}) = + 80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag A} \quad E_a(\text{B}) = - 20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag B}$$

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- c) Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur (Arrheniusgleichung) für jeden der beiden Vorschläge an und sagen Sie die jeweilige Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten voraus.

Die Bildung von H_2SO_4 ist in der oberen Atmosphäre ($T = 175 \text{ K}$) schneller als an der Erdoberfläche ($T = 300 \text{ K}$).

- d) Welche der vorgeschlagenen Reaktionen muß in der oberen Atmosphäre überwiegen?

Aufgabe 4-3 Vermischtes aus der Anorganik

A

Will man den Eisengehalt einer Lösung bestimmen, die sowohl Fe^{3+} als auch Fe^{2+} enthält, müsste man alle Eisenionen in Fe^{3+} oder in Fe^{2+} überführen.

Unten in der Tabelle ist eine Reihe von Redoxpaaren mit ihren Potenzialen angegeben.

		E° in V
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+ 0,77
Fe^{2+}	Fe	- 0,41
I_2	2 I^-	+ 0,54
$\text{SO}_4^{2-} (\text{H}^+)$	H_2SO_3	+ 0,20
Sn^{4+}	Sn^{2+}	+ 0,15
Zn^{2+}	Zn	- 0,76

- a) Welche davon sind in der Lage, unter Standardbedingungen Fe^{3+} in Fe^{2+} zu überführen? Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen an.
- b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für **eine** der in Frage kommenden Reaktionen.

Das Kation Fe^{3+} oder besser $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ kann als Säure mit $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ wirken.

- c) Geben Sie die Gleichung für die Protolysereaktion an.

Eine Lösung enthalte $c_{\text{gesamt}}(\text{Fe}^{3+}) = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- d) Bestimmen Sie den erwarteten pH-Wert und geben Sie den Protolysegrad α ($\alpha = c_{\text{protolysierte Ionen}}/c_{\text{gesamt}}$) an.

Ob sich so ein pH-Wert wirklich einstellt, hängt u.A. auch davon ab, ob nicht $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit dem Löslichkeitsprodukt $K_{\text{sp}} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ausfällt.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Bei $c_{\text{gesamt}}(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ergibt sich nach einer zu d) analogen Rechnung $\alpha = 0,74$.

- e) *Prüfen Sie, ob sich aus einer solchen Lösung ein Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bilden würde.*

B

Das Silikation (SiO_4^{4-}) leitet sich von der Monokieselsäure H_4SiO_4 ab. Diese Säure neigt zur intermolekularen Kondensation.

Die Sauerstoffverbindungen von Silicium bestehen aus tetraedrischen Bausteinen, die einzeln, in Gruppen, Ketten oder Schichten in den Kristallstrukturen der Verbindungen vorliegen können oder ein dreidimensionales Gerüst bilden.

Eine allgemeingültige Summenformelschreibweise für die Sauerstoffverbindungen lautet $[\text{Si}_x\text{O}_y]^n$.

- f) *Geben Sie eine Formel für die Ladung n in Abhängigkeit von x und y an!*
g) *Über wie viele Ecken ist im Anion $(\text{SiO}_3^{2-})_m$ ein Tetraeder mit den anderen verbunden?*
h) *Wie lautet die Formel für eine Sauerstoffverbindung von Silicium, bei der 4 Tetraeder als über die Ecken verknüpfte Kette und Silber als Kation vorliegen?*

Lapislazuli, ein als Schmuckstein verwendetes tiefblaues Mineral, besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst, in dem jeweils drei von sechs Si-Atomen durch Aluminiumatome ersetzt sind. Die blaue Farbe rührt von S_3^- -Ionen her. Das Anzahlverhältnis der Tetraeder zu den S_3^- -Ionen beträgt 6:1. Als Kationen enthält das Mineral Natriumionen.

- i) *Wie lautet die Formel für Lapislazuli?*
j) *Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff bei der Behandlung von Lapislazulipulver mit Salzsäure.*
k) *Zeichnen Sie die Lewisformel für das Trisulfidion! Beachten Sie die geometrischen Verhältnisse!*

Aufgabe 4-4 Gleichgewichte

(Nehmen Sie für die gesamte folgende Aufgabe $p_{\text{standard}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ an.)

In einem System, in dem sich das Gleichgewicht $3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$ bei 400 K eingestellt hat, herrschen die folgenden Partialdrücke:

$$p(\text{H}_2) = 0,376 \text{ bar} \quad p(\text{N}_2) = 0,125 \text{ bar} \quad p(\text{NH}_3) = 0,499 \text{ bar}.$$

- a) *Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p und ΔG° .*

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Liegt in einem System kein Gleichgewicht vor, kann sich dieses wieder einstellen. Die dabei vorhandene „Triebkraft“ ΔG lässt sich nach

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q \quad \text{mit } Q = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)} \cdot p_{\text{standard}}^{-\Delta n} \quad \text{bestimmen.}$$

In welche Richtung die Reaktion verläuft, kann man z.B. am Vorzeichen von ΔG erkennen.

In einer Portion mit den oben genannten Partialdrücken befinden sich $n(\text{H}_2) = 500 \text{ mol}$ Wasserstoff (H_2).

b) *Berechnen Sie die Stoffmengen von N_2 und NH_3 in diesem System.*

Die Wasserstoffmenge wird um 10 mol erhöht, Temperatur und Druck bleiben aber gleich. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört.

c) *Bestimmen Sie ΔG für dieses gestörte Gleichgewicht und geben Sie mit Hilfe des Vorzeichens von ΔG an, in welche Richtung das System reagieren wird.*

In einem $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ - System habe sich bei 410 K und einem Gesamtdruck von 1 bar das Gleichgewicht entsprechend der Konstanten $K_p = 36,79 \text{ bar}^{-2}$ eingestellt. Es liegen dann 100 mol H_2 , 500 mol N_2 und 175 mol NH_3 vor.

Diesem System werden 10 mol N_2 unter Beibehaltung der Temperatur und des Gesamtdruckes zugefügt.

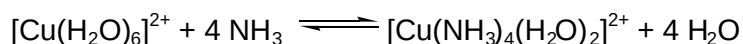
d) *Geben Sie ohne zu Rechnen begründet an, wie das System reagieren wird. Zeigen Sie durch eine Rechnung, ob Ihre Angabe zutrifft oder verworfen werden muss.*

Aufgabe 4-5 Kupfersulfat und seine Analytik

In seinen Komplexverbindungen bevorzugt Kupfer(II) zumeist die Koordinationzahlen vier und sechs, wobei letztere oftmals Jahn-Teller-verzerrt auftritt.

a) *Zeichnen Sie Orbitalenergieschemata für eine tetraedrische Koordination und eine oktaedrische Koordination des Kupfers(II) (es wird eine unverzerrte oktaedrische Koordination angenommen) und berechnen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) für beide Fälle. Berechnen Sie die LFSE für den tetraedrischen Komplex auch in Einheiten für eine oktaedrische Koordination (Δ_o , es gilt: $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$). Welche Koordination sollte demnach energetisch bevorzugt sein?*

Einer der wichtigsten analytischen Nachweise für Kupfer(II) in wässriger Lösung ist die Reaktion mit Ammoniak, die mit folgendem Gleichgewicht beschrieben werden kann:



Das Gleichgewicht liegt hierbei auf der rechten Seite.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- b) Erklären Sie die Lage des obigen Gleichgewichts mit Hilfe des Prinzips der harten und weichen Lewis-Säuren und –Basen (HSAB-Prinzip)!

Der Hexaaqua-Komplex des Kupfers(II) weist eine hellblaue Färbung auf, während der Tetraammin-diaqua-Komplex intensiv blau gefärbt ist. In den UV/Vis-Spektren der wässrigen Lösung der Komplexe werden Absorptionsmaxima bei 15000 cm^{-1} bzw. 12000 cm^{-1} gefunden.

- c) Erklären Sie die unterschiedliche Farbe der beiden Komplexe mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie (es wird eine unverzerrte oktaedrische Koordination angenommen) und ordnen Sie die Absorptionsmaxima den entsprechenden Komplex-Verbindungen zu.

Eine wässrige Kupfersulfat-Lösung wird langsam mit verdünnter Ammoniak-Lösung versetzt, bis diese im Überschuss vorliegt.

- d) Was beobachten Sie? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Stellt man sich aus einer Kupfersulfatlösung blaue Kristalle von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ her und hebt sie unverschlossen in beheizten Räumen auf, bekommen sie weiße Ränder und „verwittern“ langsam. Es existieren nämlich verschiedene Kupfersulfathydrate der Form $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{ H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3, 5$), die je nach Luftfeuchtigkeit ineinander übergehen. Zum Erhalt der blauen Kristalle kann man diese mit einem Klarlack überziehen.

- e) Bestimmen Sie den Wasserdampfdruck bei 100-prozentiger Luftfeuchtigkeit bei 25°C .
f) Bestimmen Sie den „Schwellenwert“ an relativer Luftfeuchtigkeit (in % bei 25°C), bei dem die Kupfersulfathydrate mit $n = 5$ und $n = 3$ ineinander übergehen.

Benutzen Sie für diese beiden Teilaufgaben die folgenden thermodynamisch Daten:

Verbindung	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(298\text{ K})$ in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O (s)}$	- 2278,0	305,4
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{ H}_2\text{O (s)}$	- 1683,1	225,1
$\text{H}_2\text{O (l)}$	- 285,8	70,1
$\text{H}_2\text{O (g)}$	- 241,8	188,7

Nehmen Sie $p = p_{\text{standard}} = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ an.

Aufgabe 4-6 Mineralstoff ist nicht gleich Mineralstoff

Herr Sause betreibt viel Sport und nimmt daher öfters Mineralstoffpräparate zu sich. Vor einiger Zeit hat er sich ein neues Magnesium-Calcium-Präparat gekauft, da er vergessen hatte, dass er noch eines im Hause hatte. Dummerweise hat er die Beipackzettel beider Präparate verlegt und weiß jetzt nicht mehr wie viele Tabletten er für eine optimale Versorgung einnehmen muss. Auf den Verpackungen sind die Inhaltsstoffe noch teilweise erkennbar:

Tabletten A	Tabletten B
Magnesium	Magnesium
Calcium	Calcium
Füllstoffe (7,8 %)	Füllstoffe (86,4 %)
Masse pro Tablette: 1,2 g	Masse pro Tablette: 1,25 g

Herr Sause fühlt sich betrogen. Tabletten B enthalten ja ohne Ende Füllstoff und haben pro Tablette genau den gleichen Preis wie die Tabletten A.

Er bittet seinen Bruder, der Chemiker ist, um Hilfe. Diesem ist bekannt, dass Magnesium und Calcium in solchen Tabletten oftmals entweder in Form der Citrate ($\text{Mg}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) oder als Carbonate enthalten sind. Er löst jeweils 2 Tabletten in verdünnter Salzsäure und verkocht das Kohlenstoffdioxid. Dann fügt er den Lösungen einen Überschuss an Ammoniumchlorid hinzu, neutralisiert die Lösungen mit Ammoniak gegen Methylrot und fällt das Calcium als Calciumoxalat (CaC_2O_4). Dieses wird abfiltriert, gewaschen, in halbkonzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei einer Temperatur von 70°C mit Permanganat-Lösung titriert.

- Aus welchem Grund wird die Lösung vor der Fällung mit Ammoniumchlorid versetzt?*
- Aus welchem Grund sollte die Lösung während der Fällung nahezu neutral sein?*
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Calciumoxalat sowie für die Reaktion zwischen Oxalat-Anionen und Permanganat-Anionen!*

Da sich Permanganat-Lösungen mit der Zeit langsam zersetzen, bestimmt er die exakte Konzentration direkt vor der Titration mit Hilfe einer reinen Substanz (As_2O_3) als Standard. Er wog eine Portion As_2O_3 genau ein, verbrauchte 12,80 mL Permanganatlösung zur Oxidation in saurer Lösung und berechnete $c(\text{KMnO}_4^-) = 0,0200 \text{ mol/L}$.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Arsentrioxid (As_2O_3) und Permanganat-Anionen! Berechnen Sie die Masse des Arsentrioxids, die eingewogen wurde!*

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Die Calciumbestimmung liefert die folgenden Werte:

	Tabletten A:	Tabletten B:
Verbrauch (mL) KMnO_4 ($c = 0,02 \text{ mol/L}$)	34,90 35,00 34,90	31,90 31,90 32,00

- e) Berechnen Sie den Massenanteil von Calcium in mg pro Tablette in den beiden Tablettenarten!

Zur Bestimmung des Magnesiums wird das Filtrat der Oxalat-Fällung eingeeengt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die Lösung wird mit Ammoniumchlorid und Ammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Phenolphthalein wird mit Ammoniak-Lösung versetzt, bis eine Trübung auftritt und der Indikator umschlägt. Nach Zugabe von weiterem Ammoniak wird der ausgefallene Feststoff MgNH_4PO_4 abfiltriert, gewaschen und bis zur Massenkonzanz bei maximal 1100°C gegläht.

f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Bildung von MgNH_4PO_4 !

- g) Formulieren Sie Reaktionsgleichung für die Reaktion, die während des Glühens im Ofen abläuft!

Die Fällung von MgNH_4PO_4 wird sehr stark von der Konzentration von Ammonium-Kationen und Hydroxid-Anionen beeinflusst.

h) Welchen Einfluss können NH_4^+ und OH^- auf die Fällung von MgNH_4PO_4 und damit auf die Bestimmung von Magnesium ausüben. Zur Beantwortung sollten Sie überlegen, welche Reaktionen zwischen den in Lösung vorliegenden Ionen und NH_4^+ bzw. OH^- stattfinden können und welche möglichen anderen Feststoffe ausfallen können. Berücksichtigen Sie hierbei auch mögliche Verbindungen, die kein Magnesium enthalten (Berücksichtigen Sie jedoch nicht Ionen, die sich noch aus der Calciumbestimmung in der Lösung befinden könnten!).

Das beim Glühvorgang gebildete Produkt X hat einen Magnesiumanteil von 21,84 %.

Die Magnesiumbestimmung liefert die folgenden Werte:

	Tabletten A:	Tabletten B:
Masse Produkt X (mg)	192,5 191,4 193,1	236,5 239,1 238,8

- i) Berechnen Sie den Massenanteil von Magnesium in mg pro Tablette in den beiden Tablettenarten!
- j) Welche Tabletten beinhalten die citrathaltigen Wirkstoffe, welche Tabletten die Carbonate? Welche Tabletten enthalten prozentual mehr Mineralien?

Aufgabe 4-7 Polymerisation

Monomere Olefine können radikalisch, kationisch oder anionisch polymerisiert werden.

Die radikalische Polymerisation lässt sich z. B. durch Peroxide oder Azoverbindungen auslösen, da diese bei Erwärmung oder Bestrahlung in Radikale zerfallen und so eine Kettenreaktion initiieren können.

- a) Stellen Sie den Mechanismus der Polymerisationsreaktion von Vinylchlorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$) dar! Radikalstarter soll hierbei ein Peroxid sein (stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden! Lassen Sie mindestens 2 Monomere reagieren!)
- b) Stellen Sie mögliche Abbruchreaktionen dar, die bei der Polymerisation von Vinylchlorid auftreten können! (Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden!)

Die kationische Polymerisation lässt sich mit Protonensäuren, Lewissäuren oder auch durch Carbenium-Ionensalze auslösen. Für eine kationische Polymerisation eignen sich insbesondere Olefine mit elektronenschiebenden Substituenten. Umgekehrt wird die Polymerisation von Olefinen mit elektronenziehenden Substituenten bevorzugt anionisch mit starken Basen, wie Natriumamid, katalysiert.

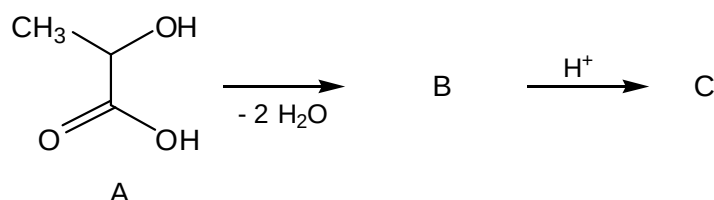
- c) Stellen Sie den Mechanismus der kationischen Polymerisation von Isobuten ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2$) dar! Radikalstarter soll hierbei Schwefelsäure sein (stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden! Lassen Sie mindestens 2 Monomere reagieren!)
- d) Stellen Sie den Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methylacrylat (Acrylsäuremethylester, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) dar! Radikalstarter soll hierbei ein Amid-Anion (NH_2^-) sein (stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden! Lassen Sie mindestens 2 Monomere reagieren!)

Der Initiator oder Starter einer Polymerisationsreaktion wird oftmals auch als Katalysator bezeichnet.

- e) *Aus welchem Grund ist diese Bezeichnung irreführend und sollte mit Vorsicht verwendet werden?*

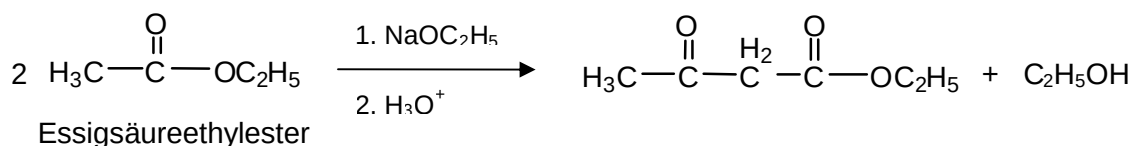
Neben den Polyolefinen gibt es auch andere Polymere. Eine wichtige Polymerklasse sind die Polyester. Biologisch abbaubare Kunststoffe wie Biopol (Poly- β -hydroxybuttersäure) und Polymilchsäure sind dieser Klasse zuzuordnen.

- f) Ergänzen Sie das Reaktionsschema zur Herstellung der Polymilchsäure C auf dem Antwortbogen!



Aufgabe 4-8 Reaktionen von Carbonsäureestern und Phenolen

Ester mit mindestens einem H-Atom am α -C-Atom reagieren in Anwesenheit starker Basen mit sich selbst gemäß dem folgenden Schema:

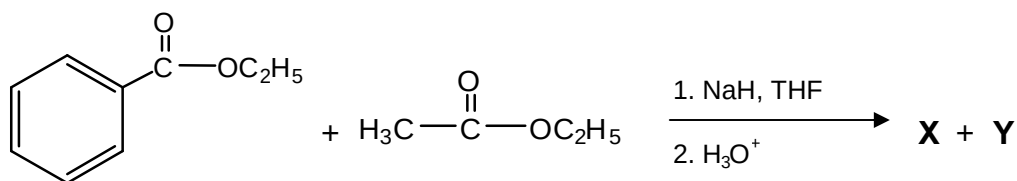


Beantworten Sie die nachfolgenden Fragen zum Mechanismus dieser Reaktion.

- Welche Reaktion findet mit dem Natriumethanolat statt?
- Was stellt bei obiger Umsetzung den nucleophilen bzw. den elektrophilen Reaktionspartner dar? Geben Sie die entsprechenden Partner mit Hilfe von Lewis-Formeln an.
- Als instabile Zwischenstufe tritt eine Verbindung mit einem tetragonalen C-Atom anstelle des ursprünglichen Carbonyl-Kohlenstoffatoms auf. Geben Sie deren Strukturformel wieder.

Die oben beschriebene Reaktion kann analog auch mit zwei unterschiedlichen Estern und einer starken Base ablaufen.

- Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie dann bei nachfolgender Reaktion? Geben Sie die Strukturformel von X und Y wieder.

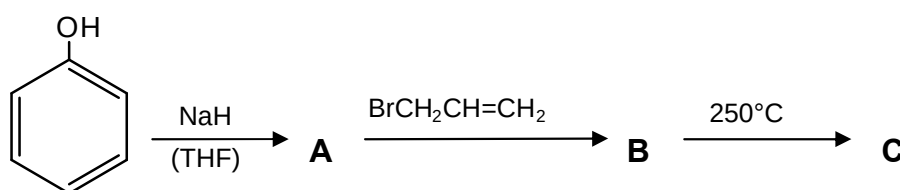


Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Natriumphenolat reagiert mit Kohlenstoffdioxid unter Druck zu Salicylsäure ($C_7H_6O_3$).

- e) Formulieren Sie das Reaktionsschema. Als Zwischenschritt bildet sich ein Keto-Carbonsäure-Anion. Formulieren Sie diesen Zwischenschritt.
- f) Geben Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Phenolat-Anions wieder.
- g) Welche Analogie existiert zwischen dieser Reaktion und der oben beschriebenen Selbstkondensation des Essigsäureethylesters?

Nachfolgendes Reaktionsschema sei gegeben:

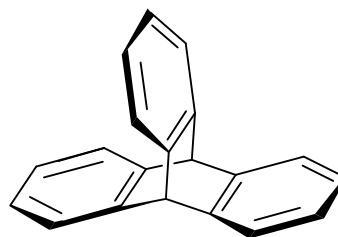


C zeigt ähnlich wie Phenol eine IR-Bande bei ca. 3000 cm^{-1} . Diese Bande fehlt bei Verbindung **B**.

- h) Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **A** bis **C** wieder.

Aufgabe 4-9 Diels-Alder-Synthesen

Triptycen hat die folgende Struktur:



- a) Wie heißen die Reaktionspartner zur Darstellung von Triptycen mittels einer Diels-Alder-Reaktion? Formulieren Sie ein Reaktionsschema.
- b) Wieviele monosubstituierte Isomere existieren für Triptycen? Geben Sie alle monosubstituierte Isomere als Strukturformeln an (mit einem R als Substituenten).

Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid (Maleinsäure: $C_4H_4O_4$) können je nach Reaktionsbedingung zu zwei verschiedenen isomeren Verbindungen reagieren: einem endo-Addukt und einem exo-Addukt.

- c) Zeichnen Sie die Strukturen beider isomeren Addukte.

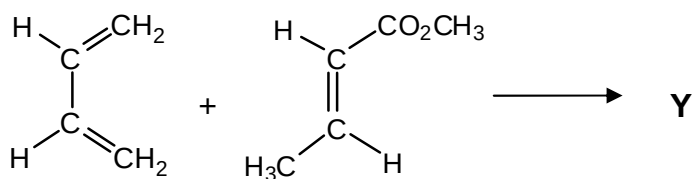
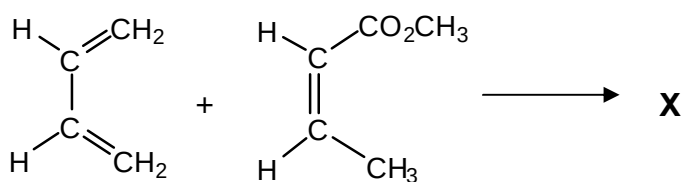
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Eine Voraussetzung für die Reaktion eines Diens mit einem Dienophil ist eine optimale geometrische Anordnung der beteiligten Partner.

d) Skizzieren Sie den Übergangszustand, der zur Bildung des endo-Adduktes führt.

Diels-Alder Reaktionen laufen stereospezifisch ab.

e) Welches Produkt erwarten Sie bei nachfolgenden Reaktionen? Formulieren Sie für **X** und **Y** jeweils die Strukturformeln und geben Sie an, ob ein E- oder Z-Produkt vorliegt.



Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-10: Synthese einer organischen Verbindung

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

250 mL-Rundkolben,	passender Rückflusskühler,	Trichter,	Magnetrührkern,
Magnetrührer,	Heizpilz,	Büchner-Trichter mit Gummiring,	
Filtrierpapier,	Saugflasche,	Eisbad,	Trockenschrank (65 °C),
pH-Papier,	Spatel,	DC-Kammer mit Laufmittel,	
DC-Karte,	Kapillarröhrchen zum Auftragen der Substanz,	Bleistift,	
UV-Lampe,	Waage,	Kofler-Schmelzpunktbestimmungsbank,	
Schnappdeckelglas			

Chemikalien (R- und S-Sätze wurden gegeben) :

unbekannter Alkylaromat,	Phasentransferkatalysator,	
Natriumcarbonat, Na_2CO_3 (s),	(reizend, Xi), R 36,	S 22-26,
Methyltriocetyl-ammoniumchlorid,	(gesundheitsschädlich, Xn; umweltgefährdend, N);	
$\text{H}_3\text{C}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NCl}$ (l),	R 22-38-41-50/53,	S 26-39-51,
Kaliumpermanganat, KMnO_4 (s),	(brandfördernd, O; gesundheitsschädlich, Xn; umweltgefährlich, N),	
	R 8-22-50/53,	S 60-61,
NaHSO_3 -Lösung, $w(\text{NaHSO}_3) = 39\%$,	(gesundheitsschädlich, Xn), R 22-31,	S 25-46,
Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 48\%$,	(ätzend, C), R 35,	S 26-30-36/37/39-45
Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat (1 : 1),	C_6H_{12} / $\text{H}_3\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (l),	
	(leichtentzündlich, F; reizend, Xi; umweltgefährlich, N; gesundheitsschädlich, Xn),	
	R 11-36-38-50/53-65-66-67, S 9-16-25-26-33-60-61-62	
Toluol, C_7H_8 (l),	(leichtentzündlich, F; gesundheitsschädlich, Xn),	
	R 11-38-48/20-63-65-67, S 36/37-46-62	
demineralisiertes Wasser, H_2O (l)		

Sicherheitshinweise: Dämpfe beim Absaugen des Reaktionsgemisches nicht einatmen!

Durchführung:

In einem 250 mL-Rundkolben werden in 70 mL Wasser 1,41 g Alkylaromat, 2,12 g (0,02 mol) Natriumcarbonat und 0,5 mL Phasentransferkatalysator vorgelegt (ist für Sie fertig vorbereitet). Zu diesem Gemisch werden 15,8 g (0,10 mol) Kaliumpermanganat hinzugegeben und durch Schwenken gut durchmischt.

Anschließend wird ein Magnetrührkern hineingegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h unter Rühren und unter Rückfluss mit dem Heizpilz erhitzt. Dann wird der Heizpilz entfernt. Nachdem das Reaktionsgemisch ein wenig abgekühlt ist und nicht mehr siedet, wird der entstandene braune Feststoff heiß abgesaugt (**Dämpfe nicht einatmen!**), zweimal mit wenig heißem Wasser gewaschen und das Filtrat, wenn nötig, mit möglichst wenig Natriumhydrogensulfit-Lösung entfärbt.

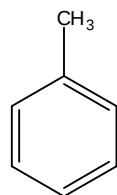
Aufgaben 4. Runde Praxis

Das Filtrat wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure vorsichtig (!) bis zur ersten Kristallisation des Produktes angesäuert. Durch Zugabe weiterer Säure kann die Fällung vervollständigt werden. Zur quantitativen Kristallisation wird anschließend im Eisbad gekühlt.

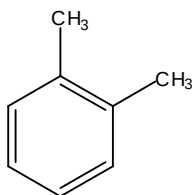
Das auskristallisierte Rohprodukt wird dann abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Vor dem Umkristallisieren muss die verunreinigte Apparatur mit Natriumhydrogensulfit-Lösung gesäubert werden! Zum erneuten Auskristallisieren wird zunächst an der Luft abgekühlt bis der Kolben handwarm ist und dann im Eisbad weitergekühlt.

Das umkristallisierte Produkt wird abgesaugt und 15 Minuten im Trockenschrank bei 65°C getrocknet.

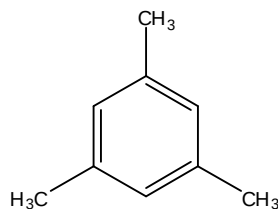
- a) Abb. 1 zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum des Edukts. Handelt es sich um Verbindung **A**, **B** oder **C**? Ordnen Sie die Signale den Kohlenstoffatomen zu.



A



B



C

- b) Geben Sie die Strukturformel des Produkts an. Welche chemischen Eigenschaften erwarten Sie von dieser Verbindung?
- c) Kaliumpermanganat oxidiert den Alkylaromaten bis zur höchstmöglichen Oxidationsstufe. Geben Sie die Redox-Gleichung für die Oxidation des Alkylaromaten und die Reduktion des Kaliumpermanganats. Ordnen Sie auch den Edukten und Produkten die jeweiligen Oxidationszahlen zu.
- d) Geben Sie den Schmelzpunkt und die Ausbeute an.
- e) Fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm (DC) an (Laufmittelgemisch: Cyclohexan / Ethylacetat 1:1). Zum Auftragen der Substanz lösen Sie in einem Schnappdeckglas möglichst wenig Substanz in etwas Toluol und geben Sie mit einer Kapillare etwas Lösung vorsichtig auf die DC-Karte. Betrachten Sie das trockene DC unter der UV-Lampe und markieren Sie die Substanzflecken mit Bleistift. Geben Sie den R_f -Wert des Produkts an.

Markieren Sie Ihre Karte mit Namen und geben Sie diese mit dem Produkt bei den Assistenten ab!

Aufgaben 4. Runde Praxis

Abb. 2: ^{13}C - Verschiebungsbereiche organischer Verbindungen (aus *Eberhard Breitmaier: Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2005*)

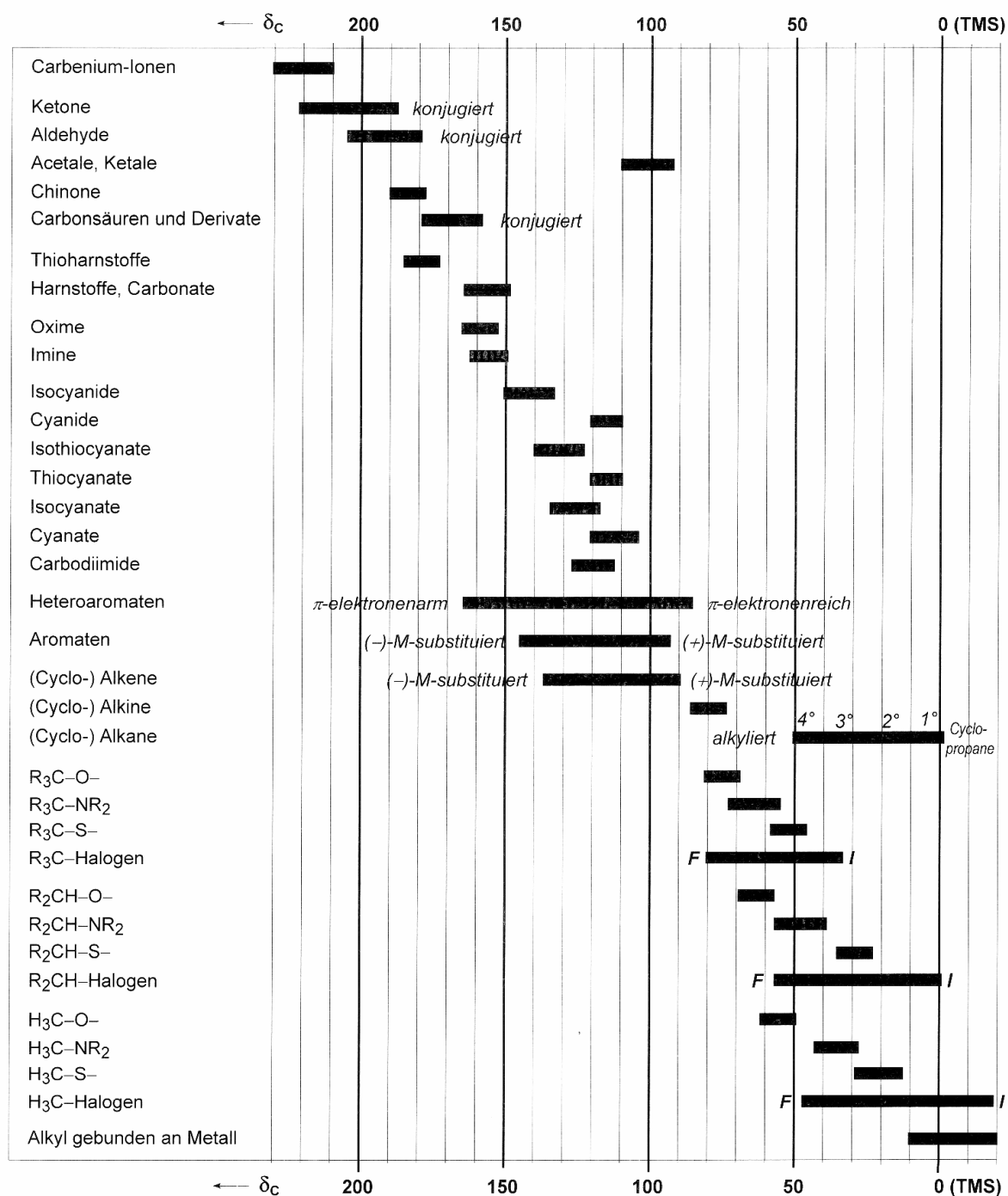
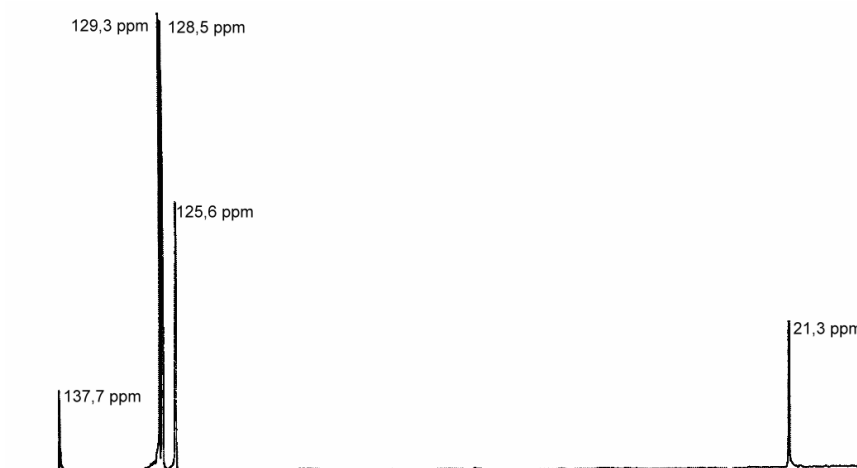


Abb. 1: ^{13}C -NMR Spektrum des Edukts.



Aufgabe 4-11 Wasserhärte

Die Stoffmengenkonzentration eines Wassers an gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen wird als dessen Härte bezeichnet (Calcium- und Magnesiumhärte). Dabei wird zwischen der temporären (vorübergehenden) und der permanenten (bleibenden) Härte unterschieden. Die temporäre Härte wird durch die im Wasser gelösten Hydrogencarbonate $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ verursacht, weshalb diese auch als Carbonathärte bezeichnet wird. Die permanente Härte wird durch in Wasser gelöste Calcium- und Magnesiumsalze wie beispielsweise Chloride, Sulfate oder Nitrate verursacht (Nicht-Carbonathärte). Die Summe aus temporärer und permanenter Härte wird als Gesamthärte bezeichnet.

Bestimmung der Carbonathärte in Leitungswasser (temporäre Härte)

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

500 mL Becherglas, 100 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben,
25 mL Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial, Glasstab,
Bunsenbrenner mit Dreifuß und Ceranfeld bzw. Keramikdrahtnetz),
evtl. Thermometer 0 – 100°C

Chemikalien:

Leitungswasser (l),
Salzsäure-Maßlösung, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$,
Bromkresolgrün-Indikatorlösung, $w(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}) = 0,1 \%$ in Ethanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 20 \%$,
demineralisiertes Wasser (l)

Durchführung:

Aus einem mit Leitungswasser gefüllten Becherglas werden mit einer Vollpipette 100 mL abgenommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Nach Zugabe von 5 - 7 Tropfen Bromkresolgrün-Indikatorlösung wird mit Salzsäure-Maßlösung, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, titriert, bis die Farbe des Indikators von blau nach gelb umschlägt. Die Lösung wird kurz aufgekocht, um gelöstes Kohlenstoffdioxid zu vertreiben, auf $30 - 35^\circ\text{C}$ abgekühlt und nach Zugabe von 3 weiteren Tropfen der Indikatorlösung bis zum erneuten Farbumschlag titriert.

Entsorgung:

Da die austitrierte Lösung am Ende nur Natriumchlorid sowie geringste Mengen an Bromkresolgrün enthält, kann diese direkt in den Ausguss gegeben werden.

- a) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Hydrogencarbonat im Wasser!
- b) Aus welchem Grund muss das Kohlenstoffdioxid durch Aufkochen vertrieben werden?

Bestimmung der Gesamthärte in Leitungswasser

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

500 mL Becherglas, 50 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben,
2 mL Messpipette, 25 mL Bürette, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Stativmaterial

Chemikalien:

Leitungswasser (l), demineralisiertes Wasser (l)
 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$,
Indikator-Puffertabletten (Merck), (gesundheitsschädlich, Xn), R 22-36-42/43, S 22-24-37-45
Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$, (ätzend, C; umweltgefährlich, N), R 34-50, S 26-36/37/39-45-61

Sicherheitsvorschriften:

Konzentrierte Ammoniak-Lösung unter dem Abzug handhaben!

Durchführung:

Aus einem mit Leitungswasser gefüllten Becherglas werden 50 mL mit einer Vollpipette entnommen, in einen Erlenmeyerkolben überführt und darin wird eine Indikatorpuffertablette unter leichtem Umschwenken gelöst. Die Lösung wird mit 1 mL Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$, versetzt und zügig mit Na_2EDTA -Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$, bis zum Farbumschlag von rot nach grün titriert.

Entsorgung: Die austitrierte Lösung wird neutralisiert und kann, wie auch Reste der Na_2EDTA -Lösung, in den Ausguss gegeben werden.

- c) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Calcium- und Magnesium-Ionen im Wasser!

Bestimmung der Calciumhärte in Leitungswasser

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

500 mL Becherglas, 50 mL Vollpipette, Peleusball, 300 mL Weithals-Erlenmeyerkolben,
10 mL Messzylinder, 25 mL Bürette, Bürettenklammer,
Bürettentrichter, Stativmaterial, Mikrospatel, Universal-Indikatorpapier

Chemikalien:

Leitungswasser (l), demineralisiertes Wasser (l),
 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$,
Calconcarbonsäure (s), Verreibung mit Natriumchlorid, $w(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}) = 0,2 \%$,
Kaliumhydroxid-Lösung, $w(\text{KOH}) = 25 \%$, (ätzend, C), R 22-35, S 26-36/37/39-45

Durchführung:

Aus einem mit Leitungswasser gefüllten Becherglas werden mit einer Vollpipette 50 mL entnommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Nach Zugabe von 5 mL Kaliumhydroxid-Lösung, $w(\text{KOH}) = 25 \%$, (der pH-Wert der Lösung sollte nach Zugabe der Kaliumhydroxid-Lösung bei etwa 12 liegen) und einer Mikrospatelspitze Calconcarbonsäure-Indikator-Verreibung wird mit Na_2EDTA -Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$, bis zum Farbumschlag von rosarot nach himmelblau titriert. Die Farbe muss mindestens für 1 Minute bestehen bleiben.

Entsorgung: Die austitrierte Lösung wird neutralisiert und kann, wie auch Reste der Na_2EDTA -Lösung, in den Abguss gegeben werden.

- d) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Calcium-Ionen im Wasser!
- e) Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Magnesium-Ionen im Wasser?

Es kann vorkommen, dass die Carbonathärte größer ist als die Gesamthärte.

- f) Was bedeutet dies für die durch Calcium- und Magnesium-Ionen verursachte permanente Härte und die Bestimmung der Gesamthärte?

Oftmals werden anstelle von Konzentrationsangaben sogenannte deutsche Härtegrade $^\circ\text{dH}$ angegeben. Diese Einheit ist zwar veraltet, wird in der Praxis jedoch noch verwendet. Es gilt: 1°dH entspricht 10 mg/L Calciumoxid (CaO) bzw. 7,18 mg/L Magnesiumoxid (MgO). Ein Härtegrad von $5,6^\circ\text{dH}$ entspricht einer Konzentration von 1 mmol/L an Calcium-Ionen.

- g) Geben Sie die Ergebnisse der Carbonathärte und der Gesamthärte in $^\circ\text{dH}$ an! (Bezugssystem soll hierbei CaO sein!)

Teil 2

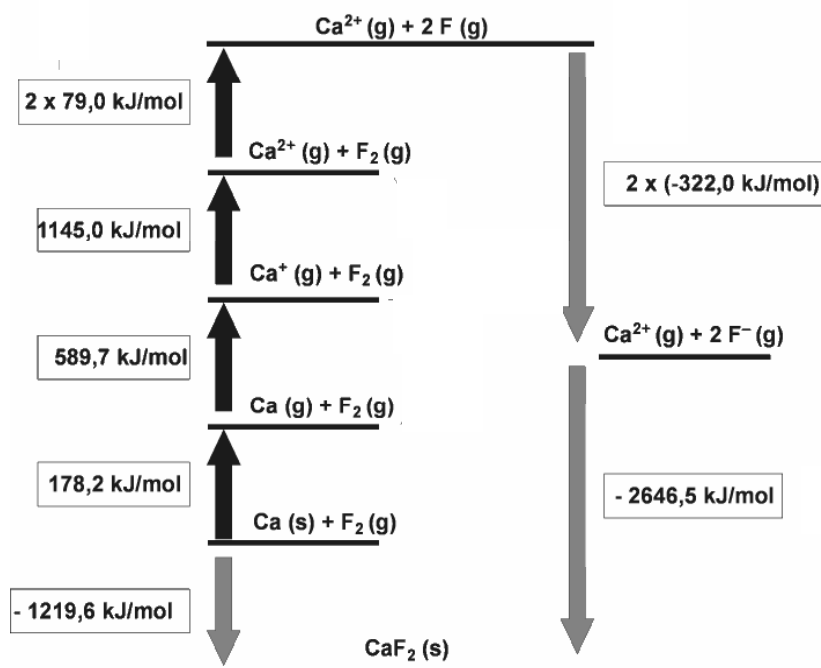
Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

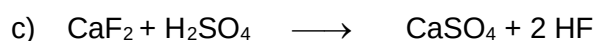
Lösung Aufgabe 1-1

a)



Die Gitterenergie von Calciumfluorid beträgt -2646,5 kJ/mol.

- b) $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{F}^-)^2 = K_L$
 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{F}^-) \Rightarrow \frac{1}{2} c(\text{F}^-) \cdot c(\text{F}^-)^2 = 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3 \Rightarrow c(\text{F}^-) = 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 Löslichkeit von $(\text{CaF}_2) = \frac{1}{2} c(\text{F}^-) \cdot M(\text{CaF}_2)$
 Löslichkeit von $(\text{CaF}_2) = \frac{1}{2} 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 78,08 \text{ g/mol} = \mathbf{15,3 \text{ mg/L}}$



- d) Stoffmenge von 1000 L Fluorwasserstoff bei 1,013 bar und 473,15 K mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$n(\text{HF}) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 473,15 \text{ K}} \quad n(\text{HF}) = 25,75 \text{ mol}$$

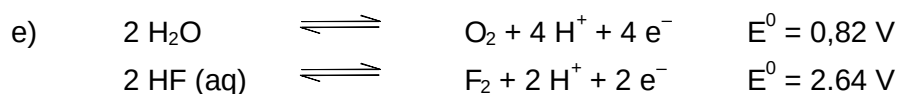
$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{HF}) \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,88 \text{ mol}$$

$$1 \text{ mL (1,84 g) Schwefelsäure (96\%)} \text{ enthält } n_1 = 1,84 \text{ g} \cdot 0,96 / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$n_1 = 1,84 \cdot 0,96 / 98,086 \text{ mol} = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / n_1 \text{ mL} \quad V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,88 / 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad \mathbf{V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 715,6 \text{ mL}}$$

Lösungen 1. Runde

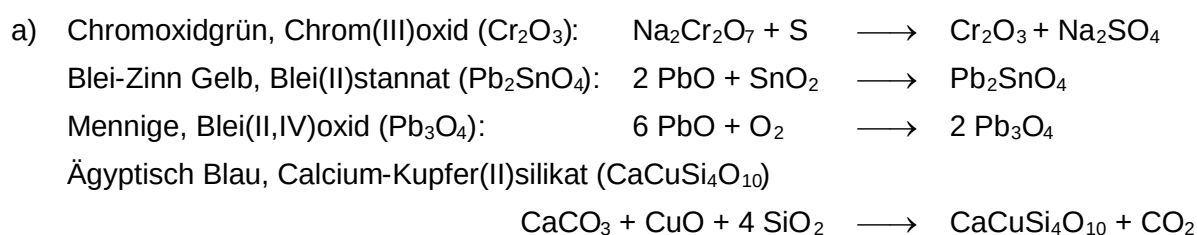


Das System Fluorwasserstoff/Fluor hat bei einem pH-Wert von pH = 7 ein Normalpotential von +2,64 V (pH = 0, + 3,05V), das System Wasser/Sauerstoff ein Normalpotential von +0,817 V (pH = 0, + 1,23V). Daher können wässrige Fluoridlösungen nicht zur elektrochemischen Gewinnung von Fluor eingesetzt werden, da das Wasser vor den Fluorid-anionen unter der Bildung von Sauerstoff entladen werden würde.

Bei der Elektrolyse würde nur das Wasser elektrochemisch zersetzt werden. Fluorid-anionen und Natriumkationen bleiben unverändert in Lösung.

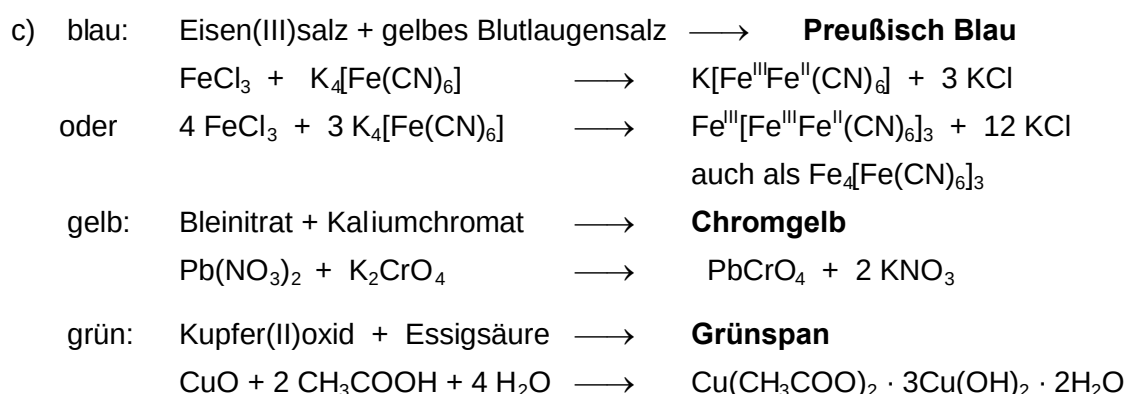


Lösung Aufgabe 1-2



- b)
- Dinatriumtetraborat-decahydrat nimmt an der Reaktion nicht teil. Es dient als Flussmittel, das den Schmelzpunkt des Eduktgemisches herabsetzt und für einen innigen Kontakt der Reaktanden sorgt. Dadurch wird eine gleichmäßige, schnelle Reaktion ermöglicht.

Eine Reinigung des Rohproduktes, das Borsäure und Reste von Edukten enthält, kann wie folgt durchgeführt werden: Das gemahlene Rohprodukt wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt. Dabei lösen sich Dinatriumtetraborat, Calciumcarbonat und Kupferoxid. Überschüssiges Siliciumdioxid bleibt hingegen als Verunreinigung erhalten, was aber wegen seiner Farblosigkeit im Pigment nicht stört.



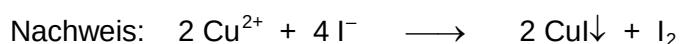
Lösungen 1. Runde

rot: Quecksilber(II)salz + Schwefelwasserstoff $\longrightarrow$ **Zinnober**



durch Sublimation oder Umkristallisieren erhält man die stabilere rote Modifikat.

d) Me = Kupfer



16,45 mL $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lösung weisen $16,45 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 16,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+}$ in 20 mL bzw. $16,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cu}^{2+}$ in 200 mL nach.

Damit befinden sich $16,45 \cdot 10^{-3} \cdot 63,55 \text{ g} = 1,045 \text{ g}$ Kupfer in der Probe (1,818 g), das sind 57,48 % Kupfergehalt.

e) Nein, denn von den oben synthetisierten Pigmenten enthält nur Ägyptisch Blau Kupfer. Eine Mischung aus Ägyptisch Blau und Blei-Zinn Gelb wäre zwar grün, aber der prozentuale Anteil von Kupfer im unbekannten grünen Pigment ist bereits höher als der von reinem Ägyptisch Blau

$$(\text{Gehalt an Kupfer in Ägyptisch Blau} = \frac{63,55 \text{ g/mol}}{M(\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10})} \cdot 100\% = \frac{6355}{375,99} \% = 16,90 \%)$$

f) Schwarze Verbindung = Kupfer(II)oxid, unbekanntes Gas = Kohlenstoffdioxid.

$$n(\text{CuO}) = 1,439 / (63,55 + 16) \text{ mol} = 1,809 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O und CO}_2) = 2,000 \text{ g} - 1,439 \text{ g} = 0,561 \text{ g}$$

$$\text{Durch Probieren erhält man } n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}_2)$$

$$M(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 62,026 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 0,561 / 62,026 \text{ mol} = 9,045 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (= \frac{1}{2} \cdot n(\text{CuO}))$$

$$\Rightarrow \text{Verhältnisformel des grünen Pigments} = \text{Cu}_2\text{H}_2\text{CO}_5$$

Es handelt sich um Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

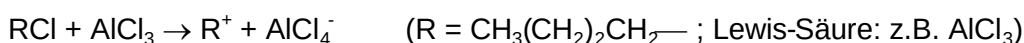
Lösung Aufgabe 1-3

a) Nach Lewis (1923) sind Säuren Elektronenpaarakzeptoren, z.B. ein Molekül oder Ion mit unvollständiger Edelgaskonfiguration (Elektronenlücke).

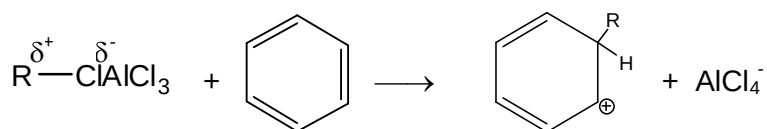
Lewis-Säuren nehmen ein von einer Lewis-Base zur Verfügung gestelltes Elektronenpaar auf. Beispiel (Typ MeX_3): BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , etc.

b) Reaktionsmechanismus: Elektrophile Alkylierung (Friedel-Crafts-Reaktion)

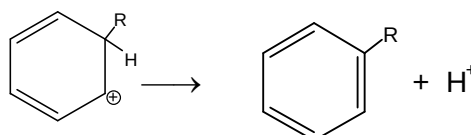
1. Schritt: Das aktive Reagenz entsteht



2. Schritt: Zwischenprodukt (elektrophiler Angriff)



3. Schritt: Bildung des Endprodukts



Protonenabgabe und Aromatbildung

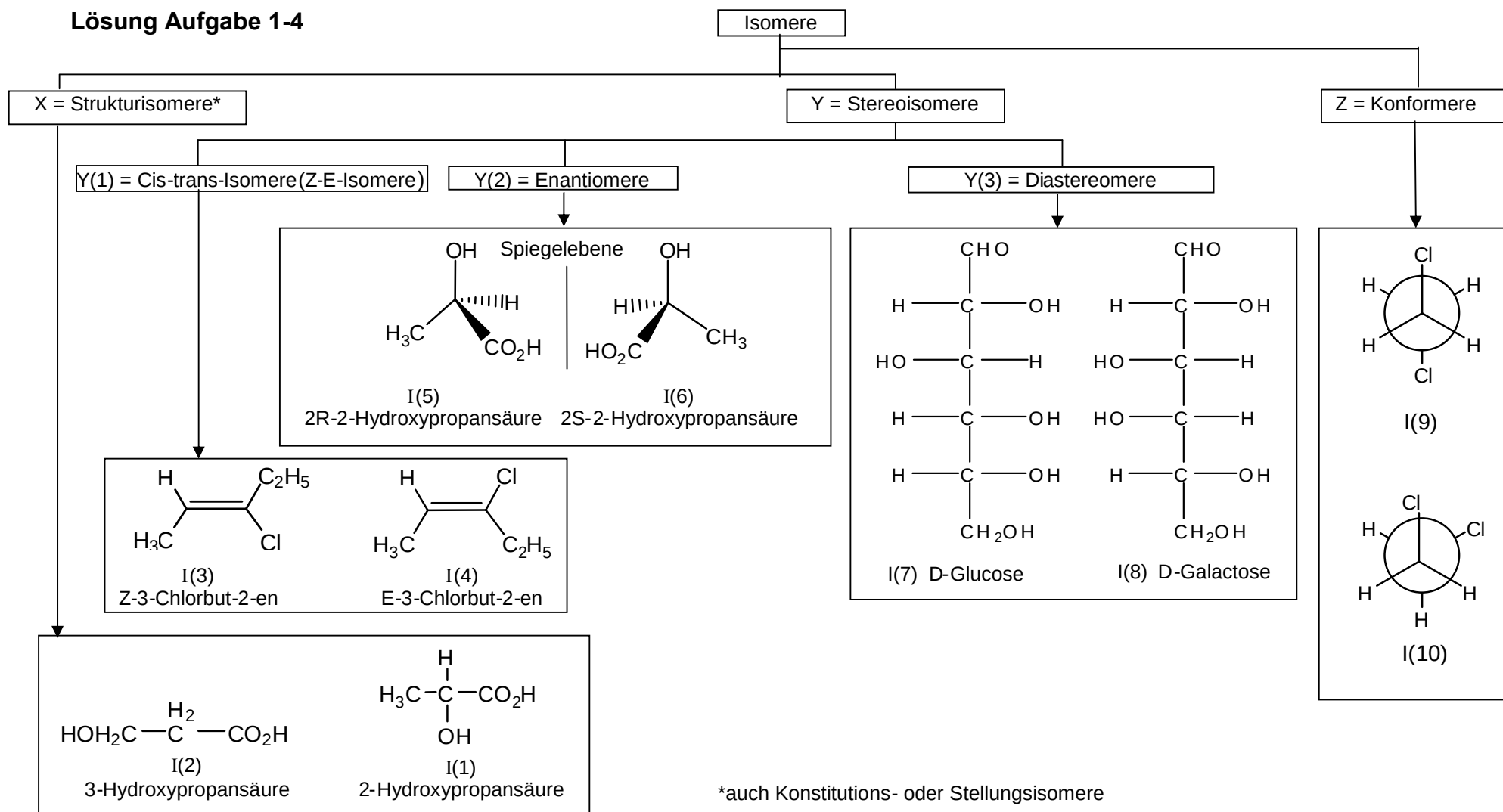
- c) Die Bildung der Benzolalkylverbindung aktiviert den Ring (+I-Effekt) zur Bildung polysubstituierter Alkylverbindungen. Das heißt, die Monoalkylbenzolverbindung ist reaktiver als das Benzol selbst.

Ein großer Überschuss von Benzol schränkt die Bildung von polysubstituierten Verbindungen ein.

- d) Das elektrophile Reagenz der Alkylierung ist ein komplex gebundenes Carbokation (Carbeniumion). Die Stabilität der Carbokationen ist bei sek. bzw. tert. Alkylrest gegenüber der gestreckten Kette erhöht. Durch Umlagerungen bildet sich aus dem primären Alkylrest der stabilere tert. Butylrest aus:



Lösung Aufgabe 1-4

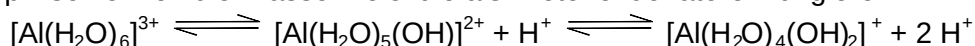


Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

a) 0,3437 g Bauxit ergeben 0,2544 g Oxidgemisch $\Rightarrow$
 0,6444 g Bauxit ergeben m_1 = 0,4770 g Oxidgemisch
 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m_1 - m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,4770 g - 0,1588 g = 0,3182 g
Massengehalt Aluminium = $\frac{2 \cdot M(\text{Al}) \cdot 0,3182}{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 0,6444} \cdot 100\%$ = **26,1 %**
Massengehalt Eisen = $\frac{2 \cdot M(\text{Fe}) \cdot 0,3182}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 0,6444} \cdot 100\%$ = **17,2 %**

- b) Aluminium(III) liegt in saurer wässriger Lösung als Aquokomplex $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vor. Steigt der pH so können die Wassermoleküle als Protonendonatoren fungieren:



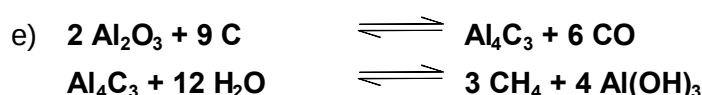
Neben der Deprotonierung lagern sich die einkernigen Komplexe zu mehrkernigen Aggregaten zusammen bis letztendlich das Oxidhydrat $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausfällt ($\sim \text{pH} = 7$).

Dieses löst sich wiederum nach und nach im Überschuss an Hydroxid-Anionen in Form des Tetrahydroxoaluminat-Komplexes $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ wieder auf, so dass die Al(III)-Konzentration in der Lösung wieder ansteigt.

c)

Punkt	Phasen	Bestandteile	F
①	4 (festes Al_2O_3 , festes Na_3AlF_6 , Lösung, Dampf)	2	0
②	3 (festes Na_3AlF_6 , Lösung, Dampf)	2	1
③	2 (Lösung, Dampf)	2	2
④	2 (festes Na_3AlF_6 , festes Eutektikum),	2	2

- d) Die Schmelze von Aluminiumchlorid enthält keine Ionen sondern besteht aus dimeren Molekülen. Daher ist eine Stromleitung nicht möglich.



$$\Delta H = [3 \cdot (-74,8) + 4 \cdot (-2567,0)] - [(-129,2) + 12 \cdot (-285,83)] \text{ kJ/mol} = -6933,24 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = [(3 \cdot 186,26 + 4 \cdot 140,2) - (105 + 12 \cdot 69,91)] \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,17566 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -6933,24 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot 0,17566 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -6985,61 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad K = e^{-(-6985610 / ((8,314 \cdot 298,15)))}$$

$$K = e^{2818,12} = 10^{1223,89} = 7,8 \cdot 10^{1223} \quad \text{das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte}$$

f) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad n = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,100 \text{ m}^3) / (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = 4,089 \text{ mol}$

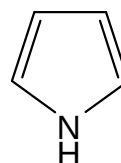
143,959 g (1 mol) Al_4C_3 liefern 3 mol CH_4

für 4,089 mol werden $143,959 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 4,089/3 = 0,1962 \text{ kg Carbide}$ benötigt.

- g) Kalium: 8 Atome mit je $\frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$
 Kohlenstoff: 4×8 Atome mit je $\frac{1}{2} + 4 \cdot 12 = 64$
 $n(\text{C}) : n(\text{K}) = 64 : 8$ **gesuchte Formel C_8K**
- h) Aluminium(III) besitzt keine d-Elektronen, so dass keine farbgebenden d->d-Übergänge stattfinden können!
 Chrom(III) besitzt eine d^3 -Elektronen-Konfiguration. Im oktaedrischen Feld ist das t_{2g} -Niveau mit drei ungepaarten Elektronen halbbesetzt, das e_g -Niveau dagegen unbesetzt, so dass farbgebende d->d-Übergänge stattfinden können.
 Im Saphir ist ein Charge-Transfer-Übergang von Fe(II) -> Ti(IV) für die Farbe verantwortlich.
- i) Aluminium(III)-Ionen besitzen einen kleineren Ionenradius als Chrom(III)-Ionen ($r(\text{Al}^{3+}) = 67,5 \text{ pm}$, $r(\text{Cr}^{3+}) = 75,3 \text{ pm}$). Dadurch unterscheiden sich die Größen der Oktaederlücken in den Strukturen und damit auch die, durch die Sauerstoff-Dianionen hervorgerufenen, Kristallfelder.
 Das oktaedrische Kristallfeld im Rubin ist durch den kürzeren Abstand d(O^{2-} -Metall) stärker als das im Chromoxid und bewirkt eine stärkere Aufspaltung des $t_{2g} - e_g$ -Niveaus. Damit erfolgt ein d->d-Übergang bei höherer Energie und kleinerer Wellenlänge (blauer Bereich).

Lösung Aufgabe 2-2 Synthese eines Cu-Komplexes

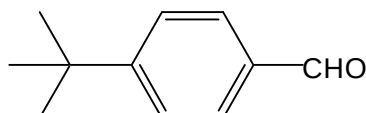
- a) Summenformel von A = $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ Strukturformel
 Es handelt sich bei **A** um Pyrrol.



Anmerkung:

A hat die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, daher können nur C und N im Ring vorhanden sein, sonst würde kein fünfgliedriger Ring entstehen.

- b) **A** ist ein Aromat, da ein cyclisch konjugiertes planares 6π -Elektronensystem vorliegt (2 C=C-Bindungen + 1 freies Elektronenpaar des N-Atoms in Form eines p-Orbitals), das die Hückelregel erfüllt.
- c) Bei **B** handelt es sich um 4-tert-Butylbenzaldehyd



Anmerkungen:

Bei **B** handelt es sich um ein Aldehyd (Reagenz auf Aldehyd positiv).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Aromatenbereich 4 Signale zu erkennen, welche durch ihr Intensitätsmuster (grob: X:X:Y:Y; $X \gg Y$) auf den p-substituierten Aromaten hinweisen. Dies wird durch das Kopplungsmuster der aromatischen H-Atome (2 Dupletts) bestätigt. Das ^{13}C -NMR-Signal bei 192 ppm, das ^1H -NMR-Signal bei 10 ppm und die IR-Bande sprechen für das Vorliegen einer Aldehydgruppe. Im ^1H -NMR-Spektrum verbleibt ein Singulett mit der Intensität von 9 H-Atomen, während im ^{13}C -NMR-Spektrum 2 Signale im Bereich der Alkyl-C-Atome zu finden sind. Hier muss es sich zwangsläufig um eine tert-Butylgruppe handeln.

- d) $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = 30 : 31 : 2$, Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2$.

wegen $M = 839 \text{ g/mol}$ hat **C** die Formel $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_4$.

Es reagieren 4 Moleküle **A** mit 4 Molekülen **B** zu **C**.

Anmerkungen:

Bei der Reaktion von **A** mit **B** zu **C** wurde sämtlicher Sauerstoff der Aldehydgruppen abgespalten, da **C** nur aus C, H und N besteht. N_4 entspricht 4 Pyrrol-Einheiten, also auch 16 C-Atomen. Es verbleiben 44 C-Atome, dies entspricht der C-Atomzahl von 4 Molekülen des 4-tert-Butylbenzaldehyd. Es reagieren also 4 **A** mit 4 **B** zu **C**.

- e) Reaktionsmechanismus: elektrophile Substitution am Aromaten

Beschreibung:

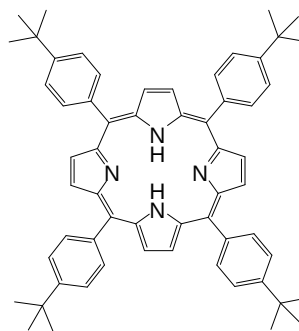
Als elektronenreicher Aromat geht Pyrrol mit Aldehyden Kondensationsreaktionen ein, wobei die 2- und 5-Positionen am Pyrrolring besonders aktiviert sind. Die Kondensation von Pyrrol mit dem Aldehyd ist eine elektrophile Substitution am Aromaten.

Zunächst wird das Aldehyd-O-Atom protoniert, wodurch das Aldehyd-C-Atom als Elektrophil aktiviert wird. Dieses greift nun unter Bildung eines σ -Komplexes am Pyrrol-C-Atom in 2-Position an. Nach Protonenabgabe vom Pyrrol-C-Atom in 2-Position liegt ein Alkohol vor, welcher durch Protonierung der OH-Gruppe und Abspaltung eines Wassermoleküls erneut in ein elektrophiles Carbenium-Ion überführt werden und mit Pyrrol reagieren kann.

- f) Eine mögliche Formel von **C** ist:

(Evtl. auch abgekürzt mit

$\text{R} = 4 - \text{tert-Butylrest}$)



Lösungen 2. Runde

g) Mögliche Oxidationsmittel:

- Luftsauerstoff (Die Umsetzung erfolgte im Kolben mit Rückflusskühler, also offen)
- 4-tert-Butylbenzaldehyd (Dieser könnte zu 4-tert-Butylbenzylalkohol reduziert werden)

Anmerkung:

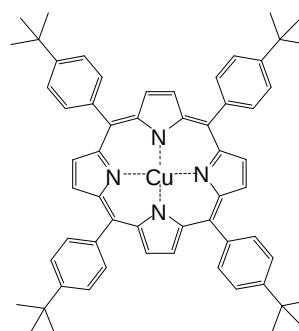
Nach erfolgter Kondensation von 4 **A** mit 4 **B** müssen weitere H-Atome abgespalten werden, um zu **C** zu gelangen. Dies kann durch die oben genannten Oxidationsmittel bewirkt werden.

h) Eine mesomere Grenzstruktur von **D**:

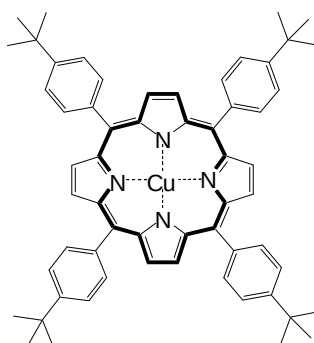
(Evtl. auch abgekürzt mit R = 4 – tert Butylrest

Anmerkung:

Durch Einbau des Cu(II)-Ions wurden 2 Protonen abgespalten.



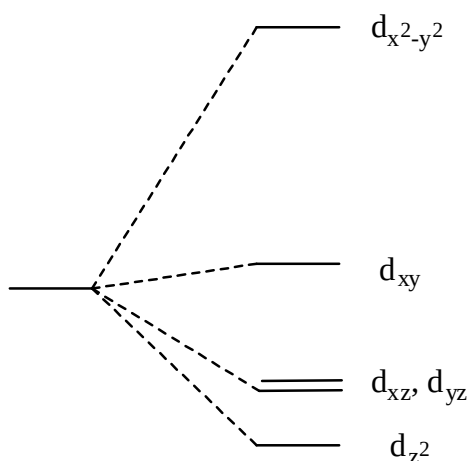
i) Das größte aromatische System in **D** hat 18 π -Elektronen.
Das kann z.B. in folgender Grenzstruktur gezeigt werden (9 · 2 Doppelbindungen):



Anmerkung:

Die Antwort 20 π -Elektronen ist falsch. Das größte cyclisch konjugierte π -Elektronensystem in **D** besitzt zwar 20 Elektronen (ein kompletter Umlauf durch alle Doppelbindungen), wäre jedoch antiaromatisch, da es nicht der Hückelregel entspricht ($20 = 4 \cdot 4 + 4$).

j)



Anmerkung:

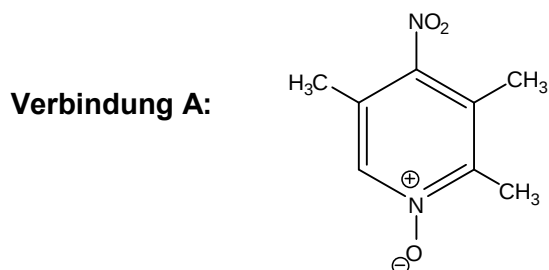
Da das Ligandsystem von **C** als konjugiertes π -Elektronensystem Planarität anstrebt, ist das Cu-Ion in **D** quadratisch-planar von 4 N-Atomen umgeben. Dies führt zu der oben gezeigten Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale.

- k) Da es sich bei Cu^{2+} um ein Ion mit ungerader Elektronenzahl handelt, kann ein einzelnes Cu^{2+} -Ion nur eine diamagnetische Verbindung bilden, wenn es sich mit einem Radikal, welches ebenfalls eine ungerade Elektronenanzahl aufweist, verbindet. Zwei Cu^{2+} -Ionen hingegen können zweikernige Komplexe bilden, in denen antiparallele Spin-Kopplung der verbliebenen ungepaarten Elektronen auftritt, so dass diese Verbindung dann diamagnetisch ist.

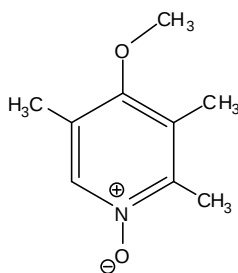
Lösung Aufgabe 2-3 Untersuchung eines Arzneimittels

- a) Ausgangsverbindung:

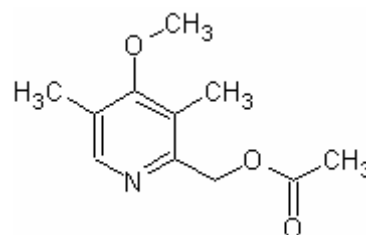
2,3,5-trimethyl-pyridin-N-oxid oder auch 2,3,5-trimethyl-pyridin-1-oxid



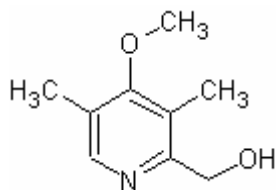
Verbindung B und C: NaOH und MeOH (nicht gefragt)



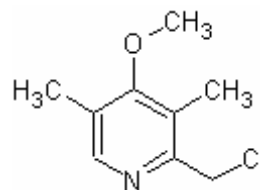
Verbindung D



Verbindung E

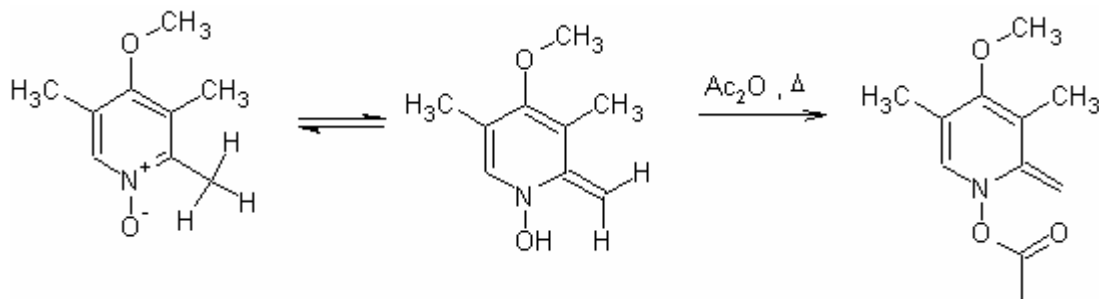


Verbindung F



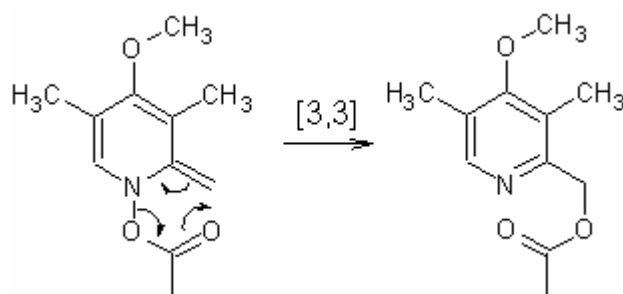
Verbindung G

b) 1. Schritt: Tautomerie



c) (Es handelt sich um eine [3,3] sigmatrope Umlagerung. (Nicht gefragt)

Mechanismus:



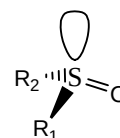
Triebkraft: Wiederherstellung des aromatischen Systems.

Anmerkung zu den Lösungsvorschlägen von b) und c):

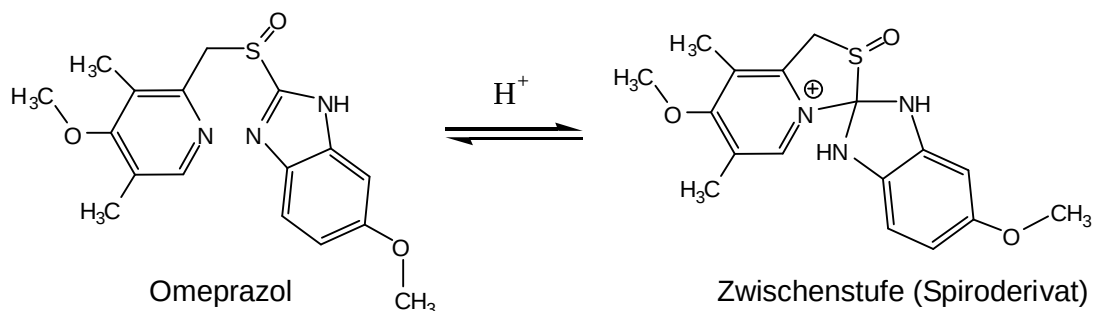
Denkbar ist auch, dass zuerst das Acetanhydrid vom O⁻-Atom angegriffen wird und dann erst ein H-Atom von der CH₃-Gruppe abstrahiert wird. Anschließend erfolgt dann die Umlagerung.

d) MCPBA wurde verwendet, um den im letzten Reaktionsschritt entstehenden Thioether zu oxidieren.

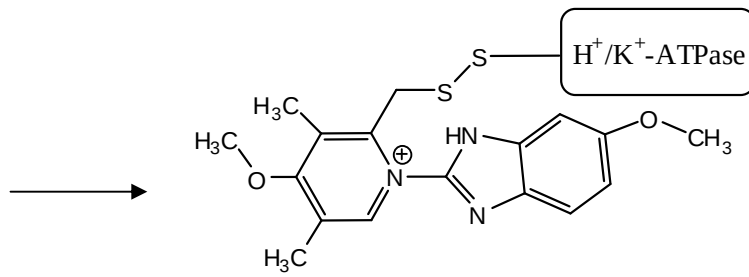
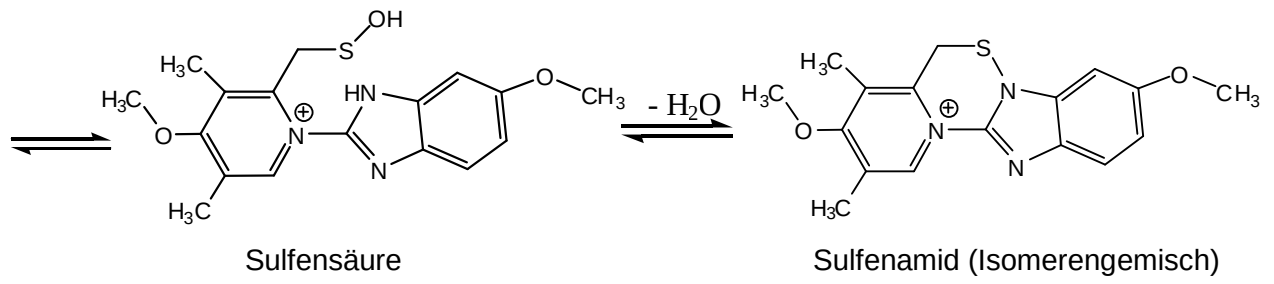
e) Das Syntheseprodukt ist chiral. Das stereogene Zentrum ist der Schwefel. Es besitzt noch ein freies Elektronenpaar und es liegt eine tetraedische Konfiguration vor.



f) Mechanismus der Umsetzung des Arzneimittels **X** (Omeprazol) zum Sulfenamid



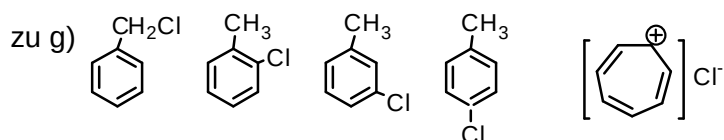
Lösungen 2. Runde



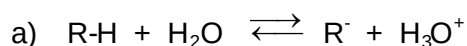
Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

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



Lösung Aufgabe 3-2



$$K = \frac{c(R^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HR)} = \frac{c(R^-) \cdot c(H_3O^+)}{[0,01 \text{ mol/L} - c(R^-)] \cdot 1 \text{ mol/L}} \quad \text{und } c(R^-) = c(H_3O^+) = x$$

$$K = \frac{x^2}{[0,01 \text{ mol} - x] \cdot 1 \text{ mol/L}}$$

Monochloressigsäure $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ $x = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ **pH = 2,51**

Trichloressigsäure $K_2 = 0,2$ $x = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ **pH = 2,02**

- b) Es muss beachtet werden, dass sich der Protolysegrad mit der Verdünnung ändert.

$$c(R^-) = c(H_3O^+) = 10^{-2,9} \text{ mol/L} \quad 1,4 \cdot 10^{-3} = \frac{(10^{-2,9} \text{ mol/L})^2}{[c_0(HR) - 10^{-2,9} \text{ mol/L}] \cdot 1 \text{ mol/L}}$$

$$c_0(HR) = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad 0,01 \text{ mol/L} \cdot 100 \text{ mL} = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot V_2 \quad \mathbf{V_2 = 418 \text{ mL}}$$

- c) $V_1 = 1 \text{ L HR}_1$ (Monochloressigsäure)

$$V_2 = x \text{ L HR}_2 \text{ (Trichloressigsäure)} \quad \text{Gesamt volumen} = (1 + x) \text{ L}$$

$$\text{Anfangskonzentration von HR}_1 \text{ im Gemisch } c_0(HR_1) = \frac{0,01}{x+1} \text{ mol/L}$$

$$\text{Anfangskonzentration von HR}_2 \text{ im Gemisch } c_0(HR_2) = \frac{0,01 \cdot x}{x+1} \text{ mol/L}$$

$$c(H_3O^+) = 10^{-2,3} \text{ mol/L} \quad \text{und} \quad c(R_1^-) + c(R_2^-) = c(H_3O^+)$$

$$1,4 \cdot 10^{-3} = \frac{c(R_1^-) \cdot 10^{-2,3}}{\frac{0,01}{x+1} \text{ mol/L} - c(R_1^-)} \quad c(R_1^-) = \frac{2,183 \cdot 10^{-3}}{x+1} \text{ mol/L}$$

$$0,2 = \frac{c(R_2^-) \cdot 10^{-2,3}}{\frac{0,01 \cdot x}{x+1} \text{ mol/L} - c(R_2^-)} \quad c(R_2^-) = 9,756 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{x}{x+1} \text{ mol/L}$$

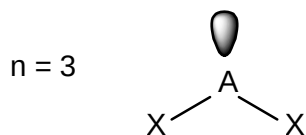
$$\frac{2,183 \cdot 10^{-3}}{x+1} + 9,756 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{x}{x+1} = 10^{-2,3} \quad x = \frac{2,183 \cdot 10^{-3} - 10^{-2,3}}{10^{-2,3} - 9,756 \cdot 10^{-3}} \quad x = 0,596$$

$$\mathbf{V_1 : V_2 = 1 : 0,596 = 1,68 : 1}$$

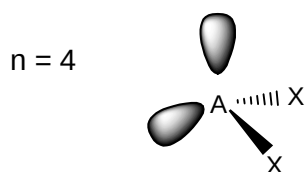
Lösung Aufgabe 3-3

a) $n = 2$ $X - A - X$

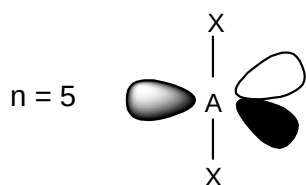
Die Elektronenpaare stoßen sich ab und entfernen sich möglichst weit voneinander (180°).



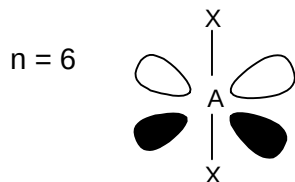
Nicht linear, da das freie Elektronenpaar die bindenden Paare abstößt.



Nicht linear, da die freien Elektronenpaare die bindenden Paare abstoßen.



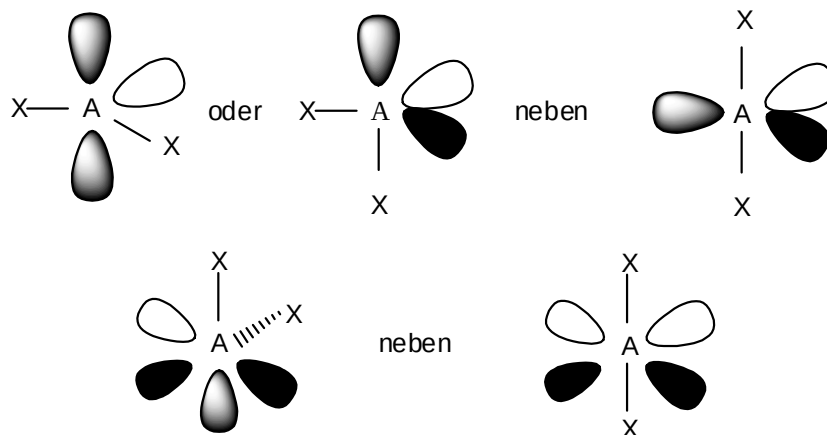
Die freien Paare nehmen den größten Raum ein und entfernen sich möglichst weit voneinander. Sie liegen in einer Ebene. Damit ist das Molekül oder Ion linear.



auch hier stoßen sich die nicht bindenden Paare möglichst weit ab und liegen deshalb in einer Ebene, damit liegt Linearität vor.

Linearität bei 2, 5 oder 6 Elektronenpaaren

b) Bei 5 und 6 Paaren gibt es mehr als eine Möglichkeit:



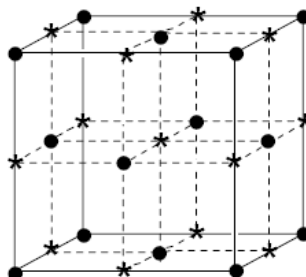
c) $n = 2$: BeCl_2 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$n = 5$: I_3^- (ICl_2^- , XeF_2)

d)	Anzahl der Elektronenpaare	2	3	4	5	6
	Hybridisierung	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²

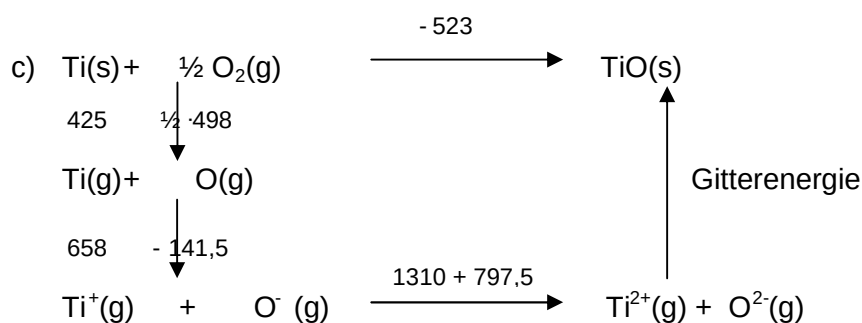
Lösung Aufgabe 3-4

- a) • Sauerstoffionen
* Titanionen



- b) Die Elementarzelle enthält 4 Sauerstoff- und 4 Titanionen.

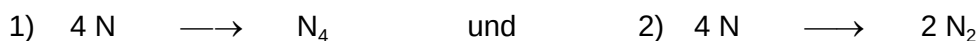
$$\rho = \frac{m}{V} \quad \rho = \frac{4 \cdot (16,00 + 47,87) \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (0,42 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3} \quad \rho = 5,73 \text{ g/cm}^3$$



$$\text{Gitterenergie} = (-1310 - 797,5 - 658 + 141,5 - 425 - \frac{1}{2} \cdot 498 - 523) \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Gitterenergie} = -3821 \text{ kJ/mol}$$

- d) Es müssen die beiden Reaktionen



verglichen werden:

$$\Delta H_1 = -6 \cdot 163 \text{ kJ/mol} = -978 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_1 < 0$$

$$\Delta H_2 = -2 \cdot 945 \text{ kJ/mol} = -1890 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_2 < 0$$

Man kann annehmen, dass $\Delta S_1 < \Delta S_2$ ($\Leftrightarrow \Delta S_2 - \Delta S_1 > 0$) ist, da die Entropie bei der Umwandlung von 4 Teilchen in 1 stärker abnimmt als bei der Umwandlung von 4 Teilchen in 2 Teilchen.

$$\Delta G_1 = -978 \text{ kJ/mol} - T \cdot \Delta S_1 \quad \Delta G_2 = -1890 \text{ kJ/mol} - T \cdot \Delta S_2$$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = -912 \text{ kJ/mol} - T \cdot (\Delta S_2 - \Delta S_1) < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_2 < \Delta G_1$$

Reaktion 2) ist bevorzugt.

Lösung Aufgabe 3-5

a) $v_{\text{initial}} = \Delta c / \Delta t$.

Durch Abmessen erhält man für den 1. Messpunkt (10 Minuten, abgemessen in der Zeichnung 5,3 cm):

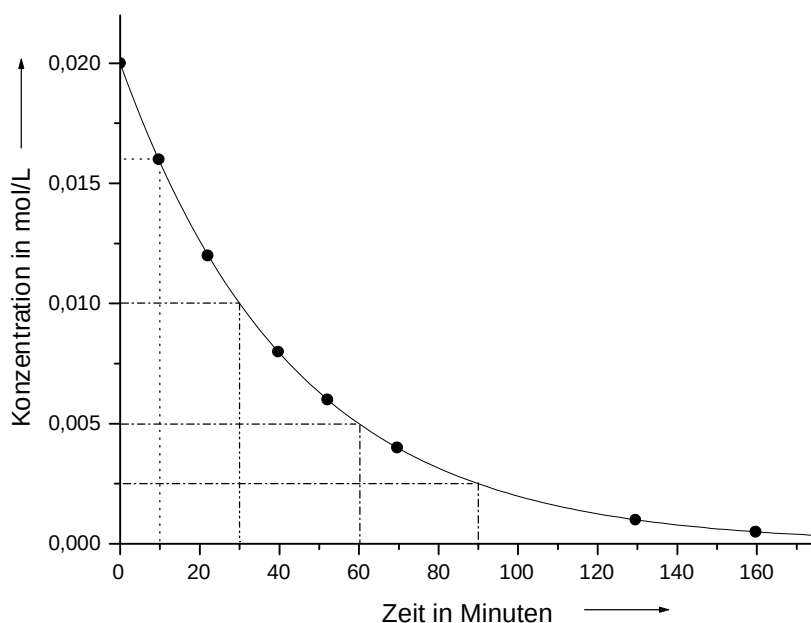
$$\frac{0,020 \text{ mol/L}}{6,65 \text{ cm}} = \frac{x}{5,3 \text{ cm}} \Rightarrow x = 0,016 \text{ mol/L} \Rightarrow \Delta c \approx 0,004 \text{ mol/L}$$

$$v_{\text{initial}} = \frac{0,004 \text{ mol/L}}{10 \text{ min}} \quad v_{\text{initial}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

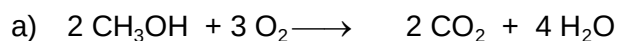
b) Für die Halbierung der Konzentrationen von $0,020 \rightarrow 0,010 \rightarrow 0,005 \rightarrow 0,0025$ wird ziemlich genau immer dieselbe Zeit gebraucht (siehe unten), d.h. die Halbwertszeit ist in dem gemessenen Bereich konstant, was nur bei Reaktionen **1. Ordnung** der Fall ist.

c) Die Halbwertszeit beträgt $t_{1/2} = 30$ Minuten. Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} \quad k = \ln 2 / (30 \text{ min}) \quad k = 0,023 \text{ min}^{-1}$$



Lösung Aufgabe 3-6



b) $\Delta H = -(2 \cdot 393,5 + 4 \cdot 241,5 - 2 \cdot 201,5) \text{ kJ/mol}$ **$\Delta H = -1350 \text{ kJmol}^{-1}$** (pro Formelumsatz a))

c) $n(\text{CH}_3\text{OH}) = p \cdot V / (R \cdot T) \quad n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{0,165 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} = 0,00333 \text{ mol}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{(1,100 - 0,165) \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} = 0,00377 \text{ mol}$$

$$1,5 \cdot n(\text{CH}_3\text{OH}) > n(\text{O}_2) \Rightarrow \text{Sauerstoff ist das limitierende Reagenz}$$

d) $\Delta H_r = - (2/3) \cdot 675 \text{ kJ} \cdot 0,00377$

$\Delta H_r = -1,70 \text{ kJ}$

e) vor der Reaktion:

$n_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol (siehe c)}$

$n_0(\text{O}_2) = 3,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol (siehe c)}$

$n_0(\text{N}_2) = 4 \cdot 3,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 15,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

nach der Reaktion:

$n_1(\text{N}_2) = 15,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_2(\text{CO}_2) = 2/3 \cdot n_0(\text{O}_2) = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_3(\text{H}_2\text{O}) = 4/3 \cdot n_0(\text{O}_2) = 5,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_4(\text{CH}_3\text{OH}) = n_0(\text{CH}_3\text{OH}) - n_2(\text{CO}_2) = 0,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\sum_{i=1}^4 n_i = n_{\text{ges}} = 23,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{q.e.d.}$

oder

$n_{\text{vorher}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$

$n_{\text{vorher}} = \frac{1,1 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol}$

$n_{\text{vorher}} = 2,22 \cdot 10^{-2}$

mol

$n_{\text{nachher}} = n_{\text{vorher}} + n(\text{O}_2)/3$

$n_{\text{nachher}} = 23,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

f) $m(\text{Gase}) = 0,5 \cdot 1,30 \text{ g} = 0,65 \text{ g} \quad \Delta T = \frac{500}{0,65 \cdot 1,01} \text{ K} = 762 \text{ K}$

$T = 1060 \text{ K, das entspricht } 787^\circ\text{C}$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad p_{1060 \text{ K}} = 23,44 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 1060 / (0,5 \cdot 10^{-3}) \text{ Pa} \quad p_{1060 \text{ K}} = 4,13 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Lösung Aufgabe 3-7



b) $n(\text{Cl}^-) = n(\text{HSO}_3\text{Cl})$

$n(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 5 \cdot 0,0357 \text{ L} \cdot 0,112 \text{ mol/L} = 0,0200 \text{ mol}$

$m(0,02 \text{ mol HSO}_3\text{Cl}) = 0,02 \text{ mol} \cdot 116,53 \text{ g/mol} = 2,3306 \text{ g} \Rightarrow 79,2 \% \text{ HSO}_3\text{Cl}$

Um 0,02 mol HSO_3Cl zu neutralisieren, braucht man $0,02 \cdot 3 \text{ mol} = 0,06 \text{ mol NaOH}$.

Mit H_2SO_4 und SO_3 hat die folgende Menge NaOH reagiert:

$n(\text{NaOH}) = [0,05 \cdot 1,9820 - 5 \cdot 0,0336 \cdot 0,1554 - 0,06] \text{ mol} = 0,0130 \text{ mol}$

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{SO}_3) = 2,9426 \text{ g} - 2,3306 \text{ g} = 0,612 \text{ g}$

Es sei $x = n(\text{SO}_3)$ und $y = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$$2 \cdot x + 2 \cdot y = 0,0130 \text{ mol}$$

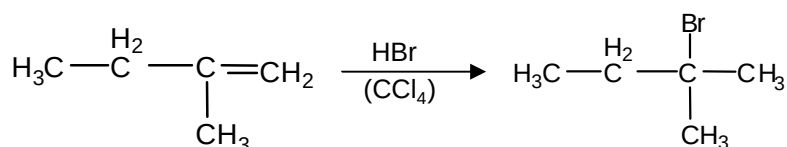
$$80,07 \text{ g/mol} \cdot x + 98,09 \text{ g/mol} \cdot y = 0,612 \text{ g} \Rightarrow x = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad y = 5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_3 \quad \text{haben die Masse } 0,114 \text{ g} \Rightarrow \mathbf{3,9 \% SO_3}$$

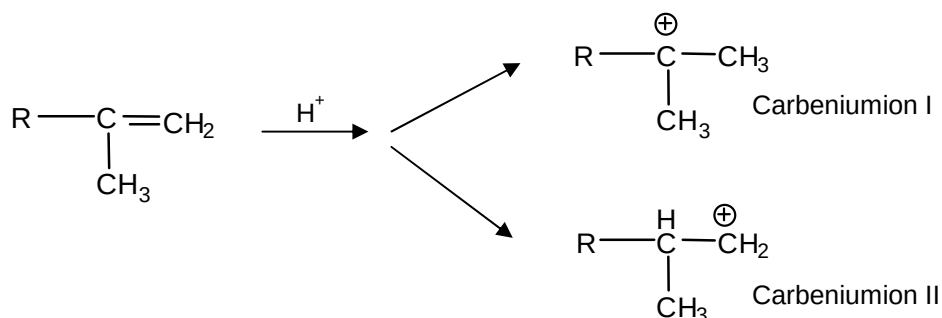
$$5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \quad \text{haben die Masse } 0,498 \text{ g} \Rightarrow \mathbf{16,9 \% H_2S}$$

Lösung Aufgabe 3-8

a)

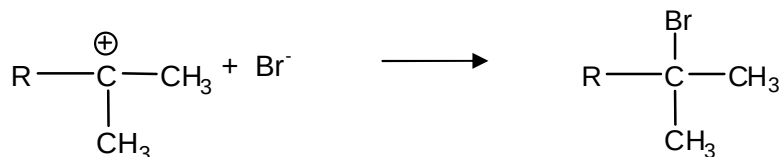


b) **1. Schritt:** Anlagerung eines Protons und Bildung eines Carbeniumions. (Markovnikov-Addition)



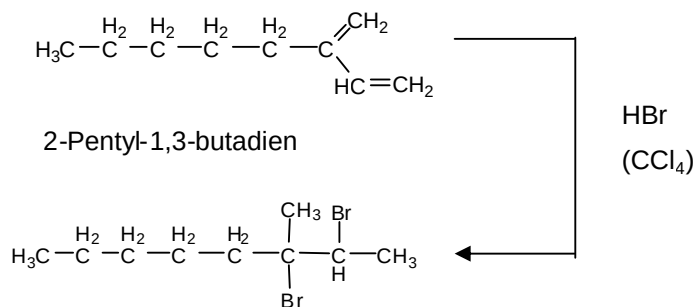
Von den beiden Möglichkeiten einer Protonenaddition ist das Carbokation I als Zwischenstufe begünstigt.

2. Schritt: Anlagerung eines Nucleophils:

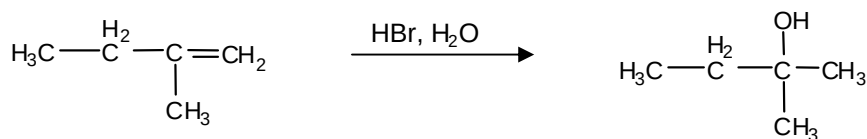


Die Anlagerung ist von oben und von unten möglich, so dass bei unterschiedlichen Alkylresten ein Enantiomergemisch entsteht.

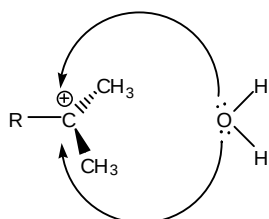
c)



d)

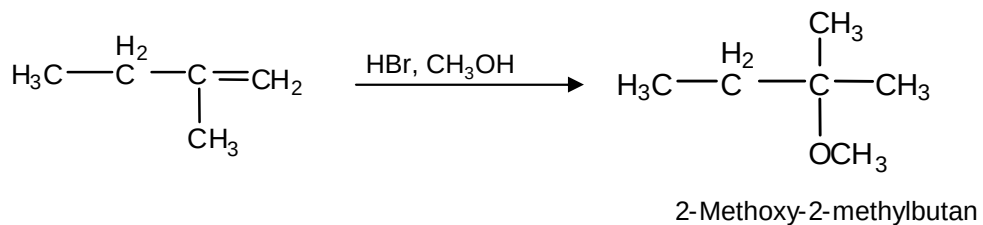


e) Das Lösemittel Wasser ist nicht inert, sondern konkurriert mit dem Bromidion bei der Reaktion mit dem Carbeniumion:



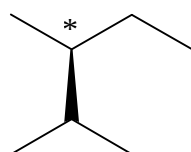
Angriff eines Nucleophils. Es bildet sich ein Alkohol unter Protonenabgabe.

f)

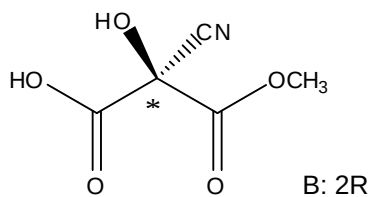


Lösung Aufgabe 3-9

a)

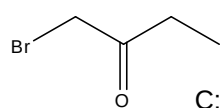


A: 3S

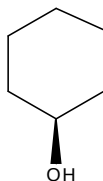


B: 2R

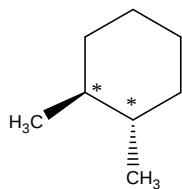
Lösungen 3. Runde, Klausur 1



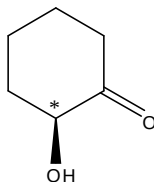
C: kein stereogenes Zentrum



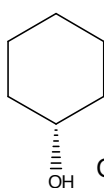
D: kein stereogenes Zentrum (Spiegelebene)



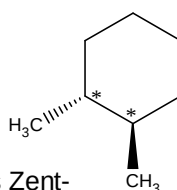
E: 2 stereogene Zentren (1S und 2S)



F: 1S



G: kein stereogenes Zentrum; identisch mit D



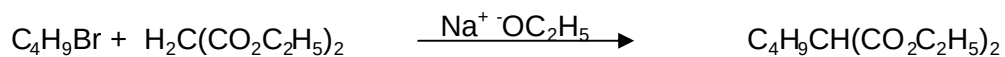
H: 2 stereogene Zentren (1R und 2R)

b) Keine Diastereomeren, E und H sind Enantiomere, G und D sind identisch

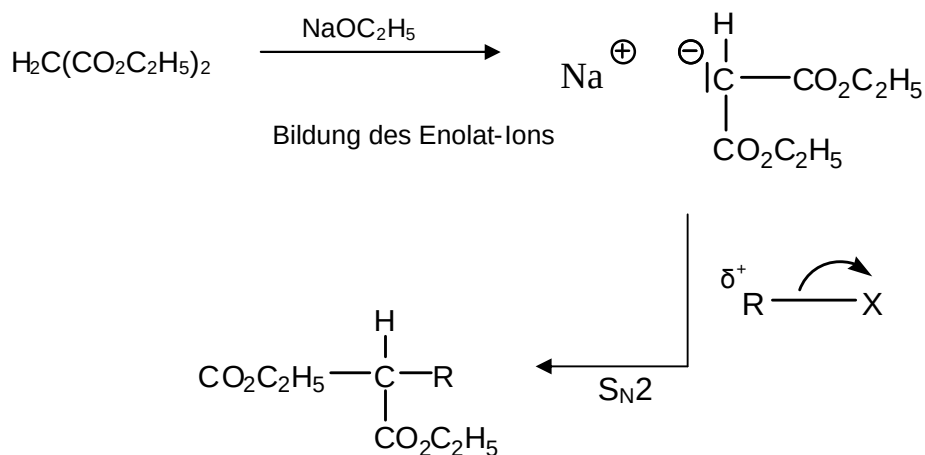
Lösung Aufgabe 3-10

Teil A:

a) Reaktionsschema (Verbindung A):

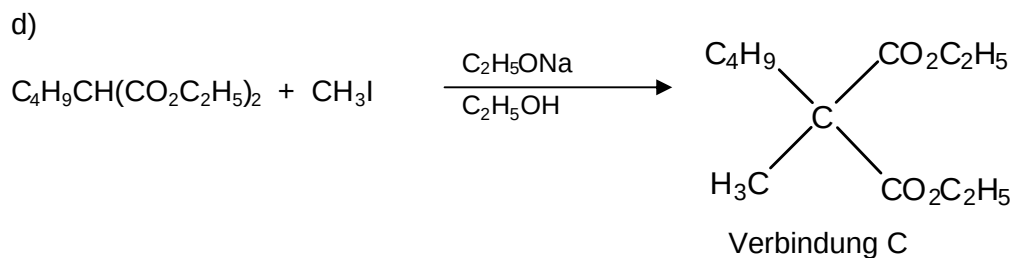


b) Mechanismus Malonsäureestersynthese:

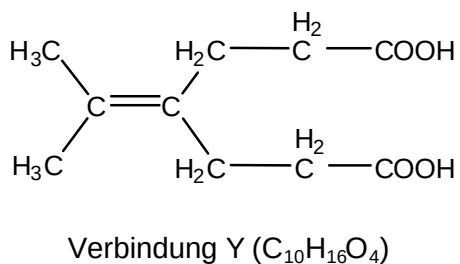
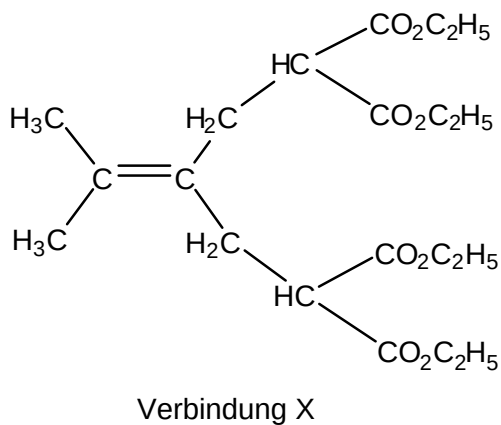
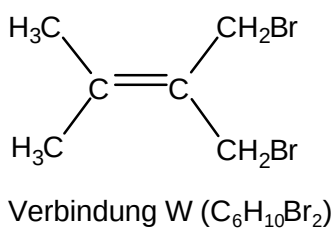
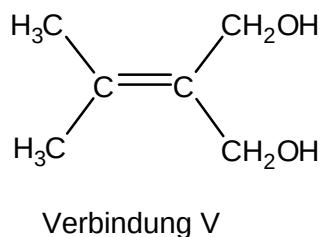
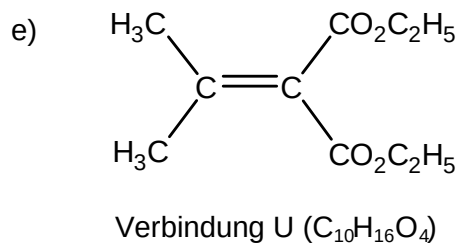


Nukleophiles Enolat-Ion reagiert in einer S_N2 -Reaktion mit dem elektrophilen Alkylhalogenid. Es handelt sich um eine nukleophile Substitution 2. Ordnung, die von der Rückseite die Abgangsgruppe ersetzt.

c) Es bildet sich Hexansäure (Verbindung B): $C_5H_{11}COOH$



Teil B:



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

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

Lösung Aufgabe 3-12

- a) Der radioaktive Zerfall folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$n = n_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{bzw.} \quad -dn/dt = k \cdot n, \text{ wobei } -dn/dt \text{ die gesuchte Zerfallsrate ist.}$$

$$k \cdot t_{1/2} = \ln 2 \quad k = \ln 2 / (4,5 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}) \quad k = 4,884 \cdot 10^{-19} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Stoffmenge } ^{40}\text{K im Körper } n = (80 \cdot 10^3 \cdot 0,35 \cdot 10^{-2} \cdot 0,012 \cdot 10^{-2} \text{ g}) / (40 \text{ g/mol})$$

$$n = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Zerfallsrate} = 4,884 \cdot 10^{-19} \text{ s}^{-1} \cdot 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{247 \text{ Zerfälle/s}}$$

- b) Fett enthält kein Kalium, man kann also eine niedrigere Zerfallsrate erwarten.

Lösung Aufgabe 3-13

- a) Anilin wirkt als Base B, 4-Chlorbenzolsulfonsäure als Säure HA.

Der pH-Wert wird bestimmt durch das Verhältnis $c(B)/c(BH^+)$ bzw. $c(HA)/c(A^-)$.

Neben den Säure/Base-Gleichgewichten herrscht auch das Gleichgewicht

	B	+	HA	$\rightleftharpoons$	BH ⁺	+	A ⁻
Anfangskonz.	in mol/L 0,02		0,015		0		0
Gleichgewichtskonz.	in mol/L 0,02-x		0,015 - x		x		x

$$K = \frac{c(BH^+) \cdot c(A^-)}{c(B) \cdot c(HA)}$$

K lässt sich aus den Säure- bzw. Basenkonstanten berechnen:

$$K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \Rightarrow \frac{c(A^-)}{c(HA)} = \frac{K_a}{c(H^+)}$$

$$K_b = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)} \Rightarrow \frac{c(BH^+)}{c(B)} = \frac{K_b}{c(OH^-)} = \frac{K_b \cdot c(H^+)}{K_w}$$

$$\frac{c(BH^+) \cdot c(A^-)}{c(B) \cdot c(HA)} = \frac{K_a \cdot K_b}{K_w} \quad K = 10^{(-3,98 - 9,37 + 14)} \quad K = 4,47$$

$$\text{Damit ergibt sich} \quad 4,47 = \frac{x^2}{(0,02-x) \cdot (0,015-x)}$$

$$x^2 - 0,04509 \cdot x + 3,865 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$(x_1 = 0,03358 \quad \text{nicht möglich})$$

$$x_2 = 0,01151$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA}) + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)} \quad \text{pH} = 3,98 + \log \frac{0,01151}{0,015 - 0,01151} \quad \text{pH} = 4,50$$

$$\text{bzw. } \text{pH} = \text{pK}_a(\text{BH}^+) + \log \frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)} \quad \text{pH} = (14 - 9,37) + \log \frac{8,49 \cdot 10^{-3}}{0,01151} \quad \text{pH} = 4,5$$

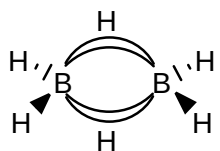
b) $A = 0,110 = 1,53 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot c(\text{In}^-) + 2,26 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot c(\text{HIn})$
 $c(\text{HIn}) + c(\text{In}^-) = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow c(\text{HIn}) = 4,358 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad c(\text{In}^-) = 7,942 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
 $\text{K}_a(\text{HIn}) = \frac{10 \cdot 10^{-5} \cdot c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} \quad -\log K = -\log \frac{10 \cdot 10^{-5} \cdot 7,942}{4,358} \quad \text{pK}(\text{HIn}) \approx 4,74$

Lösung Aufgabe 3-14

- a) Wasserstoff liegt im wesentlichen als Hydridion (H^-) ionisch gebunden vor. Grund ist die gegenüber Wasserstoff erheblich niedrigere Elektronegativität von Natrium und Magnesium.

Experimente: - Schmelzflusselektrolyse von NaH bzw. MgH_2 :
Wasserstoff scheidet sich anodisch ab.
- Umsetzung mit Wasser:
 $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ (Wasserstoffentwicklung)

- b) $x = 2$, $(\text{BH}_3)_2$ Diboran
 y sehr groß, $(\text{AlH}_3)_n$ polymerer Aluminiumwasserstoff
Gemeinsamkeit: In beiden Fällen liegen Dreizentrenbindungen vor.



Boran (BH_3) liegt als Dimer (Diboran) vor, da BH_3 eine Elektronenmangelverbindung ist, bei der das B-Atom lediglich 6 Elektronen in der Valenzschale aufweist. Durch die Bildung von Di-B-H-B 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen erfüllen die Oktettregel.

Unterschied: Da jedes B-Atom von 4 H-Atomen umgeben ist, resultiert eine nahezu ideal-tetraedrische Koordinationsumgebung um die Boratome im Diboran.

Aluminium bildet wegen seiner höheren Koordinationsmöglichkeit (KZ 6) sechs Bindungen aus. Aluminium ist damit z.B. oktaedrisch von 6 Wasserstoffatomen umgeben und bildet so eine polymere feste Verbindung im Gegensatz zum gasförmigen Diboran.

- c) Die Basenstärke nimmt ab.
- d) Die Säurestärke nimmt zu. Protolyse nach $\text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
Die Protonenaffinität von X^- bestimmt die Lage des Gleichgewichts der Protolyse. Da die Protonenaffinität vom Fluor zu Iod abnimmt (zunehmender Ionenradius), steigt die Säurestärke.
- e) Die Säurestärke nimmt von links nach rechts zu. Links in der Periode liegen Ionenbindungen vor, die allmählich in kovalente Bindungen übergehen.
 SiH_4 : Weder Säure noch Base, kovalente Bindung,
 H_2S : Schwache Säure

Lösung Aufgabe 3-15

a) Potential der Halbzelle A:

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$$

$$E_A = 1,491 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{5 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{0,004 \cdot (10^{-4})^8}{0,01} \quad E_A = 1,108 \text{ V}$$

Potential der Halbzelle B:

$$E_A - E_B = 0,573 \text{ V} \quad E_B = 0,535 \text{ V} \quad (E_B = 1,679 \text{ V ist nicht möglich, da dann die Silberionenkonzentration viel größer als 1 mol/L wäre)$$

$$E_B = 0,800 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln [c(\text{Ag}^+)/1 \text{ mol/L}]$$

$$\ln [c(\text{Ag}^+)/1 \text{ mol/L}] = (0,535 - 0,800) \cdot 96485 / (8,314 \cdot 298)$$

$$c(\text{Ag}^+) = 3,296 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

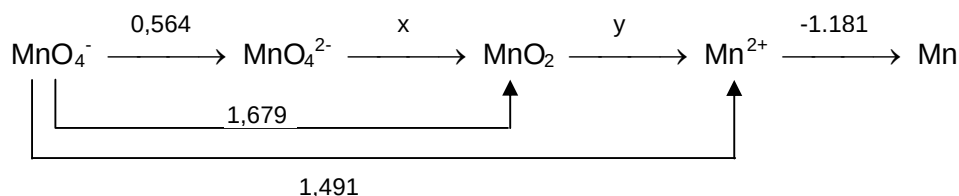
$$K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,68 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3$$

b) Der pH-Wert in Halbzelle A ist nötig, um deren Potential zu berechnen.

Der pH-Wert in Halbzelle B ist wichtig, da nur im Basischen kaum $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - Ionen vorliegen. Anderenfalls ist die Konzentrationsangabe für CrO_4^{2-} irrelevant.

c)



$$1 \cdot 0,564 + 2 \cdot x = 3 \cdot 1,679 \quad x = 2,2365 \quad E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2,2365 \text{ V}$$

$$3 \cdot 1,679 + 2 \cdot y = 5 \cdot 1,491 \quad y = 1,209 \quad E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,209 \text{ V}$$

(zum gleichen Ergebnis führt $0,564 + 2 \cdot 2,2365 + 2 \cdot y = 5 \cdot 1,491$)

Lösung Aufgabe 3-16

a) Wegen (1) scheidet Kupfer aus.

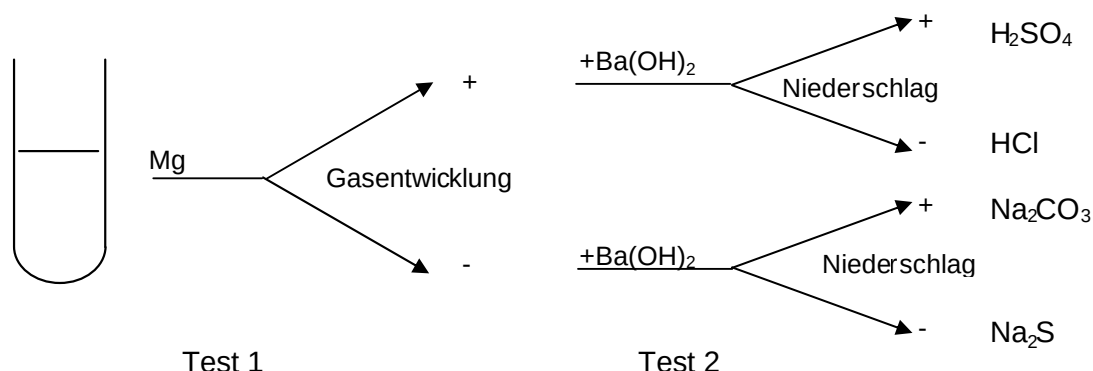
Lösung B könnte eine Lösung von Kupfer-, Zink- oder Magnesiumchlorid sein.

Zinkpulver reagiert nicht mit Zink- oder Magnesiumionen, als neuer Feststoff kann sich nur Kupfer bilden (neben Wasserstoffgas).

Dieses Kupfer reagiert dann mit Luftsauerstoff zu Kupfer(II)-oxid.

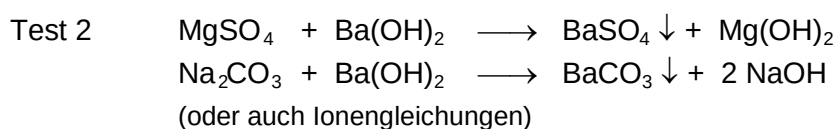
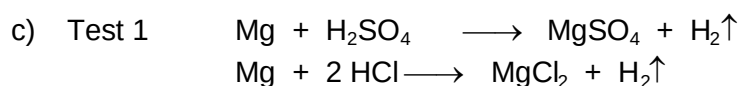
CuO

b)

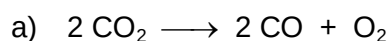


Für den Inhalt eines Reagenzglases braucht man 2 Tests. Hat man den Inhalt von drei Reagenzgläsern (= 6 Tests) bestimmt, ergibt sich das vierte automatisch. Bei speziellen Ergebnissen kommt man mit weniger Versuchen aus.

(Es gibt auch andere Lösungswege und Darstellungen)



Lösung Aufgabe 3-17



b) Lösungsidee:

- Für die Reaktion a) werden die Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Temperaturen, $K_p(1000)$ und $K_p(1400)$, bestimmt.
- Aus der Gleichgewichtskonstanten $K_p(1000)$ wird $\Delta G^\circ(1000)$ errechnet.
- Mit Hilfe von $K_p(1000)$ und $K_p(1400)$ errechnet man $\Delta H^\circ(1000)$.
- Aus $\Delta G^\circ(1000)$ und $\Delta H^\circ(1000)$ ergibt sich dann $\Delta S^\circ(1000)$.

(i) Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_p

z.B. Ausgangsstoffmenge an CO_2 vor der Zersetzung = 1 mol

in mol →	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{O}_2)$	$\Sigma(n)$	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{O}_2)$
1000 K	$1 - 2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 + 1 \cdot 10^{-7}$	$\frac{1 - 2 \cdot 10^{-7}}{1 + 1 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{2 \cdot 10^{-7}}{1 + 1 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{1 \cdot 10^{-7}}{1 + 1 \cdot 10^{-7}}$
1400 K	$1 - 1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-4}$	$1 + 0,65 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1 - 1,3 \cdot 10^{-4}}{1 + 0,65 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{1 + 0,65 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,65 \cdot 10^{-4}}{1 + 0,65 \cdot 10^{-4}}$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

$$p = x \cdot p_{\text{gesamt}} \quad p_{\text{gesamt}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

in Pa →	$p(\text{CO}_2)$	$p(\text{CO})$	$p(\text{O}_2)$
1000 K	$\frac{1-2 \cdot 10^{-7}}{1+1 \cdot 10^{-7}} \cdot 1,013 \cdot 10^5$	$\frac{2 \cdot 10^{-7}}{1+1 \cdot 10^{-7}} \cdot 1,013 \cdot 10^5$	$\frac{1 \cdot 10^{-7}}{1+1 \cdot 10^{-7}} \cdot 1,013 \cdot 10^5$
1400 K	$\frac{1-13 \cdot 10^{-4}}{1+0,65 \cdot 10^{-4}} \cdot 1,013 \cdot 10^5$	$\frac{13 \cdot 10^{-4}}{1+0,65 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{0,65 \cdot 10^{-4}}{1+0,65 \cdot 10^{-4}} \cdot 1,013 \cdot 10^5$

für die Reaktionsgleichung a) ist dann

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO}) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{CO}_2)}$$

$$K_p = \frac{n^2(\text{CO}) \cdot n(\text{O}_2)}{n^2(\text{CO}_2)} \cdot \frac{1013 \cdot 10^5}{\Sigma(n)} \text{ Pa}$$

$$K_p(1000) = \frac{(2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{(1-2 \cdot 10^{-7})^2} \cdot \frac{1013 \cdot 10^5}{1+1 \cdot 10^{-7}} \text{ Pa}$$

$$K_p(1000) = 4,05 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}$$

$$K_p(1400) = \frac{(13 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,65 \cdot 10^{-4}}{(1-13 \cdot 10^{-4})^2} \cdot \frac{1013 \cdot 10^5}{1+0,65 \cdot 10^{-4}} \text{ Pa}$$

$$K_p(1400) = 1,11 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$$

(ii) Bestimmung von ΔG°

$$K_{\text{th}} = K_p \cdot p_0^{-\Delta n} \quad \text{hier mit } \Delta n = 1$$

$$K_{\text{th}}(1000) = 4,05 \cdot 10^{-16} \text{ Pa} \cdot (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa})^{-1}$$

$$K_{\text{th}}(1000) = 4,00 \cdot 10^{-21}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{th}}$$

$$\Delta G^\circ(1000) = 390,5 \text{ kJ/Formelumsatz a)}$$

(iii) Bestimmung von ΔH°

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

$$\Delta H^\circ(1000) = -R \cdot \ln(K_{p1}/K_{p2}) / (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$\Delta H^\circ = -8,314 \cdot \ln \frac{4,05 \cdot 10^{-16}}{111 \cdot 10^{-7}} / \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1400} \right) \text{ J} \quad \Delta H^\circ(1000) = 565,4 \text{ kJ/Formelumsatz a)}$$

(iv) Bestimmung von ΔS°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ)/T$$

$$\Delta S^\circ(1000) = (565400 - 390500)/1000 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ(1000) = 175 \text{ J/K}$$

- c) Da es sich um eine Reaktion mit Teilchenvermehrung handelt, kann man mit einer Verlagerung des Gleichgewichts nach rechts, also einer Zunahme des Bruchteils des zersetzten Kohlendioxids rechnen.

Bliebe der Bruchteil ($2 \cdot 10^{-7}$) erhalten, ergäbe sich $Q = \frac{(2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{(1 - 2 \cdot 10^{-7})^2} \cdot \frac{1013 \cdot 10^4}{1 + 1 \cdot 10^{-7}}$ Pa,

dieser Wert ist um den Faktor 10 kleiner als $K_p(1000)$. Um das Gleichgewicht zu erreichen, muss der Zähler zu- und der Nenner abnehmen, was nur durch eine Vergrößerung des Bruchteils möglich ist.

$$4,05 \cdot 10^{-16} = \frac{(x)^2 \cdot x/2}{(1-x)^2} \cdot \frac{1013 \cdot 10^4}{1+x/2} \quad \text{durch Probieren} \quad 4,3081 \cdot 10^{-7} < x <$$

$$4,3082 \cdot 10^{-7}$$

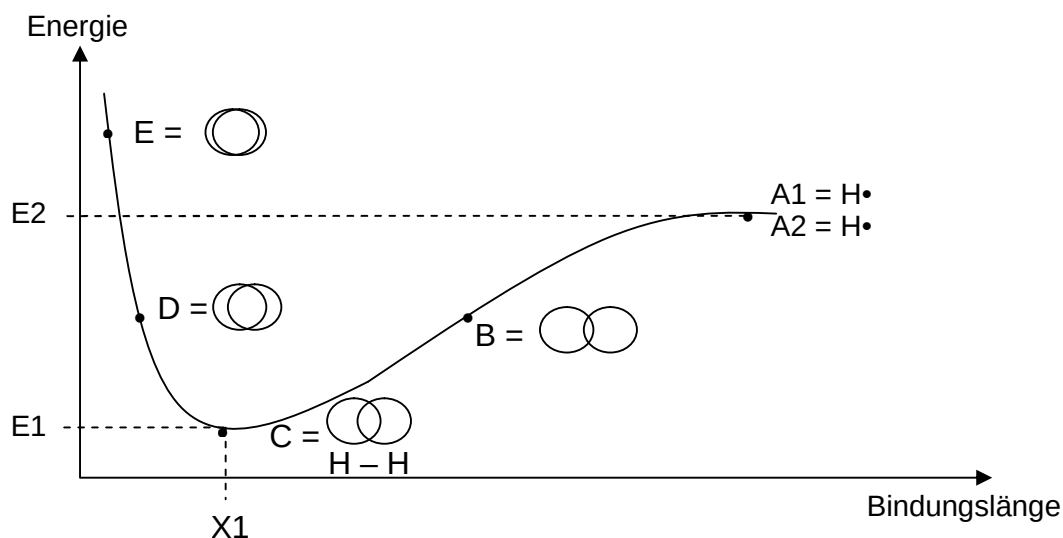
oder durch Vereinfachung da $x \ll 1$ und damit $1-x \approx 1$ und $1+x/2 \approx 1$:

$$x^3 = 7,996 \cdot 10^{-20} \quad x \approx 4,308_{15} \cdot 10^{-7} \quad x > 2,0 \cdot 10^{-7}$$

q.e.d.

Lösung Aufgabe 3-18

a) Interpretation des Diagramms nach der Valence-Bond-Theorie:



Bei B erfahren die H-Atome eine gegenseitige Anziehung, d.h. die 1s-Orbitale beginnen zu überlappen. Die Energie des Moleküls H_2 ist geringer als die der einzelnen Atome.

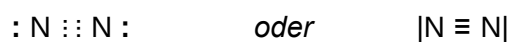
Bei C befinden sich gegenseitige Anziehung und Abstoßung durch den positiven Kern und die negativen Hüllen im Gleichgewicht. Das Molekül H_2 hat eine geringere Gesamtenergie als die beiden H-Atome.

Bei D liegen die positiven Kerne im H_2 -Molekül näher zusammen. Sie stoßen sich ab. Das Bindungsgleichgewicht ist aufgehoben. Die Energie ist höher als bei C und die Bindungsstärke ist geringer, aber immer noch niedriger als bei den getrennten H-Atomen.

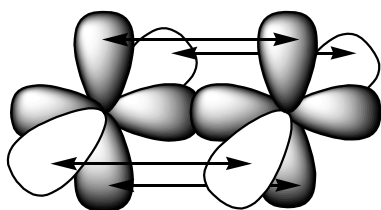
Bei Punkt E nähern sich die positiven Kerne sehr stark an. Trotz größerer Überlappung resultiert durch die Kernabstoßung insgesamt ein hoher Energiegehalt. Dieser Energiegehalt liegt über der Energie der einzelnen H-Atome. Das „Molekül“ ist instabil.

- b) Punkt C des Diagramms entspricht einem stabilen H_2 -Molekül.
Die Bindungslänge entspricht X_1 und die Bindungsstärke entspricht $E_2 - E_1$.

- c) Lewis-Formel von N_2 :

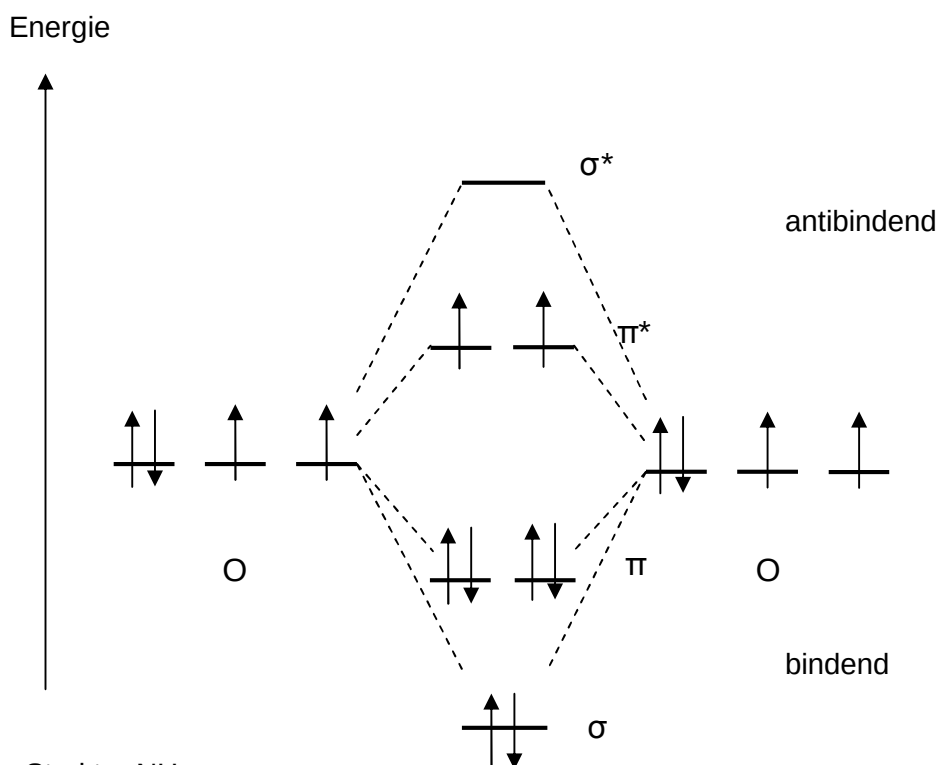


Bindung nach der Valence-Bond-Theorie:

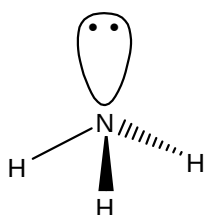


p_x und p_x ergibt σ -Bindung (oder Überlappung der sp -Hybridorbitale)
 p_y und p_y ergibt π -Bindung
 p_z und p_z ergibt π -Bindung
 Die Orbitale p_x , p_y und p_z stehen jeweils senkrecht zueinander.

- d) Vereinfachtes MO-Diagramm für O_2 :

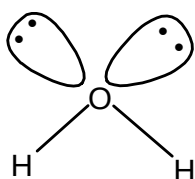


- e) Struktur NH_3 :



Winkel HNH ist kleiner als Winkel HCH
 Grund: nichtbindendes Orbital mit freiem Elektronenpaar hat einen größeren Platzbedarf.
 Tetraeder zusammengedrückt.

Struktur H_2O :



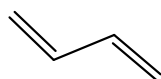
Auch hier kleinerer Winkel HOH gegenüber dem Tetraederwinkel CHC im Methan und dem Winkel HNH im Ammoniak.
Grund: großer Platzbedarf zweier gefüllter nichtbindender Orbitale

f) Stabilere Resonanzstrukturen:

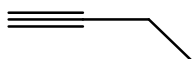
1. Paar: Struktur 1
2. Paar: kein Unterschied zwischen 3 und 4
3. Paar: Struktur 5

g) Resonanzstrukturen repräsentieren unterschiedliche (lokalisierte) Lewis-Strukturformeln eines Moleküls, in dem eine Elektronendelokalisierung durch Resonanz auftritt. Die tatsächliche Elektronenstruktur entspricht einer energetisch gewichteten Mittelung aller möglichen Resonanzstrukturen, die sich für dieses Molekül formulieren lassen. Ihnen selbst kommt keine physikalische Realität zu.

h) Strukturen C_4H_6



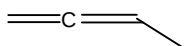
(1)



(2)



(3)



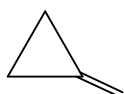
(4)



(5)



(6)



(7)



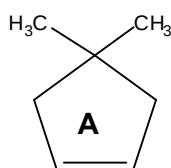
(8)



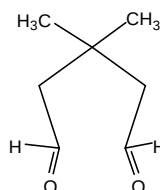
(9)

Lösung Aufgabe 3-19

a)

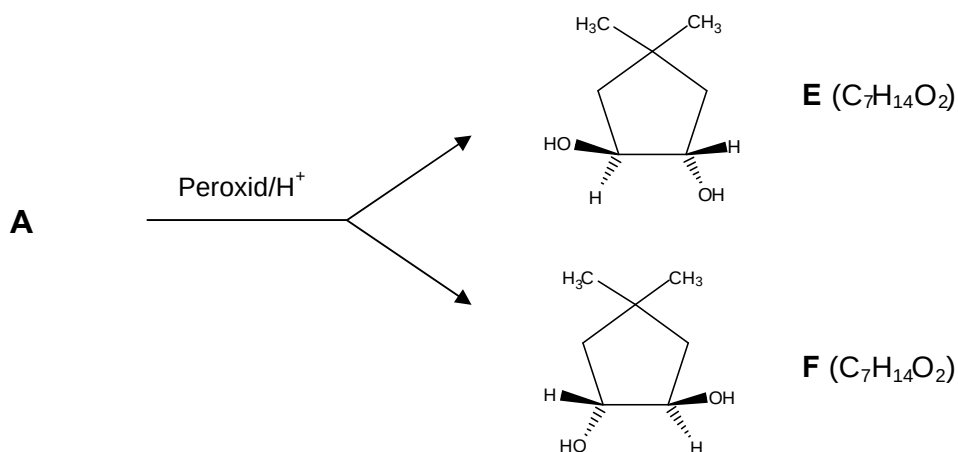
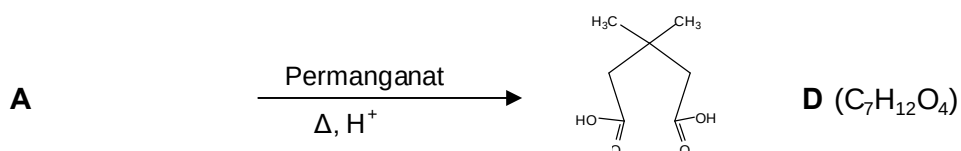
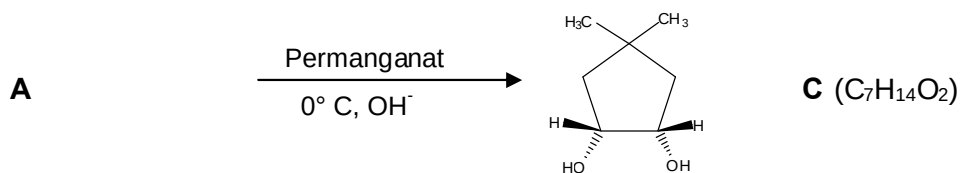


Ozonolyse
Zn/HCl

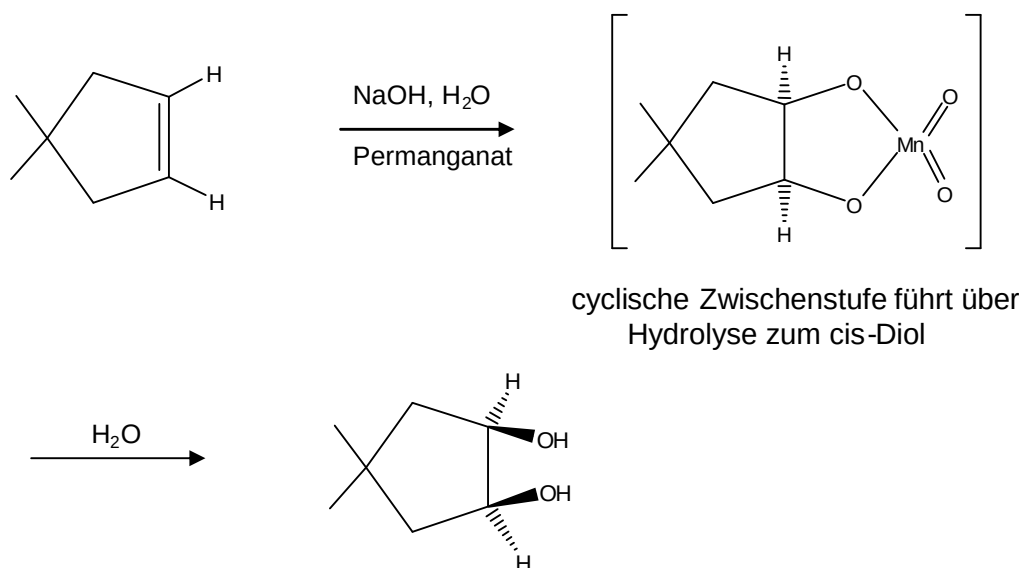


B ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$)

Lösungen 3.Runde, Klausur 2



b) Mechanismus der Reaktion von Alkenen mit Permanganat.



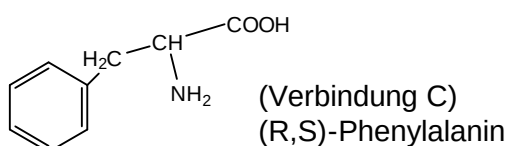
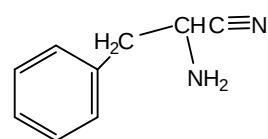
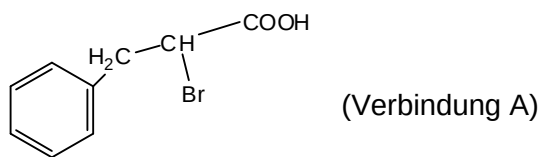
c) räumliche Strukturen von **C**, **E** und **F** siehe a)

C/E und **C/F** Diastereomere

E/F Enantiomere

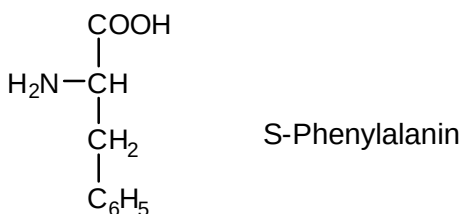
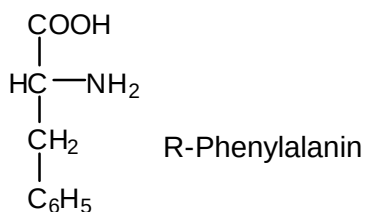
Lösung Aufgabe 3-20

a)



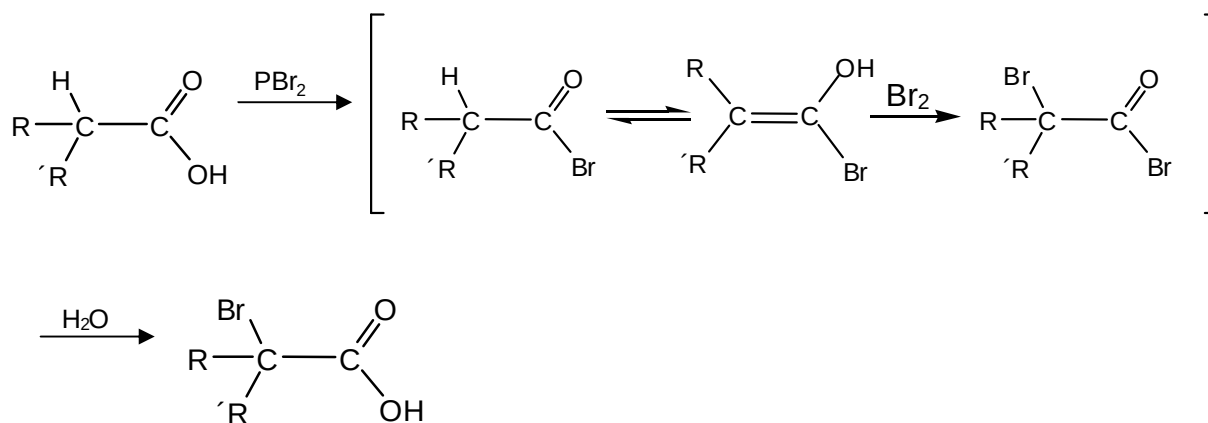
(Verbindung B)

b)

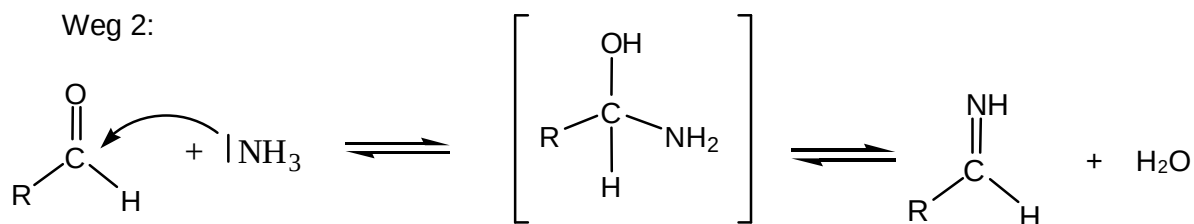


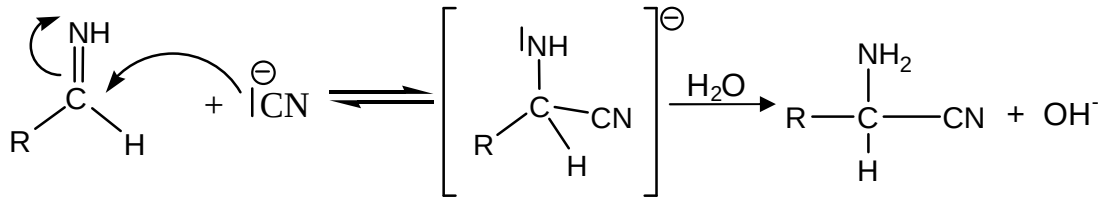
c) Weg 1:

(Hell-Volhard-Zelinsky-Reaktion) Es bildet sich zuerst das Säurebromid, welches zum Enol tautomerisiert, an das dann Brom addiert. Darauf erfolgt ein Halogen/OH-Austausch mit einem neuen Molekül als Säure.



Weg 2:



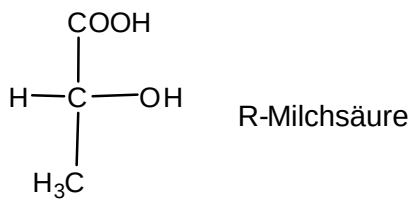


Reaktion von INH_3 .

Abspaltung von Wasser und Bildung eines Imins.

Addition von CN^- an die Doppelbindung des Imins.

d)

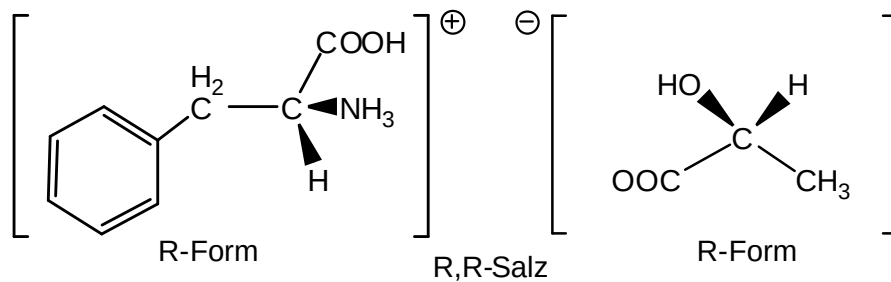


e) R-Form. Begründung:

Mögliche Veränderungen von Fischer-Projektionen: Verschiebt man die OH-, CH_3 - und H-Gruppe gemeinsam gegen den Uhrzeigersinn (COOH -Gruppe bleibt fest), bleibt die Konfiguration erhalten und es ergibt sich die R-Milchsäure (siehe d)).

f) Zwei Salze:

z.B.:



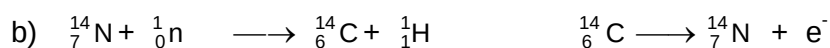
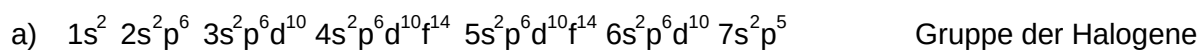
entsprechend: S,R-Salz

g) Die beiden Salze sind Diastereomere. Sie können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden (1.Schritt).

Durch Säurezugabe (HCl) entstehen aus den getrennten Salzen die R-Milchsäure und entweder die R-Aminosäure bzw. die S-Aminosäure.

Die Lösungen der vierten Runde (Theorie)

Lösung Aufgabe 4-1



c) Zeitgesetz $N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ mit $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$t = \lambda^{-1} \cdot \ln \frac{N_0}{N}$ (Die Zahl der Zerfälle ist proportional zu N)

$t = \frac{5730}{\ln 2} \text{ Jahre} \cdot \ln \frac{13,6}{12}$ $t = 1035 \text{ Jahre}$ Der Baum wurde im Jahr **948** gefällt.

d) Zerfallsrate $= \lambda \cdot N \Rightarrow N = \frac{13,6}{\ln 2} \cdot 5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 = 5,91 \cdot 10^{10} \text{ Atome } {}^{14}\text{C/g C}$

1 g Kohlenstoff enthält 0,989 g ${}^{12}\text{C}$, das sind $\frac{0,989}{12} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Atome } {}^{12}\text{C/g C}$

C

$\frac{N({}^{12}\text{C})}{N({}^{14}\text{C})} = \frac{0,989 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{12} \cdot \frac{\ln 2}{13,6 \cdot 5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60} = \frac{8,40 \cdot 10^{11}}{1}$

e) $N_{0(238)} \cdot e^{-\lambda(238) \cdot t} = N_{0(235)} \cdot e^{-\lambda(235) \cdot t}$
 $\frac{N_{0(238)}}{N_{0(235)}} = e^{-\lambda(235) \cdot t + \lambda(238) \cdot t}$

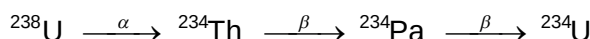
$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$t = -\ln \frac{N_{0(238)}}{N_{0(235)}} / (\ln 2 \cdot (\frac{1}{t_{1/2(235)}} - \frac{1}{t_{1/2(238)}}))$

$t = -\ln \frac{99,275}{0,720} / (\ln 2 \cdot (\frac{1}{4,468 \cdot 10^9} - \frac{1}{7,038 \cdot 10^8}))$ **$t = -5,9 \cdot 10^9 \text{ Jahre}$**

(Alter der Erde: $4,6 \cdot 10^9$ bis $5 \cdot 10^9$ Jahre)

- f) Die Massenzahl verringert sich nur bei einem Alpha-Zerfall und zwar um 4 Einheiten.
 Der Zerfallsweg ist also:.



- g) Die Bildungsgeschwindigkeit von ${}^{234}\text{U}$ aus ${}^{238}\text{U}$ ist gleich der Zerfallsgeschwindigkeit von ${}^{234}\text{U}$ (alle Zwischenschritte heben sich mathematisch auf).

$N_{238} \cdot \lambda_{238} = N_{234} \cdot \lambda_{234}$

$t_{1/2(234)} = t_{1/2(238)} \cdot \frac{N_{234}}{N_{238}}$

$t_{1/2(234)} = 4,468 \cdot 10^9 \text{ a} \cdot \frac{0,005}{99,275}$

$t_{1/2(234)} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ Jahre}$

Lösung Aufgabe 4-2

a) Vorschlag A: **2. Ordnung**

Vorschlag B: **3. Ordnung**

b) Es ist $\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 \cdot [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Mit Hilfe des Prinzips des stationären Zustands muss $[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ durch $[\text{SO}_3]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$ ersetzt werden.

Nach diesem Prinzip gilt:

$$\frac{d[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{SO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0$$

$$\Rightarrow (k_{-1} + k_2) \cdot [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = k_1 \cdot [\text{SO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1 \cdot [\text{SO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2} \quad \text{Eingesetzt ergibt sich}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 \cdot [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{SO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Damit ist das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung von H_2SO_4 von **3.Ordnung**.

c) Vorschlag A: Arrheniusgleichung: $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} = A \cdot e^{-80000/RT}$
 $\Rightarrow$ Die Geschwindigkeitskonstante steigt mit steigender Temperatur

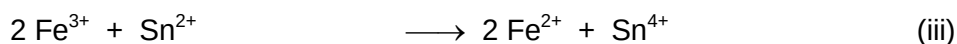
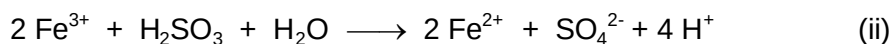
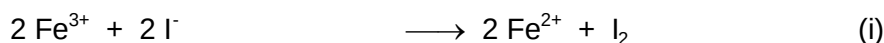
Vorschlag B: Arrheniusgleichung: $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} = A \cdot e^{+20000/RT}$
 $\Rightarrow$ Die Geschwindigkeitskonstante fällt mit steigender Temperatur

d) Vorschlag B

Lösung Aufgabe 4-3

A

a) Reduktionsmittel mit $-0,41 \text{ V} < E^\circ < 0,77 \text{ V}$ kommen in Frage:



b) Im Gleichgewicht ist $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{Ox}/\text{Red})$:

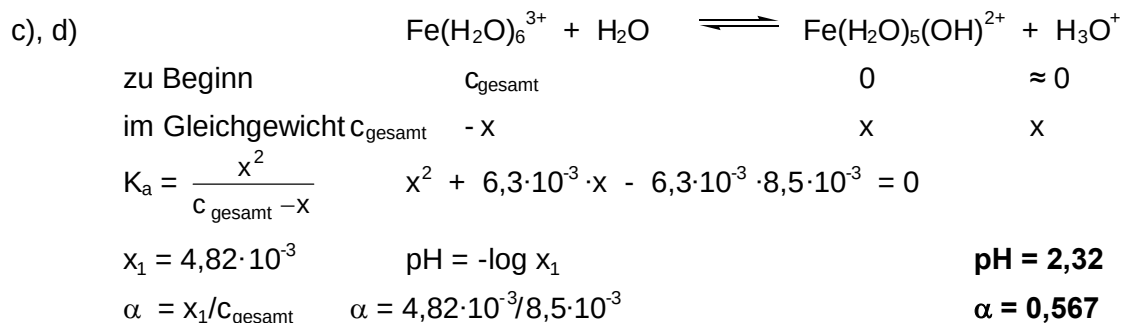
$$0,77 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{8,314 \cdot 298}{z \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$$(\text{i}) \quad \frac{(0,77 - 0,54) \cdot 2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} = \ln \frac{c^2(\text{Fe}^{2+})}{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^2(\text{I}^-)} \quad \ln K = 17,9 \quad \mathbf{K = 60,2 \cdot 10^6}$$

$$(\text{ii}) \quad \ln \frac{c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c^4(\text{H}^+)}{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 44,4 \quad \mathbf{K = 1,91 \cdot 10^{19}}$$

$$(\text{iii}) \quad \ln \frac{c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Sn}^{4+})}{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{Sn}^{2+})} = 48,3 \quad \mathbf{K = 9,38 \cdot 10^{20}}$$

Lösungen 4.Runde



e) nach der Rechnung analog zu d) wäre dann

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c_{\text{gesamt}} - \alpha \cdot c_{\text{gesamt}} \quad c(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot (1 - 0,740)$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 7,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

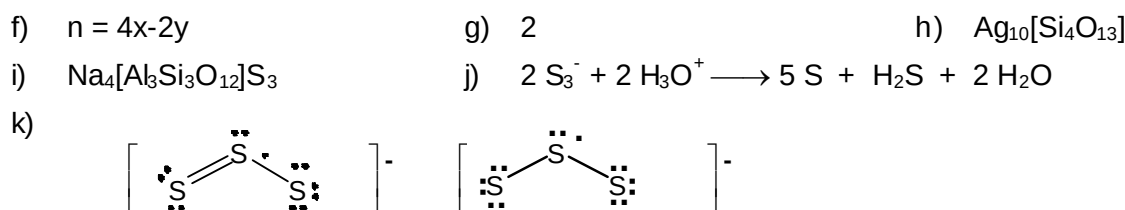
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha \cdot c_{\text{gesamt}} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{OH}^-) = 4,50 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)^3 = 7,11 \cdot 10^{-38} (\text{mol/L})^4 > 6,3 \cdot 10^{-38} (\text{mol/L})^4$$

Es bildet sich ein Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$!

B



Lösung Aufgabe 4-4

a) $K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)} \quad K_p = \frac{0,499^2}{0,376^3 \cdot 0,125} \quad K_p = 37,47 \text{ bar}^{-2}$

$$K = K_p \cdot p_{\text{standard}}^{-\Delta n} \quad \Delta n = -2 \quad K = 37,47 \cdot 1,013^2 = 38,45$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \Delta G^\circ = -8,314 \cdot 400 \cdot \ln 38,45 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -12136 \text{ Jmol}^{-1} \approx -12,140 \text{ kJmol}^{-1}$$

b) $n(\text{N}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} \cdot p(\text{N}_2) \quad n(\text{N}_2) = \frac{500 \text{ mol}}{0,376} \cdot 0,125 \quad n(\text{N}_2) = 166 \text{ mol}$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} \cdot p(\text{NH}_3) \quad n(\text{NH}_3) = \frac{500 \text{ mol}}{0,376} \cdot 0,499 \quad n(\text{NH}_3) = 664 \text{ mol}$$

$$p_{\text{gesamt}} = p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) + p(\text{NH}_3) \quad p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ bar} \quad n_{\text{gesamt}} = 1330 \text{ mol}$$

c) Durch die Zugabe von Wasserstoff ändern sich alle Partialdrücke, $n_{\text{gesamt, neu}} = 1340 \text{ mol}$.

$$p_{\text{neu}}(\text{H}_2) = \frac{510}{1340} \cdot 1 \text{ bar} \quad p_{\text{neu}}(\text{H}_2) = 0,381 \text{ bar}$$

$$p_{\text{neu}}(\text{N}_2) = \frac{166}{1340} \cdot 1 \text{ bar} \quad p_{\text{neu}}(\text{N}_2) = 0,124 \text{ bar}$$

Lösungen 4. Runde

$$p_{\text{neu}}(\text{NH}_3) = \frac{664}{1340} \cdot 1 \text{ bar} \quad p_{\text{neu}}(\text{NH}_3) = 0,496 \text{ bar}$$

$$\Delta G = [-12140 + 8,314 \cdot 400 \cdot \ln(\frac{0,496^2}{0,381^3 \cdot 0,124})] \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta G \approx -149 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Reaktion verläuft in Richtung der Produkte, der Bildung von NH_3 .

- d) Man könnte argumentieren, dass nach dem Prinzip von Le Chatelier bei Zugabe eines Eduktes (N_2) das System in Richtung des Produkts (NH_3), also nach rechts, reagiert, aber das Prinzip von Le Chatelier erlaubt bei dieser Störung des Gleichgewichts keine intuitive Aussage über die Reaktion des Systems, da sich alle drei beteiligten Partialdrücke in unterschiedlicher Weise verändern.

Rechnung:

$$n_{\text{gl}}(\text{H}_2) + n_{\text{gl}}(\text{N}_2) + n_{\text{gl}}(\text{NH}_3) = 775 \text{ mol}$$

$$n_{\text{neu}}(\text{H}_2) + n_{\text{neu}}(\text{N}_2) + n_{\text{neu}}(\text{NH}_3) = 785 \text{ mol}$$

$$p_{\text{neu}}(\text{H}_2) = \frac{100}{785} \cdot 1 \text{ bar} \quad p_{\text{neu}}(\text{N}_2) = \frac{510}{785} \cdot 1 \text{ bar} \quad p_{\text{neu}}(\text{NH}_3) = \frac{175}{785} \cdot 1 \text{ bar}$$

$$\frac{175^2}{100^3 \cdot 510} \cdot 785^2 \text{ bar}^{-2} = 37,00 \text{ bar}^{-2} > K_p = 36,79 \text{ bar}^{-2}$$

Damit ist der Zähler zu groß, das System reagiert in Richtung der Edukte.

Zum gleichen Ergebnis führt die Berechnung von ΔG :

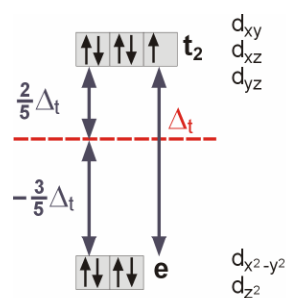
$$K = K_p \cdot 1,013 \text{ bar}^2 \quad \Delta G^\circ = -8,314 \cdot 410 \cdot \ln(36,79 \cdot 1,013^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 8,314 \cdot 410 \cdot [-\ln(36,79 \cdot 1,013^2) + \ln(\frac{175^2}{100^3 \cdot 510} \cdot 785^2 \cdot 1,013^2)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

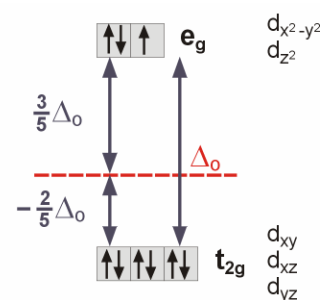
$$\Delta G = +19,74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \Rightarrow \text{das System reagiert nach links.}$$

Lösung Aufgabe 4-5

a)



**Aufspaltung der
d-Niveaus im
tetraedrischen
Kristallfeld**



**Aufspaltung der
d-Niveaus im
oktaedrischen
Kristallfeld**

$$\text{Tetraeder: LFSE} = \left(-\frac{3}{5}\Delta_t\right) \cdot 4 + \left(\frac{2}{5}\Delta_t\right) \cdot 5 = -0,4\Delta_t \equiv -0,178\Delta_o \quad (\Delta_t = 4/9 \Delta_o)$$

$$\text{Oktaeder: LFSE} = \left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) \cdot 6 + \left(\frac{3}{5}\Delta_o\right) \cdot 3 = -0,6\Delta_o$$

Lösungen 4. Runde

Eine oktaedrische Koordination sollte bei Kupfer(II) auf Grund der stärker negativeren Ligandenfeldstabilisierungsenergie bevorzugt auftreten.

- b) Lewis-Säure-Base-Addukte der Kombination weich/weich oder hart/hart sind stabiler als gemischte Kombinationen. Die Härte und Weichheit wird durch die Polarisierbarkeit der Säure oder Base bestimmt. Kupfer(II) ist als d^9 -System eine weiche Säure und bildet daher mit der weichen Base NH_3 ein stabileres Addukt als mit der harten Base OH_2 .
- c) Die Ligandenfeldaufspaltung ist beim Ammin-Komplex größer, da Ammoniak als Ligand nach der spektrochemischen Reihe zu stärkeren Ligandenfeldern führt als der Ligand Wasser. Damit ist dem Tetraammin-Komplex das höherenergetische Absorptionsmaximum von 15000 cm^{-1} zuzuordnen. Der Hexaaqua-Komplex absorbiert mit 12000 cm^{-1} im IR-Bereich und ist damit nur schwach gefärbt. Durch Ligandentausch (Wasser-Ammoniak) findet eine Blauverschiebung statt: Absorption des Tetraammin-Komplexes im orange-roten Bereich und damit eine intensiv blaue Farbe.

- d) zunächst Bildung eines hellblauen Niederschlages:



dann Lösung unter Bildung des intensiv blau gefärbten Ammin-Komplexes:



(Amminkomplex hier ohne Wasser formuliert!)

- e) Um eine prozentuale Luftfeuchtigkeit anzugeben, muss berechnet werden, wie groß der Wasserdampfdruck bei mit Wasserdampf gesättigter Luft ist.

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{(l)} &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} & \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ \Delta H^\circ &= 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta S^\circ &= 118,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & \Delta G^\circ &= 8,657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K_p &= p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) & K &= \frac{p^\circ(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{standard}}} & & \\ \Delta G^\circ &= -RT \cdot \ln K & K &= e^{-8657/(8,314 \cdot 298)} & K &= 3,04 \cdot 10^{-2} \\ p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) &= 3,04 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{standard}} & & & p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) &= \mathbf{3080 \text{ Pa}} \end{aligned}$$

- f) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

$$\Delta G^\circ = [-1683,1 - 2 \cdot 241,8 + 2278 - 0,298 \cdot (225,1 + 2 \cdot 188,7 - 305,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = [111,3 - 88,5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 22,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = e^{-22800/(8,314 \cdot 298)}$$

$$K = 1,008 \cdot 10^{-4}$$

$$K_p = p^2(\text{H}_2\text{O}) \quad K = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{standard}}} \right)^2 \quad \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{standard}}} \right)^2 = 1,008 \cdot 10^{-4}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 1,04 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{standard}}$$

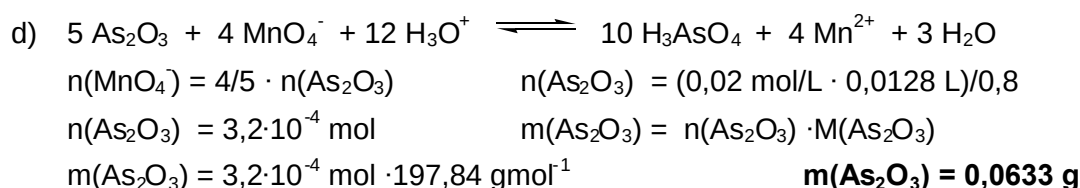
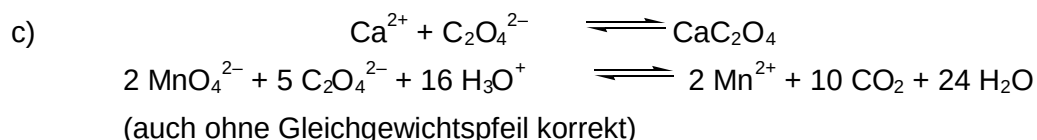
$$p(\text{H}_2\text{O}) = 1017 \text{ Pa}$$

$$\text{„Schwellenwert“} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{1017}{3080} \cdot 100\% = \mathbf{33 \% \text{ Luftfeuchtigkeit}}$$

Lösung Aufgabe 4-6

a) Ammoniumchlorid wird hinzugesetzt, um das Magnesium in Lösung zu halten und die Fällung des Magnesiums als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu verhindern. Ammoniumchlorid erniedrigt die Hydroxid-Anion-Konzentration.

b) Calciumoxalat löst sich in Säuren, ein zu hoher pH führt zur Bildung des Hydroxids.

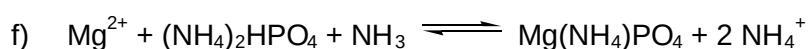


e) Unter Berücksichtigung, dass 5 mol Oxalat-Anionen von 2 mol Permanganat-Anionen oxidiert werden ergibt sich für die Masse des Calciums:

$$\frac{\text{Verbrauch (mL)} \cdot 0,02 \text{ (mmol/mL)} \cdot 5 \cdot M(\text{Ca}) \text{ (mg/mmol)}}{2} = \text{Masse in mg}$$

Damit ergibt sich für die Tabletten A: Durchschnittlicher Verbrauch: 34,93 mL, Masse an Calcium-Kationen: 70,00 mg in 2 Tabletten, **pro Tablette: 35,00 mg**

Damit ergibt sich für die Tabletten B: Durchschnittlicher Verbrauch: 31,93 mL, Masse an Calcium-Kationen: 64,00 mg in 2 Tabletten, **pro Tablette: 32,00 mg**



h) Ein Überschuss an NH_4^+ führt zur Bildung von HPO_4^- und kann zur Fällung von MgHPO_4 führen. Ein Überschuss an OH^- führt zur Bildung von Magnesiumphosphat und kann daneben auch zur Fällung von Magnesiumhydroxid führen. Auch können Ammoniumchlorid und Diammoniumhydrogenphosphat, wenn sie in großer Konzentration vorliegen, mit ausfallen.

i)

	Tablette A	Tablette B
durchschnittliche Masse m	192,33 mg	238,13 mg
Masse Mg in 2 Tabletten = $m \cdot 0,2184$	42 mg	52 mg
Masse Mg in 1 Tablette	21 mg	26 mg

j) $M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$, $M(\text{MgCO}_3) = 84,31 \text{ g/mol}$

$M(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ca}_3\text{O}_{14} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}) = 570,50 \text{ g/mol}$, $M(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{14} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}) = 703,35 \text{ g/mol}$

	Tablette A	Tablette B
Masse einer Tablette	1,2 g	1,25 g
Füllstoffe	0,094 g (7,8%)	1,080 g (86,4%)
verbleibende Masse für Mineralstoffe	1,105 g	0,170 g
Masse von CaCO_3 mit 32 mg Ca^{2+} -Gehalt		0,080 g
Masse von MgCO_3 mit 26 mg Mg^{2+} -Gehalt		0,090 g
Masse von Ca-citrat mit 35 mg Ca^{2+} -Gehalt	0,498 g	
Masse von Mg-citrat mit 21 mg Mg^{2+} -Gehalt	0,608 g	
Mineralstoffgehalt ($m(\text{Ca}^{2+}) + m(\text{Mg}^{2+})$ /Tablette	56 mg	58 mg
Mineralstoffgehalt ($m(\text{Ca}^{2+}) + m(\text{Mg}^{2+})$ /Tablette	4,66 %	4,64 %

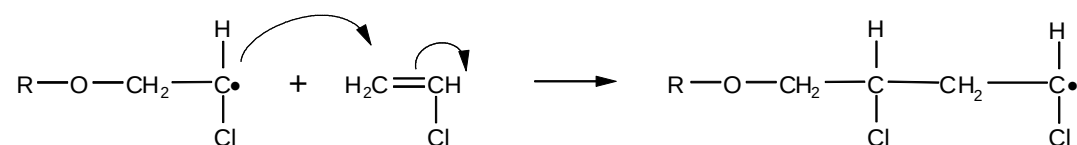
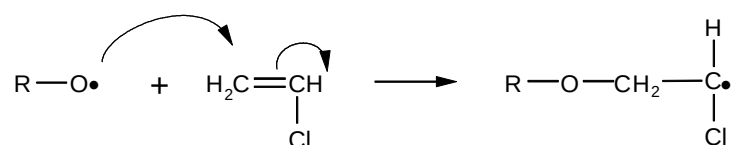
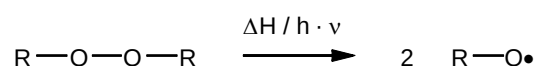
Nur die angegebene Kombination von Carbonaten und Citraten erfüllt die gegebenen Bedingungen für die Massen der Tabletten.

⇒ **Tabletten A: Citrate, Tabletten B: Carbonate**

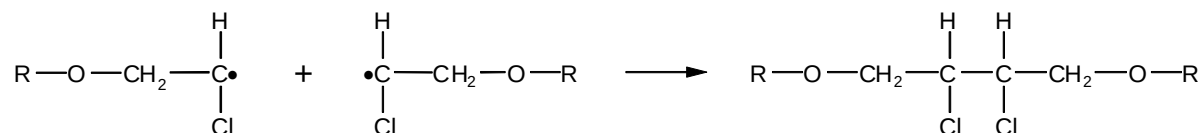
Der Mineralstoffgehalt ist nahezu identisch

Lösung Aufgabe 4-7

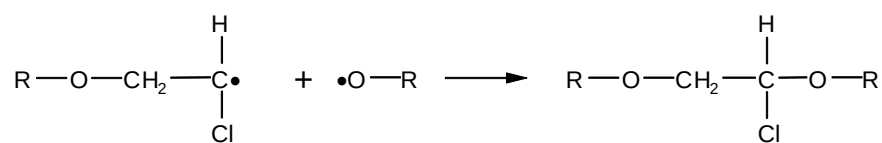
a)



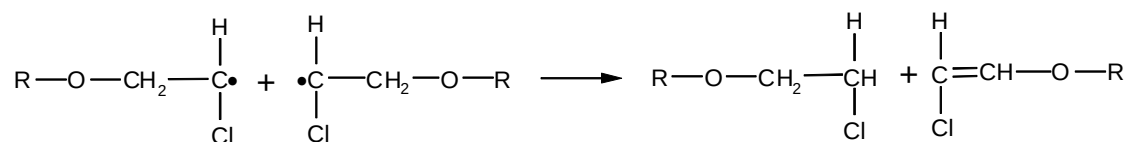
b) **Kupplung zweier Radikale:**



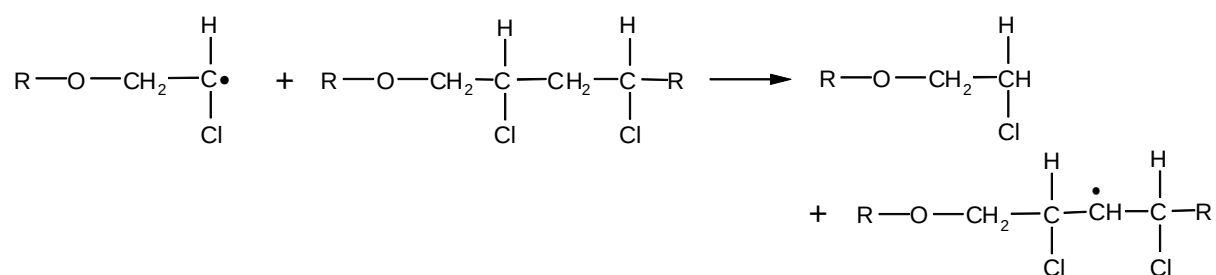
Lösungen 4.Runde



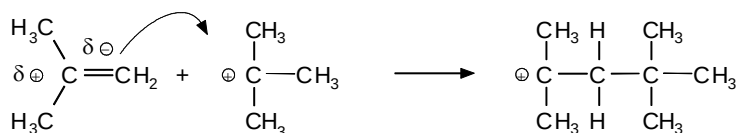
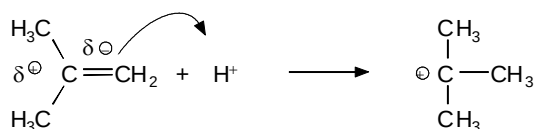
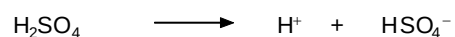
Disproportionierung:



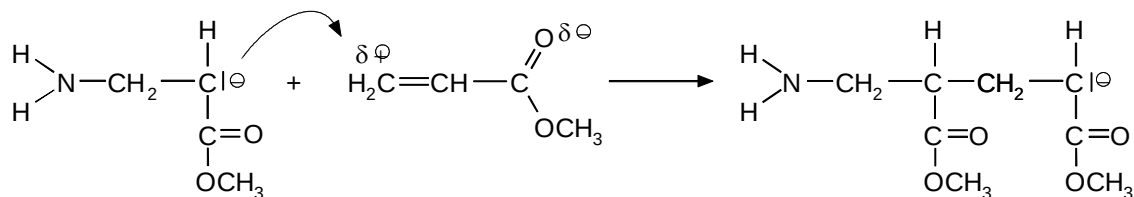
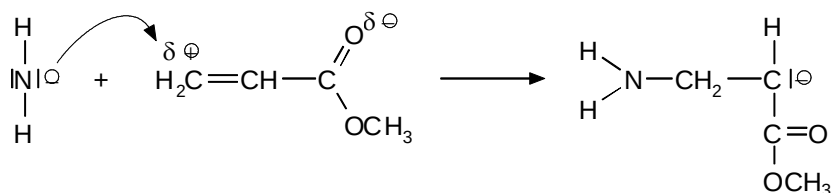
Übertragung der radikalischen Funktion auf ein anderes Molekül:



c)

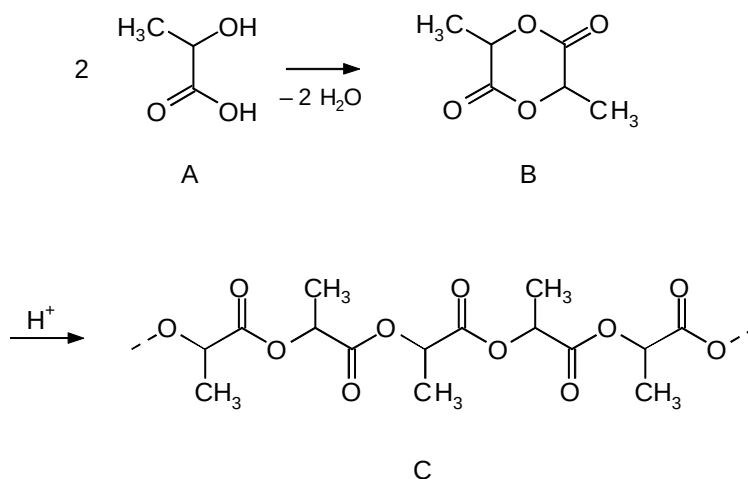


d)

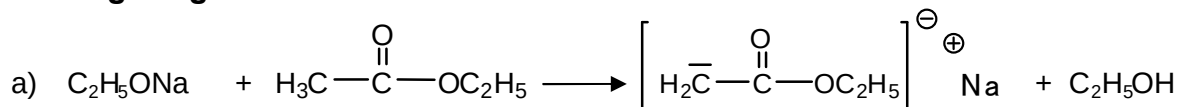


e) Der Starter oder Initiator einer Polymerisation wird in die Kette miteingebaut und somit verbraucht. Bei einer „echten“ katalytischen Reaktion wird der Katalysator nach der Reaktion wieder freigesetzt.

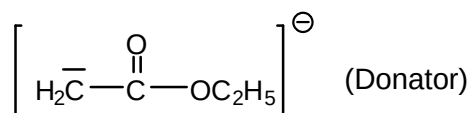
f)



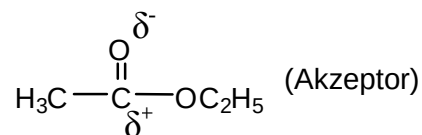
Lösung Aufgabe 4-8



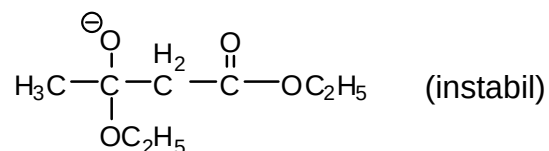
b) Nukleophiler Reaktionsteil:



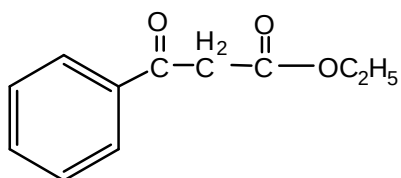
Elektrophiler Reaktionsteil:



c) Tetragonale Zwischenstufe:



d)



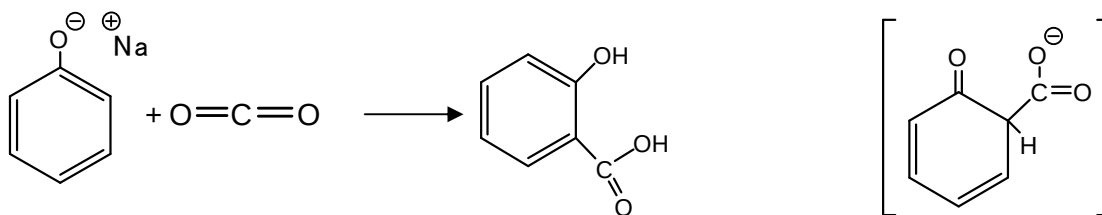
Verbindung X

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

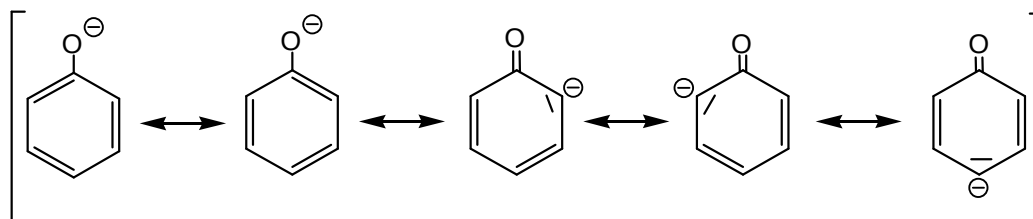
Verbindung Y

e) Reaktionsschema zu Salicylsäure

Zwischenschritt: Keto-Carbonsäureanion

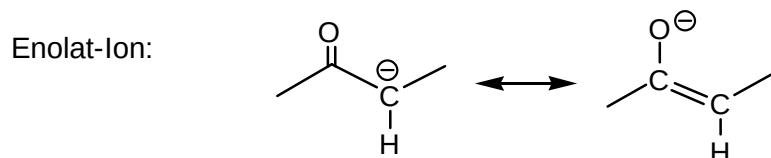


f) Grenzstrukturen des Phenolat-Anions:

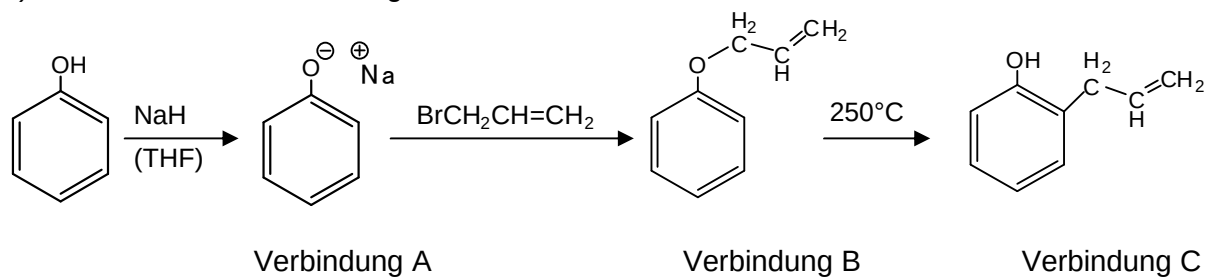


g) Vergleich mit Reaktion 1:

Auch ein Phenolat-Anion hat wie ein Enolat-Ion ein α -C-Atom mit negativer Ladung.

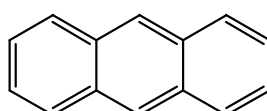


h) Strukturen der Verbindung A bis C:

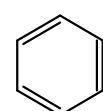


Lösung Aufgabe 4-9

a) Reaktionspartner:

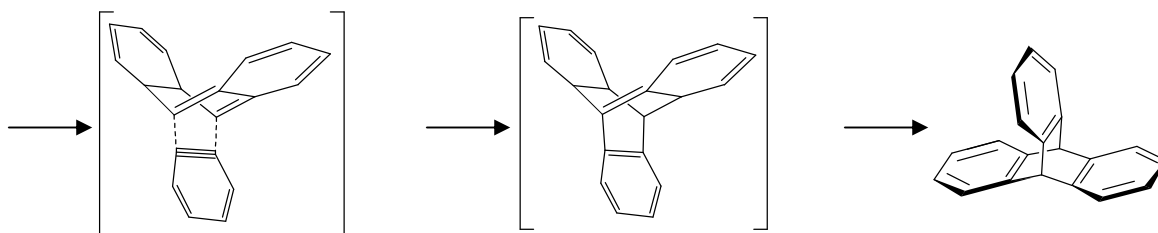


Anthracen

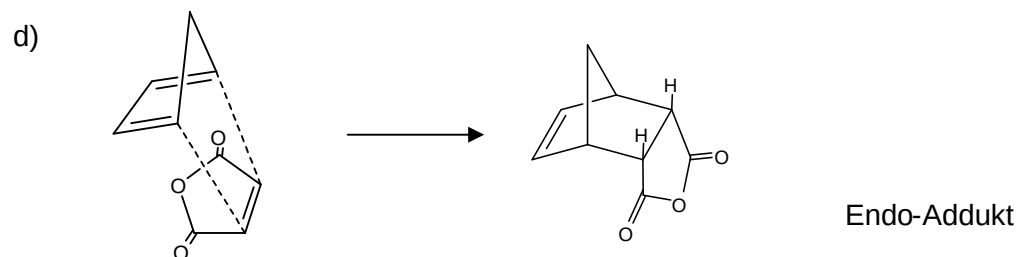
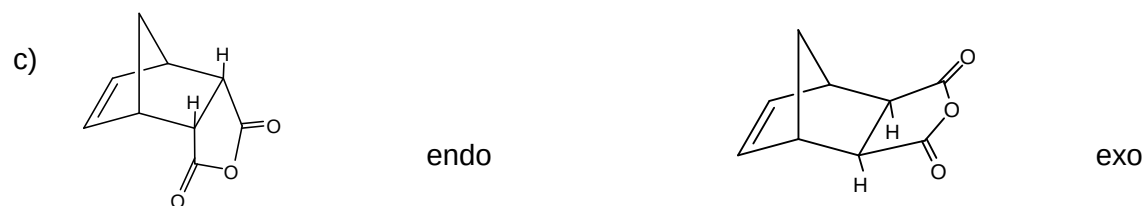
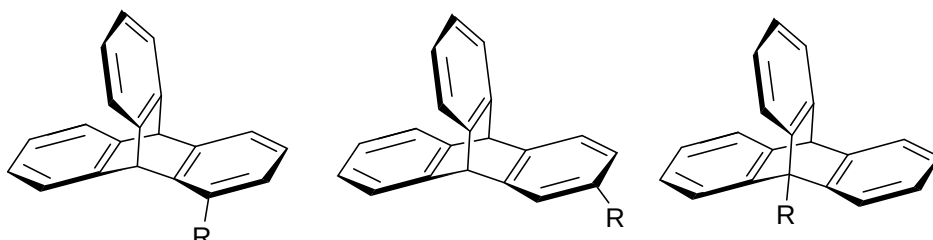


Dehydrobenzen

Lösungen 4.Runde

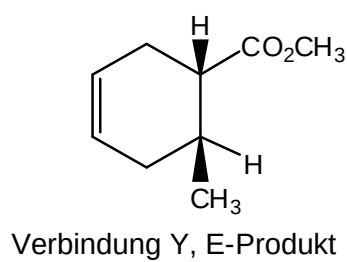
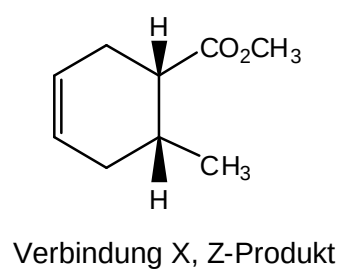


b) Monosubstituierte Isomere: 3 Verbindungen



Anordnung direkt übereinander

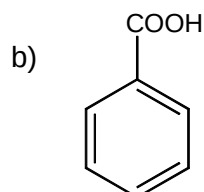
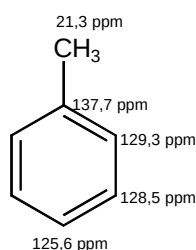
e) Z- und E-Produkt



Die Lösungen der vierten Runde (Praxis)

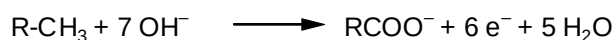
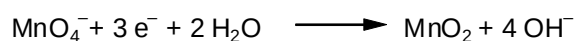
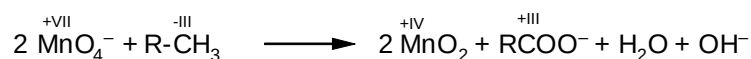
Lösung Aufgabe 4-10

- a) Es handelt sich um Verbindung A: Toluol



Die wässrige Lösung der Verbindung reagiert schwach sauer.

- c)



- d) Schmelzpunkt: 122°C
e) Der R_F-Wert beträgt im eingesetzten Laufmittel R_F = 0,70

Lösung Aufgabe 4-11

- a) Die Stoffmenge der Hydrogencarbonat-Anionen pro Liter Leitungswasser berechnet sich zu:

$$10/\text{L} \cdot \text{Verbrauch (in mL)} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = c(\text{HCO}_3^-) \text{ (in mmol/L)}$$

- b) Das Auskochen der Lösung zum Vertreiben des Kohlenstoffdioxids ist nötig, da gelöstes Kohlenstoffdioxid zu einer schwach sauren Reaktion der Lösung führt. Dadurch schlägt der Indikator vor dem Erreichen des eigentlichen Äquivalenzpunktes um.

- c) 1 mL Na₂EDTA-Lösung mit c(Na₂EDTA) = 0,01 mol/L $\triangleq$ 0,01 mmol/L (Ca²⁺ + Mg²⁺).
Die Gesamthärte ausgedrückt durch die Stoffmenge an Erdalkali-Ionen pro Liter Leitungswasser berechnet sich damit zu:

$$20/\text{L} \cdot \text{Verbrauch (in mL)} \cdot 0,01 \text{ mmol/mL} = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ (in mmol/L)}$$

Lösungen 4.Runde

- d) Die Stoffmenge an Calcium-Ionen pro Liter Leitungswasser berechnet sich wie folgt:

$$20/L \cdot \text{Verbrauch (in mL)} \cdot 0,01 \text{ mmol/mL} = c(\text{Ca}^{2+}) \text{ (in mmol/L)}$$

- e) Die Magnesiumhärte lässt sich aus der Differenz zwischen Gesamthärte (Versuch 11-2) und Calciumhärte ermitteln. Im allgemeinen ist die Magnesiumhärte deutlich geringer als die Calciumhärte.

- f) Ist die Carbonathärte größer als die Gesamthärte, so gibt es keine permanente Härte, die durch die härtebildenden Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} verursacht wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich wasserlösliche Hydrogencarbonate anderer Metalle im Wasser befinden, die bei der Gesamthärte-Bestimmung nicht erfasst werden

- g) Die Carbonathärte aus a) in °dH berechnet sich zu:

$$1 \text{ mL HCl-Lösung mit } c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L} \quad \triangleq 0,1 \text{ mmol/L HCO}_3^-$$

$$\triangleq 0,05 \text{ mmol/L CaO}$$

$$\frac{\text{Verbrauch an Salzsäure (in mL)} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 10 / \text{L} \cdot 0,5 \cdot M(\text{CaO}) \text{ (in g/mol)}}{10 \text{ mg/L}} = \text{Carbonathärte in } ^\circ\text{dH}$$

Die Gesamthärte aus c) in Deutschen Härtegraden errechnet sich zu:

$$\frac{\text{Verbrauch an EDTA (in mL)} \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 20 / \text{L} \cdot M(\text{CaO}) \text{ (in g/mol)}}{10 \text{ mg/L}} = \text{Gesamthärte in } ^\circ\text{dH}$$

Teil 3

The 39th International Chemistry Olympiad

Chemistry: art, science and fun



Theoretische Klausur: 20. Juli 2007

Praktische Klausur: 18. Juli 2007

Konstanten und nützliche Formeln

Gaskonstante	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Avogadrokonstante	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Planckkonstante	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Unschärferelation	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
Gibbs-Energie einer kondensierten Phase beim Druck p	$G = pV + \text{const}$
Zusatzdruck durch Grenzflächenspannung	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
Zusammenhang Gibbsenergie - Gleichgewichtskonstante	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
Gibbsenergie bei konstanter Temperatur	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Reaktionsisotherme	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ with $Q = \frac{\text{Produkt von } c(\text{Ausgangsstoffe})}{\text{Produkt von } c(\text{Endstoffe})}$
Arrheniusgleichung	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Osmotischer Druck	$p = c RT$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot l \cdot c$

$$V(\text{Zylinder}) = \pi r^2 h$$

$$O(\text{Kugel}) = 4\pi r^2 \quad V(\text{Kugel}) = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Außerdem stand ein Periodensystem mit den molaren Massen zur Verfügung.

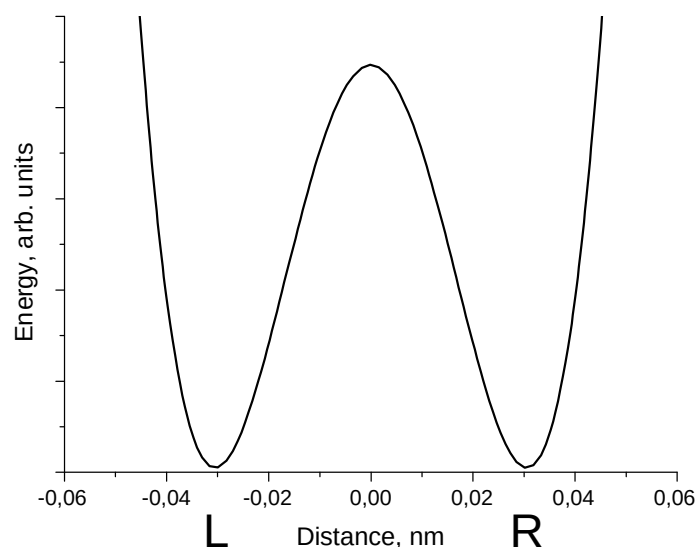
Aufgabe 1 Tunneln von Protonen

Das Tunneln von Protonen durch Energiebarrieren ist ein wichtiger Vorgang, der in vielen komplexen Spezies (DNS, Eiweißstoffe), die Wasserstoffbrückenbindungen enthalten, beobachtet werden kann. Propandial (Malondialdehyd) ist eines der einfachsten Moleküle, bei dem ein intramolekularer Wasserstofftransfer auftreten kann.

1.1.1 Zeichnen Sie die Konstitutionsformel von Propandial und die Strukturen von zwei Isomeren, die mit Propandial im Gleichgewicht stehen können.

1.1.2 In wässriger Lösung ist Propandial eine schwache Säure, vergleichbar mit Essigsäure. Kreisen Sie in der Strukturformel das acide H-Atom ein (wählen Sie eine Variante auf dem Antwortblatt).

Die unten abgebildete Graphik zeigt das Energiediagramm eines intramolekularen Protonentransfers (Abhängigkeit der Energie von der Wegstrecke der Protonenwanderung). Die symmetrische Kurve zeigt zwei Minima.



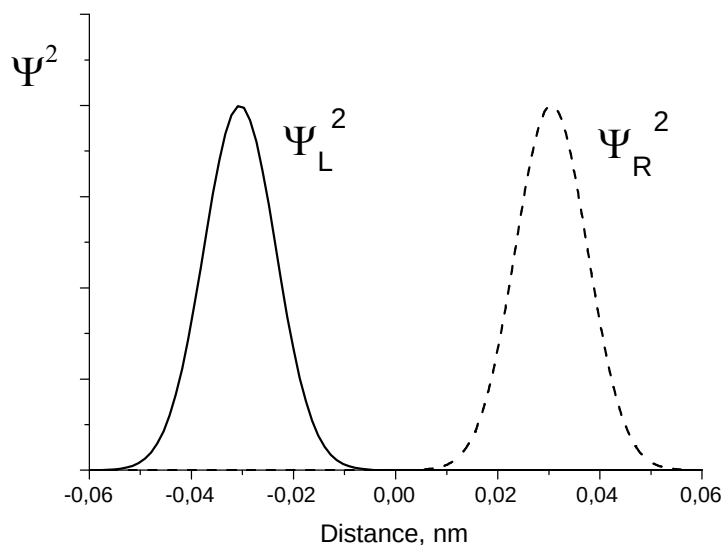
1.2.1 Zeichnen Sie die beiden Strukturen, die den beiden Energieminima entsprechen.

Ein Proton, das zwischen zwei Atomen delokalisiert ist, oszilliert zwischen den Minima L und R mit der Kreisfrequenz $\omega = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Die zeitliche Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte beträgt:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right],$$

Die Wellenfunktionen $\Psi_L(x)$ und $\Psi_R(x)$ beschreiben ein im linken bzw. rechten Minimum lokalisiertes Proton.



1.3.1 Formulieren Sie einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte bei drei Zeitpunkten: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$.

Skizzieren Sie die Graphen der drei Funktionen.

1.3.2 Bestimmen Sie ohne genaue Rechnung die Wahrscheinlichkeit, ein Proton im linken Minimum bei $t = \pi/(2\omega)$ zu finden.

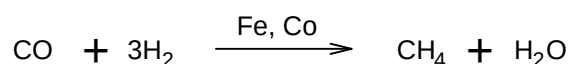
1.3.3 Wie lange braucht ein Proton, um von einem Minimum zum anderen zu gelangen? Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit des Protons beim Transfer.

1.3.4 Schätzen Sie mit Hilfe der Energiekurve die Unschärfe des Ortes des tunnelnden Protons in dieser Wasserstoffbrücke ab.

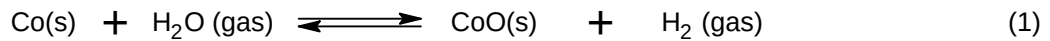
Schätzen Sie die minimale Unschärfe der Protonengeschwindigkeit ab. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem in 1.3.3 erhaltenen Wert und ziehen Sie Schlussfolgerungen bezüglich des Tunnelns von Protonen (wählen Sie eine Version auf dem Antwortblatt).

Aufgabe 2 Nanochemie

Metalle der Eisengruppe sind effektive Katalysatoren bei der Hydrierung von CO (Fischer-Tropsch-Reaktion):



Der Katalysator (z. B. Kobalt) wird oft in Form von festen Nanopartikeln mit kugelförmiger Struktur verwendet. (Fig.1). Die Verminderung der Teilchengröße steigert die katalytische Aktivität erheblich. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist jedoch die Oxidation des Katalysators:



Festes Kobaltoxid („bulk“) entsteht im Reaktionsgefäß. Dies verursacht einen irreversiblen Verlust an Katalysatormasse. Festes Kobaltoxid kann auch auf der Oberfläche von Co(s) abgeschieden werden. In diesem Fall wird eine neue Kugelschicht über der Katalysatoroberfläche erzeugt (siehe Fig. 2) und die katalytische Aktivität sinkt entsprechend.

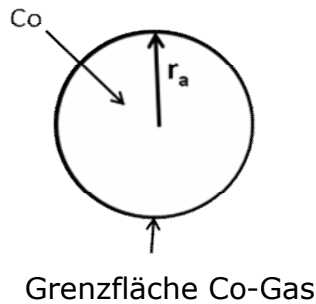


Fig. 1

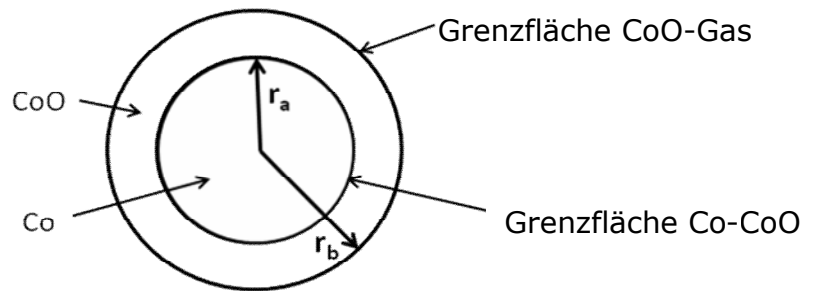


Fig. 2

Betrachten wir, wie die Bildung der Nanopartikel das Gleichgewicht von Reaktion (1) beeinflusst.

Hilfreiche Gleichung: $G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$

- 2.1.1** Berechnen Sie die Standard Gibbs-Energie $\Delta G^\circ(1)$ und die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (1) bei $T = 500 \text{ K}$.
- 2.1.2** Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (1), wenn der Kobaltkatalysator in kugelförmigen Teilchen (Fig. 1) mit den folgenden Radien vorliegt:
- (a) 10^{-8} m (b) 10^{-9} m

Die Grenzflächenspannung der Grenzfläche Co-Gas beträgt $\sigma = 0,16 \text{ J/m}^2$.

CoO liegt in der „bulk“-Phase vor.

Die Gasmischung der Fischer-Tropsch-Reaktion (CO , CH_4 , H_2 , H_2O) wurde in ein Reaktionsgefäß mit dem Kobaltkatalysator gebracht. Der Gesamtdruck beträgt $p = 1 \text{ bar}$, die Temperatur ist $T = 500 \text{ K}$. Der Stoffmengenanteil Wasserstoff (in %) in der Mischung beträgt 0,15%.

- 2.2.1** Bei welchem minimalen Stoffmengenanteil Wasser (in %) in der Gasmischung wird die unerwünschte Nebenreaktion (Oxidation) spontan ablaufen, sodass festes „bulk“-CoO im System entsteht? Nehmen Sie dabei an, dass der Kobaltkatalysator in Form von
- (a) „bulk“-Phase
- (b) kugelförmigen Nanoteilchen mit $r_a = 1 \text{ nm}$ (Fig. 1) vorliegt.

Berechnen Sie für beide Fälle den minimalen Stoffmengenanteil Wasser (in %).

2.2.2 Was würden Sie vorschlagen, um die Co-Nanopartikel vor spontaner Oxidation zu „bulk“-CoO zu bewahren, wenn Sie das Verhältnis $p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)$ und die Temperatur konstant halten?

- (a) r_a erhöhen; (b) r_a verringern;
(c) Änderung von r_a hat keinen Einfluss.

Nehmen Sie nun an, dass das feste Kobaltoxid eine Kugelschicht um die Co-Nanopartikel herum bildet. In diesem Fall enthalten die Nanopartikel sowohl den Ausgangsstoff (Co) als auch das Produkt (CoO) (Fig. 2).

Bezeichnen Sie im Folgenden die Grenzflächenspannungen mit $\sigma_{\text{CoO-Gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, die Radien mit r_a , r_b , und die molaren Volumina mit $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$.

2.3.1 Geben Sie einen Ausdruck für die molare Standard-Gibbs-Energie von CoO an.

2.3.2 Geben Sie einen Ausdruck für die molare Standard-Gibbs-Energie von Co an.

Hinweis: Wenn zwei kugelförmige Grenzflächen ein Nanopartikel umgeben, ist der Zusatzdruck im Zentrum gegeben durch:

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i sind Radius bzw. Grenzflächenspannung an der kugelf. Grenzfläche i .

2.3.3 Drücken Sie die Standard-Gibbs-Energie der Reaktion (1) $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ in Abhängigkeit von $\sigma_{\text{CoO-Gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ und $\Delta_r G^0(1)$ aus.

2.3.4 Wenn die spontane Oxidation von Co beginnt, sind die beiden Radien im Nanopartikel nahezu gleich, $r_a = r_b = r_0$, und $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$.

Nehmen Sie an, dass $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ist.

Welches Diagramm auf dem Antwortblatt beschreibt $\Delta_r G^0(1, r_0)$ in Abhängigkeit von r_0 korrekt?

2.3.5 Was würden Sie vorschlagen um die Co-Nanopartikel vor der spontanen Bildung von CoO-Schichten zu bewahren, wenn Sie das Verhältnis $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2\text{O})$ und die Temperatur konstant halten?

- a) r_0 erhöhen b) r_0 verringern
c) Änderung von r_0 hat keinen Einfluss.

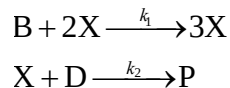
Daten:

Substanz	Dichte ρ , g/cm ³	$\Delta_f G_{500}^\circ$, kJ/mol
Co (s)	8,90	
CoO (s)	5,68	-198,4
H ₂ O (gas)		-219,1

Aufgabe 3 Eine Reaktion mit instabilen Teilchen

Manche chemische Reaktionen zeigen eine ungewöhnliche Kinetik. Bei verschiedenen Bedingungen (Konzentrationen und Temperatur) kann eine solche Reaktion auf verschiedene Weise ablaufen: normal, oszillierend oder chaotisch. Die meisten dieser Reaktionen enthalten autokatalytische Elementarschritte.

Betrachten wir einen einfachen Reaktionsmechanismus, der einen autokatalytischen Schritt enthält:



(B und D sind Ausgangsstoffe, X ist ein Zwischenprodukt und P das Produkt),

3.1.1 Formulieren Sie die Bruttoreaktion dieses 2-Schritt-Mechanismus.

Formulieren Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von X.

3.1.2 Leiten Sie eine Geschwindigkeitsgleichung für die Gesamtreaktion her, indem Sie eine steady-state Näherung verwenden. Bestimmen Sie folgende Reaktionsordnungen:

- (i) Teilordnung bezüglich B; (ii) Teilordnung bezüglich D;
(iii) Gesamtreaktionsordnung.

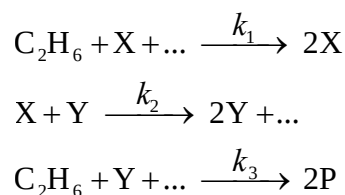
Die Reaktion findet in einem offenen Gefäß statt, wobei die Ausgangsstoffe B und D laufend der Mischung zugegeben werden, sodass ihre Konzentrationen gleich bleiben: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const}$,

3.2.1 Skizzieren Sie, ohne die Geschwindigkeitsgleichungen genau zu lösen, kinetische Kurven $[\text{X}] = f(t)$ für folgende Fälle:

- 1) $[\text{X}]_0 > k_2/k_1$; 2) $[\text{X}]_0 < k_2/k_1$,

3.2.2 Skizzieren Sie, ohne die Geschwindigkeitsgleichung genau zu lösen, die kinetische Kurve $[\text{X}] = f(t)$ für den Fall, dass die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß mit den Ausgangskonzentrationen $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$, $[\text{X}]_0 > k_2/k_1$ stattfindet.

Ein viel komplexeres kinetisches Verhalten ist bei Reaktionen mit mehreren Zwischenprodukten möglich. Betrachten Sie einen vereinfachten Reaktionsmechanismus für die kalte Oxidation von Ethan in Sauerstoff:



Unter speziellen Bedingungen zeigt die Reaktion eine Oszillation.

Die Zwischenprodukte sind das Peroxid $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ und der Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, P ist ein stabiles Produkt.

3.3.1 Identifizieren Sie X, Y, und P. Schreiben Sie die Formeln der fehlenden Teilchen auf die punktierten Linien im Antwortblatt.

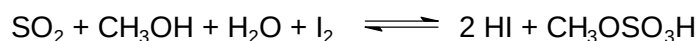
Das Verhalten von solchen ungewöhnlichen Reaktionen wird oft durch die Temperatur bestimmt, die die Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst. Im dem oben angegebenen Oxidationsmechanismus ist die Oszillation, also eine periodische Veränderung von Konzentrationen, nur möglich, wenn $k_1 \geq k_2$. Die Parameter der Arrheniusgleichung wurden experimentell bestimmt:

Schritt	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1,0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3,0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 Was ist die höchste Temperatur, bis zu der eine Oszillation möglich ist? Zeigen Sie Ihre Berechnungen.

Aufgabe 4 Wasserbestimmung durch Titration nach Fischer

Die Wasserbestimmung mit der klassischen Methode nach Fischer beinhaltet die Titration einer Probelösung (oder Probesuspension) in Methanol mit einer methanolischen Iod-Lösung, die zusätzlich einen Überschuss an SO_2 und Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py) enthält (Fischer-Reagenz). Während der Titration treten folgende Reaktionen auf:



Der Iod-Gehalt wird üblicherweise in mg Wasser, das mit einem mL der Titrationslösung reagiert (im Folgenden mit T bezeichnet, mg/mL), angegeben. Dieser Titer T entspricht somit der Masse des Wassers (mg), das mit 1,00 mL der Iod-Lösung reagiert.

Man bestimmt T experimentell, indem eine Probe, deren Wassergehalt bekannt ist, titriert wird. Die Probe kann dabei beispielsweise eine hydratisierte Verbindung oder eine Maßlösung von Wasser in Methanol sein. Im letzteren Fall sollte berücksichtigt werden, dass Methanol selbst eine gewisse Menge an Wasser enthalten kann.

Bitte verwenden Sie in allen Berechnungen die Atommassen mit einer Genauigkeit von zwei signifikanten Stellen.

- 4.1.** Manchmal wird die Titration von Wasser in Pyridin in Abwesenheit von Methanol durchgeführt. Wie würde die Reaktion von I_2 mit SO_2 und H_2O in diesem Fall verlaufen? Formulieren Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung!

Berechnen Sie in den folgenden Teilaufgaben jeweils den Titer T der Iod-Lösung:

- 4.2.1.** Zur Bestimmung von 1,352 g Natriumtartrat-Dihydrat $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2 H_2O$ werden 12,20 mL der Fischer-Reagenzlösung verbraucht.
- 4.2.2.** In einen 1,000 L Messkolben werden 21,537 g Wasser eingewogen und mit Methanol bis zur Eichmarke aufgefüllt. Für die Titration von 10,00 mL dieser Lösung werden 22,70 mL Fischer-Reagenz benötigt. Die Titration von 25,00 mL Methanol ihrerseits verbraucht 2,20 mL Fischer-Reagenz.
- 4.2.3.** 5,624 g Wasser werden mit Methanol auf ein Volumen von 1,000 L verdünnt (Lösung **A**). 22,45 mL dieser Lösung werden für die Titration von 15,00 mL des Fischer-Reagenz (Lösung **B**) benötigt.

Dann werden 25,00 mL Methanol (aus der gleichen Vorratsflasche wie für die Herstellung von Lösung **A**) und 10,00 mL der Lösung **B** gemischt. Bei der Titration dieser Mischung mit der Lösung **A** werden 10,79 mL verbraucht.

- 4.3.** Ein unerfahrener Analytiker versucht in einer Probe von CaO den Wassergehalt mit der Methode nach Fischer zu bestimmen. Formulieren Sie die Gleichung(en) einer/von Reaktion(en), die hierbei möglicherweise zu Fehlern führen kann/können.

Für die Titration von 0,6387 g eines hydratisierten Eisen(III)sulfates $Fe_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$ werden 10,59 mL Iod-Lösung ($T = 15,46 \text{ mg/mL}$) verbraucht.

- 4.4.1.** Welche anderen Reaktionen, abgesehen von der in der Aufgabe gegebenen, können während der Titration stattfinden? Formulieren Sie die Gleichungen für zwei mögliche Reaktionen!
- 4.4.2.** Formulieren Sie die Gesamtgleichung für die Reaktion von $Fe_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$ mit dem Fischer-Reagenz!
- 4.4.3.** Berechnen Sie die Zusammensetzung des untersuchten Eisen(III)sulfats $Fe_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$ ($x = \text{ganzzahlig}$).

Aufgabe 5 Eine geheimnisvolle Mischung

Eine äquimolare Mischung **X** dreier farbloser organischer Flüssigkeiten **A**, **B** und **C** wird in Wasser erhitzt, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wurde. Nach der Abtrennung von Wasser isoliert man eine 1:2 Mischung (molares Verhältnis) von Essigsäure und Ethanol

aber keine weiteren Verbindungen. Zu dieser Hydrolysemischung setzt man eine katalytische Menge an konz. Schwefelsäure (einige Tropfen) zu und erhitzt längere Zeit unter Rückfluss (unter Verwendung eines Rückflusskühlers). Man isoliert eine flüchtige, wohlriechende Flüssigkeit **D** in 85 % Ausbeute. Verbindung **D** ist nicht identisch mit **A**, **B** oder **C**.

5.1.1 *Geben Sie die Struktur von **D** an.*

5.1.2 *Zu welcher Klasse organischer Verbindungen gehört **D**? Markieren Sie die richtige Antwort auf dem Antwortblatt.*

5.1.3 *Auch wenn man doppelt so lange unter Rückfluss erhitzt, erhält man **D** nicht in einer höheren Ausbeute als 85 %. Berechnen Sie die zu erwartende Ausbeute an **D**, wenn Sie im Gegensatz zu oben von einer 1:1 Mischung (molares Verhältnis) von Essigsäure und Ethanol ausgehen. Nehmen Sie dabei an: a) Das Volumen ändert sich während der Reaktion nicht; b) alle weiteren Einflussgrößen wie z.B. Lösungsmittelleffekte, Nichtadditivität der Volumina oder Änderungen der Temperatur etc. sind vernachlässigbar. Wenn Sie keine quantitative Berechnung durchführen können, so geben Sie zumindest an, ob die Ausbeute: a) die gleiche ist (85 %); b) höher als 85 % oder c) kleiner als 85 % sein wird.*

¹H-NMR Spektren der Verbindungen **A**, **B**, **C** sehen alle sehr ähnlich aus. Jedes Spektrum weist ein Singulett, ein Triplett und ein Quartett im Intensitätsverhältnis 1:3:2 auf.

Die gleiche Mischung **X** wird einer alkalischen Hydrolyse unterworfen. Dabei bleibt **A** unverändert und wird abgetrennt. Aus der übrig gebliebenen Reaktionsmischung erhält man nach dem Ansäuern und kurzem Kochen eine 2:3 Mischung (molares Verhältnis) von Essigsäure und Ethanol. Beim Kochen entweicht zudem ein Gas.

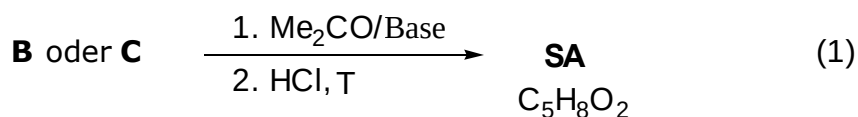
Die Mischung **X** (3,92 g) wird in Diethylether gelöst und in Gegenwart von Palladium auf Kohle als Katalysator hydriert. Dabei werden 0,448 L Wasserstoffgas (0 °C und 1013 mbar) aufgenommen. Nach der Reaktion werden 3,22 g **A** und **C** unverändert zurück gewonnen. Weder **B** noch irgendeine andere organische Verbindung außer Diethylether können nach der Hydrierung identifiziert werden.

5.2.1 *Bestimmen Sie die Strukturen von **A**, **B** und **C** und zeichnen Sie diese in das Antwortblatt ein.*

5.2.2 *Welche Zwischenstufen werden bei der sauren Hydrolyse von **C** bzw. der basischen Hydrolyse von **B** gebildet?*

Setzt man entweder **B** oder **C** mit Aceton in Gegenwart einer Base um, säuert anschließend mit verdünnter Salzsäure an und erhitzt sachte, so erhält man in beiden Fällen das gleiche Produkt, die Senecilsäure (**SA**). Diese ist in der Natur weit verbreitet.

Ebenso kann man Senecilsäure durch Umsetzung von Aceton mit konzentrierter HCl und anschließender Oxidation der erhaltenen Zwischenstufe mit Iod in alkalischer Lösung darstellen. Bei dem Oxidationsschritt entsteht neben dem Natriumsalz der Senecilsäure ein voluminöser gelber Niederschlag **E** (siehe nachfolgendes Schema, Reaktion 2).



5.3.1 Bestimmen Sie die Struktur der Senecilsäure **SA** und geben Sie das Reaktionsschema für die Bildung von **SA** aus Aceton unter Angabe etwaiger Zwischenstufen an (Reaktion 2 im obigen Schema).

5.3.2 Geben Sie Struktur von **E** an.

Aufgabe 6 Silikate – Basismaterial der Erdkruste

Die Erdkruste besteht zu etwa 90 % aus Siliciumdioxid und den davon abgeleiteten Silikaten.

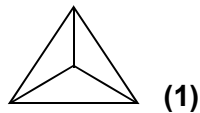
Siliciumdioxid dient als ein Ausgangsmaterial für Glas. Niemand weiß exakt, wann Glas entdeckt wurde. Ein Gerücht besagt, dass phönizische Seeleute zufällig Seesand und Sodaasche zusammen geschmolzen haben. Wahrscheinlicherweise haben auch sie das Geheimnis des "Wasserglas" ("liquid glass" – LGL), dem in Wasser löslichen Natriummetasilikat Na_2SiO_3 , entdeckt.

6.1.1. Die Lösung von LGL wurde früher als Klebstoff verwendet. Formulieren Sie die Ionengleichung, die den Aushärtungsvorgang von LGL an der Luft beschreibt!

Die Hydrolyse von LGL in Wasser ergibt eine kolloidale Lösung von Kieselsäure.

6.1.2. Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortblatt. Formulieren Sie die Ionengleichungen für die in der Tabelle angegebenen Vorgänge (a, b, c). Kreuzen Sie für jeden Vorgang in dem entsprechenden Kästchen an, ob eine Änderung des pH-Wertes erfolgt ("Ja") oder nicht ("Nein").

Der Aufbau der in Wasser gelösten Silikate ist nicht einfach zu beschreiben. Dennoch lässt sich als einfachste Baueinheit aller Silikate ein Orthosilikat-Tetraeder (SiO_4^{4-} , **1**) annehmen:



Gegeben ist das in wässriger Lösung auftretende $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ -Ion.

- 6.2.1.** Bestimmen Sie die Ionenladung n !
- 6.2.2.** Bestimmen Sie die Anzahl der Sauerstoffatome, durch die benachbarte Tetraeder verbrückt sind!
- 6.2.3.** Zeichnen Sie die aus mehreren Tetraedern (1) aufgebaute Struktur, unter Berücksichtigung, dass aneinander angrenzende Tetraeder jeweils nur eine gemeinsame Ecke aufweisen.

Im Mineral Kaolinit (Ton) werden geladene Schichten gefunden, die aus $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ -Einheiten aufgebaut sind.

- 6.2.4.** Zeichnen Sie unter der gleichen Vorgehensweise wie bei 6.2.1 – 6.2.3 (Bestimmung der Ionenladung n der $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ -Einheiten, Bestimmung der Anzahl der Sauerstoffatome, durch die benachbarte Tetraeder verbrückt sind) für einen aus 16 Tetraedern (1) bestehenden Ausschnitt der schichtförmig aufgebauten Struktur. Beachten Sie dabei, dass 10 Tetraeder gemeinsame Ecken mit jeweils 2 benachbarten Tetraedern aufweisen, die verbleibenden 6 Tetraeder dagegen jeweils mit 3 benachbarten Tetraedern gemeinsame Ecken ausbilden.

Salze von Übergangsmetallen bilden in LGL-Lösungen baumartige Strukturen aus, welche zumeist die Farbe der jeweiligen Übergangsmetallsalze aufweisen. Kristalle von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ergeben blaue "Bäume", dagegen bildet $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ grüne "Bäume" aus.

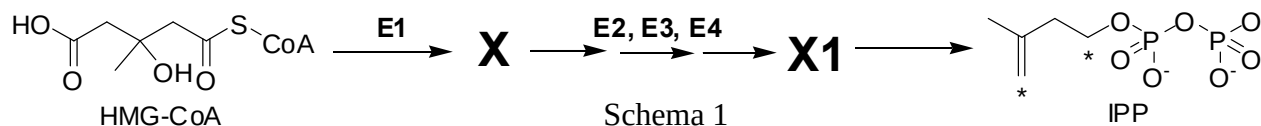
- 6.3.1.** Bestimmen Sie den pH-Wert einer 0,1 molaren wässrigen Lösung von Kupfer(II)sulfat bei 25°C unter der Annahme, dass die Hydrolyse nur zu einem geringen Grad erfolgt. Verwenden Sie hierfür die erste Aciditätskonstante von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.
- 6.3.2.** Formulieren Sie die Gleichung inklusive Aggregatzustände für die Reaktion einer wässrigen Lösung von CuSO_4 mit Natriummetasilikat (LGL). Berücksichtigen Sie dabei, welche pH-Werte die wässrigen Lösungen der beiden Salze aufweisen.

Aufgabe 7 Arteriosklerose und Zwischenstufen der Cholesterin-Biosynthese

Cholesterin ist ein in der Natur weit verbreitetes Lipid. Störungen seines Metabolismus führen zur Arteriosklerose und anderen potentiell tödlichen Krankheiten.

Die Substanzen **X** und **Y** sind zwei wichtige Zwischenstufen bei der Cholesterin-Biosynthese in Tieren.

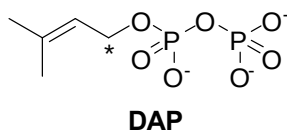
X ist eine optisch aktive Monocarbonsäure, die aus nur drei verschiedenen Elementen besteht. Sie wird im Organismus aus (S)-3-Hydroxy-3-methylpentandioyl-Coenzym A (HMG-CoA) gebildet. Diese Reaktion wird durch das Enzym **E1** katalysiert, das dabei gleichzeitig zwei verschiedene Arten von Reaktionen katalysiert. Bei dieser Umsetzung ist Wasser nicht als Reaktionspartner beteiligt. **X** wird dann weiter metabolisiert zu **X1** als Folge von drei hintereinander ablaufenden enzymatisch katalysierten Reaktionen. Diese werden von den drei Enzymen **E2**, **E3** und **E4** katalysiert, die alle ein und die gleiche Reaktion und nur diese katalysieren. Schließlich zerfällt **X1** spontan (nicht enzymatisch katalysiert) und man erhält Isopentenylpyrophosphat (3-Methylbut-3-enyldiphosphat, IPP) neben anorganischen Produkten:



7.1.1 Wählen Sie im Antwortblatt die entsprechenden Reaktionstypen aus, die von den beiden Enzymen **E1** bzw. **E3** katalysiert werden.

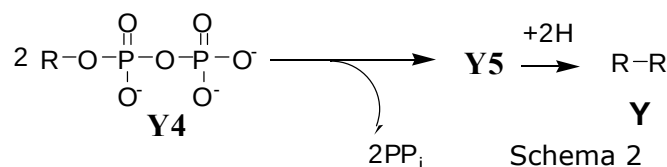
7.1.2 Zeichnen Sie die Konfigurationsformel von **X** (mit stereochemischen Details) und geben Sie die absolute Konfiguration (R oder S) des Stereozentrums an.

Y ist ein ungesättigter acyclischer Kohlenwasserstoff. Seine Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung liefert eine Mischung von nur drei organischen Verbindungen **Y1**, **Y2** und **Y3** im molaren Verhältnis 2:4:1. **Y** entsteht in einer Reihe von aufeinander folgenden Kupplungsreaktionen aus zwei isomeren Verbindungen: IPP und Dimethylallylpyrophosphat (3-Methylbut-2-enyldiphosphat, DAP). Im letzten Kupplungsprodukt **Y5** wird dann noch eine Doppelbindung reduziert, um Verbindung **Y** zu erhalten. Die Kohlenstoffatome in IPP und DAP, die an diesen Kupplungsreaktionen beteiligt sind, sind in den Formeln von IPP (oben) und DAP (unten) jeweils mit einem Sternchen gekennzeichnet.



7.2.1 Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die reduktive Ozonolyse von DAP an, wobei als Reduktionsmittel Dimethylsulfid verwendet wird.

Das Produkt des letzten Kupplungsschrittes, der Kohlenwasserstoff **Y5**, entsteht, wenn zwei Kohlenwasserstoffreste R einer Zwischenstufe **Y4** -wie nachfolgend gezeigt- miteinander gekuppelt werden. Aus **Y5** entsteht dann durch Reduktion einer Doppelbindung **Y**:



Bei jedem Kupplungsschritt im Laufe der Biosynthese von **Y** -außer dem in Schema 2 gezeigten- wird pro 1 Mol Kupplungsprodukt jeweils 1 Mol Pyrophosphat abgespalten.

7.2.2 Bestimmen Sie die Zusammensetzung (Summenformel) von **Y**, wobei **Y2** 5 Kohlenstoffatome und **Y3** 4 Kohlenstoffatome enthalten.

7.2.3 Bestimmen Sie die Anzahl an Molekülen IPP und DAP, die zur Darstellung von **Y5** benötigt werden, wenn alle Kohlenstoffatome der isomeren Pyrophosphate IPP und DAP in das Produkt **Y5** bzw. **Y** eingebaut werden.

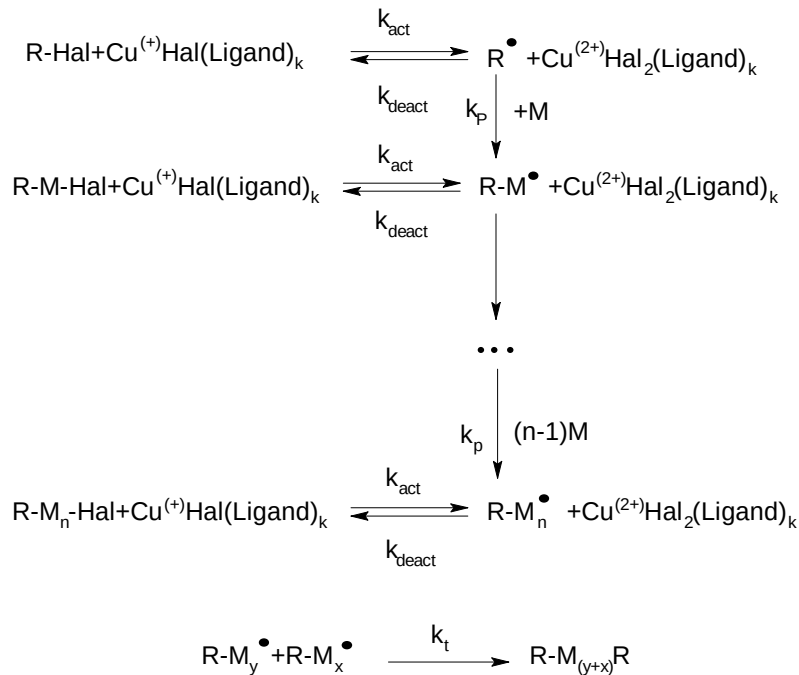
7.2.4 Geben Sie das Produkt der Kupplungsreaktion von einem Molekül IPP mit einem Molekül DAP an. Dabei können C-C-Bindungen nur zwischen den mit einem Sternchen markierten Kohlenstoffatomen gebildet werden. Bedenken Sie dabei, dass die anschließende reduktive Ozonolyse des Produktes dieses Kupplungsschrittes die beiden Verbindungen **Y1** und **Y2** liefert sowie ein weiteres Produkt, das Phosphor enthält.

Die einzige Doppelbindung, die bei der abschließenden Umsetzung von **Y5** zu **Y** reduziert wird, ist diejenige Doppelbindung, die bei der in Schema 2 gezeigten Kupplung gebildet wird. Alle Doppelbindungen in **Y** und **Y4** liegen in *trans* Konfiguration vor.

7.2.5 Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Konfigurationen der Doppelbindungen die Konfigurationsformeln von **Y** und **Y4**.

Aufgabe 8 ATRP zur Darstellung neuer Polymere

Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) ist eine viel versprechende neue Methode zur Darstellung von Polymeren. Hierbei handelt es sich um eine Variante der klassischen Radikalpolymerisation, die durch eine Redoxreaktion eines organischen Halogenids mit einem Übergangsmetallkomplex (z.B. Cu(I)) eingeleitet wird. Dieser Prozess kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden (M – Monomer, Hal – Halogen):



Die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Schema sind:

k_{act} – alle Aktivierungsreaktionen;

k_{deact} – alle reversiblen Deaktivierungsreaktionen;

k_p – Kettenfortpflanzung; k_t – irreversibler Kettenabbruch.

8.1.1 Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die folgenden Elementarschritte der ATRP an: Aktivierung (v_{act}), Deaktivierung (v_{deact}), Kettenfortpflanzung (v_p) und Kettenabbruch (v_t). Geben Sie jeweils eine verallgemeinerte Gleichung an. Verwenden Sie nur ein reagierendes Teilchen $\text{R}'\text{X}$ (mit X = Halogen und R' = alle organischen Reste unterschiedlicher Kettenlänge).

Bei einer ATRP ist die Zahl der wachsenden Polymerketten identisch mit der Zahl der eingesetzten Initiatormoleküle. Nehmen Sie weiterhin an, dass in jedem Augenblick der Polymerisation alle Ketten die gleiche Länge aufweisen.

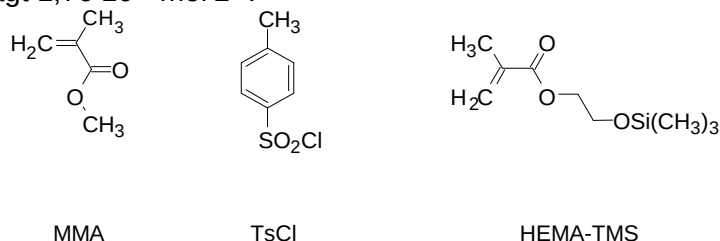
8.1.2 Vergleichen Sie vor diesem Hintergrund die Geschwindigkeit der Deaktivierung mit der Geschwindigkeit der anderen Elementarschritte der ATRP.

Die Änderung der Monomerkonzentration ($[\text{M}]$) mit der Zeit (t) lässt sich durch folgenden Ausdruck beschreiben:

$$\ln\left(\frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_0}\right) = -k_p \cdot [\text{R}^\bullet] \cdot t,$$

$[\text{M}]_0$ – Startkonzentration an Monomer, k_p – Geschwindigkeitskonstante der Kettenfortpflanzung, $[\text{R}^\bullet]$ – Konzentration der aktiven Radikale.

Zur Darstellung eines Polymers mittels ATRP werden katalytische Mengen an CuCl, ein organischer Ligand (L) und 31,0 mmol Monomer (Methylmethacrylat, MMA) miteinander vermischt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 0,12 mmol Tosylchlorid (TsCl) initiiert. Die Polymerisationszeit beträgt 1400 s. k_p ist $1616 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und die steady-state-Konzentration der Radikale beträgt $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



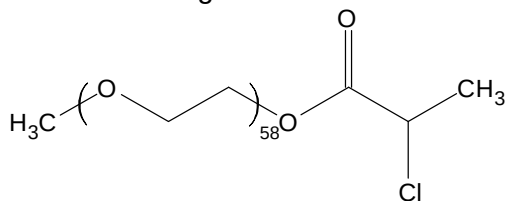
8.2.1 Berechnen Sie die Masse m des gebildeten Polymers.

In einem zweiten Experiment wird lediglich die Polymerisationszeit verändert, alle anderen Reaktionsbedingungen blieben gleich. Die Masse des nun gebildeten Polymers beträgt nun 0,73 g. Dann wird 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat, HEMA-TMS (23,7 mmol) zur Reaktionsmischung hinzu gegeben und die Polymerisation wird für weitere 1295 s fortgeführt. Nehmen Sie an, dass die Reaktivität der beiden Monomere MMA und HEMA-TMS unter diesen Bedingungen identisch sind.

8.2.2 Berechnen Sie den Polymerisationsgrad (DP) des erhaltenen Polymers.

8.2.3 Geben Sie schematisch die Struktur des gebildeten Polymers mit den entsprechenden Endgruppen an. Benutzen Sie dabei für die MMA-Einheiten die Abkürzung A und für die HEMA-TMS-Einheiten die Abkürzung B. Die Art des Polymers soll durch folgende Symbole angegeben werden: block (block), stat (statistisch), alt (alternierend), grad (gradient), graft (grafted=aufgepropft). Beispiel: $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ bedeutet, dass Polymerketten des Monomers C auf Monomereinheiten von A eines statistischen Copolymers aus A und B aufgepropft sind.

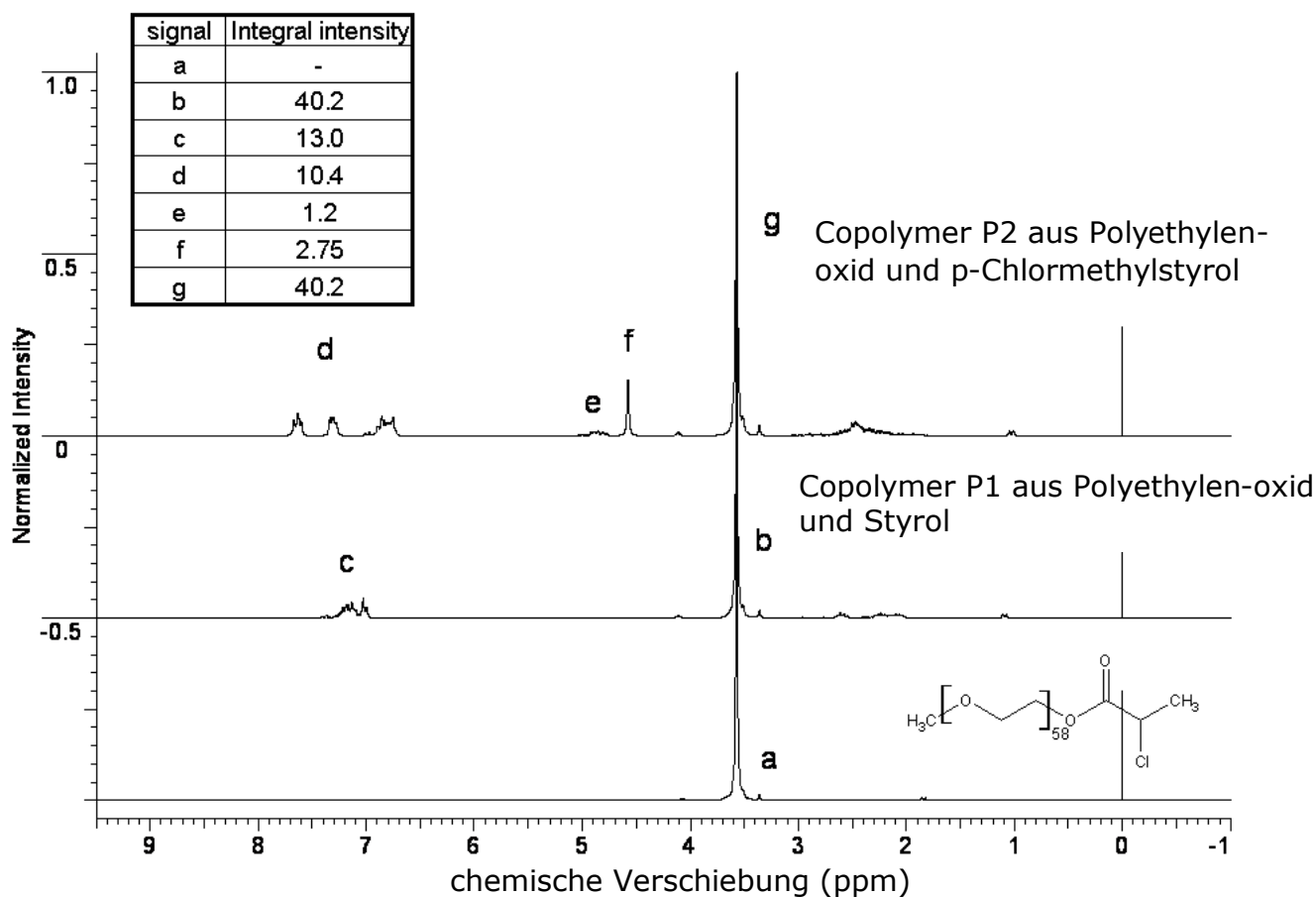
ATRP wurde ebenfalls zur Synthese von zwei anderen Blockcopolymeren P1 und P2 verwendet. Der eine Block in beiden Copolymeren ist identisch und besteht aus Mono-(2-Chlorpropionyl)-polyethylenoxid (Struktur nachfolgend gezeigt), das für die Polymerisation des zweiten Blocks als Makroinitiators eingesetzt wurde.



Der andere Block in P1 besteht aus Styrol-Einheiten (C) und in P2 aus p-Chlormethylstyrol-Einheiten (D).

¹H-NMR Spektren des Makroinitiators sowie für P1 und P2 sind nachfolgend gezeigt. Die integrierten Signalintensitäten (= integral intensity) finden sich in der Tabelle.

- 8.3.1** Ordnen Sie die mit Buchstaben gekennzeichneten ^1H NMR Signale den Substrukturen im Antwortblatt zu.
- 8.3.2** Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Monomer-Einheiten von C bzw. D in den beiden Polymeren P1 und P2 bezogen auf den jeweiligen gesamten Polymerisationsgrad. Berechnen Sie ebenso die jeweilige Molare Masse der beiden Polymere P1 und P2.
- 8.3.3** Geben Sie alle auftretenden, möglichen Aktivierungsreaktionen bei der Synthese von P1 bzw. P2 an. Verwenden Sie dabei R für Molekülteile des Polymers, die nicht reagieren bzw. unverändert bleiben. Geben Sie aber an, was R in jedem Fall bedeutet.
- 8.3.4** Zeichnen Sie die schematische Struktur von P1 und geben Sie eine der möglichen Strukturen von P2 an. Verwenden Sie dabei für die Polyethylenoxid-Kette eine Schlangenlinie und für die Monomereinheiten im zweiten Block des Copolymers jeweils C (P1) und D (P2).



Praktische Klausur

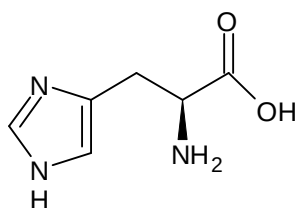
Gegeben waren eine Liste der Chemikalien, Materialien und Apparaturen, eine Liste der R- und S-Sätze, ein Periodensystem

Aufgabe 1 Ionenaustausch-Chromatographie von Aminosäuren

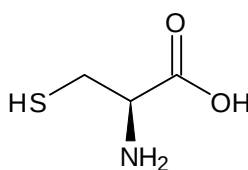
Ionenaustausch-Chromatographie ist eine wichtige analytische und präparative Methode, die es erlaubt, geladene Teilchen zu trennen. Die Trennwirkung beruht auf der Wechselwirkung von Ionen mit entgegengesetzt geladenen Ionen auf der Oberfläche des Harzes.

In dieser Aufgabe geht es darum, eine gegebene Mischung von drei Aminosäuren per Ionenaustausch-Chromatographie zu trennen und die getrennten Aminosäuren anschließend durch spezifische Farbreaktionen photometrisch quantitativ zu bestimmen.

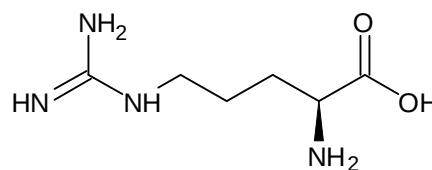
Da es bei der Nutzung der Spektralphotometer zu Wartezeiten kommen kann, **wird empfohlen, unbedingt mit dem Problem 1 zu beginnen.**



His



Cys



Arg

Die ausgegebene Probe enthält die drei oben gezeigten Aminosäuren Histidin, Cystein und Arginin. Der Versuchsaufbau ist schematisch auf der nachfolgenden Seite gezeigt. Vor Beginn des Experiments wurde die Säule bereits mit Eluent 1 (pH = 4,9) äquilibriert.

Durchführung

Chromatographie. Schritt 1

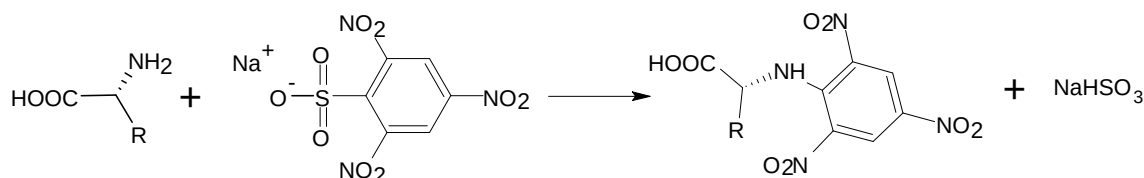
Aufbringen der Analysenprobe auf die Säule. Zuerst wird der untere Hahn der Säule geöffnet und das überstehende Laufmittel so lange in den Erlenmeyerkolben mit der Beschriftung „Waste“ abgelassen, bis das Flüssigkeitsniveau gerade den Beginn des Austauscherharzes erreicht hat. Das Harzmaterial soll dabei noch nicht trockenliegen. Schließen Sie den Hahn wieder. Nun wird die Analysenlösung mit der bereit liegenden Spritze vorsichtig auf die Säule aufgetragen. Öffnen Sie den Hahn und lassen Sie die Probe in das Harzmaterial einsickern (das Lösungsmittel wird weiterhin in den Erlenmeyerkolben „Waste“ abgelassen). Schließen Sie den Hahn. Bringen Sie vorsichtig 1 mL Eluent 1 (entspricht in etwa 1 cm in der Säule) auf die Säule auf, indem Sie die entsprechende Schlauchklemme vorsichtig öff-

nen. Danach schließen Sie den Auslauf des Verbindungsschlauchs zum Vorratsgefäß mit dem vorhandenen Adapter an den oberen Schliff der Säule an. Achten Sie darauf, dass die Verbindung dicht ist. Der Adapter muss fest in den oberen Schliff der Säule eingefügt werden. Halten Sie dabei die Säule mit einer Hand fest und drücken Sie den Adapter mit der anderen Hand fest. Stellen Sie nun anstelle des Erlenmeyerkolbens „Waste“ das Reagenzglassgestell unter den Auslauf der Säule. Öffnen Sie die Schlauchklemme zum Vorratsgefäß und anschließend den unteren Hahn der Säule, so dass das Laufmittel durch die Säule zu fließen beginnt. Beginnen Sie mit dem Fraktionensammeln (um den Laufmittelfluss zu stoppen und wieder zu starten, verwenden Sie den unteren Hahn und nicht die Schlauchklemme).

Sammeln Sie jeweils Fraktionen mit einem Volumen von 2,5 mL in den einzelnen Reagenzgläsern (siehe Abbildung). Wenn nötig, markieren Sie die Reagenzgläser mit dem Stift. Sammeln Sie jeweils etwa 4 bis 8 Fraktionen und unterbrechen Sie die Chromatographie kurz. Überprüfen Sie dann jeweils durch qualitative Analyse (siehe unten), ob die erste Aminosäure bereits vollständig eluiert wurde. Fahren Sie gegebenenfalls mit dem Eluieren mit Eluent 1 fort.

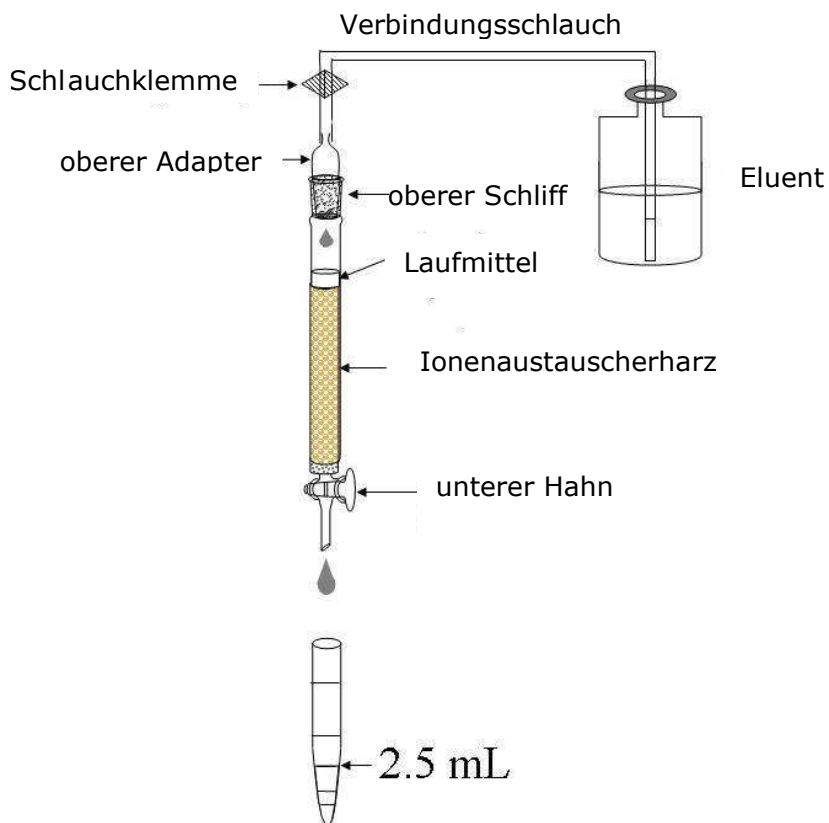
Qualitative Analyse der Fraktionen

Die qualitative Analyse der Fraktionen beruht auf dem Nachweis von Aminosäuren durch Umsetzung mit dem Natriumsalz der 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS).



Der Nachweis wird dabei in der 96er-Lochplatte durchgeführt. Für jede Fraktion wird dabei ein bestimmtes Loch verwendet. Zuvor mischen Sie 1 mL der ausgegebenen TNBS Lösung mit 10 mL des Carbonatpuffers (NaHCO_3) und geben Sie jeweils 0,1 mL dieser Mischung in die Hälfte der Löcher (beginnend bei A1 und dann von oben nach unten bis H5). Dann geben Sie jeweils 0,1 mL der zu analysierenden Fraktion in eines der Löcher. Beginnen Sie oben links mit A1 und gehen Sie dann von oben nach unten in einer Spalte vor (B1, C1, D1.....). Nach H1 machen Sie dann bei A2 entsprechend weiter. Wenn in der jeweiligen Fraktion eine Aminosäure enthalten ist, entsteht innerhalb von etwa 3 min eine intensive Gelbfärbung. Verwenden Sie die Färbung von A1 als Blindprobe zum Vergleich. Um die Färbung besser beurteilen zu können, stellen Sie die Lochplatte auf das weiße Blatt Papier.

Hinweis: Die Abmessung des Probevolumens von 0,1 mL erfolgt hierbei sowie bei allen weiteren Arbeiten mit der Eppendorf-Mikropipette. Dabei sollten Sie für alle Fraktionen einer Aminosäure dieselbe Pipettenspitze verwenden.



1.1a Tragen Sie auf dem Antwortblatt jeweils qualitativ das Ausmaß der Färbung für jedes Loch ein. Verwenden Sie dazu folgende Symbole: (-) – keine Färbung, 1 – schwache Färbung, 2 – mäßige Färbung und 3 – starke Färbung. Verfahren Sie analog auch für die nachfolgenden beiden Eluierungsschritte.

Fahren Sie mit dem Fraktionensammeln und der jeweiligen qualitativen Analyse fort, **bis Sie mindestens zwei aufeinander folgende Fraktionen ohne Aminosäure entsprechend einer "Nichtfärbung" wie bei Blindprobe A1 erhalten**. Dies bedeutet, dass die erste Aminosäure vollständig eluiert wurde (= Ende von Peak 1).

Chromatographie. Schritt 2

Nachdem die erste Aminosäure vollständig eluiert wurde, wechseln Sie auf Eluent 2. Dazu schließen Sie den Hahn der Säule und schließen Sie die Schlauchklemme am Verbindungsschlauch (**wichtig!**). Dann lösen Sie den Verbindungsschlauch zum Vorratsgefäß Eluent 1 vom oberen Adapter. Dann schließen Sie analog wie zuvor den Verbindungsschlauch zum Vorratsgefäß Eluent 2 an. Achten Sie wieder auf eine dichte Verbindung (siehe Schritt 1).

- 1.1b** *Wenn Sie den Eluent gewechselt haben, machen Sie zwischen die beiden entsprechenden Fraktionen auf der Schemazeichnung der Lochplatte im Antwortblatt einen Strich.*

Fahren Sie analog wie oben bei Schritt 1 beschrieben mit dem Sammeln von Fraktionen und der qualitativen Analyse fort.

Chromatographie. Schritt 3

Sobald auch die zweite Aminosäure eluiert wurde (= Ende von Peak 2), wechseln Sie analog wie oben bei Schritt 2 beschrieben auf Eluent 3. Führen Sie die Chromatographie solange fort, bis auch die dritte Aminosäure (= Ende von Peak 3) vollständig eluiert wurde.

Beenden Sie die dann die Chromatographie und schließen Sie den unteren Hahn der Säule und die Schlauchklemme am Verbindungsschlauch.

Basierend auf den Ergebnissen Ihrer qualitativen Analyse (Farbreaktion), wählen Sie jeweils die zusammen gehörenden Fraktionen für jede der drei Aminosäuren aus.

- 1.1c** *Geben Sie die Nummern der entsprechenden Löcher auf dem Antwortblatt an.*
- 1.2** *Vereinigen Sie jeweils die Fraktionen eines jeden Peaks (entsprechend den jeweiligen getrennten Aminosäuren) und bestimmen Sie das Volumen der vereinigten Fraktionen mit einem Messzylinder. Vernachlässigen dabei das für die qualitativen Analysen der einzelnen Fraktionen zuvor verbrauchte Probevolumen. Geben Sie das Ergebnis der Volumenmessung im Antwortblatt an.*

Überführen Sie die vereinigten Fraktionen in die braunen Glasflaschen mit der Beschriftung "Peak 1", "Peak 2" und "Peak 3".

Bereiten Sie nun jeweils Proben für die quantitative photometrische Analyse vor wie nachfolgend beschrieben.

Am Ende der praktischen Klausur lassen Sie die verschlossenen Glasflaschen mit den drei Fraktionen auf dem Tisch stehen, damit diese anschließend vom Laborpersonal zur Überprüfung Ihrer Ergebnisse analysiert werden können.

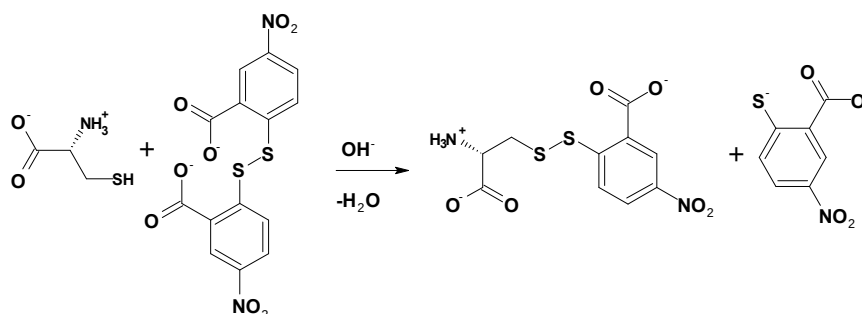
Quantitative spektralphotometrische Analyse

Für jede Probe (Aminosäure) müssen Sie dem Assistenten am Photometer zwei Küvetten übergeben, eine mit der entsprechenden Probe und eine mit der entsprechenden Referenzlösung. Diese werden jeweils wie folgt vorbereitet. Die Abmessung der 0,1 mL Volumina erfolgt wieder in allen Fällen mit der Eppendorf-Mikropipette.

Wichtig! Die Küvetten sind immer nur im bereitstehenden Küvettenhalter aufzubewahren. Alle Küvetten haben zwei unterschiedliche Seiten, jeweils zwei klare und zwei

geriffelte Seiten. Die klaren Seiten dürfen auf keinen Fall berührt oder verschmutzt werden, da Sie sonst falsche Ergebnisse bei der Absorptionsmessung erhalten können.

Bestimmung 1 (Peak 1). Die Cystein-Konzentration wird mit der nachfolgend gezeigten Ellmann-Reaktion ermittelt.



Für Küvette A1 (Referenzlösung): Mischen Sie zuvor in einem Reagenzglas 0,1 mL von E-luent 1 aus dem Eppendorfgefäß und geben Sie 2,9 mL des Ellmann-Reagenzes (DTNB) hinzu.

Für die Küvette B1 (Probe): Mischen Sie 0,1 mL der zu analysierenden Lösung aus der braunen Glasflasche "Peak 1" in einem neuen Reagenzglas mit 2,9 mL des Ellmann-Reagenzes (DTNB).

Mischen Sie den Inhalt der Reagenzgläser jeweils sorgfältig und überführen Sie dann die Mischungen in die beiden entsprechenden Küvetten A1 (Referenz) bzw. B1 (Probe).

Bestimmung 2 (Peak 2).

Die Bestimmung der Histidin-Konzentration beruht auf der Reaktion von Imidazolen mit Diazoniumsalzen (Pauli-Reaktion).

Für Küvette A2 (Referenz). Mischen Sie 2,8 mL des Tris-HCl Puffers in einem Reagenzglas mit 0,1 mL des Eluenten 2 aus dem Eppendorfgefäß und fügen Sie 0,1 mL des Pauli-Reagenzes hinzu.

Für Küvette B2 (Probe). Mischen Sie in einem neuen Reagenzglas 2,8 mL des Tris-HCl Puffers mit 0,1 mL der zu analysierenden Lösung aus der braunen Glasflasche "Peak 2" und 0,1 mL des Pauli-Reagenzes.

Mischen Sie den Inhalt der Reagenzgläser jeweils sorgfältig und überführen Sie dann die Mischungen in die beiden entsprechenden Küvetten A2 (Referenz) bzw. B2 (Probe).

Bestimmung 3 (Peak 3).

Die Bestimmung der Argininkonzentration basiert auf der Reaktion von Guanidiniumgruppen mit bestimmten Phenolen unter alkalischen und oxidativen Bedingungen (Sakaguchi Reaktion).

Für Küvette A3 (Referenz). Mischen Sie in einem Reagenzglas 0,1 mL des Eluenten 3 aus dem Eppendorfgefäß mit 1,5 mL der bereitgestellten 10% NaOH Lösung. Geben Sie 1 mL der 8-Hydroxychinolin Lösung (8-HQ) und 0,5 mL der Natriumhypobromit-Lösung (NaBrO) zu.

Für Küvette B3 (Probe). Mischen Sie in einem neuen Reagenzglas 0,1 mL der zu analysierenden Lösung aus der braunen Glasflasche "Peak 3" mit 1,5 mL der 10% NaOH Lösung, 1 mL 8-Hydroxychinolin-Lösung (8-HQ) und 0,5 mL der Natriumhypobromit-Lösung (NaBrO). Schütteln Sie die beiden Reagenzgläser jeweils 2 Minuten lang kräftig (**wichtig!**). Dabei entsteht eine orange Färbung. Geben Sie dann jeweils 0,2 mL der 8 M Harnstoff-Lösung ("Urea") in die beiden Reagenzgläser, mischen Sie den Inhalt erneut kurz durch und überführen Sie dann ca. 3 mL jeder Mischung in die entsprechenden Küvetten A3 (Referenz) und B3 (Probe).

Alle Küvetten sollten frühestens 10 Minuten und spätestens 2 Stunden nach dem Füllen der Küvetten photometrisch analysiert werden. Dazu geben Sie die 6 Küvetten dem Assistenten am Photometer. Falls Sie warten müssen, lassen Sie sich vom Assistenten in die Warteliste eintragen. Sie werden dann vom Assistenten zur gegebenen Zeit aufgerufen, um ihm Ihre Proben zu übergeben und bei der Messung zuzuschauen. Nützen Sie eine etwaige Wartezeit, um bereits mit Aufgabe 2 zu beginnen.

[Falls Ihre Proben, was sehr unwahrscheinlich ist, nicht innerhalb von 2 Stunden vermessen werden konnten, müssen Sie Ihre Proben neu ansetzen]

Nach der photometrischen Analyse erhalten Sie Ausdrucke der Analysendaten. Überprüfen Sie die Ausdrucke und bestätigen Sie deren Erhalt durch Unterschrift beim Assistenten.

1.3 *Bestimmen Sie für die drei Aminosäuren jeweils die Absorption bei den angegebenen Wellenlängen. Die Dicke der Küvette beträgt 1,0 cm. Berechnen Sie den Gehalt an den einzelnen Aminosäuren (in mg) in Ihrer ursprünglichen Analysenmischung basierend auf dem unter 1.2 ermittelten Volumen. Gehen Sie dabei davon aus, dass jeweils 1 Mol Aminosäure zu einem Mol des gefärbten Produktes reagiert hat. Vervollständigen Sie das Antwortblatt entsprechend.*

Referenzdaten:

Extinktionskoeffizient ϵ :	Molmasse der Aminosäuren:
Produkt der Ellmann-Reaktion: $13600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 410 nm	Cystein 121 g/mol
Produkt der Pauli-Reaktion: $6400 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 470 nm	Histidin 155 g/mol
Produkt der Sakaguchi-Reaktion: $7700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 500 nm	Arginin 174 g/mol

1.4. *Geben Sie drei Resonanzstrukturen für dasjenige Teilchen an, das für die Färbung der Reaktionsmischung bei der Ellmann-Reaktion verantwortlich ist.*

Aufgabe 2 Bestimmung von Carbonat und Hydrogenphosphat in einem Scheuermittel

Na_2CO_3 , CaCO_3 und Na_2HPO_4 sind die Hauptbestandteile von Scheuermitteln. In dieser Aufgabe sollen Sie den Gehalt an Carbonat- und Hydrogenphosphat-Ionen in einer Probe eines Scheuermittels durch zwei acidimetrische Titrationsbestimmungen bestimmen.

Als erstes wird eine genau bekannte Menge von Salzsäure (Überschuss) zur Probe gegeben. Dabei wird Hydrogenphosphat in H_3PO_4 überführt, die Carbonate werden in CO_2 umgewandelt, das später durch Kochen entfernt wird. Die Calcium-Ionen, die ursprünglich in der Probe waren, gehen in Lösung. Da sie in der nachfolgenden Analyse unter Umständen stören können, werden sie als CaC_2O_4 ausgefällt und vor den Titrationsbestimmungen abfiltriert.

Danach wird die Phosphorsäure durch zwei Titrationsbestimmungen mit von Ihnen eingestellter NaOH -Maßlösung mit zwei verschiedenen Indikatoren bestimmt: Bromkresolgrün (BCG) und Thymolphthalein (TP). Dabei wird zunächst H_3PO_4 (und der Überschuss an HCl) zu H_2PO_4^- -Ionen titriert, wobei der Endpunkt hier im leicht sauren Milieu ($\text{pH} \sim 4,5$) liegt. Dort ändert BCG seine Farbe von gelb nach blau. In der zweiten Titration wird HPO_4^{2-} erzeugt. Der Endpunkt ist hier an einem Farbumschlag von TP von farblos nach blau zu erkennen (schwach alkalisch, $\text{pH} \sim 10$).

Der CO_3^{2-} -Gehalt in der Probe kann aus der Differenz der verbrauchten NaOH -Maßlösung für die anfängliche HCl -Menge (Lösen der Probe) und der verbrauchten NaOH -Maßlösung bis zum Endpunkt der zweiten Titration (TP) berechnet werden.

Der HPO_4^{2-} -Gehalt wird aus der Differenz zwischen den verbrauchten NaOH -Maßlösungen der beiden Titrationsbestimmungen mit den unterschiedlichen Indikatoren (TP und BCG) ermittelt.

Durchführung

Schritt 1. Lösen der Probe und Entfernen von CO_2

Zu der Probe des Scheuermittels im Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, gibt man 10,00 mL einer etwa 1 mol/L HCl -Lösung (genau mit der Vollpipette abgemessen, die exakte Konzentration steht auf dem Etikett). Führen Sie diese Zugabe **vorsichtig** durch, **nehmen Sie dabei das Uhrglas nicht ab, sondern verschieben Sie es nur, sonst könnte ein Verlust durch Spritzen erfolgen**. Nachdem die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat, wird die Lösung in dem mit dem Uhrglas bedeckten Becherglas **vorsichtig** auf einer Heizplatte erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Danach wird zum Sieden erhitzt und für weitere 2 – 3 Minuten gekocht.

Schritt 2. Fällung des Calciums

Entfernen Sie das Becherglas von der Heizplatte. Spülen Sie das Kondensat vom Uhrglas mit destilliertem Wasser in das Becherglas. Geben Sie 1-2 mL einer 15% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ –Lösung mit Hilfe eines Messzylinders hinzu. Stellen Sie das Becherglas beiseite bis sich möglichst viel Niederschlag gebildet hat (dies benötigt etwa 10 bis 20 min). In dieser Zeit können Sie die NaOH-Lösung einstellen(Schritt 3).

Schritt 3. Einstellen der NaOH-Lösung

Pipettieren Sie 10,00 mL der HCl-Maßlösung in einen 100 mL Messkolben, füllen Sie mit destilliertem Wasser zur Marke auf und mischen Sie gründlich. Füllen Sie die Bürette mit der NaOH-Lösung. Überführen Sie 10,00 mL der verdünnten HCl-Lösung vom Messkolben in einen Erlenmeyerkolben. Geben Sie 1-2 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu und titrieren Sie mit der NaOH-Lösung bis die blaue Farbe für 5-10 s beim Umschwenken bestehen bleibt.

Hier und auch im Weiteren: Wiederholen Sie die Titration so oft Sie es für nötig halten. Es ist wünschenswert, dass sich der höchste und niedrigste Verbrauch um nicht mehr als 0,10 mL voneinander unterscheiden. Geben Sie alle endgültigen Volumina mit einer Genauigkeit von 0,01 mL an.

2.1a *Vervollständigen Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

2.1b *Berechnen Sie die Konzentration der NaOH-Maßlösung (in mol/L).*

Schritt 4. Abfiltrieren des Calciumoxalats

Nachdem das CaC_2O_4 ausgefallen ist, filtrieren Sie dieses ab, wobei Sie das Filtrat in einem 100 mL Messkolben sammeln. Eine leichte Trübung des Filtrats kann vernachlässigt werden, da kleine Mengen an Calciumoxalat bei den nachfolgenden Titrationen nicht stören. Waschen Sie den Filter mit destilliertem Wasser (in den Messkolben), füllen Sie zur Marke auf und mischen Sie gründlich. Geben Sie den gebrauchten Filter in den Abfallkorb.

Schritt 5. Titration gegen Bromkresolgrün

Pipettieren Sie 10,00 mL der Probenlösung aus Schritt 4 vom Messkolben in einen Erlenmeyerkolben. Geben Sie 3 Tropfen der BCG-Lösung zu. Zur Herstellung einer Vergleichslösung geben Sie in einen Erlenmeyerkolben 3 Tropfen einer 15 % NaH_2PO_4 –Lösung und 3 Tropfen der BCG-Lösung zu 15-20 mL destilliertem Wasser. Titrieren Sie die Probenlösung mit NaOH-Maßlösung bis die Farbe der Titrationslösung mit der der Vergleichslösung übereinstimmt.

2.2 *Vervollständigen Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

Schritt 6. Titration gegen Thymolphthalein

Pipettieren Sie 10,00 mL der Probenlösung aus Schritt 4 vom Messkolben in einen Erlenmeyerkolben. Geben Sie 2 Tropfen der TP-Lösung zu und titrieren Sie mit NaOH-Maßlösung bis die blaue Farbe für 5-10 s beim Umschwenken bestehen bleibt.

2.3 Vervollständigen Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt.

Schritt 7. Berechnungen

2.4 Berechnen Sie die Masse an CO_3^{2-} in der Probe.

2.5 Berechnen Sie die Masse an HPO_4^{2-} in der Probe.

Schritt 8. Zusätzliche Fragen

2.6a *Formulieren Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für eine chemische Reaktion, die bei der Analyse der Probe in der Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen stören kann.*

2.6b *Die Tabelle im Antwortblatt zeigt eine Liste von möglichen Fehlerquellen, die bei den unterschiedlichen Schritten Ihrer Bestimmung auftreten können. Kennzeichnen Sie jene Fehlerquellen, die zu Fehlern in der Bestimmung des Gehalts an CO_3^{2-} und/oder HPO_4^{2-} führen können. Verwenden Sie dabei die Symbole:*

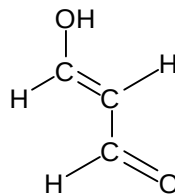
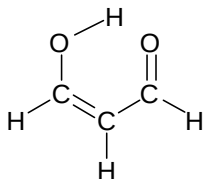
“0” : kein Einfluss (kein Fehler),

“+” : Resultat ist höher (positiver Fehler) als der wirkliche Wert,

“-“ : Resultat ist niedriger (negativer Fehler) als der wirkliche Wert.

Aufgabe 1

1.1.1



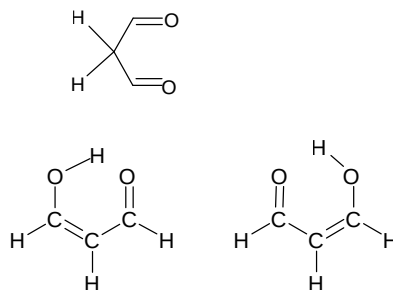
1.1.2

Acidic hydrogen atom is in CH_2 (in enol forms acidic hydrogen is in OH)

Acidity of CH_2 group is caused by the stability of carbanion due to conjugation with two carbonyl groups. The first answer is correct

1.2.1

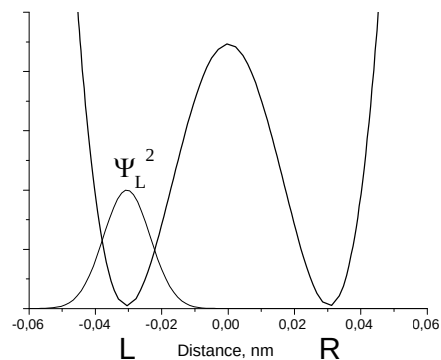
The distance between two minima on the energy curve is 0.06 nm. In a purely aldehyde form such distance between two possible positions of proton is impossible. Tunneling takes place only in enol Z-form:



1.3.1 Expressions and plots of probability density

$$(a) \Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x)$$

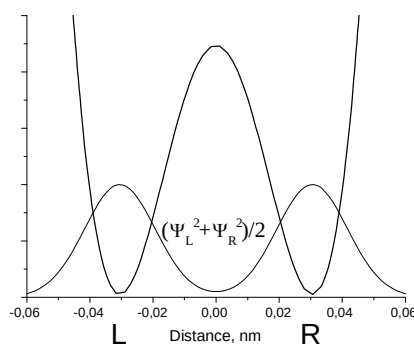
The probability density is concentrated in the left well:



(b) In the middle of the time interval

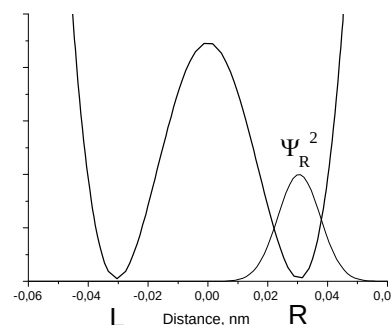
$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$$

The probability density has a symmetric form, a proton is delocalized between two wells:



$$(c) \Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) \right] = \Psi_R^2(x)$$

The probability density is concentrated in the right well:



1.3.2

The probability of finding the proton in the left well is 1/2, because probability function is symmetric, and both wells are identical.

1.3.3 The time of transfer from one well to another is $t = \pi / \omega$.

$$t = \frac{3.14}{6.48 \cdot 10^{11}} = 4.85 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

The proton velocity $V = \frac{0.06 \cdot 10^{-9}}{4.85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ m/s}$.

1.3.4

The uncertainty of proton position is approximately equal to half of the distance between minima, that is 0.03 nm (0.06 nm will be also accepted).

The minimal uncertainty of velocity can be obtained from the uncertainty relation:

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 0.03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ m/s}$$

Comparing this uncertainty with the velocity 12 m/s we see that the notion of proton velocity during transfer from one well to another is senseless. Therefore, proton tunneling is a purely quantum phenomenon and cannot be described in classical terms. The second conclusion is correct

Aufgabe 2

2.1.1

The Gibbs energy and the equilibrium constant of reaction (1)

$$\Delta_r G_{500}^0(1) = \Delta G_{f,500}^0(\text{CoO,s}) - \Delta G_{f,500}^0(\text{H}_2\text{O,g}) = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^0(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \cdot 500}} = 6.88 \cdot 10^{-3}$$

2.1.2

The standard Gibbs energy of the reaction (1) with the spherical cobalt nanoparticles of radius r_a is

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) &= G_{bulk, 500}^0(\text{CoO}, s) + G_{500}^0(\text{H}_2, g) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O}, g) - G_{sph}^0(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^0(\text{CoO}, s) + G_{500}^0(\text{H}_2, g) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O}, gas) - \left(G_{500}^0(\text{Co}, s) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a};\end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59.0}{8.90} = 6.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}};$$

for spherical particles with $r_a = 10^{-8}$, 10^{-9} m one gets, respectively

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ and } 2100 \text{ J/mol.}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ is equal to 20.5 (a), and 18.6 (b) kJ/mol, respectively.

The equilibrium constant is calculated from the equation

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)}{RT}\right);$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ m} \qquad K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ m}$$

2.2.1

The standard Gibbs energy for reaction (1) involving nanoparticles of cobalt is

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ is 20.7 kJ/mol. For spherical cobalt particles with $r_a = 1$ nm $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ is 18.6 kJ/mol.

Solid cobalt oxide can be formed spontaneously when Gibbs energy of reaction (1) is negative. The inequality for bulk cobalt is

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

and for spherical cobalt nanoparticles with $r_a = 1$ nm:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ is 20.7 kJ/mol. For spherical cobalt particles with $r_a = 1$ nm $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ is 18.6 kJ/mol.

The minimum ratios $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ are 145.6 (a) and 87.7 (b), respectively.

The hydrogen pressure is $1 \text{ bar} \cdot 0.0015 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

The minimum pressures of water are

$1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 145.6 = 0.218$ bar (a) and $1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 87.7 = 0.132$ bar (b), for the bulk cobalt and for nanoparticles, respectively.

$\text{H}_2\text{O}\%(\text{bulk Co}) = 21.8\%$ $\text{H}_2\text{O}\%(\text{nanoparticles with } r_a = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 13.2\%$.

We assume that bulk cobalt oxide is formed.

2.2.2

For the spontaneous oxidation

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

and

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right)$$

The left hand side of the last inequality becomes more positive with the increase of r_a . At certain point the inequality will be disturbed and the spontaneous oxidation will not take place.

So, to protect cobalt nanoparticles from the spontaneous oxidation in this case one has to lengthen the radius r_a . The answer (a) is correct.

2.3.1

The equation for the standard molar Gibbs function of CoO (external layer) reads:

$$G_{\text{sph}}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{\text{bulk}}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) = G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

2.3.2

The equation for the standard molar Gibbs function of Co (internal layer) reads:

$$\begin{aligned} G_{\text{sph}}^0(\text{Co}, r_a, r_b) &= G_{\text{bulk}}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) \end{aligned}$$

The expression in brackets gives the additional pressure in the internal layer (see the Hint)

2.3.3

The standard Gibbs energy for reaction (1) with the double-layered nanoparticles is

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) &= G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, \text{gas}) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{gas}) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = \\
 &= G^\circ(\text{CoO}, \text{s}) + G^\circ(\text{H}_2, \text{gas}) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{gas}) - G^\circ(\text{Co}, \text{s}) + \\
 &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\
 &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co})
 \end{aligned}$$

2.3.4.

Under the assumptions made

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b) &= \Delta_r G^\circ(1, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) = \\
 &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right)
 \end{aligned}$$

The term in brackets in the right-hand side is positive

$$\left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) = 6.56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$\Delta_r G^\circ(1, r_0)$ is directly proportional to $\left(\frac{1}{r_0} \right)$. The plot (a) is correct.

2.3.5.

The spontaneous forward reaction (1) is possible, when $\Delta_r G(1, r_0) \leq 0$, and

$$\Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

The term in brackets in the left-hand side is positive. The left hand side of the inequality becomes more positive with the decrease of r_0 . At certain point the inequality will be violated and the spontaneous oxidation will not take place.

In order to protect nanoparticles from oxidation in this case one has to shorten the radius r_0 .

The answer (b) is correct.

Aufgabe 3

3.1.1

The overall reaction equation $\text{B} + \text{D} \longrightarrow \text{P}$

The kinetic equation for X $\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}]$

3.1.2

Under the steady-state conditions $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{D}][\text{X}] = k_1[\text{B}][\text{X}]^2$,

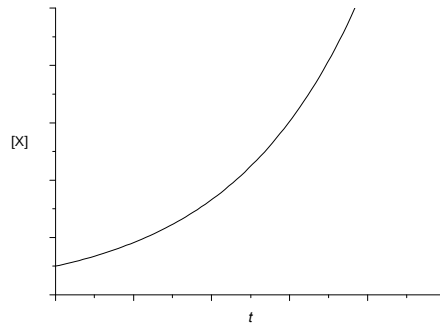
whence $[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$ $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$

Reaction order with respect to D: 2, with respect to B: -1; the overall order is 1.

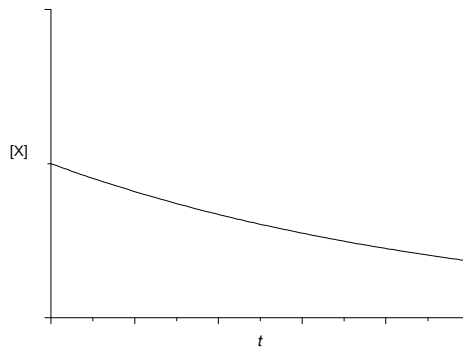
3.2.1

In an open system the initial reaction rate is: $\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$

1) If $[X]_0 > k_2/k_1$, then $d[X]/dt > 0$ at any time, and the concentration of X monotonically increases:



2) If $[X]_0 < k_2/k_1$, then $d[X]/dt < 0$ at any time, and the concentration of X monotonically decreases:

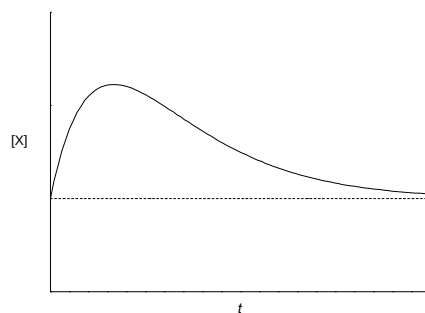


3.2.2

In a closed system the initial reaction rate is:

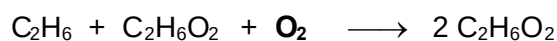
$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0 = [B]_0[X]_0(k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

Hence, at the beginning of the reaction [X] increases but it cannot increase infinitely and finally goes to its initial value, because the second reaction is irreversible:



3.3.1

X – C₂H₆O₂, Y – C₂H₄O, P – C₂H₆O. Dots denote O₂ and H₂O.



3.4.1

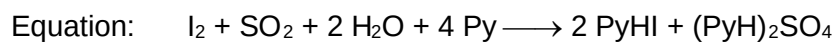
At the highest possible temperature the rate constants are equal:

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

Aufgabe 4

4.1.



4.2.1.

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 230.05 \quad 2M(\text{H}_2\text{O}) = 36.04$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.3520 \cdot 36.04 / 230.05 = 0.2118 \text{ g} = 211.8 \text{ mg}$$

$$T = 211.8 / 12.20 = 17.36 \text{ mg/mL}$$

4.2.2.

$$\text{Volume of iodine spent for 10 mL of pure CH}_3\text{OH} = 2.20 \cdot 10.00 / 25.00 = 0.88 \text{ mL}$$

$$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.88) = 9.87 \text{ mg/mL}$$

More exactly

10.00 mL of the solution contain $(1000-21.5) \cdot 10.00 / 1000 = 9.785$ mL of methanol

Volume of iodine spent for 9,785 mL of pure $\text{CH}_3\text{OH} = 2.20 \cdot 9,785 / 25.00 = 0.86$ mL

$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.86) = 9.86$ mg/mL

4.2.3.

Approach 1.

Let 1 mL of CH_3OH contain x mg H_2O , then 1 mL of A contains $((1.000 - 0.006) \cdot x + 5.624)$ mg H_2O .

$15.00 \cdot T = 22.45 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624)$ – 1st titration,

$10.00 \cdot T = 25.00 \cdot x + 10.79 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624)$ – 2nd titration.

Hence, $x = 1.13$ mg/mL, $T = 10.09$ mg/mL (10.10 without taking into account 0.994 factor)

Approach 2.

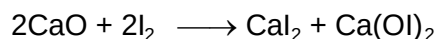
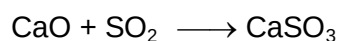
Let y mL of B be spent for the titration of water, contained in 1 mL of CH_3OH . Then $T =$

$$\frac{22.45 \cdot 5.624}{15.00 - 22.45 \cdot 0.994 \cdot y} \text{ (1st titration)} = \frac{10.79 \cdot 5.624}{10.00 - 25.00y - 10.79y} \text{ (2nd titration)}.$$

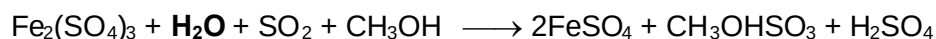
Hence, $y = 0.1116$ and $T = 10.10$ mg/mL

$T = 10.09$ mg/mL (10.10 without taking into account 0.994 factor)

4.3.

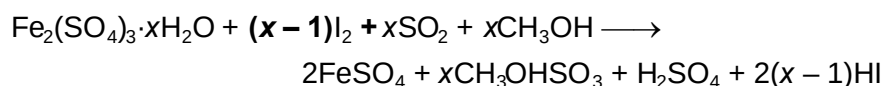


4.4.1



(or in ionic form)

4.4.2. Equation:



4.4.3.

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399.9 + 18.02x$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = \frac{0.6387 \cdot 18.02x}{(399.9 + 18.02x)};$$

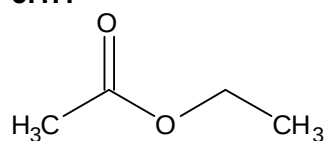
$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = 10.59(\text{mL}) \times 15.46(\text{mg/mL}) \times 0.001(\text{g/mg}) \cdot \frac{x}{x-1}$$

$$\Rightarrow 0.1637 \cdot (399.9 + 18.02x) = 11.51x - 11.51; \quad x = 8.994$$

$$\text{Formula: Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \quad x = 9$$

Aufgabe 5

5.1.1



Ethyl acetate, ethyl ethanoate

5.1.2

☒ esters

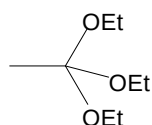
5.1.3

Qualitative estimation of yield can be done assuming that the reaction is at equilibrium, and that the equilibrium constant is supposed to not vary with temperature and composition of the reaction mixtures.

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \cdot 1.15} = 4.2$$

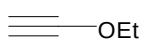
Calculation of yield using this constant in 1:1 mixture gives 67%

5.2.1



$\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$
triethyl orthoacetate, 1,1,1-triethoxyethane

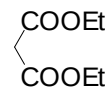
A



$\text{HC}\equiv\text{COEt}$

ethoxyacetylene, ethynylethyl ether

B



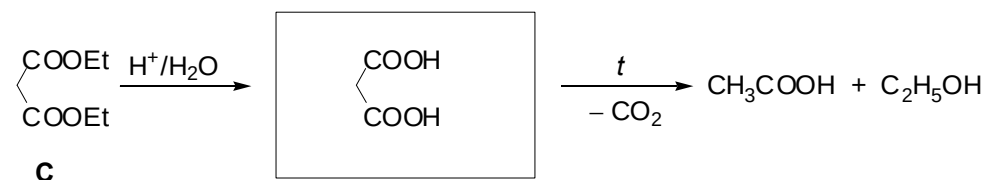
$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$

diethyl malonate

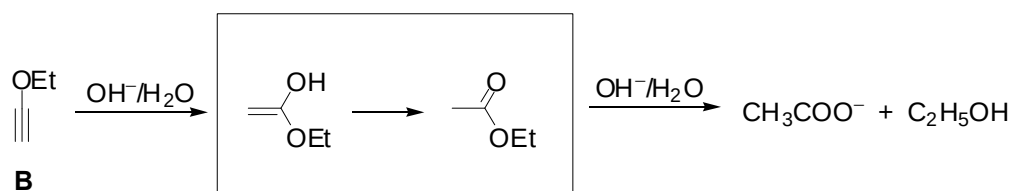
C

5.2.2

a) Malonic acid is formed as intermediate in the hydrolysis of diethyl malonate



b) Hydrolysis of ethoxyacetylene starts from the addition of hydroxide to the triple bond to give unstable enolic form of ethylacetate, into which it immediately is transformed



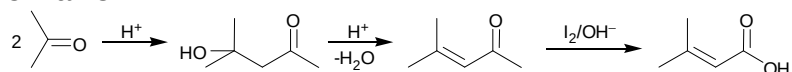
Indication of any of keto- or enol forms of ethylacetate

Hydrolysis of strong ether bond to give hydroxyacetylene, or any forms coming along this path (ketene, diketene) is impossible and is not allowed

5.3.1

From acetone alone the synthesis includes aldol condensation, dehydration, with subsequent iodoform reaction

3 marks

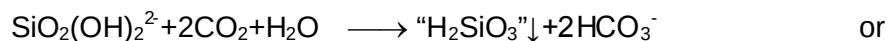
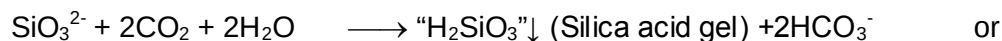


5.3.2

Iodoform, triiodomethane, CHI_3

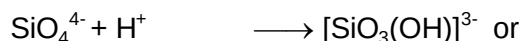
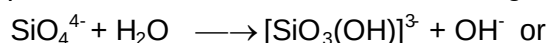
Aufgabe 6

6.1.1

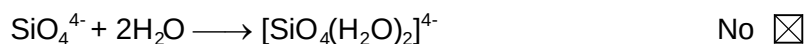


6.1.2

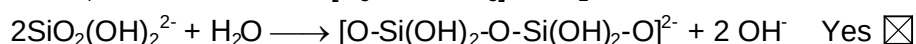
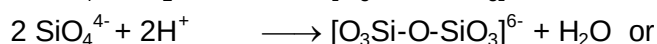
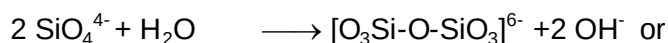
a) protonation of ortho-silicate ions leading to the formation of Si-OH groups



b) formation of hydrated $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ anions



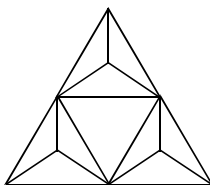
c) polycondensation of ortho-silicate ions leading to the formation of Si-O-Si bonds



6.2.1 $n = 6$ (assuming oxidation numbers of silicon (+4) and oxygen (-2), or taking into account its structure and the charge of orthosilicate ion (-4))

6.2.2 $\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$, i.e. there are 3 oxygen atoms bridging adjacent tetrahedra

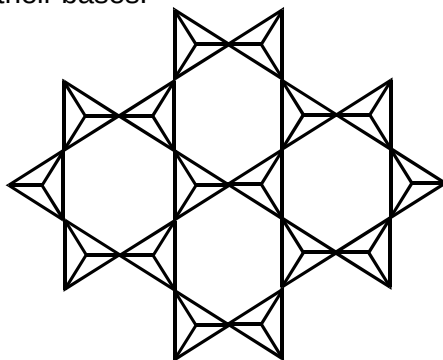
6.2.3



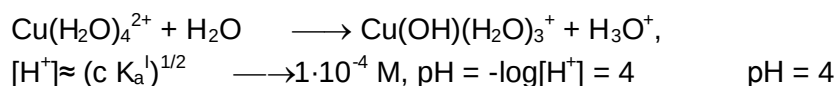
6.2.4

$m=4$ (assuming oxidation numbers of silicon (+4) and oxygen (-2), or taking into account its structure and the charge of orthosilicate ion (-4))

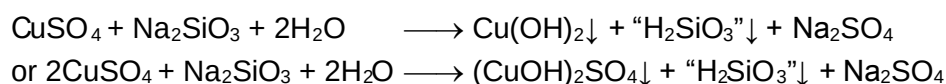
$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$, i.e. the formula of the tetrahedron is now $\text{SiO}_{2.5}$, which is possible if 1 O atom belongs to this tetrahedron and the other three are shared between 2 tetrahedra (their contribution $=3/2$). This is possible if the tetrahedra are set on a plane and joined together through all apexes of their bases.



6.3.1



6.3.2



This (or those) reaction(s) (apart from formation of copper silicate) can be deduced from the fact that the reaction describes mutual (self-amplifying) hydrolysis. It comes from the previous parts of the task: pH of LGL is greater than 7 (see questions 6.2), and pH of copper sulfate solution is less than 7 (see 6.3.1).

Aufgabe 7.

7.1.1 E2-E4

catalyze one and the same (and only one) reaction type. The only reaction which can be carried out three times in a row is monophosphorylation (all the rest reaction types are not consistent with either initial or final products). This is also supported by presence of pyrophosphate residue in IPP and liberation of inorganic products (including inorganic phosphate) upon spontaneous decomposition of **X1**.

X is a monocarboxylic acid composed of atoms of three elements: carbon, hydrogen and oxygen. It can contain neither sulfur which is found in CoA nor phosphorus which is intro-

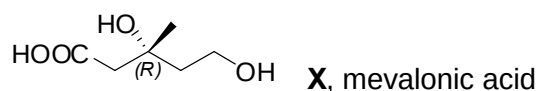
duced into intermediates on the pathway from HMG-CoA towards IPP or present in CoA. Thus, **E1** catalyzes non-hydrolytic removal of CoA from HMG-CoA and is not involved in phosphorylation. Since water is not a substrate in this reaction, liberation of CoA must be conjugated with another reaction which affects the carboxylic group esterified in HMG-CoA. The only possible variant is its 4 electron reduction towards hydroxyl group. **E1** can not catalyze dehydration because of optical activity of **X** (removal of water leads to the loss of sole chiral center). Decarboxylation is excluded, since **X**, being an acid, must contain a carboxylic group. Oxidation of tertiary hydroxyl group in HMG-CoA according to β -oxidation mechanism is impossible. Further evidence comes from the fact that the carboxylic group initially involved in thioester bond formation is present as the residue of hydroxyl group in IPP. So:

E1 4, 5

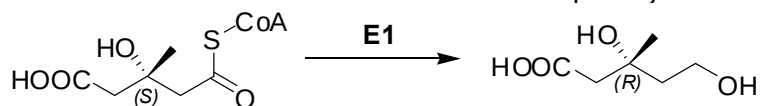
E3 6

7.1.2

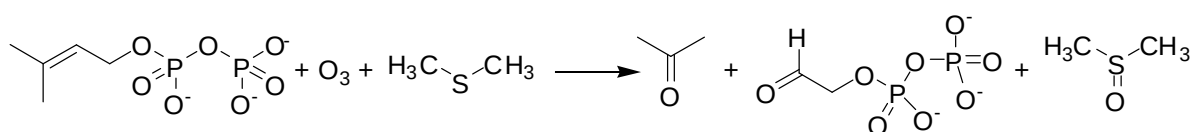
Based on the reaction types catalyzed by **E1** and configuration of HMG-CoA stereocenter, the structure of **X** is:



Note the absolute configuration of the chiral center is changed as a result of HMG-CoA metabolism into mevalonic acid due to alteration of substituents priority.



7.2.1



7.2.2

DAP molecule contains only one carbon atom which can be involved in the formation of C–C bond during **Y** biosynthesis. Irrespective of the way this molecule is incorporated in **Y**, ozonolysis of this fragment will lead to dimethyl ketone (acetone). (See DAP ozonolysis reaction in **7.2.1**). Thus, acetone can be unambiguously attributed to **Y1**, since it contains 3 carbon atoms (**Y2** and **Y3** contain 5 and 4 carbon atoms, respectively). Taking into account the ratio between ozonolysis products, we have:

$$n_Y(\text{C}) = 2 \cdot n_{Y1}(\text{C}) + 4 \cdot n_{Y2}(\text{C}) + n_{Y3}(\text{C}) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$$

Y is an acyclic molecule, thus DAP residues can be found only at its ends. **Y** has only two ends, since IPP contains only two elongation sites (at least three such sites are needed to

get a branched molecule). Since reductive ozonolysis of one **Y** molecule produces two acetone molecules, **Y** contains 30 carbon atoms.

To determine the number of hydrogen atoms double bonds in **Y** should be counted. Formation of each double bond reduces by 2 the number of hydrogen atoms in the coupling product as compared to the sum of atoms of starting substances. The ratio of **Y** to the sum of its ozonolysis products is 1:7 (2+4+1), which corresponds to 6 double bonds in **Y**. Then, by using the general formula for alkanes we have:

$$n_Y(C) = 2 \cdot n_{Y1}(C) + 4 \cdot n_{Y2}(C) + n_{Y3}(C) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$$

$$n(H) = 2 \cdot n_Y(C) + 2 - 2 \cdot n_{C=C} = 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50$$

Y (squalene) formula – $C_{30}H_{50}$.

7.2.3

IPP and DAP are structural isomers containing 5 carbon atoms each. Since all carbon atoms of these substances are found in **Y**, one can calculate the total quantity of IPP and DAP molecules needed to synthesize **Y**:

$$n(IPP \& DAP) = n_Y(C) / 5 = 30 / 5 = 6$$

The number of DAP molecules was determined earlier and is equal to 2. Then, 4 molecules of IPP are needed.

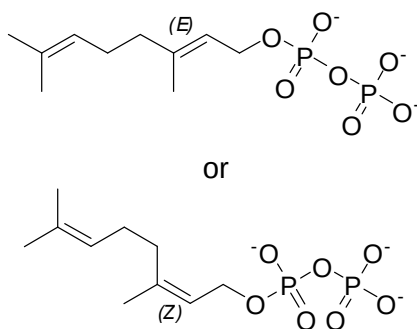
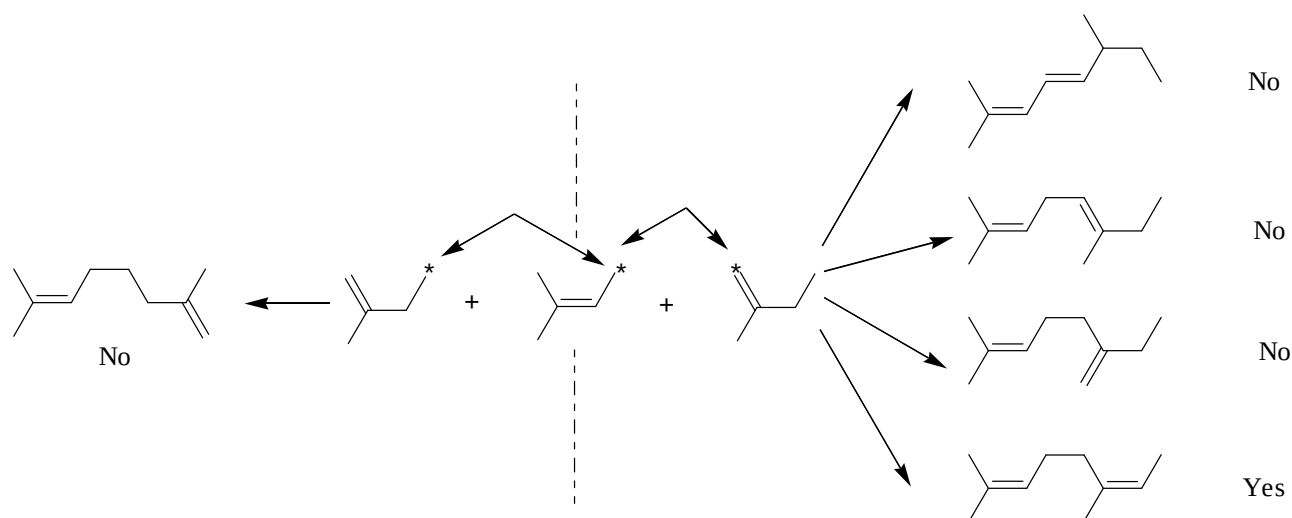
$$n(IPP \& DAP) = n_Y(C) / 5 = 30 / 5 = 6$$

Number of DAP molecules 2

Number of IPP molecules 4

7.2.4

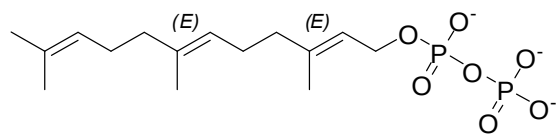
All possible combinations that do not alter hydrocarbon skeleton are given below (pyrophosphate fragments not shown). Two groups of products differing in carbon atoms involved in coupling reaction are separated by the dashed line. IPP fragments should be attached to DAP so that ozonolysis of the product leads to **Y2** containing 5 carbon atoms. Only one variant is possible if stereochemistry is not taken into consideration and two variants with stereochemical details



The upper isomer is geranyl pyrophosphate

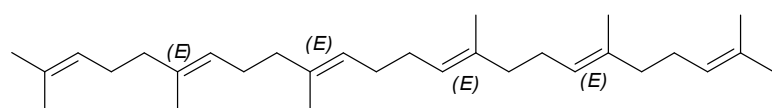
7.2.5

It is seen from the coupling reaction (Scheme 2) that **Y4** contains 15 carbon atoms or 1 DAP and 2 IPP fragments, the latter being attached to the former consecutively. It is important to note that **Y3** can not be found in two hydrocarbon residues originating for **Y4**, since **Y3** is formed as a result of ozonolysis in a molar ratio of 1:1 to **Y**. Thus, geranyl phosphate is the intermediate on the way to **Y** (all double bonds in trans configuration). Attachment of the next IPP fragment to geranyl phosphate leads to the product giving 1 molecule of **Y1** and 2 molecules of **Y2** upon its ozonolysis. Thus, **Y4** structure with stereochemical details:



Y4, farnesyl pyrophosphate

Combining two hydrocarbon fragments of **Y4** and taking into account that the double bond between them is being reduced we get the following structure of **Y**:



Y, squalene

Aufgabe 8

8.1.1

$$v_{\text{act}} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-Hal}] \cdot [\text{CuHal}(\text{Ligand})_k]$$

$$v_{\text{deact}} = k_{\text{deact}} \cdot [\text{R}^\bullet] \cdot [\text{CuHal}_2(\text{Ligand})_k]$$

$$v_p = k_p \cdot [\text{R}^\bullet] \cdot [\text{M}]$$

$$v_t = 2k_t \cdot [\text{R}^\bullet]^2$$

8.1.2

Since all the chains grow with equal rate, the process proceeds as living polymerization. Living radical polymerization is possible only if concentration of active radicals is low to prevent chain transfer and termination. So:

$$v_{\text{deact}} \gg v_{\text{act}}$$

The portion of active radicals must be small, so the equilibrium is shifted towards dormant species.

$$v_{\text{deact}} \gg v_p$$

Propagation rate should be much slower than that of deactivation to make chains propagate with equal rate.

$$v_{\text{deact}} \gg v_t$$

Termination does not occur since the total number of polymer chains is equal to a certain constant number – number of initiator molecules.

8.2.1

1st variant

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R^\bullet] t) \text{ or } n(\text{MMA}) = n_0(\text{MMA}) \exp(-k_p [R^\bullet] t)$$

Quantity of MMA monomer remaining after polymerization during 1400 s is
 $31.0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 20.8 \text{ mmol}$.

Quantity of monomer consumed during polymerization: $31 - 20.8 = 10.2 \text{ mmol}$

Mass of the obtained polymer is

$$m = \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = (10.2 / 1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g}$$

2nd variant

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R^\bullet] t) \text{ or } n(\text{MMA}) = n_0(\text{MMA}) \exp(-k_p [R^\bullet] t)$$

Quantity of MMA monomer consumed during 1400 seconds of polymerization is
 $\Delta n(\text{MMA}) = n_0(\text{MMA})(1 - \exp(-k_p \cdot [R^\bullet] \cdot t)) = 31.0 \cdot (1 - 1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 10.2 \text{ mmol}$

Mass of the obtained polymer is

$$m = \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = (10.2 / 1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad 1 \text{ mark}$$

3rd variant

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p[R\cdot]t = -1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = -0.398$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0.398} = 0.672 \quad \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(MMA)}{n_0(MMA)}$$

$$n(MMA) = 0.672 \cdot n_0(MMA) = 20.8 \text{ mmol}$$

Quantity of monomer consumed during polymerization is $31 - 20.8 = 10.2 \text{ mmol}$

Mass of the obtained polymer is

$$m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g}$$

$$\mathbf{m = 1.03 \text{ g}}$$

8.2.2

Calculation of degree of polymerization (DP) of the obtained polymer.

The number of growing chains is equal to the number of TsCl molecules (0.12 mmol)

At the first stage, 7.3 mmol of MMA was consumed (0.73/100.1).

The total quantity of monomers at the beginning of the 2nd stage is $23.7 + 23.7 = 47.4 \text{ mmol}$.

Since the monomers have the same reactivity, they will be involved in polymerization with the same rate.

Quantity of monomers consumed during the second stage is

$$\Delta n = n_0(1 - \exp(-k_p[R\cdot]t)) = 47.4(1 - \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = 14.6 \text{ mmol.}$$

Totally $7.3 + 14.6 = 21.9 \text{ mmol}$ of monomers was polymerized during two stages.

$$DP = 21.9/0.12 = 182.5$$

$$\mathbf{DP = 182-183}$$

8.2.3

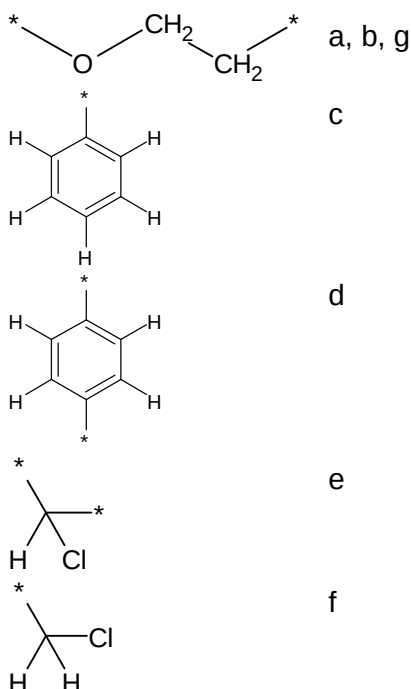
The product of polymerization is a block copolymer because it was obtained by sequential polymerization on living chains.

The first block is built of MMA units solely. The DP is $7.3/0.12 = 60.8 \approx 61$ monomer units.

The second block is obtained by copolymerization of two competing monomers with the same reactivity. So, it is a statistical copolymer. Fractions of A and B in the 2nd block are equal because their concentrations in the reaction mixture at the beginning of the 2nd stage were equal. The DP of the 2nd block is $183 - 61 = 122$ monomer units (121 is also correct if the total DP in **8.2.2** is 182).

Ts-A₆₁-block-(A-stat-B)₆₁-Cl or Ts-A₆₁-block-(A₆₁-stat-B₆₁)-Cl

8.3.1.



8.3.2

Intensity of multiplets b and g is 40.2, so intensity per 1 proton is $40.2/4/58=0.173$ for both copolymer spectra

Intensity of multiplet c is 13.0, which is equivalent to $13.0/0.173=75$ protons. Taking into account that each styrene ring has 5 aromatic protons, DP of styrene block is $75/5=15$.

2 marks

Molar fraction of styrene units in P1 is $15/(15+58) = 20.5\%$

Intensity of multiplet d is 10.4, which is equivalent to $10.4/0.173=60$ protons. Since each monomer unit of *p*-chloromethylstyrene has 4 protons, DP of PCS is $60/4=15$.

Molar fraction of D is $15/(15+58) = 20.5\%$

$M(P1) = 15.03+58 \times 44.05+72.06+15 \times 104.15+35.45 = 4240$

$M(P2) = 15.03+58 \times 44.05+72.06+15 \times 152.62+35.45 = 4967$

$M(P1) = 4240$

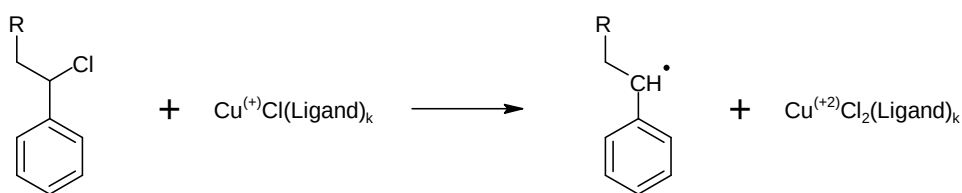
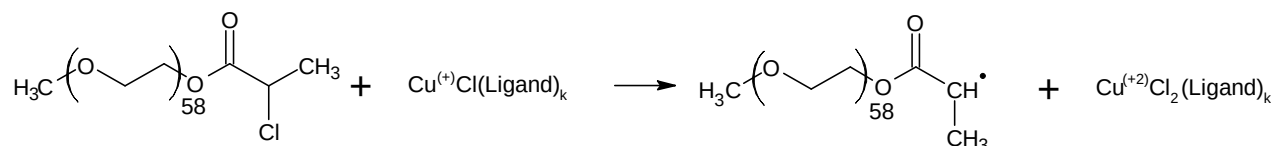
$M(P2) = 4967$

$n(C) = 20.5\%$

$n(D) = 20.5\%$

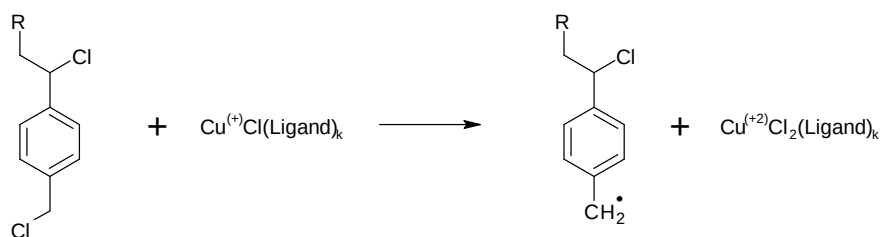
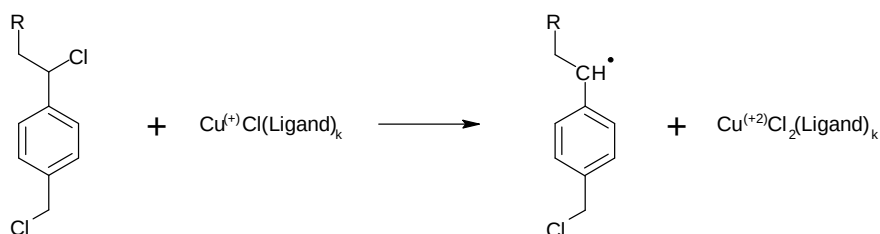
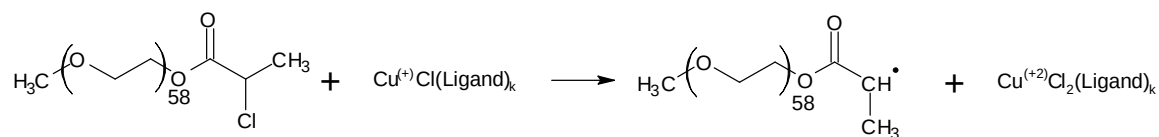
8.3.3

P1:



Here R is used for the macroinitiator fragment with one or several styrene units attached.

P2:



Here R is used for the macroinitiator fragment with one or several p-chloromethylstyrene units attached.

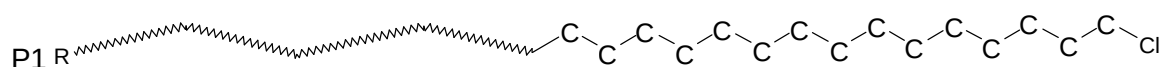
8.3.4 The structure of P1 and one of possible structures of P2

P1 is a block copolymer of PEO and PS. The PS block contains 15 units.

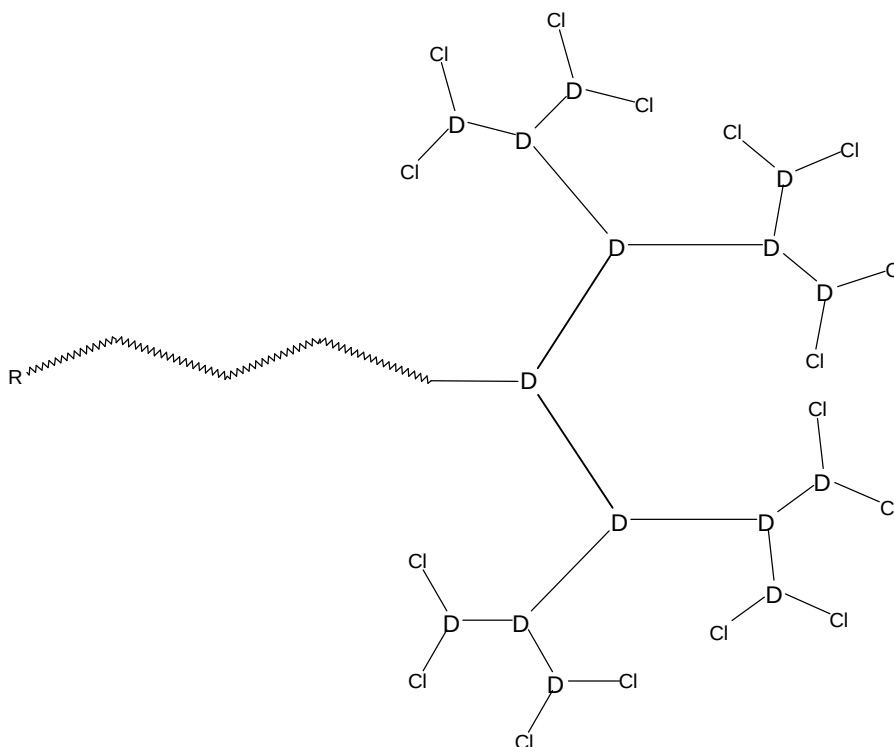
P2 is a block copolymer composed of PEO block and branched styrene block.

The integral intensity of multiplet f is 2.75, so $2.75/0.173=15.9$, that is about 16 protons or 8 chloromethyl groups.

d) If there is no branching in molecule P2, it would contain 15 chloromethyl groups. Each branching reduces the number of such groups by 1. Thus P2 has $15-8 = 7$ branchings. Every structure with 7 branchings is correct if each monomer unit is linked with not more than 3 other monomer units



P2



Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Maximilian Beyer	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	12 Brandenburg.
Peter Feibicke	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Alexey Grinin	Bischöfliches Abtei-Gymnasium, Duisburg	12 NRW
Sebastian Henning	Leibniz-Gymnasium, Altdorf	13 Bayern
Sascha Jähnigen	Gymnasium Einsiedel, Chemnitz	12 Sachsen
Arvid Kingl	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	13 Brandenburg
Thomas Kochenburger	Pamina Gymnasium, Herxheim	13 Rheinland-Pfalz
Johanna Langner	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	12 Sachsen
Dimitri Loutchko	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	13 Berlin
Markus Mittnenzweig	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	11 Sachsen-Anhalt
Falk Morawitz	Lessing-Gymnasium, Hohenstein-Ernstthal	12 Sachsen
Christian Oberender	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	12 Sachsen-Anhalt
Peter Pinski	Max-Planck-Gymnasium, Trier	12 Rheinland-Pfalz
Stefan Pusch	Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf	12 Rheinland-Pfalz
Jacqueline Scholl	Hochwald-Gymnasium, Wadern	13 Saarland
Philipp Steininger	Leibniz-Gymnasium, Altdorf	13 Bayern

An der **39. Internationalen Chemie-Olympiade 2007 in Moskau** nahmen 67 Länder mit insgesamt 256 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 6 von 67 Mannschaften.

Dimitri Loutchko	(79,2% Rang 6)	Goldmedaille
Christian Oberender	(62,1 % Rang 81)	Silbermedaille
Stefan Pusch	(50,0 % Rang 60)	Silbermedaille
Philipp Steininger	(46,4 % Rang 16)	Goldmedaille

Betreuer: PD Dr. Sabine Nick (Headmentor), Wolfgang Hampe (Mentor),
Prof. Dr. Carsten Schmuck (Scientific Observer)

Zur Geschichte der Internationalen **Chemie-O**lympiaden (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 → Land ↓	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10			
Argentina																																													
Armenia																																													
Australien																																													
Austria																																													
Azerbaijan																																													
Belarus																																													
Belgium																																													
Brasil																																													
Bulgaria																																													
Canada																																													
China																																													
Chinese Taipei																																													
Croatia																																													
↑ Land	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10			

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land ↓ Jahr →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10		
	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	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0		
Cuba																			+	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+				
Cyprus																						o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Czech Rep.																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Czechoslovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																				
Denmark																	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
DDR																																												
Egypt																																												
Estonia																																												
Finland																																												
France																																												
Germany																																												
Greece																																												
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Iceland																																												
India																																												
Indonesia																																												
Iran																																												
Ireland																																												
Israel																																												
Italy																																												
Japan																																												
Jugoslavia																																												
Land ↑ Jahr →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10		

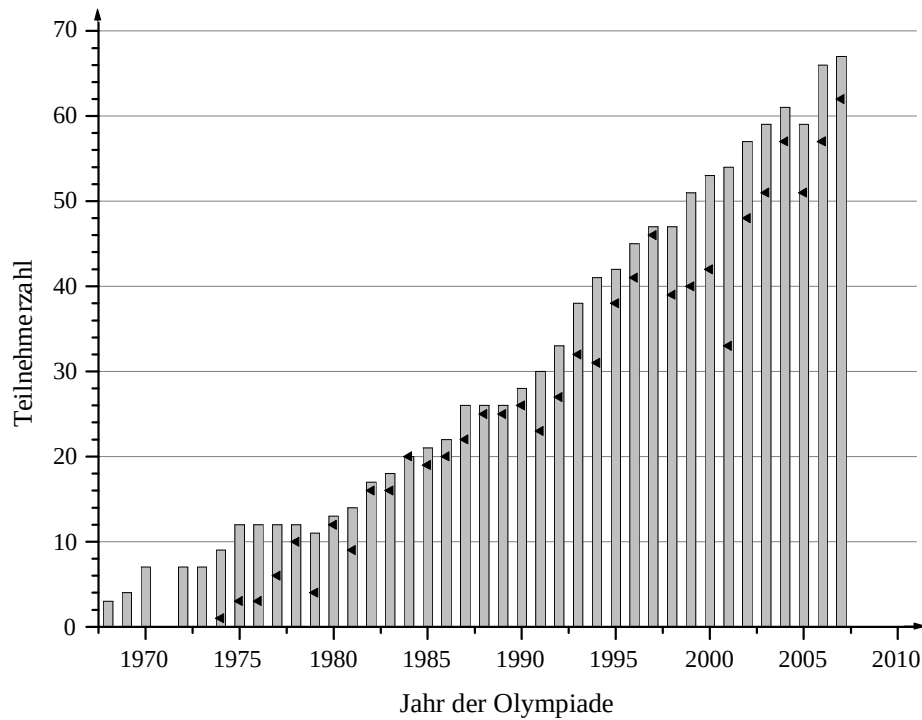
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Jahr → Land ↓	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10		
Kazakhstan																													o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Kenia																														o				o										
Korea																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Kuwait																																												
Kyrgyzstan																																												
Latvia																																												
Lithuania																																												
Malaysia																																												
Mexico																																												
Moldova																																												
Mongolia																																												
Netherlands																																												
New Zealand																																												
Nigeria																																												
Norway																																												
Pakistan																																												
Peru																																												
Philippines																																												
Poland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Portugal																																												
Romania																																												
GUS/Russ.Fed.																																												
Jahr → Land ↑	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10		

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Jahr → Land ↓	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10			
Saudi Arabia																																													
Singapore																																													
Slovakia																																													
Slovenia																																													
Spain																																													
Sweden																																													
Switzerland																																													
Tajikistan																																													
Thailand																																													
Turkey																																													
Turkmenistan																																													
UdSSR																																													
Ukraine																																													
United Kingdom																																													
United States																																													
Uruguay																																													
Venezuela																																													
Vietnam																																													
Jahr → Land ↑	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10			
Anzahl	3	4	7	7	7	9	12	12	12	12	13	14	17	8	0	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	6	5	6	6						

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	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	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	H	H
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
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15		* Teilnahme außer Konkurrenz							DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 155)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	<u>USA</u>	<u>ROK</u>	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	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
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	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
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 155)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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					
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS					
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE					
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL					
5.	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK					
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D					
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T					
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND					
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H					
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK					
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT					
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA					
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN					
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB					
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY					
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST					
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA					
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI					
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR					
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO					
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS					
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A					
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ					
.	UA	F	YVA	A	J	IR	SGP					
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ					
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ					
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F					
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR					
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J					
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM					
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO					
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA					
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR					
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN					
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I					
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL					
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL					
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL					
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL					
40	CH	YVA	LT	S	IRL	MAL	CH					
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S					
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV					
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK					
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD					
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E					
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG					
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM					
.	YVA	CH	IRL	YVA	P	N	HR					
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK					
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N					

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 155)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
ARM	Armenien	LV	Lettland
AUS	Australien	LT	Litauen
AZ	Aserbeidschan	MD	Republik Moldau
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	MGL	Mongolei
BY	Weißrußland	N	Norwegen
BR	Brasilien	NL	Niederlande
C	Kuba	NZ	Neuseeland
CDN	Kanada	P	Portugal
CH	Schweiz	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PK	Pakistan
CY	Zypern	PL	Polen
CZ	Tschechische Republik	RA	Argentinien
D	Bundesrepublik Deutschland	RI	Indonesien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RC	China
DK	Dänemark	RO	Rumänien
E	Spanien	ROK	Südkorea
EAK	Kenia	ROU	Uruguay
EST	Estland	RUS	Russische Föderation
ET	Ägypten	S	Schweden
F	Frankreich	SGP	Singapur
FIN	Finnland	SK	Slowakische Republik
GB	Großbritannien	SLO	Slowenien
GR	Griechenland	SU	Sowjetunion
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	T	Thailand
H	Ungarn	TJ	Tadschikistan
HR	Kroatien	TM	Turkmenistan
I	Italien	TPE	Chinesische Taipei
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 Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	 (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) (Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1984	Poreda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahle Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreis gymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch Marcel Haft Philipp Steininger Martin Thomas	(Silber, Rang 42) (Bronze, Rang 91) (Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2007	Dimitri Loutchko Christian Oberender Stefan Pusch Philipp Steininger	(Gold, Rang 6) (Silber, Rang 81) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf



Christian

Dimitri

Philipp

russische Betreuerin

Stefan