



**48. Internationale
ChemieOlympiade
Tiflis 2016**

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

Band 22

Aufgaben der vier Auswahlrunden

Vorwort

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

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade 2016 in Tiflis zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern dazu dienen, sich vorzubereiten und sich mit den Anforderungen vertraut zu machen. Deshalb sind die Lösungen auch sehr ausführlich dargestellt, ausführlicher als sie in den Klausuren von den Schülerinnen und Schülern gefordert werden.

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

Sabine Nick

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

IPN, Universität Kiel, PD Dr. Sabine Nick
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Tel: 0431-880-3116
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: nick@ipn.uni-kiel.de

IPN, Universität Kiel, z.H. Monika Barfknecht
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Tel: 0431-880-3168
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

Homepage

www.icho.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

www.fcho.de

Alle Aufgaben unterliegen dem Copyright und dürfen nur zu Anschauungs- und Übungszwecken im Rahmen der ChemieOlympiade verwendet werden.

Aufgaben der vier Auswahlrunden

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	9
Zweite Runde.....	Seite	14
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	24
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	32
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	39
Vierte Runde (Praxis)	Seite	52

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	59
Zweite Runde.....	Seite	66
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	73
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	78
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	84

Die nachfolgenden Teile liegen noch nicht vor!

Teil 3: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur	Seite	xx
Praktische Klausur.....	Seite	xxx
Lösungen	Seite	xxx

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Tiflis	Seite	xxx
Zur Geschichte der IChO	Seite	xxx

Aufgaben der vier Auswahlrunden

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Aufgaben Runde 1

Erste Runde

Aufgabe 1-01

Im Garten

Im Gartenboden finden sich verschiedene Kationen und Anionen, von denen viele für die Nährstoffversorgung der Pflanzen wichtig sind. In Abhängigkeit des Nährstoffbedarfs werden die Pflanzennährstoffe klassisch in Makro- und Mikronährstoffe unterschieden. Zu der ersteren Gruppe zählen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Calcium, Schwefel, Phosphor, Kalium und Magnesium, zur zweiten Gruppe Mangan, Eisen, Zink, Kupfer, Molybdän, Bor, Chlor und Nickel. Ihre Aufnahme erfolgt zumeist aus der Bodenlösung in ionischer, vereinzelt auch molekularer Form oder molekular aus der Gasphase (Luft).

a) *Geben Sie für die oben genannten Elemente die Summenformeln (Verhältnisformeln) chemisch sinnvoller Spezies an, die im Boden und in der Luft vorliegen und in dieser Form von den Pflanzen aufgenommen werden könnten.*

In der qualitativen Analyse lassen sich viele der oben genannten Elemente eindeutig identifizieren.

b) *Formulieren Sie für die folgenden Paare Element/Nachweisreagenz die Reaktionsgleichung der Nachweisreaktion (Gehen Sie dabei von den Metallsulfaten aus, indizieren Sie die Aggregatzustände mit s, l, g und hydratisierte Spezies mit aq)! Was ist jeweils beim Nachweis zu beobachten? Geben Sie jeweils alle Oxidationszahlen an! Um welche Art von Reaktion handelt es sich jeweils?*

i) Mn / PbO_2

ii) $Fe / KSCN$

iii) $Zn / Co(NO_3)_2$

iv) $Cu / Fe\text{-Metall}$

Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer- und Nickel-Ionen liegen jeweils in wässriger Lösung vor.

c) *Welche/s der Metall-Ionen kann/können in wässriger Lösung theoretisch mit Hilfe von Ammoniak-Lösung und Natronlauge auch ohne Berücksichtigung von farblichen Änderungen eindeutig identifiziert werden? Begründen Sie Ihre Antwort anhand möglicher Reaktionsprodukte!*

Kalium und Calcium könnten mit Hilfe von Flammenfärbung identifiziert werden. Bei diesem Nachweis werden Salze der nachzuweisenden Metalle mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt und ein ausgeglühtes Magnesiastäbchen mit der Metallsalz-Salzsäure-Lösung benetzt. Dann wird das Magnesiastäbchen in die Brennerflamme gehalten und die für das jeweilige Metall charakteristische Färbung der Flamme kann beobachtet werden.

d) *Welche Flammenfärbung lässt sich bei Kalium und Calcium beobachten? Welches Hilfsmittel wird oftmals zum Beobachten der Flammenfärbung von Kalium eingesetzt und wozu dient dieses?*

e) *Erklären Sie, worauf die Färbung der Flamme beruht! Aus welchem Grund können für verschiedene Metalle unterschiedliche Färbungen beobachtet werden? Mit welchen beiden fundamentalen physikalischen Zusammenhängen im Hinblick auf Energie und elektromagnetische Strahlung kann eine unterschiedliche Färbung der Flamme erklärt werden?*

- f) *Aus welchem Grund lässt sich auch bei ionischen Verbindungen die charakteristische Flammenfärbung des (elementaren) Metalls beobachten (Beispiel: Natriummetall – Natriumchlorid)? Geben Sie eine mögliche Erklärung!*

Aufgabe 1-02 Düngemittel und chemisches Gleichgewicht

Ein wichtiger Nährstoff für Pflanzen ist Stickstoff, der in reduzierter oder oxidierter Form von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen wird. Sind diese Stickstoffverbindungen nicht in ausreichender Form vorhanden, müssen sie für ein gesundes Pflanzenwachstum den Pflanzen zugeführt werden. Dies klingt zunächst absurd, da in unserer Atmosphäre Stickstoff das häufigste Element ist. Jedoch können nur einige Pflanzen mit Hilfe von Knöllchenbakterien elementaren Stickstoff zu Ammoniak reduzieren und den Luftstickstoff so in eine verwertbare Form überführen ("Stickstoff-Fixierung"). Bevor diese Umwandlung auch großtechnisch mit dem Haber-Bosch-Verfahren möglich war, wurden Kalisalpeter und Chilesalpeter als stickstoffhaltige Düngemittel eingesetzt.

- a) *Wie lauten die Summenformeln von Kali- und Chilesalpeter? Aus welchem Grund heißt Chilesalpeter so?*

Die Gewinnung von Ammoniak im Haber-Bosch-Verfahren beruht auf einer Gleichgewichtsreaktion. Neben Katalysatoren werden Temperaturen von etwa 400 °C sowie Drücke von 20 MPa benötigt.

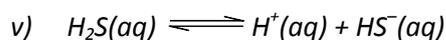
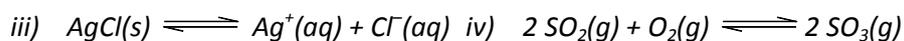
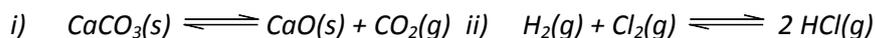
- b) *Formulieren Sie die Gleichgewichtsreaktion des Haber-Bosch-Verfahrens!*
 c) *Wie lässt sich das Gleichgewicht in Richtung des Produktes verschieben?*

Obwohl die Bildung von Ammoniak exotherm verläuft, kann die Temperatur im Haber-Bosch-Verfahren für eine Ausbeuteerhöhung nicht beliebig abgesenkt werden.

- d) *Nennen Sie hierfür einen Grund!*
 e) *Erklären Sie, welchen Einfluss Katalysatoren auf die Gleichgewichtslage einer Reaktion haben!*

Gleichgewichtsreaktionen lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und einer sich aus diesem ergebenden Gleichgewichtskonstanten K beschreiben.

- f) *Formulieren Sie für die folgenden Reaktionen jeweils das Massenwirkungsgesetz (K_c , K_p) und geben Sie an, mit welchen Mitteln sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung einer Produktbildung beeinflussen lässt (der Einfluss von Temperatur muss nicht berücksichtigt werden!).*

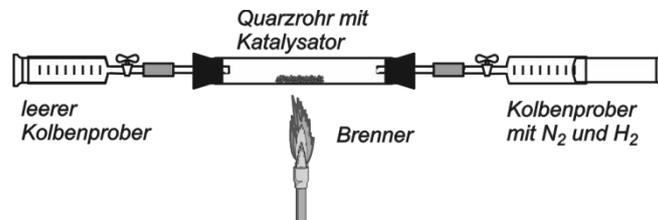


Auch die Protolyse von Säuren und Basen lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben.

- g) *Ist die Gleichgewichtskonstante von Salpetersäure oder die von Essigsäure größer? Begründen Sie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes!*

Aufgabe 1-03 Ammoniak – und wie geht es weiter?

Ein 100 mL-Kolbenprober wird vollständig mit einer Mischung von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 befüllt und über ein mit Katalysator versehenes Quarzrohr mit einem zweiten Kolbenprober verbunden.



Das Quarzrohr wird mit dem Brenner erhitzt und die Gasportion mehrfach über den heißen Katalysator geleitet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur beträgt das Volumen der entstandenen Gas Mischung nur noch 93,5 mL.

a) Berechnen Sie die prozentuale Ausbeute an Ammoniak!

Zur Gewinnung von Salpetersäure und nachfolgend daraus hervorgehenden Nitraten, wird Ammoniak durch katalytische Ammoniakverbrennung (Ostwald-Verfahren) zu Stickstoffoxiden oxidiert. Die großtechnische Darstellung verläuft über mehrere Reaktionen.

Erster Schritt ist die Umsetzung von Ammoniak mit Luft (Zusammensetzung 21 % Sauerstoff, 79 % Stickstoff) zu Stickstoffmonoxid. Als eine der Nebenreaktionen reagiert Ammoniak mit Sauerstoff zu elementarem Stickstoff.

b) Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen!

Nach der Verbrennung werden alle gasförmigen Produkte in eine Absorbereinheit geleitet, in der das gesamte entstandene Wasser und 90 % des entstandenen Stickstoffmonoxids absorbiert werden.

Das Gas, das die Absorbereinheit verlässt, besitzt folgende Zusammensetzung (Volumenprozent):

4,2 % Sauerstoff (O_2), 1,6 % Stickstoffmonoxid (NO), 94,2 % Stickstoff (N_2).

c) Berechnen Sie die Ausbeute an Stickstoffmonoxid! (Eine mögliche Bildung von Stickstoffdioxid soll nicht berücksichtigt werden!)

Durch weitere Oxidation von Stickstoffmonoxid wird Stickstoffdioxid erhalten. Dieses kann zu Distickstofftetraoxid dimerisieren!

d) Aus welchem Grund dimerisiert Stickstoffdioxid? Wie kann die Dimerisierung experimentell verfolgt werden?

e) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln von N-N-verbrücktem Distickstofftetraoxid und zwei (existierenden) isoelektronischen Teilchen! (Bei mehreren mesomeren Grenzstrukturen ist die Darstellung von einer ausreichend!)

Aufgabe 1-04 Bodenanalyse

Im Boden finden sich natürliche Kationenaustauscher. Es handelt sich hierbei um verschiedene Feststoffe, die Anionen (Basen), wie beispielsweise Aluminate, Carboxylate, Phenolate, enthalten und deren Ladung durch Protonen oder die im Boden vorkommenden Kationen kompensiert werden.

Unter der „Basensättigung“ (S) wird der Anteil der Ionenaustauscher-Anionenladungen, der durch ein bestimmtes Kation abgesättigt ist, verstanden.

Annahme für den Aufgabenteil a): Alle Kationenaustauscherplätze seien ausschließlich durch Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ belegt und der Boden enthalte nur vernachlässigbare Mengen anderer Kationen oder Protonen.

a) *Berechnen Sie für Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, K^+ - und Na^+ -Ionen jeweils die prozentualen Anteile an der Basensättigung (S) für einen Boden, der 1250 ppm Ca, 150 ppm Mg, 200 ppm K und 10 ppm Na enthält!*

Die Annahme aus a) wird nun durch folgenden Gedankengang verfeinert: Die korrespondierenden Säuren der im Boden enthaltenen Ionenaustauscher-Anionen besitzen zu 45 % einen pKs-Wert von 6,0, zu 40 % einen pKs-Wert von 5,5 und zu 15 % einen pKs-Wert von 5,0. Der Boden weist einen pH-Wert von 6,3 auf. (Hinweis: Es handelt sich um schwache Säuren, die im Puffergleichgewicht mit ihren korrespondierenden Basen vorliegen.)

b) *Bestimmen Sie, wieviel Prozent der Kationenaustauscherplätze durch Protonen besetzt sind!*

c) *Welche prozentuale Basensättigung liegt für die unter a) genannten Kationen jeweils vor, wenn 15,0 % der Kationenaustauscherplätze durch Protonen besetzt sind?*

Durch Verwitterung von Gesteinen werden Ca-, Mg-, K- und Na-Kationen freigesetzt. In Hochmooren, die ausschließlich von Regenwasser gespeist werden, herrschen häufig pH-Werte unterhalb von 4,0.

d) *Welchen Einfluss hat der tiefe pH-Wert auf den Gehalt dieser Kationen im Hochmoor-Boden?*

Fe(III) - und Al(III) -Ionen können auch bei einem pH-Wert von 4 noch recht gut an verschiedene Kationenaustauscher binden und so die Austauscherplätze für andere Kationen blockieren. Bei Boden-pH-Werten von etwa 7 dagegen haben die Fe(III) - und Al(III) -Ionen keinen Einfluss auf die Fixierung anderer Kationen im Boden.

e) *Warum reagieren wässrige Lösungen von Fe(III) - oder Al(III) -haltigen Salzen sauer?*

f) *Was würde mit wässrigen Lösungen von Fe(III) - oder Al(III) -haltigen Salzen geschehen, wenn deren pH-Wert auf 7 gepuffert wird?*

Aufgabe 1-05 Kohlenhydrate I

Pflanzen bauen auf unterschiedliche Weise Kohlenhydrate auf, die im sogenannten Sekundärstoffwechsel weiter umgesetzt werden. Viele Kohlenhydrate lassen sich der allgemeinen Formel $C_n(H_2O)_n$ zuordnen.

- a) *Zeichnen Sie alle Strukturformeln der Konstitutionsisomeren der Formel $C_3(H_2O)_3$, die weder cyclisch sind noch Ester- oder Ethergruppen enthalten (Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden). Kennzeichnen Sie die Verbindungen, die zu den Kohlenhydraten zählen!*

Die als Kohlenhydrate identifizierten Verbindungen des Aufgabenteils a) lassen sich in wässriger Lösung ineinander überführen.

- b) *Zeichnen Sie die Strukturformel des Zwischenproduktes! Welche Art von Isomerie kann beim Zwischenprodukt auftreten?*

Das Kohlenhydrat des Aufgabenteils a), das keine Ketogruppe enthält, kann dimerisieren. Im Infrarot-Spektrum des dimeren Produktes erfolgt keine Absorption im Bereich zwischen 1600 und 1800 cm^{-1} .

- c) *Zeichnen Sie die Strukturformel/n möglicher Dimerer (Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden). Welches Dimer wird bevorzugt gebildet? Begründen Sie Ihre Antwort!*
- d) *Welche Art von Reaktion liegt bei der Dimerisierung vor?*

Aufgabe 1-06 Kohlenhydrate II

Kohlenhydrate zeigen aufgrund ihrer zahlreichen funktionellen Gruppen eine ausgeprägte Stereochemie. Zur Darstellung der stereochemischen Zusammenhänge wird oft die Fischer-Projektion genutzt.

- a) *Erklären Sie die Vorgaben/Regeln zur Erstellung einer Fischer-Projektion am Beispiel der D-Mannose! Wann wird ein Kohlenhydrat als D- bzw. L-Verbindung bezeichnet?*

Weit häufiger als die Fischer-Projektion wird die Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (CIP) zur Festlegung der räumlichen Lage von Atomen genutzt.

- b) *Erklären Sie die Vorgaben/Regeln der CIP-Nomenklatur am Beispiel von (R)-Brom-chlor-methylmethan!*
- c) *Zeichnen Sie alle Stereoisomere von 1,3,4,5,6-Pentahydroxyhexan-2-on in der Fischerprojektion! Bestimmen Sie an allen chiralen Kohlenstoffatomen die Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur.*

Zweite Runde

Aufgabe 2-01 Multiple Choice

Bitte kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an!

a) In welcher Verbindung besitzt das Metall eine Oxidationsstufe von +II?

SiO ₂	Li ₂ O	FeS ₂	H ₂ CrO ₄	KO ₂
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

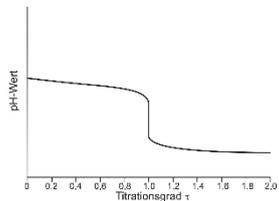
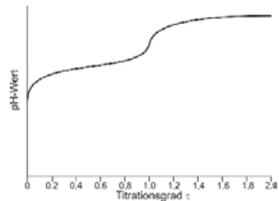
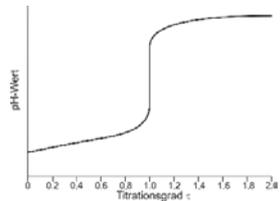
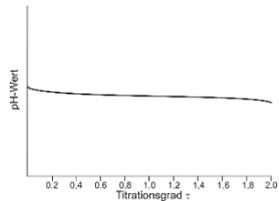
b) Welche Säure ist die stärkste?

$K_S = 10^{-3}$	$pK_S = 3$	$K_S = 10^{-10}$	$K_S = 10^{13}$	$pK_S = -10$
<input type="checkbox"/>				

c) Welches Atom hat den größten Atomradius?

Na	K	Al	Ca	As
<input type="checkbox"/>				

d) Welcher Kurvenverlauf zeigt die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base?

			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

e) Folgende Verbindungen werden jeweils in Wasser gelöst. Bei welcher reagiert die Lösung basisch?

Na ₂ S	FeCl ₃	P ₄ O ₁₀	CH ₃ COOH	HBr
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

f) Gegeben sei 1 L einer verdünnten Salzsäurelösung mit dem pH = 2.

Auf welches Volumen muss diese Portion verändert werden, damit der pH-Wert auf 3 steigt?

½ L	2 L	5 L	10 L	20 L
<input type="checkbox"/>				

g) Gegeben sei 1 L einer verdünnten Salzsäurelösung mit dem pH = 2.

Wieviel festes Natriumhydroxid muss hinzu gegeben werden, damit der pH-Wert auf 3 steigt?

1,0 g	0,40 g	0,36 g	0,18 g	0,009 g
<input type="checkbox"/>				

Aufgabe 2-02 Alkalimetalle

Die Alkalimetalle zählen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration zu den reaktivsten Elementen.

a) Geben Sie eine allgemeine Formel für die Valenzelektronenkonfiguration der Alkalimetalle an!

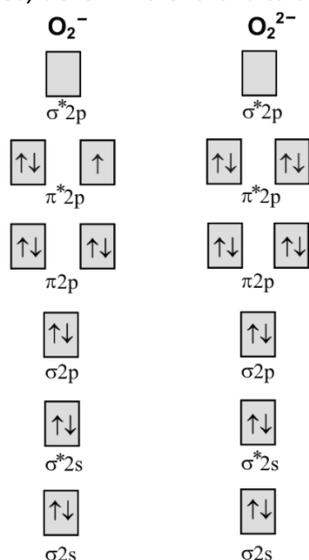
Alkalimetalle besitzen ein negatives Standardpotenzial, wie der Ausschnitt aus der Spannungsreihe für Natrium zeigt:

oxidierte Form	reduzierte Form	E° in V
$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^-$	\rightleftharpoons Na	-2,71
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons H_2	$\pm 0,00$
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons 2Cl^-	+1,36

Natrium wird daher durch Elektrolyse einer Natriumchlorid-Schmelze und nicht durch die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewonnen.

b) Welche Produkte entstehen bei Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung? Formulieren Sie auch die Teilredoxreaktionen mit Elektronen e^- für den Kathoden- (Reduktion) und den Anodenprozess (Oxidation)!

Die Reaktion der Alkalimetalle mit Sauerstoff liefert neben „normalen“ Oxiden O^{2-} auch Disauerstoffspezies, deren Molekülorbitalschemata der Außenelektronen nachfolgend gezeigt sind:



Antibindende Molekülorbitale sind mit einem Sternchen gekennzeichnet. Die Bindungsordnung lässt sich mit Hilfe folgender Formel berechnen:

$$BO = \frac{(\text{bindende Elektronen} - \text{antibindende Elektronen})}{2}$$

Bindungs-
ordnung

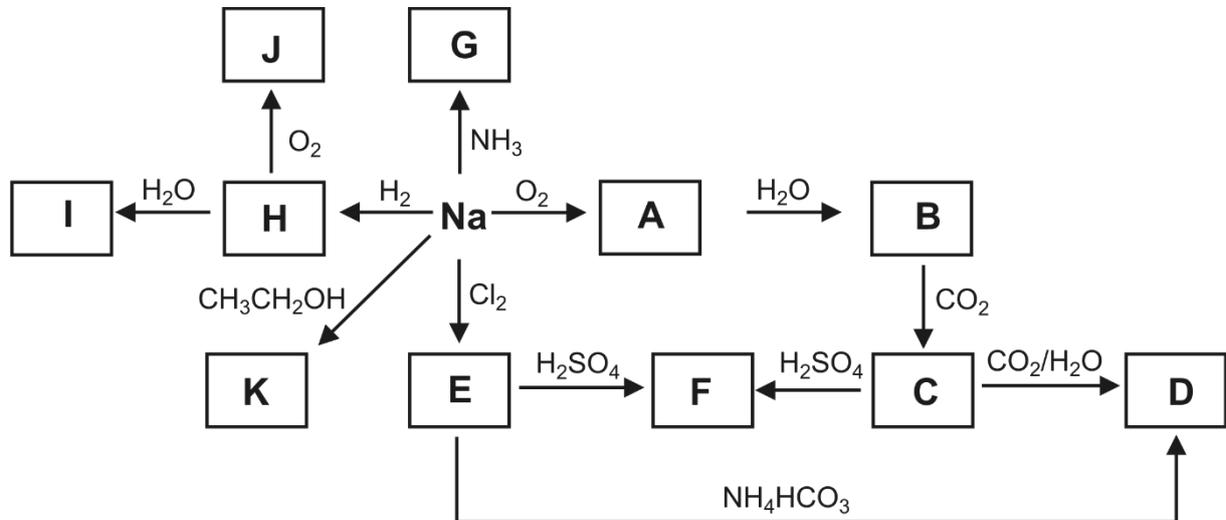
1,5

1

c) Berechnen Sie die Bindungsordnung für ein Dioxygenyl-Kation O_2^+ ! Welche Oxidationszahl besitzt der Sauerstoff in diesem Kation?

Aufgaben Runde 2

Alkalimetalle reagieren mit vielen Elementen und Verbindungen. Nachfolgend ist exemplarisch für Natrium ein Reaktionsschema gezeigt. (Auf die Angabe der detaillierten Reaktionsbedingungen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.)



d) Bestimmen Sie die natriumhaltigen Verbindungen A – K! Geben Sie für alle Reaktionspfeile jeweils die Reaktionsgleichung an!

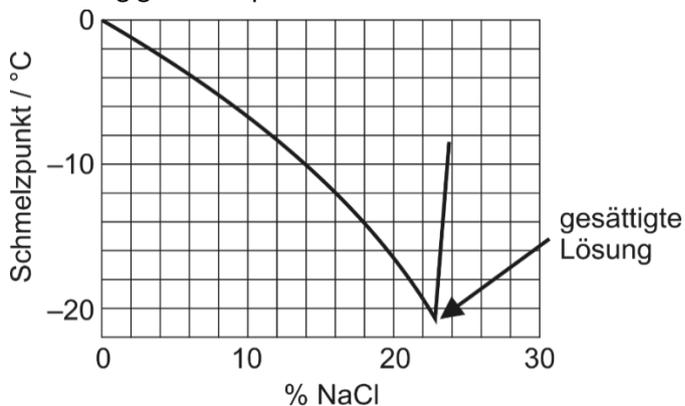
Na→A:
A→B:
B→C:
C→D:
C→F:
Na→E:
E→D:
E→F:
Na→G:
Na→H:
H→I:
H→J:
Na→K:

Aufgaben Runde 2

Natriumchlorid lässt sich nicht durch Umkristallisation reinigen, da es sich in kochendem und kaltem Wasser gleichermaßen gut löst. Bei der industriellen Gewinnung wird zur Kristallisation ein technisches Gas in eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung eingeleitet.

- e) *Welches technische Gas könnte zur Kristallisation von Natriumchlorid eingesetzt werden? Begründen Sie Ihre Annahme!*

Natriumchlorid wird im Winter als Streusalz eingesetzt, im Labor werden Kochsalz-Eis-Mischungen für Kältebäder verwendet. Die Abbildung zeigt die Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit des prozentualen Massenanteils an Natriumchlorid.



Die Gefrierpunktserniedrigung hängt nicht von der Art sondern nur von der Zahl der Teilchen ab. Die molare Gefrierpunktserniedrigung ist ein lösungsmittelspezifischer Wert und gibt die Temperaturdifferenz beim Lösen von einem Mol Teilchen in einem Kilogramm Lösungsmittel an.

- f) *Bestimmen Sie mit Hilfe der Abbildung die molare Gefrierpunktserniedrigung GE_m von Wasser in °C!*

100 g Natriumchlorid bzw. Calciumchlorid werden in 1 kg Wasser gelöst.

- g) *Geben Sie an, welche der beiden Lösungen zu einer größeren Gefrierpunktserniedrigung führt und begründen Sie Ihre Annahme!*

Natriumchlorid ist viel billiger als Calciumchlorid, dennoch wird auch letzteres als Streumittel eingesetzt.

- h) *Nennen Sie einen (naturwissenschaftlichen) Grund, warum dies der Fall sein könnte!*

Aufgabe 2-03 Verunreinigung von Natrium

Ein Gefäß enthält Natrium, das durch Natriumoxid (Na_2O) und Natriumchlorid verunreinigt ist.

- a) *Geben Sie die Gleichungen der beiden Reaktionen an, die ablaufen, wenn eine Portion des verunreinigten Natriums in Wasser gegeben wird.*

Eine Portion von 0,500 g des verunreinigten Natriums wird in Wasser gelöst. Dabei werden 249 mL Wasserstoff frei ($p = 98 \text{ kPa}$, $\vartheta = 25 \text{ °C}$).

- b) *Berechnen Sie die Stoffmenge des entstandenen Wasserstoffs.*

Aufgaben Runde 2

Die in b) beschriebene Lösung wird auf 250 mL verdünnt. 25,0 mL davon werden mit Salzsäure ($c = 0,112 \text{ mol/L}$) titriert. Bis zur Neutralisation werden 18,2 mL Salzsäure verbraucht.

- c) *Geben Sie die Gleichung der während der Titration ablaufenden Reaktion an und berechnen Sie die Stoffmenge Natriumchlorid, die bei Titration entstanden ist.*
- d) *Bestimmen Sie die Stoffmenge an Natrium und Natriumoxid in der verwendeten Probe (0,500 g).*
- e) *Ermitteln Sie den Gehalt (in Massenprozent) von Natrium, Natriumoxid und Natriumchlorid in der Probe.*

Aufgabe 2-04 Ein alkalimetallisches Rätsel?

Die basisch reagierende wässrige Lösung von **A** wird im Überschuss mit der sauer reagierenden Lösung **B** behandelt. Dabei entstehen ausschließlich Wasser, ein Gas **C** sowie ein Salz **D**.

C enthält Kohlenstoff. **D** enthält neben einem Alkalimetall (Massengehalt (w/w) = 27,05 %) und Sauerstoff (w/w 56,48 %) noch ein weiteres Element **X** (w/w 16,47 %). Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff ist dreimal so groß wie der von **X**.

- a) *Bestimmen Sie die Summenformel von **D**!*

Wird Verbindung **D** auf 500 °C erhitzt zerfällt sie in die Verbindung **E** und ein Gas **F**, bei höheren Temperaturen von 800 °C entstehen Verbindung **G**, das Gas **F** sowie ein weiteres Gas **H**.

Beim Erhitzen unter Luftausschluss entstehen aus Verbindung **E** die Verbindungen **D** und **G** sowie das Gas **H**.

Wird die wässrige Lösung von **E** mit konz. Schwefelsäure oder mit Ammoniak versetzt, lässt sich eine Gasentwicklung beobachten.

Werden **D** und **G** für mehrere Tage erhitzt („getempert“), bildet sich die feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **I**, die sich mit Wasser wieder zu **D** und dem basisch reagierenden Produkt von **G** mit Wasser umsetzt. Die Elementaranalyse der Verbindung **I** liefert folgende Zusammensetzung (w/w): Alkalimetall: 46,93 %, Sauerstoff: 43,54 %, Element **X**: 9,53 %.

- b) *Ermitteln Sie die Verbindungen **B** bis **I** und geben Sie die abgestimmten Gleichungen für alle genannten Reaktionen an!*

Reaktion A + B:

Zerfall von D bei 500 °C:

Zerfall von D bei 800 °C:

Erhitzen von E unter Luftausschluss:

Reaktion von E mit konz. Schwefelsäure:

Reaktion von E mit Ammoniaklösung:

Tempern von D und G:

Reaktion von I mit Wasser:

Aufgabe 2-05 Gleichgewichte

Calciumfluorid ist von allen Alkalimetall- und Erdalkalimetallen in Wasser am schlechtesten löslich. Das Löslichkeitsprodukt, $K_L = c(\text{Ca}^{2+})/1 \text{ molL}^{-1} \cdot [c(\text{F}^-)/1 \text{ molL}^{-1}]^2$, beträgt $K_L = 4,00 \cdot 10^{-11}$. Flusssäure (HF) ist eine schwache Säure ($\text{p}K_s = 3,2$).

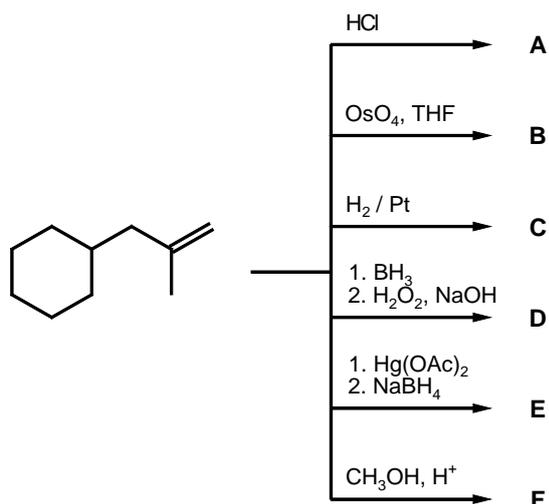
- Berechnen Sie Löslichkeit s von Calciumfluorid in Wasser in mg/L.
- Wie ändert sich die in a) berechnete Löslichkeit qualitativ, wenn Calciumfluorid in einer sauren Lösung gelöst wird? Begründen Sie kurz die von Ihnen angegebene qualitative Änderung.

Calciumfluorid wird in einer Lösung mit konstantem $\text{pH} = 1$ gelöst.

- Berechnen Sie hier die Löslichkeit s in mg/L.

Aufgabe 2-06 Einfache Additionsreaktionen

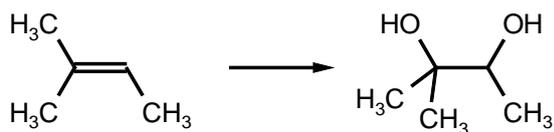
Das folgende Reaktionsschema zeigt verschiedene Additionsreaktionen:



THF = Tetrahydrofuran

- Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis F an. Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden.

Ausgehend von 2-Methyl-2-buten soll durch Reaktion mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung das entsprechende Diol hergestellt werden:

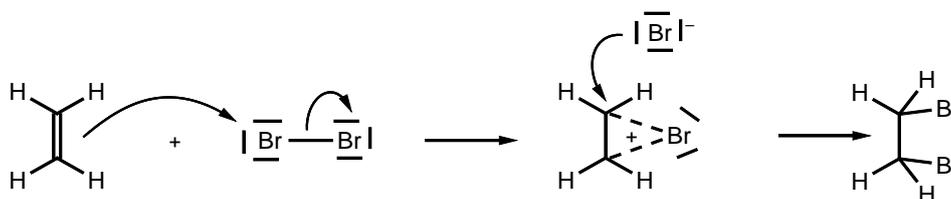


Eine wässrige Kaliumpermanganat-Lösung eignet sich nur bedingt für die Darstellung der Zielverbindungen, da Nebenprodukte auftreten können, die die Ausbeute reduzieren.

- b) Geben Sie die Strukturformeln aller möglicher Nebenprodukte der obigen Umsetzung an und bezeichnen Sie diese jeweils mit einem eindeutigen und sinnvollen Namen!

Aufgabe 2-07 Additionsreaktionen

Brom reagiert mit Ethen in einer elektrophilen Addition zu 1,2-Dibromethan nach folgendem zwei-stufigen Mechanismus:

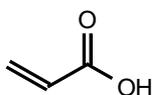


Der Reaktionsmechanismus lässt sich verifizieren, wenn die obige Reaktion in Gegenwart von Chlorid-Ionen durchgeführt wird.

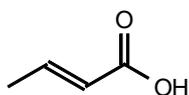
- a) Welche Verbindung(en) werden erhalten, wenn Ethen in eine wässrige Lösung von Brom und Natriumchlorid geleitet wird? Geben Sie die Strukturformeln an!
- b) Begründen Sie, warum diese Umsetzung den Reaktionsmechanismus beweisen kann? Welche Produkte würden gegen den Reaktionsmechanismus sprechen und warum?
- c) Welche Produkte entstehen bei der elektrophilen Addition von Brom an nachfolgende Verbindungen? Zeichnen Sie räumliche Strukturformeln in der Keilstrich-Schreibweise und benennen Sie alle Produkte nach der IUPAC-Nomenklatur (Berücksichtigen Sie hierbei auch Stereoisomere und benennen Sie diese entsprechend mit R und S nach der CIP-Nomenklatur).

Beachten Sie: Bindung hinter der Zeichenebene (.....), Bindung vor der Zeichenebene (◀)

i) Acrylsäure

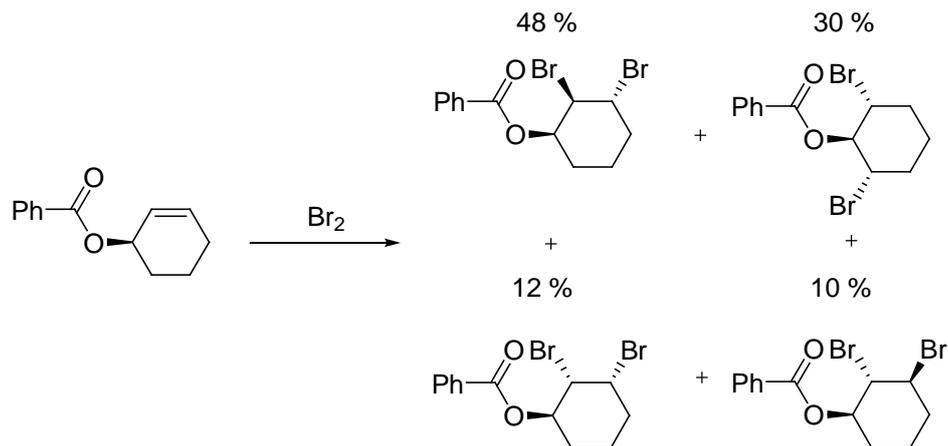


ii) Crotonsäure



Die Addition von Brom an (R)-Cyclohex-2-en-1-ylbenzoat liefert ein Gemisch aus vier Produkten (zur Darstellung in Keilstrich-Schreibweise s. Aufgabenteil d)):

Aufgaben Runde 2



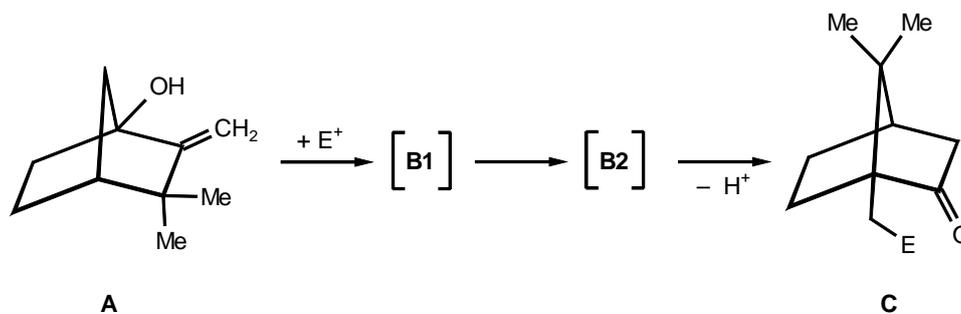
- d) *Skizzieren Sie einen Reaktionsmechanismus bzw. Reaktionsmechanismen, der/die die Bildung aller vier angegebenen Produkte erklären kann/können.*

Bei Additionsreaktionen können Konkurrenzreaktionen auftreten. Bei der Umsetzung von 1-Penten mit Bromwasserstoff kommt es darauf an, ob der frisch destillierte oder nicht frisch destillierte Kohlenwasserstoff eingesetzt wird. Frisch destilliert entsteht das Markownikow-Produkt **X**, im anderen Fall das Anti-Markownikow-Produkt **Y**. Die ESR-spektroskopische Untersuchung von nicht frisch destilliertem 1-Penten liefert Hinweise auf Peroxide.



- e) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **X** und **Y** an, formulieren Sie jeweils den Mechanismus, der zu den Produkten führt, und ordnen Sie beide Reaktionen dem zutreffenden Typ von Additionsreaktion zu.*

Die Umsetzung eines Campherderivates **A** mit dem Elektrophil E^+ in einer Additionsreaktion liefert über zwei Zwischenverbindungen **B1** und **B2** nach Abspaltung von H^+ das Keton **C**:



- f) *Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Zwischenverbindungen **B1** und **B2** und erklären Sie anhand dieser die Bildung von **C**.*

Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	4 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 Formelsammlung;
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbögen, nichts anderes wird korrigiert;
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet;
Aufgabenheft	Sie können es behalten.

Alle Gleichgewichtskonstanten (K_c , K_p , K_s , K_L , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechentermen dafür tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen, z.B. c , durch c_0 (= 1 mol/L) bzw. bei Drücken p durch p_0 in der entsprechenden Einheit teilt.

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ $\Delta G^\circ = - \Delta E \cdot z \cdot F$ $\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K$ $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$

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

$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ wenn nur Volumenarbeit geleistet wird

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

Nernstsche Gleichung: $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (C_{Ox}/C_{Red})$
 Sonderformen für Metalle $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (c(\text{Me}^{z+})/c^0)$
 für Nichtmetalle $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (c^0/c(\text{NiMe}^{z-}))$
 für Wasserstoff $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}^+)/c^0}{(p(\text{H}_2)/p^0)^{1/2}}$
 mit $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ $p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

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, präexponentieller Faktor
 E_a Aktivierungsenergie

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

Transmission $T = \frac{I}{I_0}$ Absorbanz $A = \lg \frac{I_0}{I}$ mit I Intensität

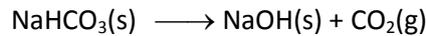
Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T = K \cdot \frac{n}{m(\text{Lösungsmittel})}$
 mit n Stoffmenge aller gelöster Teilchen
 K kryoskopische Konstante

Gaskonstante $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$
 Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ 1 atm = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ 1 bar = $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Ein Periodensystem stand zur Verfügung

Aufgabe 3-01 Multiple Choice

- a) Für den Zerfall von Natriumhydrogencarbonat nach der Gleichung

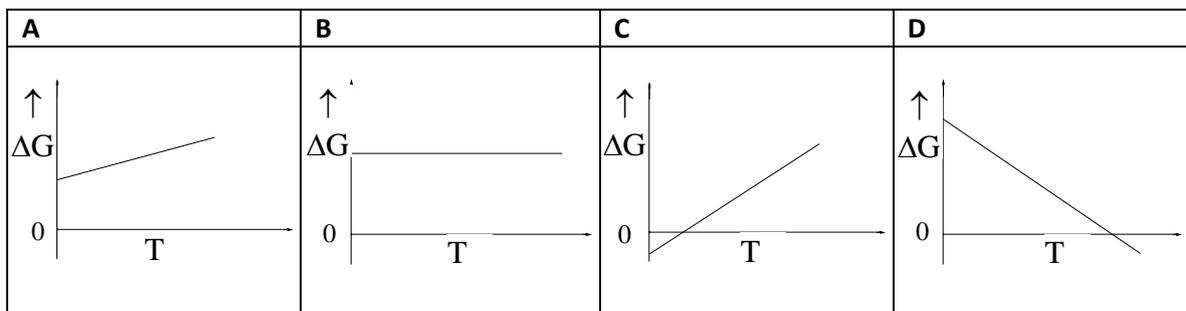


gelten die folgenden thermodynamischen Daten:

$$\Delta G^\circ = 77,078 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NaHCO}_3) = -947,7 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^\circ(\text{NaOH}) = -426,7 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol.}$$

Welches der 4 Diagramme zeigt die Abhängigkeit der freien Enthalpie (ΔG) von der Temperatur (T in K), d.h. $\Delta G = f(T)$, am besten?



- b) In welchem der folgenden Paare erzeugen beide Elemente ein NMR-Spektrum?

A ^{16}O und ^{13}C	B ^{12}C und ^1H	C ^1H und ^{31}P	D ^{31}P und ^{16}O	E ^{16}O und ^1H
---------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------

- c) Wasser ($\text{H}_2\text{O}(\text{fl})$) und Eis ($\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) haben verschiedene Dichten,

A weil alle Flüssigkeitsportionen nach dem Erstarren ein kleineres Volumen haben.
B weil die Wassermoleküle in Eiskristallen einen größeren Abstand voneinander haben als in Wasser.
C weil Wasserstoffbrückenbindungen sich nur in Wasser ausbilden.
D weil sich alle Stoffportionen beim Erwärmen ausdehnen.
E weil Eis nur reine kovalente Bindungen aufweist, während Wasser Anteile von Ionenbindung aufweist.

- d) Angenommen, ein radioaktives Nuklid von Calcium untergehe drei α -Zerfälle. Das entstehende Produkt gehe wieder mit drei α -Zerfällen in ein neues Produkt über.

In welche Gruppe des Periodensystems würde dieses Endprodukt gehören?

A 13. Gruppe (früher 3. Gruppe)	B 14. Gruppe (früher 4. Gruppe)	C 15. Gruppe (früher 5. Gruppe)	D 16. Gruppe (früher 6. Gruppe)	E 17. Gruppe (früher 7. Gruppe)
------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

- e) Geben Sie an, was bei der Oxidation eines sekundären Alkohols entstehen kann.

A ein Aldehyd	B eine Carbon-säure	C ein tert. Alko-hol	D ein Keton	E Kohlenstoff-dioxid
---------------	---------------------	----------------------	-------------	----------------------

- f) Bei der Reaktion $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ handelt es sich bei 298 K um einen thermodynamisch spontanen Vorgang. Bei 500 °C dagegen ist diese Reaktion nicht mehr spontan.

Kreuzen Sie die richtige Aussage für 298 K an.

A ΔG , ΔH und ΔS sind negativ	B ΔG und ΔH sind positiv, ΔS ist negativ
C ΔG ist negativ, ΔH und ΔS sind positiv	D ΔG und ΔS sind negativ, ΔH ist positiv

Aufgabe 3-02 Ammoniak rechnen

Der Ammoniakgehalt des Gasstroms, der den Reaktor einer Haber-Bosch-Anlage verlässt, wird bestimmt, indem man Ammoniak durch Schwefelsäure absorbieren lässt und danach den Überschuss an Säure zurücktitriert.

Der Gasstrom, den die Messeinrichtung dem Gesamtstrom entnimmt, hat eine Geschwindigkeit von $10,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ bei $102,0 \text{ kPa}$ und $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Wenn das Gas 60 s lang von 100 cm^3 Schwefelsäure ($c = 0,0740 \text{ mol/L}$) absorbiert wird, verbraucht der Überschuss an Säure zur Neutralisation $20,6 \text{ cm}^3$ Natronlauge ($c = 0,500 \text{ mol/L}$).

Die Messeinrichtung entnimmt ein zehnmillionstel des Gesamtstroms, der die Anlage verlässt.

- Bestimmen Sie die Masse Ammoniak, die pro Tag produziert wird.
- Berechnen Sie die Zusammensetzung des Gesamtstroms (in Volumenprozent). Gehen Sie dabei davon aus, dass ursprünglich ein stöchiometrisches Gemisch der Ausgangsstoffe eingesetzt wurde.

In 100 cm^3 einer Lösung sind $0,0391 \text{ g NH}_3$ gelöst. Der pH-Wert beträgt $10,8$.

- Berechnen Sie den pK_B -Wert von Ammoniak.

Aufgabe 3-03 Von Kanonenkugeln und Atomen

1606 erhielt der deutsche Astronom Kepler das Schreiben eines britischen Mathematikers, in dem dieser anfragte, wie man Kanonenkugeln am platzsparendsten (zum Beispiel auf Schiffen) verstauen könnte. Kepler löste das Problem, indem er auf eine erste Lage dicht gepackter Kugeln eine zweite Lage leicht versetzt in den Zwischenräumen der ersten platzierte. Die Kugeln der dritten Lage wurden dann in die Lücken der zweiten gelegt.

Aus einer solchen Anordnung leiten sich die dichtesten Kugelpackungen der Metalle ab. Stimmt die dritte Lage mit der ersten überein (ABAB...), handelt es sich um eine hexagonal dichteste Packung, stimmen erste und vierte Lage überein (ABCABC...), ergibt sich eine kubisch dichteste Packung.

Keplers Vermutung, dass dies die raumsparendste Möglichkeit sei, wurde erst dieser Tage von dem amerikanischen Mathematiker Thomas Hales bewiesen, der zeigte, dass es keine Anordnung gibt, Kugeln im dreidimensionalen Raum dichter zu packen als in diesen Formen.

Aus der oben beschriebenen Anordnung von drei Schichten ABC dicht gepackter Kugeln leitet sich die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle ab.

- Berechnen Sie den Anteil von leerem Raum in einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle.

In einer kubisch primitiven (= kubisch einfachen) Elementarzelle sind nur die Eckpunkte eines Würfels mit Kugeln besetzt.

- Berechnen sie hierbei die Raumauffüllung.

Cäsium kristallisiert kubisch raumzentriert mit der Kantenlänge der Elementarzelle von 614 pm .

- Berechnen Sie die Dichte von Cäsium.

Aufgabe 3-04 Quecksilber

Quecksilber besitzt unter den Metallen eine gewisse Sonderstellung: So ist es das einzige bei Standardbedingungen flüssige Metall und weist unter den Nebengruppenelementen die höchste 1. Ionisierungsenergie auf.

- a) Welche Elektronenkonfiguration besitzt Quecksilber im elektronischen Grundzustand? (Verwenden Sie für voll besetzte Elektronenschalen die Kurzschreibweise: z.B. $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$)
- b) Welche Oxidationsstufe/n sollte/n aufgrund der Elektronenkonfiguration bevorzugt sein? Geben Sie eine kurze Begründung!

Hg(I) und Hg(II) zeigen beide ein diamagnetisches Verhalten, d. h. es sind keine ungepaarten Elektronen vorhanden.

- c) Nennen Sie für beide Oxidationsstufen eine mögliche Erklärung!

Quecksilber(II)-chlorid löst sich recht gut in Wasser (66 g/L bei 25 °C). Dennoch zeigt die Lösung nur eine sehr schlechte Leitfähigkeit.

- d) Nennen Sie eine mögliche Erklärung!

Die Löslichkeit von Quecksilberoxid HgO beträgt bei 25 °C etwa 0,05 g/L.

- e) Formulieren Sie die Reaktion mit Wasser. Welchen pH-Wert kann eine gesättigte Quecksilberoxid-Lösung höchstens haben?

Wird Quecksilberoxid in eine wässrige Kochsalzlösung gegeben, reagiert die Lösung stark alkalisch.

- f) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die die alkalische Reaktion einer wässrigen HgO/NaCl-Lösung erklären kann!

Quecksilber ist im Vergleich zu Cadmium und Zink sehr edel. Mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure erfolgt daher keine Wasserstoffentwicklung. Es löst sich aber in verd. Salpetersäure und in konz. Schwefelsäure.

- g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für das Lösen von Quecksilber in verd. HNO_3 und konz. H_2SO_4 !

Ein guter nasschemischer Nachweis für Quecksilber(I)-Verbindungen ist die sogenannte Kalomelreaktion (*griech. kalos* = schön, *griech. melas* = schwarz). Quecksilber(I)-chlorid disproportioniert bei Behandlung mit Ammoniak-Lösung zu Hg(II) und Hg(0). Das neben $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]^+$ -Ionen entstehende, feinverteilte elementare Quecksilber ist für die Schwarzfärbung verantwortlich.

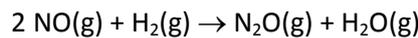
- h) Formulieren Sie ausgehend von Quecksilber(I)-chlorid die Reaktion mit Ammoniak!

Ein ähnlich aufgebautes Quecksilber(II)-Stickstoff-Ion spielt beim sogenannten Neßlers Reagenz eine Rolle. Dieses Reagenz kann zum Nachweis geringster Ammoniakspuren eingesetzt werden, da sich in dessen Gegenwart braunorange gefärbtes $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet. Die $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Kationen bilden im Festkörper eine Raumnetzstruktur, in deren Hohlräume die Anionen und das Wasser eingelagert sind. Die Quecksilberatome sind linear, die Stickstoff-Atome tetraedrisch koordiniert.

- i) Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus der Raumnetzstruktur $([\text{Hg}_2\text{N}]^+)_\infty$, bei dem die Koordinationssphäre der beiden Atomsorten sichtbar wird. (Hinweis: Eine zweidimensionale Zeichnung mit Projektion in die Zeichenebene ist ausreichend!)

Aufgabe 3-05 Kinetik

Stickstoffoxid, NO, und Stickstoffdioxid, NO₂, sind Luftverschmutzer. Sie werden hauptsächlich durch Gewitter und Verbrennungsmotoren erzeugt. NO reagiert bei hohen Temperaturen mit H₂ zu Distickstoffoxid, N₂O, einem Treibhausgas.



Um die Kinetik dieser Reaktion bei 820 °C zu untersuchen, werden die Anfangsgeschwindigkeiten der N₂O-Bildung bei unterschiedlichen Anfangsdrücken von NO und H₂ gemessen.

Experiment Nr.	Anfangsdruck in kPa		Anfangsgeschwindigkeit der N ₂ O-Bildung in Pa·s ⁻¹
	p _{NO}	p _{H₂}	
1	16,0	8,0	11,53
2	8,0	8,0	2,88
3	8,0	24,0	8,65

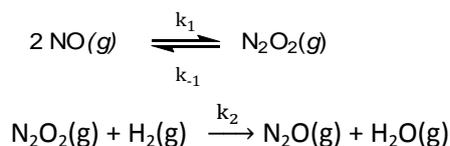
Verwenden Sie in der gesamten Aufgabe 3-05 keine Konzentrationen!

- a) Bestimmen Sie das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit der Abnahme von NO, wenn in einem Gemisch am Anfang die Drücke von NO mit 26,7 kPa und H₂ mit 13,3 kPa bei 820 °C gegeben sind. (Wenn Sie in a) keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie $5,5 \cdot 10^{-12}$ mit den passenden Einheiten.)

In einem Gemisch liegen zu Beginn NO mit einem Druck von 106,6 kPa und H₂ mit einem Druck von 0,133 kPa vor.

- c) Berechnen Sie die Zeit, die nötig ist, um den Partialdruck von H₂ auf die Hälfte des Anfangswertes zu reduzieren. Vereinfachen Sie dazu das Geschwindigkeitsgesetz (mit kurzer Begründung). (Wenn Sie in a) keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie $5,5 \cdot 10^{-12}$ mit den passenden Einheiten.)

Für die Reaktion von NO mit H₂ wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



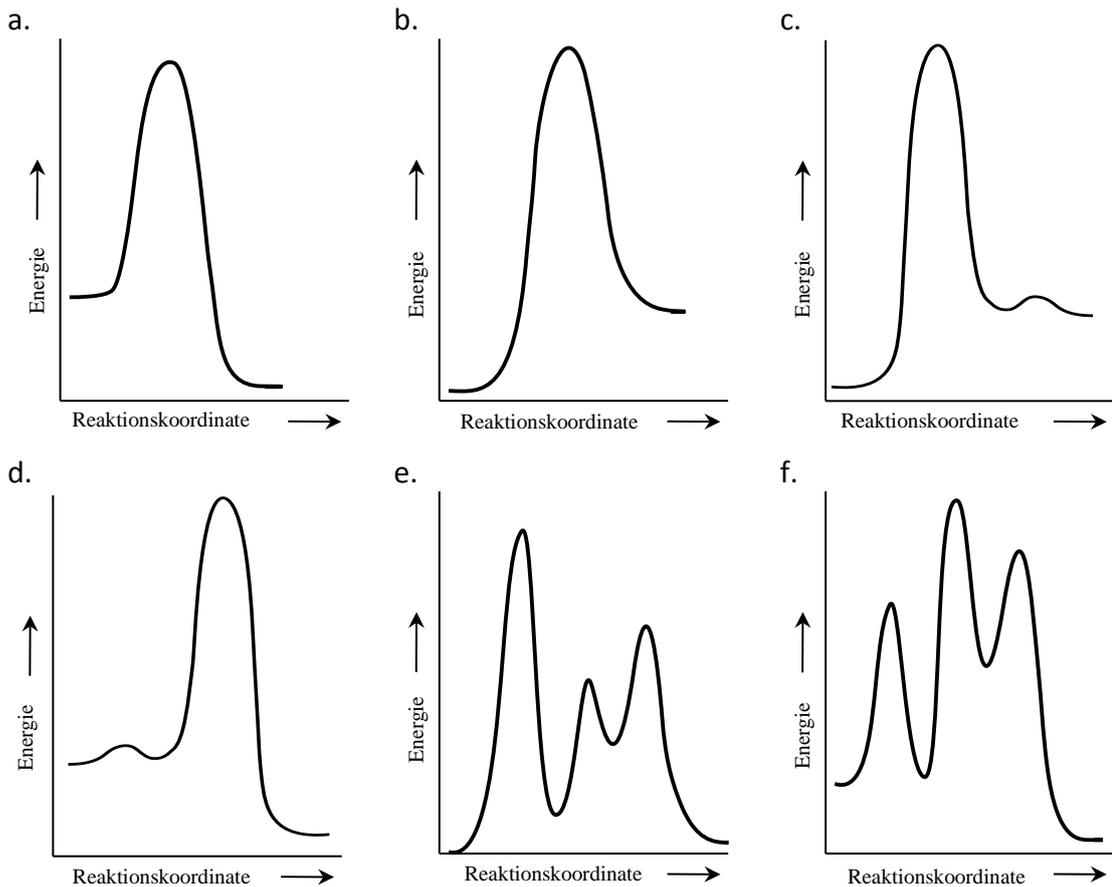
- d) i. Leiten Sie für den vorgeschlagenen Mechanismus ein Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von N₂O her. Verwenden Sie dazu die Theorie des quasi-stationären Zustands (steady state approximation) für das Zwischenprodukt.

ii. Unter welchen Bedingungen geht dieses hergeleitete Gesetz in das experimentell bestimmte Gesetz aus Teil a) über? Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen an.

- wenn $k_1 \ll k_2 P_{H_2}$ wenn $k_1 \gg k_2 P_{H_2}$
 wenn $k_1 > k_2$ wenn $k_1 > k_{-1}$

iii. Drücken Sie die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k mit den Größen k_1 , k_{-1} und k_2 aus.

e) Wählen Sie das schematische Energiediagramm aus, das dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz entspricht. Kreuzen Sie im Kästchen an.



Aufgabe 3-06 Gleichgewichte

Gibt man Essigsäure zu einer Lösung Natriumbenzoat, NaB, werden zu einem bestimmten Ausmaß Benzoesäure (HB) und Acetationen (OAc^-) gebildet.

Für die Säuren gilt: $pK_{S1}(HOAc) = 4,77$, $pK_{S2}(HB) = 4,20$.

a) Stellen Sie die Gleichung für diese Reaktion auf und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K .

Aus 0,050 mol Natriumbenzoat und 0,050 mol Essigsäure werden 0,500 L einer wässrigen Lösung hergestellt. Die Löslichkeit von Benzoesäure beträgt 0,020 mol/L. Gehen Sie in b) und c) von $K = 0,25$ aus.

- b) Zeigen Sie, dass ein Niederschlag von Benzoesäure gebildet wird.
- c) Bestimmen Sie die Stoffmenge der Benzoesäure, die sich als Niederschlag gebildet hat.
(Hinweis: Es ist ratsam, die Überlegung zu beginnen, wenn die Lösung an HB gesättigt ist.)
- d) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

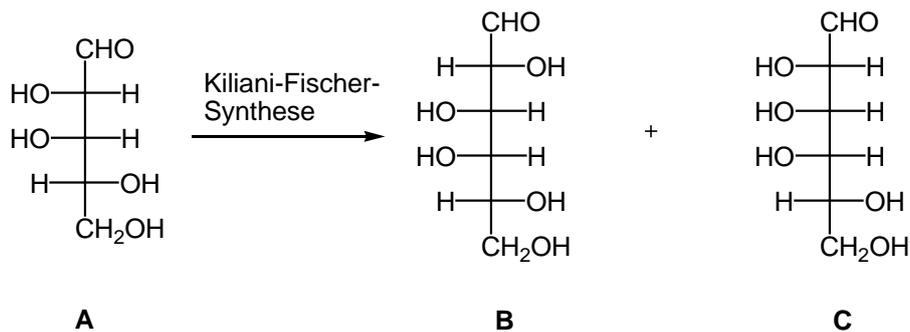
Aufgabe 3-07 Kohlenhydrate

Eine Darstellungsmöglichkeit für Strukturformeln von Kohlenhydraten ist die Fischer-Projektion.



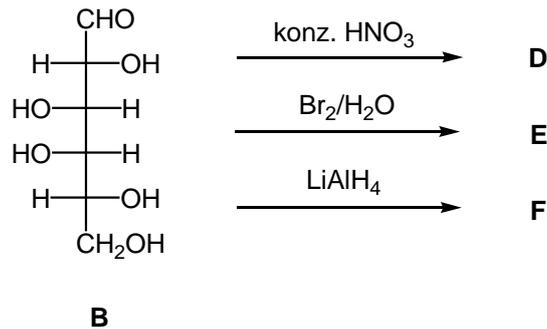
Dabei gilt, dass horizontale Linien aus der Projektionsebene heraus auf den Betrachter zu bzw. vertikale Linien aus der Projektionsebene heraus vom Betrachter weg zeigen. Eine Kette von Kohlenstoffatomen wird dabei so gezeichnet, dass das am höchsten oxidierte C-Atom oben steht.

Eine typische Synthesereaktion von Kohlenhydraten, die zur Verlängerung der Kohlenstoff-Kette um ein C-Atom dient, ist die Kiliani-Fischer-Synthese (auch Cyanhydrinsynthese genannt). Diese ist hier am Beispiel von (-)-Lyxose (Verbindung **A**) dargestellt:



- a) Kennzeichnen Sie alle Chiralitätszentren der Verbindung **A** mit einem Sternchen und bestimmen Sie an diesen die Konfiguration nach der Nomenklatur von Cahn-Ingold-Prelog (CIP)!
- b) Welche stereochemische Beziehung herrscht zwischen den Verbindungen **B** und **C**?

Kohlenhydrate können reduzierend und oxidierend wirken. Dies soll am Beispiel typischer Reaktionen von Verbindung **B** verdeutlicht werden:

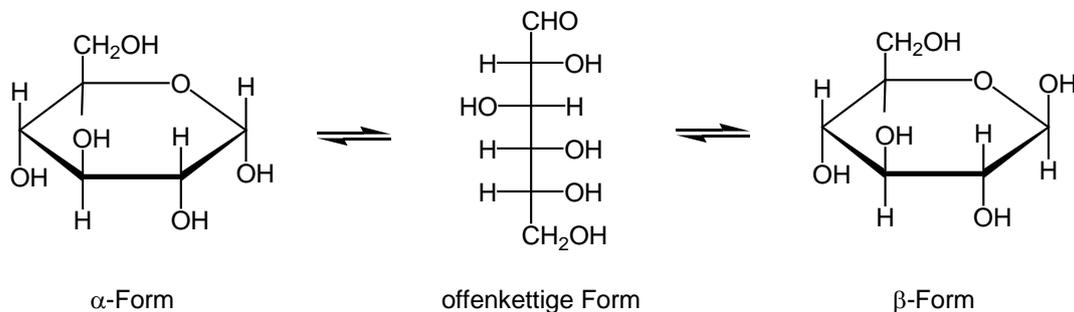


c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Produkte **D**, **E** und **F**.

Bei Verbindung **D** handelt es sich um Schleimsäure. Diese Verbindung ist optisch inaktiv.

d) Begründen Sie kurz und prägnant, warum Schleimsäure optisch inaktiv ist.

Eine alternative Darstellungsmöglichkeit für Kohlenhydrate ist die sogenannte Haworth-Projektion. Die Fischer-Projektion wird üblicherweise für die offenkettige Form der Kohlenhydrate verwendet, die Haworth-Projektion für die geschlossene Ringform. Dies soll am Beispiel von D-Glucose veranschaulicht werden:



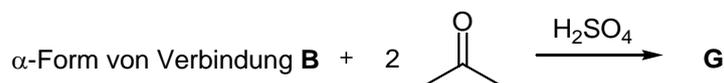
Dabei existieren zwei Formen, die α -Form, bei der die CH_2OH -Gruppe und die OH -Gruppe am $\text{C}1$ -Atom auf unterschiedlichen Seiten (oben bzw. unten) stehen, sowie die β -Form, bei der diese beiden Gruppen auf derselben Seite stehen.

Um eine Fischer-Projektion in eine Haworth-Projektion umzuwandeln, kann man sich der sogenannten FLOH-Regel bedienen. Dabei steht „FLOH“ für „Fischer links, oben Haworth“. D.h. Gruppen, die sich in der Fischer-Projektion links befinden, befinden sich in der Haworth-Projektion oben und umgekehrt.

e) Zeichnen Sie die Haworth-Projektion der α - sowie der β -Form von Verbindung **B**.

Eine typische Reaktion in der Synthesechemie der Kohlenhydrate ist die Umsetzung mit Aceton, da sich dabei Acetale bilden, die als Schutzgruppen für bestimmte OH -Gruppen des Kohlenhydrates dienen können und somit z.B. eine selektive Glykolysierung an der CH_2OH -Gruppe ermöglichen.

So kann beispielsweise die α -Form der Verbindung **B** mit zwei Äquivalenten Aceton unter sauren Bedingungen zur Reaktion gebracht werden, wobei ein Diacetal **G** gebildet wird. Aus geometrischen Gründen können dabei nur solche Acetale entstehen, bei denen vicinale, d.h. benachbarte, OH -Gruppen in cis-Stellung zueinander stehen.



- f) Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **G** in der Haworth-Projektion.
- g) Begründen Sie, warum unter sauren Bedingungen auch die β -Form von Verbindung **B** zu Verbindung **G** als Produkt führt.

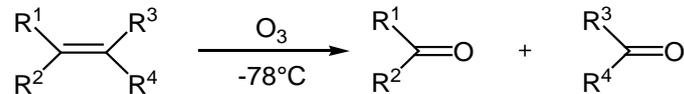
Aufgabe 3-08 Myrcen

Myrcen ist ein Kohlenwasserstoff, der in der Natur in verschiedenen Pflanzen wie beispielsweise Wacholder oder Salbei vorkommt. Dem Borkenkäfer dient es als Pheromon und es ist Ausgangsstoff in der Pharmazie und der Parfümindustrie.

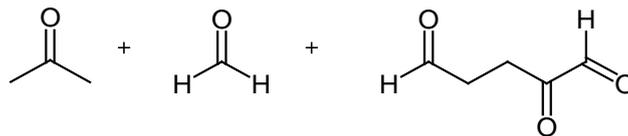
Die Verbrennungsanalyse von 1 g Myrcen liefert folgendes Ergebnis: 1,058 g H₂O und 3,230 g CO₂. Die molare Masse von Myrcen beträgt 136,24 g · mol⁻¹.

- a) Ermitteln Sie die Summenformel von Myrcen.

Myrcen reagiert mit drei Äquivalenten Wasserstoff. Für die Strukturaufklärung wird eine Ozonolyse durchgeführt. Das allgemeine Reaktionsschema einer Ozonolyse lässt sich wie folgt formulieren:



Die Ozonolyse von Myrcen liefert folgende Produkte:



- b) Stellen Sie alle drei möglichen Strukturformeln von Myrcen auf.

Myrcen gehört zudem zur Klasse der Terpene. Terpene sind stets aus sogenannten Isopreneinheiten aufgebaut. Dies wird auch als Isoprenregel bezeichnet. Bei Isopren handelt es sich um 2-Methyl-Buta-1,3-dien.

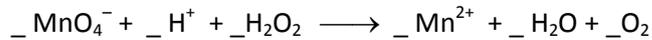
- c) Ermitteln Sie mit Hilfe der Isoprenregel und den Ergebnissen aus Aufgabenteil b) die Strukturformel von Myrcen.

Myrcen dient auch als Ausgangsstoff für die Pharmaindustrie. Ein Wirkstoff, der ausgehend von Myrcen synthetisiert werden kann, ist Halomon, welches eine selektiv toxische Wirkung auf Tumorzellen besitzt. Der systematische Name von Halomon lautet nach IUPAC-Nomenklatur: (3S,6R)-6-Brom-3-(brommethyl)-2,3,7-trichlor-7-methyl-1-octen.

- d) Zeichnen Sie die räumliche Strukturformel von Halomon mit den richtigen Anordnungen der Atome (Konfigurationen). (Verwenden Sie dazu die Keilstrichschreibweise: Bindung hinter der Zeichenebene (\cdots), Bindung vor der Zeichenebene (\blacktriangleleft))

Aufgabe 3-11

a) Ergänzen Sie die fehlenden Zahlen:



b) Wässrige Lösungen der folgenden Substanzen sollen alle die Konzentration $c = 0,10 \text{ mol/L}$ aufweisen: CH_3COOH , HCl , NaCH_3COO , NaCl , NaOH .

Ordnen Sie die Substanzen nach fallendem pH-Wert ihrer Lösungen, beginnend mit dem höchsten pH.

c) Eine Verbindung X enthält ausschließlich Kohlenstoff, Chlor, Stickstoff und Schwefel. Bei vollständiger Verbrennung entstehen die Gase Kohlenstoffdioxid, Chlor, Stickstoff und Schwefeldioxid im Volumenverhältnis 4 : 1 : 2 : 4.

Geben Sie die Summenformel (Verhältnisformel) für X an.

d) Permanganationen reagieren in saurer Lösung mit Schwefel. Dabei entstehen aus Permanganat Mn^{2+} -Ionen und aus dem Schwefel werden SO_4^{2-} -Ionen.

Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion.

e) Zu wässrigen Verbindungen der folgenden Lösungen wird Eisenpulver hinzugefügt:

Kupfer(II)-nitrat	Magnesiumnitrat	Natriumnitrat	Silbernitrat	Zinknitrat
-------------------	-----------------	---------------	--------------	------------

Kreuzen Sie an, in welchen Fall sich ein anderes Metall als Eisen im Bodensatz findet.

f) Der Fluoridgehalt in Zahnpasta unterstützt die Zahngesundheit. Zu viel Fluorid ist allerdings giftig. Besondere Sorgfalt muss bei Zahnpasta für Kinder angewendet werden, da sie oftmals die Zahnpasta schlucken. Die EU hat die Obergrenze für den Fluoridgehalt auf 500 ppm festgelegt. Parts per Million (ppm) ist eine Einheit analog zu Massenprozent.

Eine Zahnpasta für Kinder enthalte zwei fluoridhaltige Komponenten. Eine davon enthält 0,097 Massenprozent Natriummonofluorophosphat, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

i) Wie groß ist die maximal erlaubte Konzentration (in ppm) der anderen Komponente NaF ?

ii) Zeichnen Sie die Strukturformel von Fluorophosphorsäure.

g) 1,00 g Phenol kann maximal 0,375 g Wasser aufnehmen, wobei es sich „verflüssigt“. Wird mehr Wasser zugegeben, findet eine Phasentrennung statt. Die untere Schicht besteht aus einer gesättigten Lösung von Phenol in Wasser, die obere Schicht aus Phenol gesättigt mit Wasser.

In 15,00 g Wasser löst sich maximal 1,00 g Phenol.

Gegeben sei eine Lösung von 60,00 g Phenol gesättigt mit Wasser. Wird mehr Wasser (ein Sechstel der Masse dieser Ausgangslösung) zugegeben, bilden sich zwei Phasen.

Bestimmen Sie die Massen von Phenol und Wasser in den beiden Phasen.

Aufgabe 3-12 Forensische Chemie

Arsenik (Arsentrioxid) ist ein starkes Gift. Schon weniger als 0,1 g im Magen können tödlich wirken.

Die klassische Methode, Arsen qualitativ zu bestimmen, ist die sog. Marsh-Probe. Bei ihr wird der Arsengehalt einer Probe, der in forensischen Untersuchungen sehr oft aus dem geschmack- und ge-

ruchlosen Arsen trioxid besteht, mit Zink und Säure vollständig zu gasförmigem Arsenwasserstoff (AsH_3) reduziert. Arsenwasserstoff zerfällt beim Erhitzen in die Elemente. Das gasförmige Arsen kondensiert an kalten Flächen unter Ausbildung eines schwarzen Arsenspiegels, der als Nachweis dient.

Für quantitative Bestimmungen wird der Gasstrom nicht erhitzt, sondern in eine verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Dort bildet sich praktisch vollständig Arsenige Säure (Arsen(III)säure), die mit Iod-Maßlösung und Stärke als Indikator titriert werden kann. Dabei handelt es sich um eine Reaktion, bei der das Gleichgewicht nicht vollständig auf der Seite der Produkte liegt.

- a) Geben Sie die Gleichung für die Reaktion von As_2O_3 mit Zink und Säure (H^+) an.
 b) Stimmen Sie die unvollständigen Gleichungen für die Reaktionen der quantitativen Bestimmung ab. (Ordnen Sie dazu dem Wasserstoff in AsH_3 die Oxidationsstufe +I zu.)



- c) Geben Sie an, durch welche Maßnahme man die Oxidation von H_3AsO_3 für eine quantitative Bestimmung brauchbar machen kann.

Bei einer quantitativen Bestimmung von Arsen in einem Mageninhalt wurden bei der Titration 2,80 mL Iodlösung ($c(\text{I}_2) = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) verbraucht.

- d) Welche Masse an Arsen trioxid befand sich im untersuchten Mageninhalt. Welcher Farbumschlag erfolgt am Ende der Titration?

In einem offenen Gefäß sublimiert As_2O_3 beim Erwärmen. Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ hat der Dampf eine Dichte von $\rho \approx 4,2 \text{ g/L}$.

- e) Geben Sie an, welche Gasmoleküle hauptsächlich vorliegen.

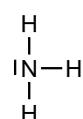
Aufgabe 3-13 "Tauschgeschäft"

Die drei Elemente Fluor, Chlor und Sauerstoff bilden zahlreiche Molekülverbindungen mit- und untereinander.

Zeichnen Sie für die folgenden Verbindungen i) bis viii) eine Lewis-Strukturformel. Bestimmen Sie jeweils die resultierende Molekülgeometrie nach dem VSEPR-Modell, zeichnen Sie davon eine räumliche Darstellung und benennen Sie diese! (Vgl. Beispiel, kennzeichnen Sie freie Elektronenpaare mit einem Orbitallappen:  ; bei mesomeren Grenzstrukturen reicht eine Struktur aus).

Beispiel: NH_3

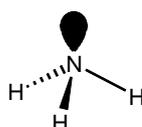
Lewisformel:



VSEPR-Struktur:

trigonal pyramidal

Zeichnung:



- i) ClO_2F ii) ClOF_3 iii) ClO_3F iv) ClO_2F_3 v) Cl_2O vi) OF_2 vii) ClF_5 viii) ClF_3

Aufgabe 3-14 Enthalpien

Um die Stärke chemischer Bindungen zu berechnen, werden Atomisierungsenthalpien von Verbindungen untersucht. Die Atomisierungsenthalpie ist die Enthalpie, die aufgebracht werden muss, um einen Stoff in einzelne Atome in der Gasphase zu zerlegen. Sie ist in der Praxis schwer zu bestimmen und wird deshalb in der Regel aus der Verbrennungsenthalpie berechnet. Um Verfälschungen durch intermolekulare Wechselwirkungen zu vermeiden, müssen die Atomisierungsenergien von Gasen bei niedrigem Druck bestimmt werden und bei Flüssigkeiten um die Verdampfungsenthalpien korrigiert werden.

- Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$ von flüssigem und gasförmigem Wasser sowie von Kohlenstoffdioxid.
- Berechnen Sie die Atomisierungsenthalpien $\Delta_{at} H^\ominus$ von Ethan und Cyclohexan.
- Berechnen Sie die Bindungsenergie der C–C- und der C–H-Einfachbindung anhand der Daten von b).
(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, wählen Sie $\Delta_{at} H^\ominus(C_2H_6(g)) = 2800 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta_{at} H^\ominus(C_6H_{12}(g)) = 7100 \text{ kJ/mol}$)
- Berechnen Sie die Bindungsenergien E der C–O- und der O–H-Einfach- sowie der C=O-Doppelbindung. Verwenden Sie hier Bindungsenergien von $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine C–C- und $412 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine C–H-Bindung.
(Sollten Sie $E(C–O)$ nicht gefunden haben, wählen sie $E(C–O) = 359 \text{ kJ/mol}$)

Gegeben sind folgende Standardenthalpien in kJ/mol:

Atomisierungsenthalpie $\Delta_{at} H^\ominus$		Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H^\ominus$		Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H^\ominus$	
O ₂ (g)	+498	Cyclohexan (l)	–3920	H ₂ O (l)	+45
H ₂ (g)	+436	Ethan (g)	–1561	Cyclohexan (l)	+32
H ₂ O (l)	+971	Ethanol (l)	–1371	Ethanol (l)	+39
C (s, Graphit)	+715	Diethylether (l)	–2726	Diethylether (l)	+27
CO ₂ (g)	+1606	Aceton (l)	–1786	Aceton (l)	+31

(Hinweis: alle Standardenthalpien gelten für 298 K)

Aufgabe 3-15 Trennungsgang

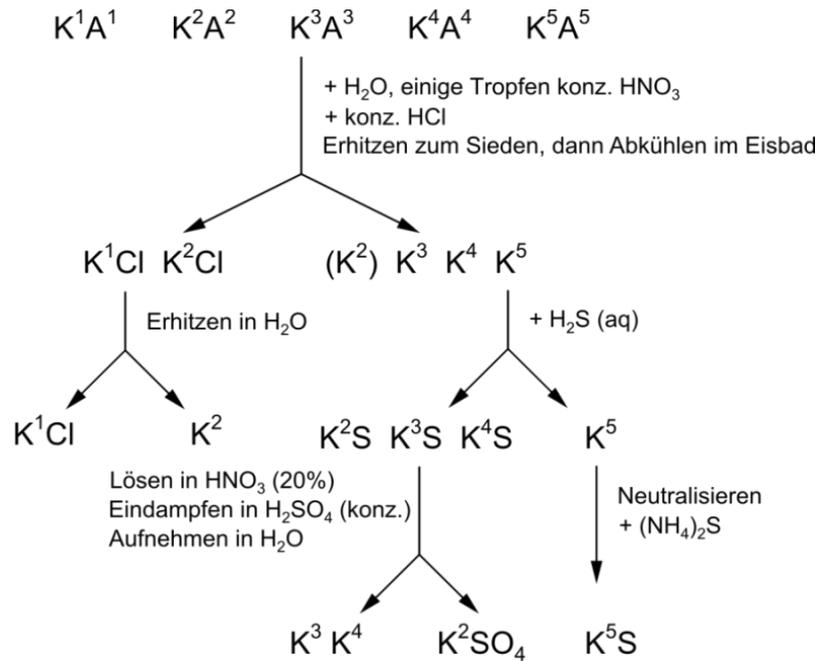
Gegeben sind fünf Salze mit den Kationen K¹...K⁵ und den Anionen A¹...A⁵, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- K¹A¹ verursacht bei Hautkontakt schwarze Flecken.
- K²A² wurde früher zum Süßen von Wein verwendet.
- K³A³ bildet ein blaues Pentahydrat, das sich stufenweise und reversibel entwässern lässt.
- K⁴A⁴ entsteht beim Auflösen des Gruppe-12-Metalls (2. Nebengruppe) in verd. Salpetersäure.
- K⁵A⁵ ist ein leicht rosa gefärbtes Salz und schäumt beim Kontakt mit Säure.

Aufgaben Runde 3, Klausur 2

(Die angegebenen Ionen können unterschiedliche Ladungen tragen, es handelt sich bei K^iA^i also nicht unbedingt um die Formeln der Salze sondern nur um die Ionenkombinationen in ihnen.)

Eine Mischung der fünf Salze werden den im Schema gezeigten Bedingungen unterworfen (angegeben sind nur die Kationen der eingesetzten Salze; Anionen nur der zugesetzten Reagenzien; sind Kation und Anion zusammen angegeben, so handelt es sich um ein schwerlösliches Salz; in den angegebenen Formeln sind Ladungen weder angegeben noch ausgeglichen):



Zum Nachweis der Kationen werden folgende Reaktionen durchgeführt:

1. K^1Cl wird in wenig verdünntem Ammoniak aufgelöst (i). Durch anschließende Zugabe eines Überschusses an Kaliumchromat kann das Kation als brauner Niederschlag gefällt werden (ii). Bei Zugabe von Kaliumiodid ergibt sich ein gelber Niederschlag.
 2. K^2 kristallisiert nach Zugabe von Kaliumiodid beim Abkühlen in Form gelber Nadeln. Mit Kaliumchromat fällt dagegen sofort ein gelbes Salz aus.
 3. Die Zugabe von Ammoniak zur Lösung von K^3 und K^4 führt zu einer tiefblau gefärbten Lösung. Bei Zugabe von Kaliumcyanid verschwindet diese wieder (K^3 wird dabei reduziert und bildet einen dreifach negativ geladenen Komplex (iii)). Anschließend kann mit H_2S (aq) ein gelber Niederschlag von K^4S gefällt werden (iv).
 4. K^5S wird in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, wobei ein gelber Niederschlag entsteht (v), der entfernt wird. Das Erhitzen der Lösung mit Blei(IV)-oxid zum Sieden liefert eine intensiv violette Färbung der Lösung (vi).
- a) Um welche Salze handelt es sich? Geben Sie die Formeln an.
- b) Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die oben genannten Nachweisreaktionen i – vi an!
- c) Aus welchem Grund fällt K^2SO_4 (Schema unten, Mitte) nicht bereits bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure?

Aufgabe 3-16 Elektrochemie

In einer Klausur soll durch eine Redoxtitration der Gehalt von M in $M_a(Al_2O_4)_b$ experimentell festgestellt werden. Die Schüler finden die Aufzeichnungen des vorbereitenden Experiments des Lehrers.

mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12,5	13	13,5	14	15
E	0,109	0,118	0,125	0,130	0,134	0,138	0,142	0,146	0,150	0,156	0,162	0,201	0,25	0,82	1,40	1,47	1,48

Da sie aus dem Unterricht wissen, dass nur die Ionen von Sn, Fe, Ti und Cu in Frage kommen, können Sie aus den Daten die zu titrierende Ionensorte herausfinden. (Auf dem gefundenen Zettel steht nicht, was mit ‚mL‘ und ‚E‘ gemeint sein soll, den Schülern ist aber aus dem Unterricht klar, dass damit das Volumen des zugegebenen Reduktions- bzw. Oxidationsmittels gemeint ist und E das Potential der Lösung darstellt.)

a) Zeichnen Sie $E = f(V)$ in geeignetem Maßstab und bestimmen Sie, um welche zu titrierende Ionensorte es sich handeln könnte.

In einer Abwasserprobe einer Produktionsstätte für Detergentien wurden die Eisenionenkonzentrationen bestimmt:

$$c(Fe^{3+}_{\text{gesamt}}) = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{und} \quad c(Fe^{2+}_{\text{gesamt}}) = 5,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Es wurde außerdem festgestellt, dass die Lösung FeF^{2-} -Ionen enthält.

Das Redoxpotenzial dieser Lösung betrug bei 298 K $E = 0,84 \text{ V}$.

b) Bestimmen Sie den Fluorgehalt dieser Lösung in mg/L.

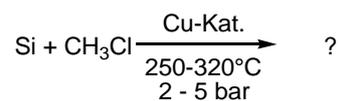
Die Komplexbildungskonstante für den FeF^{2-} -Komplex ist $\beta = 1,03 \cdot 10^5$.

Redoxpaar	Ti^{3+}/Ti^{2+}	Ti^{2+}/Ti	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	Sn^{4+}/Sn^{2+}	Cu^{2+}/Cu	Fe^{3+}/Fe^{2+}
E° in V	-2,0	-1,63	-0,44	-0,136	0,15	0,345	0,77

Aufgabe 3-17 Organosilane

Organosilane sind Verbindungen, die mindestens eine C-Si-Bindung aufweisen. Sie weisen ein breites Anwendungsspektrum auf, etwa als Ausgangsstoff für die Herstellung von Silikonen oder als Referenzsubstanz in der NMR-Spektroskopie.

Eine Synthesemöglichkeit ist die Müller-Rochow-Synthese, welche in den 1940er Jahren entwickelt wurde und bei der Chlormethan und elementares Silicium in Gegenwart eines Kupferkatalysators zur Reaktion gebracht werden:



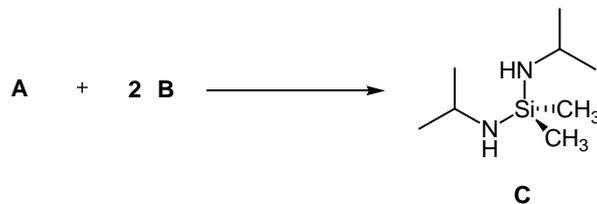
Dabei wird ein Gemisch aus sechs Produkten erhalten.

a) Geben Sie die Summenformeln von vier Produkten der Müller-Rochow-Synthese an.

Eine wichtige Teilklasse der Organosiliciumverbindungen stellen methylsubstituierte Silane dar. Deren Handhabung muss unter einer Schutzgasatmosphäre – also einem inerten Gas wie z.B. Stickstoff oder Argon – geschehen, da diese sowohl hydrolyse- als auch oxidationsempfindlich sind.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Trimethylchlorsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. (Hinweis: Das Endprodukt besitzt eine molare Masse von 163,38 g/mol)

Methylsubstituierte Silane stellen auch wichtige Ausgangsverbindungen in der Synthese von Organosiliciumverbindungen dar. Ein Beispiel ist dabei die Synthese von N,N'-Di-iso-propyl-Si,Si-dimethylsilandiamin (Verbindung C).



- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Edukte A und B.
 d) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der obigen Reaktion.

In Tab. 1 sind die Signale des ^1H -NMR-Spektrums von N,N'-Di-iso-propyl-Si,Si-dimethylsilandiamin (Verbindung C) zusammengefasst. Dieses Spektrum wurde in CDCl_3 (deuteriertes Chloroform) als Lösungsmittel und mit TMS (Tetramethylsilan) als Referenzsubstanz aufgenommen.

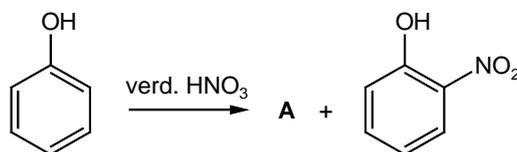
Tabelle 1: Signale des ^1H -NMR-Spektrums von N,N'-Di-iso-propyl-Si,Si-dimethylsilandiamin (Verbindung C).

Chemische Verschiebung	Multiplizität
0,02 ppm	Singulett
0,44 ppm	Singulett
1,07 ppm	Dublett
3,12 ppm	Septett

- e) Ordnen Sie die Signale aus Tab. 1 den H-Atomen von N,N'-Di-iso-propyl-Si,Si-dimethylsilandiamin (Verbindung C) zu.

Aufgabe 3-18 Synthese eines Medikaments

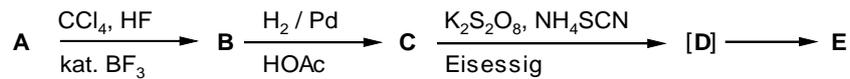
Die Verbindung E ist das einzige bisher zugelassene Medikament für die Behandlung von amyotropher Lateralsklerose (ALS). Die Synthese wird ausgehend von Phenol durchgeführt.



- a) Geben Sie die Strukturformel der Verbindung A an! Warum wird bei der Umsetzung von Phenol zu A nicht wie bei Benzol üblich mit Nitriersäure gearbeitet?

A wird anschließend in einer dreistufigen Synthese zum Endprodukt E umgesetzt.

Aufgaben Runde 3, Klausur 2



Der Reaktionsschritt von **C** zu **E** verläuft über eine Zwischenverbindung [**D**].

Zunächst entsteht dabei durch Reaktion von Kaliumperoxodisulfat mit Ammoniumthiocyanat die Verbindung **M**:



Verbindung **M** reagiert in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit Verbindung **C** zum Intermediat [**D**]. Die Zwischenverbindung [**D**] bildet direkt das Zielmolekül, den aromatischen Bicyclus **E**.

Folgende Hinweise sind gegeben:

- **B** besitzt die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_3$ und enthält eine Ethergruppierung C-O-C.
 - **M** ist ein dimeres Pseudohalogen.
 - Bei **C** handelt es sich um ein dreifachsubstituiertes Benzolderivat.
 - **E** besitzt die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$.
- b) Zeichnen Sie eine Lewisstrukturformel des Thiocyanat-Ions (SCN^-) und ordnen Sie den enthaltenen Elementen Oxidationszahlen zu. An welcher Position im Thiocyanat sollte aufgrund der zugeordneten Oxidationszahlen bevorzugt ein nukleophiler Angriff erfolgen?
- c) Zeichnen Sie eine Lewisstrukturformel des Peroxodisulfat-Ions! Welche Redox Eigenschaften besitzt es und warum?
- d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zwischen Kaliumperoxodisulfat und Ammoniumthiocyanat zu **M** und den weiteren Produkten.
- e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B** bis **E**!

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-01 Calcium

Der Atomradius von Calcium beträgt $r = 197,4 \text{ pm}$. Mit einer Dichte von $\rho = 1,53 \text{ g/cm}^3$ zählt Calcium zu den Leichtmetallen. Das Metall kristallisiert kubisch.

- a) *Bestimmen Sie, ob Calcium eine kubisch primitive, raumzentrierte oder flächenzentrierte Elementarzelle besitzt!*

Calcium bildet verschiedene, salzartig aufgebaute Oxide, z. B. CaO , CaO_2 , $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, die eine recht unterschiedliche Gitterenergie aufweisen. Die bei der Bildung eines Ionenkristalls freiwerdende Energie lässt sich mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung abschätzen. In ihrer einfachsten Form lautet diese:

$$\text{kJ/mol } \Delta U_{\text{Gitter}} = -107000 \frac{v \cdot |z_+| \cdot |z_-|}{r_+ + r_-} \text{ kJ/mol}$$

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

- b) *Berechnen Sie mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung die molare Gitterenergie von Calciumoxid, Calciumperoxid und Calciumhyperoxid (Hinweis: Die zweiatomigen Ionen werden hier bei der Berechnung als kugelförmig angenommen).*

Anion	O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-
ΔH_f in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	904	553	-43
Ionenradius in pm	140	173	158

Calcium: Atomisierungsenthalpie $\Delta H_{\text{Atom}} = 178 \text{ kJ/mol}$, Ionisierungsenergie $IE_1 = 590 \text{ kJ/mol}$, $IE_2 = 1145 \text{ kJ/mol}$, Ionenradius $\text{Ca}^{2+} = 114 \text{ pm}$)

- c) *Berechnen Sie die bei der Bildung von CaO , CaO_2 und $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ freiwerdende Energie! Welches Oxid sollte nach dieser sehr vereinfachten Abschätzung bevorzugt aus den Elementen gebildet werden?*

Calciumoxid und Calciumperoxid kristallisieren beide im Natriumchlorid-Typ, wobei die kubische Elementarzelle im Peroxid in Richtung einer Achse verzerrt ist und eine tetragonale Elementarzelle gefunden wird. Die Streckung ist auf die Peroxid-Anionen zurückzuführen.

- d) *Welche Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrie weisen die Ionen in einem Gitter vom Natriumchlorid-Typ jeweils auf?*
 e) *Wie sind die Peroxid-Ionen in der tetragonalen Zelle angeordnet? Zeichnen Sie zur Veranschauli-*

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

chung ein Peroxid-Anion in der passenden Orientierung in die Elementarzelle auf Ihrem Antwortbogen.

Calciumacetylenid, CaC_2 , besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Calciumperoxid. Das Carbid entsteht, wenn Calciumoxid mit Kohlenstoff umgesetzt wird. Daher kann Calcium nicht durch Reduktion des Oxids mit Kohle erhalten werden, sondern wird aus diesem aluminothermisch gewonnen.

- f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der aluminothermischen Darstellung von Calcium aus Calciumoxid!
- g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Calciumcarbid-Bildung aus Calciumoxid! Um welche Art von Redoxreaktion handelt es sich?

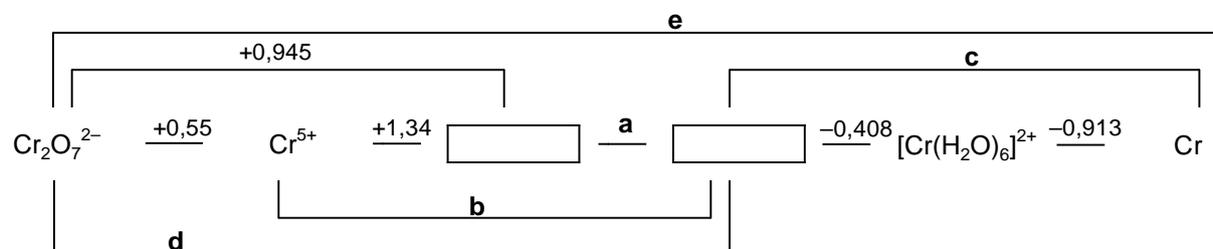
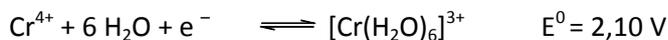
Wird Calciumcarbid bei hoher Temperatur mit Stickstoff umgesetzt, wird ein grau-schwarzes Produkt erhalten, das Calciumcyanamid („Kalkstickstoff“) enthält und als Düngemittel verwendet wird. Im Boden und in der Gegenwart von Wasser wird aus diesem durch Bakterien eine stickstoffhaltige Verbindung freigesetzt.

- h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Bildung von Kalkstickstoff sowie für dessen Reaktion mit Wasser!
- i) Wie könnte man weißen Kalkstickstoff und nicht wie oben ein grau-schwarzes Produkt erhalten?
- j) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel des Acetylenid-Anions!
- k) Nennen Sie vier zum Acetylenid-Anion isoelektronische Systeme!

Aufgabe 4-02 Edel oder unedel – das ist hier die Frage

Chrom kann alle Oxidationszahlen von $-II$ bis $+VI$ annehmen. Dabei gibt es natürlich bevorzugte Oxidationsstufen. Ein besonders anschauliche Darstellung sind Latimerdiagramme, in denen die Standardpotentiale in Volt sowie die entsprechenden Spezies aufgeführt sind.

Es sind folgende Informationen gegeben:



- a) Ergänzen Sie in dem Latimerdiagramm auf Ihrem Antwortbogen die fehlenden Chromspezies und ergänzen/berechnen Sie mithilfe der im Diagramm gegebenen Werte die entsprechenden Potentiale a bis e!

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

- b) Zeigen Sie anhand einer Berechnung ob Cr^{5+} aufgrund der Potentiale disproportionieren sollte oder nicht! Geben Sie eine einfache Regel an, mit der man anhand des Latimer Diagramms entscheiden kann, ob eine Spezies freiwillig disproportionieren kann.
- c) Welche Spezies sollten nach Ihrer Regel (aus Aufgabenteil b)) stabil gegen Disproportionierung sein? Begründen Sie Ihre Aussage!

In wässriger Lösung besonders stabile Oxidationsstufen des Chroms sind +VI und +III. In der Verbindung Kaliumtrichromoctaoxid (KCr_3O_8) besitzt Chrom eine formale Oxidationsstufe von +V.

- d) Aus welchen Komponenten könnte die (stöchiometrische) Verbindung aufgebaut sein, damit für Chrom nur die Oxidationsstufen +III und +VI vorherrschen? (Fe_3O_4 lässt sich beispielsweise als $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ formulieren). Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome!

Chrom in der Oxidationsstufe +V findet sich in Trinatriumchromtetraoxid (Na_3CrO_4).

- e) Zeichnen Sie eine Lewisstrukturformel und eine räumliche Darstellung des Anions. Welches magnetische Verhalten sollte für diese Verbindung zu erwarten sein? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Aufgabe 4-03 Echt Silber!

A

Auf Gegenständen, die aus Silber bestehen bzw. versilbert sind, findet man Beschauzeichen, oft auch Punzen genannt, die den Silbergehalt anzeigen.

So findet man auf einem versilberten Gegenstand eine Punze, die angibt, dass beim Versilbern 1 g Silber auf 10 dm^2 verteilt sind.

- a) Bestimmen Sie die Dicke der Silberschicht in cm!

Silber kristallisiert kubisch flächenzentriert (vgl. Abb.).

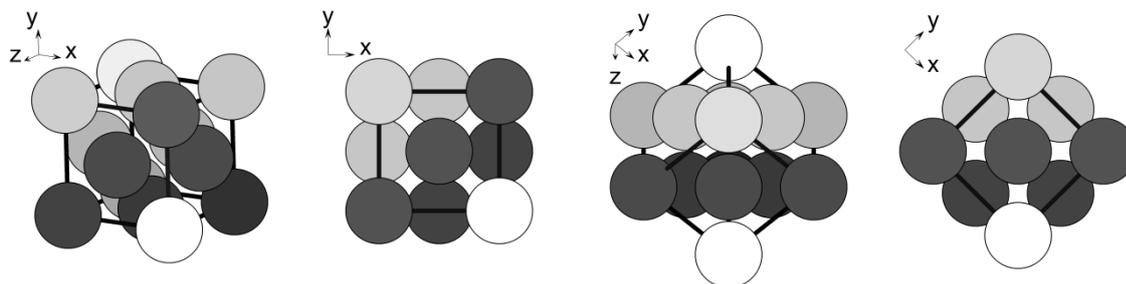


Abb.: Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle aus verschiedenen Perspektiven. Atomlagen einer Schicht sind einheitlich gefärbt.

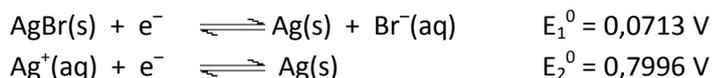
- b) Berechnen Sie die Kantenlänge a der Elementarzelle.
- c) Wie viele Silberatomlagen liegen (bei idealer) Anordnung ungefähr vor? Gehen Sie dabei von einer Kantenlänge $a = 4,10 \text{ \AA}$ und einer Schichtdicke von $d = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ aus.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

$$\rho(\text{Ag}) = 10,49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

B

Die Schwerlöslichkeit der Silberhalogenide wird in der analytischen Chemie zur Unterscheidung der Halogenid-Ionen genutzt. Gegeben sind die folgenden Standardpotentiale:



d) Berechnen Sie mit Hilfe dieser Daten das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid bei 25°C.

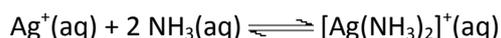
C

Silberchlorid und -bromid können mit Hilfe von Ammoniak unter Ausbildung eines Amminkomplexes in Lösung gebracht werden. Die Bildung des Amminkomplexes soll untersucht werden. Dafür wird der folgende Versuchsaufbau gewählt: Zwei Silberelektroden, die über ein Voltmeter miteinander verbunden sind, tauchen in jeweils 100 mL einer Silbernitrat-Lösung der Konzentration $c(\text{AgNO}_3) = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein. Beide Halbzellen sind über einen Stromschlüssel („Salzbrücke“) miteinander verbunden. Die eine Lösung bleibt unverändert (Halbzelle 1), zu der anderen wird portionsweise Ammoniaklösung der Konzentration $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hinzugefügt (Halbzelle 2). Die Tabelle zeigt die jeweils nach Zugabe abgelesene Spannung ($T = 298 \text{ K}$):

Zugabe V_{NH_3} in mL	0	20,0	30,0	40,0
Spannung U_{gem} in V	0	0,192	0,224	0,242

e) Berechnen Sie die Silberionenkonzentration in der Halbzelle 2 jeweils nach Zugabe der Ammoniaklösung! Bestimmen Sie die jeweilige Stoffmenge an Silberionen!

Es wird davon ausgegangen, dass sich ein Diamminsilberkomplex bildet:



f) Berechnen Sie die Konzentration von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ und NH_3 in der Halbzelle 2 jeweils nach Zugabe der Ammoniaklösung. Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante!

Tragen Sie alle Ergebnisse der Aufgaben d) und e) in der Tabelle auf Ihrem Antwortbogen ein! Stellen Sie Ihren Rechenweg exemplarisch für jeweils eine Größe dar!

g) Zeigen Sie analog zu Aufgabenteil f), dass die Bildung eines Monoamminsilberkomplexes aufgrund der Messergebnisse ausgeschlossen werden kann!

Aufgabe 4-04 Ein unbekanntes Salz

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

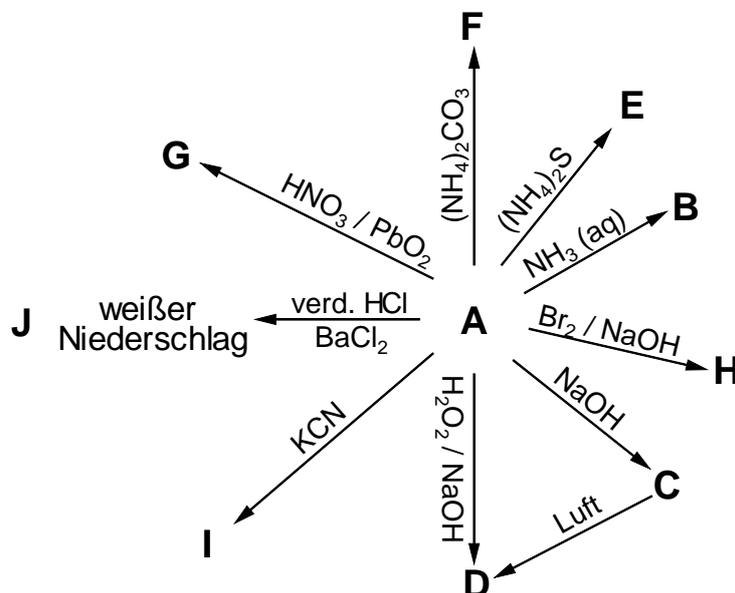
Bestandteil	Massenanteil in %
Kohlenstoff	0,00
Wasserstoff	3,62
Sauerstoff	57,38

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Stickstoff	0,00
Chlor	0,00
Schwefel	14,38

Eine Formeleinheit von **A** enthält nur ein Atom **X** und sonst keine weiteren Elemente als die bei der Elementaranalyse angegebenen. Wird **A** thermogravimetrisch untersucht, ist bis zum Einsatz einer vollständigen Zersetzung insgesamt ein Massenverlust von etwa 32 % der Ausgangsmasse detektierbar.

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



- Bestimmen Sie das Metall **X** und geben Sie die Summenformel der Verbindung an.
- Um welche Verbindung handelt es sich bei **A**?
- Um welche Verbindungen **B** bis **J** von **X** handelt es sich? Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen für die im obigen Schema angegebenen Reaktionen!

Aufgabe 4-05 Elektrochemie und Gleichgewicht

In eine verdünnte wässrige Lösung, die 0,100 mol Zinnperchlorat ($\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$) enthält, werden 30,00 g metallisches Blei eingebracht. Nach Einstellen des Gleichgewichts (bei 25 °C) wird ein metallischer Rückstand beobachtet.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der stattfindenden Gleichgewichtsreaktion!
(Hinweis: Das Perchlorat-Anion verhält sich inert und ist nicht an der Reaktion beteiligt!)
- b) Woraus besteht der metallische Rückstand?

Der Rückstand wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Masse des Rückstandes beträgt 27,50 g.

- c) Welche Stoffmengen von Zinn und Blei sind in der Lösung verblieben?
- d) Welches der Metalle sollte das positivere Standard-Reduktionspotential aufweisen?
- e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus Aufgabenteil a) und bestimmen Sie die Differenz der Standard-Reduktionspotentiale beider Metalle. Gehen Sie dazu von einer Stoffmenge an Blei(II)-Ionen von $n(\text{Pb}^{2+}) = 0,025 \text{ mol}$ in der Lösung aus.

Das Experiment wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch wird Zinn(II)-chlorid (SnCl_2) anstelle des Perchlorats verwendet. Zusätzlich zu dem im ersten Experiment beschriebenen metallischen Rückstand wird diesmal auch die Bildung eines schwerlöslichen, farblosen Salzes beobachtet.

- f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der stattfindenden Reaktion!
- g) Um welches schwer lösliche Salz handelt es sich?

Das schwerlösliche Salz und der metallische Rückstand werden voneinander getrennt. Nach Trocknung beträgt die Masse des metallischen Rückstandes 22,81 g. Das Volumen der Lösung beträgt 1,0 L.

- h) Durch welche Maßnahme können das schwer lösliche Salz und der metallische Rückstand in einfacher Weise voneinander getrennt werden?
- i) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt des farblosen Salzes! Nehmen Sie hier für die Gleichgewichtskonstante aus Aufgabenteil e) einen Wert von $K = 0,394 \text{ an!}$

Hinweis: Mögliche Komplexbildungen sollen nicht beachtet werden. Es wird angenommen, dass sich keine Zinn-Blei-Legierungen bilden, sondern die Metalle in reiner Form nebeneinander abgeschieden werden. Es wird vorausgesetzt, dass sich alle Ionen ideal verhalten. Alle Reaktionen sollen unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden. Die mögliche Bildung von basischen Zinnsalzen, etwa wie Zinnhydroxychlorid ($\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$), wird vernachlässigt und soll unberücksichtigt bleiben.

Aufgabe 4-06 Verbindungen gesucht!

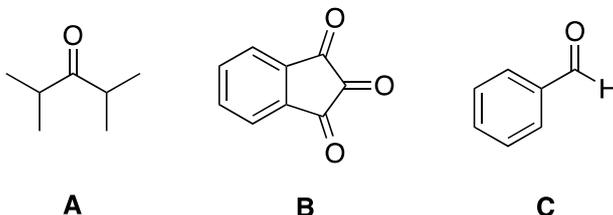
A und **B** sind weiße kristalline Substanzen. Beide sind gut wasserlöslich. Die wässrige Lösung von **A** reagiert neutral, die wässrige Lösung von **B** leicht sauer.

Wird eine wässrige Lösung von 2 g **A** mit einer wässrigen Lösung von 1 g **B** versetzt, bilden sich etwa 1,7 g eines weißen Niederschlags **C**, der sich unter Einfluss von Tageslicht nach und nach dunkel färbt. Wird eine wässrige Lösung von **A** mit der wässrigen Lösung von **D** versetzt, entsteht zunächst ein brauner Niederschlag **E**, der sich im Überschuss von **D** wieder zu einer klaren Lösung löst. Wird **E** über 160 °C erhitzt und ein glühender Holzspan in den Gasraum gehalten, so glüht dieser auf. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung von **B** bleibt kein Rückstand. Wird die Lösung von **B** mit einer wässrigen Lösung von **F** versetzt und erhitzt, erlischt ein in den Gasraum gehaltener glühender Holzspan. **F** zeigt eine gelbe Flammenfärbung. Wird **C** mit einer wässrigen Lösung von **D** behandelt, entsteht eine klare Lösung. Beim Erhitzen von **F** entstehen in Gegenwart von Luft braune Dämpfe.

a) Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A - F** an!

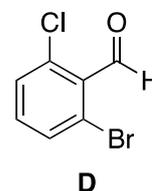
Aufgabe 4-07 Carbonyle und Wasser

Carbonylverbindungen stehen in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit ihren entsprechenden Hydraten.



a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Hydrate von **A**, **B** und **C**. Bei welcher der drei Carbonylverbindungen sollte die Hydratbildung am leichtesten, bei welcher am schwersten erfolgen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Wird der Aldehyd **D** mit Natronlauge umgesetzt, so kann im Produkt kein Hydrat nachgewiesen werden. Stattdessen wird nach Extraktion mit Dichlormethan eine gelbliche Flüssigkeit **E** erhalten. Das Massenspektrum von **E** zeigt drei Hauptsignale bei 190, 192 und 194.



- b) Zeichnen Sie die Strukturformel von **E**! Wie ist das Auftreten der drei Hauptsignale im Massenspektrum zu erklären?
- c) Schlagen Sie einen (dreistufigen) Mechanismus für die Umsetzung von **D** mit Hydroxid-Anionen (OH^-) zu **E** vor. (Hinweis: Der erste Schritt ist ein nukleophiler Angriff des Hydroxid-Anions an der Carbonylgruppe. Zur Vereinfachung soll angenommen werden, dass Wasser nicht als Protonendonator fungiert bzw. nicht an der Reaktion teilnimmt.)

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Zur Aufklärung des Mechanismus wurde die Kinetik der Reaktion von **D** zu **E** photometrisch untersucht (Tab. 1 und Tab. 2)

Tab. 1: Extinktion der Verbindungen **D** und **E** in Abhängigkeit von der Konzentration zur Kalibrierung (58 °C, $d = 1 \text{ cm}$)

Substanz	Konzentration	Extinktion
D	$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	4,92
E	$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,71

Tab. 2: Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit (58 °C, $c_0(\text{D}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$)

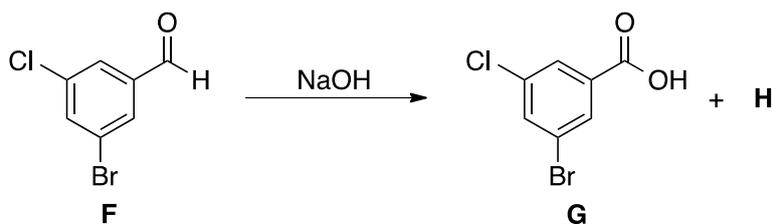
Zeit in s	20	40	60	80	100
Extinktion	3,59	2,68	2,06	1,63	1,34

- d) Leiten Sie für den in c) angegebenen Mechanismus das zu erwartende Geschwindigkeitsgesetz (Ausdruck für $\frac{dc(\text{E})}{dt}$) ab. Nehmen Sie dabei an, dass der erste Schritt ein vorgelagertes Gleichgewicht ist, dessen Einstellung viel schneller abläuft als die folgenden Reaktionsschritte. Benutzen Sie, falls nötig, die Näherung des quasi-stationären Fließgleichgewichts!
- e) Bestimmen Sie die Konzentration von **D** zu den in Tab. 2 angegebenen Zeitpunkten.
- f) Ermitteln Sie graphisch durch eine geeignete Auftragung die Reaktionsordnung sowie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.
- g) Entscheiden Sie, ob das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz mit Ihrem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus konform ist. Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Wird die kinetische Untersuchung (unter sonst gleichen Bedingungen) mit Natronlauge der Konzentration $c_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt, so wird die gleiche Reaktionsordnung beobachtet, die Reaktionsgeschwindigkeit vervierfacht sich.

- h) Was folgt daraus für das Geschwindigkeitsgesetz?
- i) Ist diese Beobachtung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus konform? Begründen Sie Ihre Antwort!

Der zu **D** isomere Aldehyd **F** wird unter gleichen Bedingungen umgesetzt, wobei jedoch eine völlig andere Reaktion beobachtet wird:



- j) Geben Sie die Strukturformel von **H** an. Begründen Sie anhand relevanter Oxidationszahlen, um welche Art von (Redox-)Reaktion es sich handelt. (Hinweis: Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Hydrid-Ion übertragen.)

Aufgabe 4-08 Zucker, Vitamin C und Glycosylierung

Eine unbekannte D-Aldothreose **A** reagiert mit konz. Salpetersäure zu einer optisch inaktiven Zuckersäure **B**.

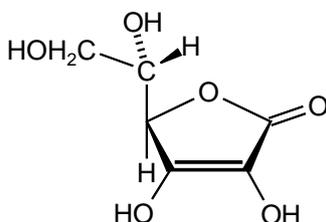
Die D-Aldothreose reagiert mit Cyanwasserstoff und dann mit wässriger Bariumhydroxid-Lösung zu zwei epimeren Onsäuren **C** und **D** mit der Summenformel $C_5H_{10}O_6$.

Verbindungen **C** und **D** stehen jeweils im Gleichgewicht mit zwei heterocyclischen Verbindungen **E** und **F**, die unter Wasserabspaltung aus **C** bzw. **D** entstanden sind.

Die Verbindungen **C** und **D** ergeben mit konz. Salpetersäure die Verbindungen **G** und **H**. **G** ist eine optisch inaktive und **H** eine optisch aktive Verbindung.

a) Geben Sie die Fischer-Projektionen aller Verbindungen **A** bis **H** an!

Vitamin C (Ascorbinsäure) kann aus Zuckern gewonnen werden und hat die nachfolgende Struktur:



b) Bestimmen Sie alle stereogenen Zentren von Vitamin C und bezeichnen Sie diese nach der R/S-Nomenklatur.

c) Liegt in der abgebildeten Struktur ein D- oder L-Zucker vor? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand der Fischer-Projektion!

In der analytischen Chemie wird der Vitamin C-Gehalt am besten mit Hilfe von Redoxreaktionen bestimmt. Eine gängige Methode ist die direkte Bestimmung in wässriger saurer Lösung mit Kaliumiodat-Maßlösung, KIO_3 . Als Indikator dient Stärkelösung.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Ascorbinsäure mit Kaliumiodat! (Verwenden Sie hierbei anstelle von Strukturformeln die Summenformeln. Hinweis: Pro Ascorbinsäure-Molekül werden zwei Elektronen übertragen!).

e) Zeichnen Sie eine mögliche Strukturformel der Dehydroascorbinsäure! (Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden.)

f) Welche Farbänderung der Lösung ist am Umschlagspunkt zu beobachten? Formulieren Sie, ausgehend von Iodat, eine Reaktionsgleichung, die diese Farbänderung erklären kann.

Ascorbinsäure reagiert schwach sauer und eine Titration mit Natronlauge wäre denkbar.

g) Aus welchem Grund könnte eine alkalimetrische Bestimmung unter Umständen ungenau sein?

Die Übertragung eines Glucoseresestes (oder allgemein eines Zuckers) auf nucleophile funktionelle

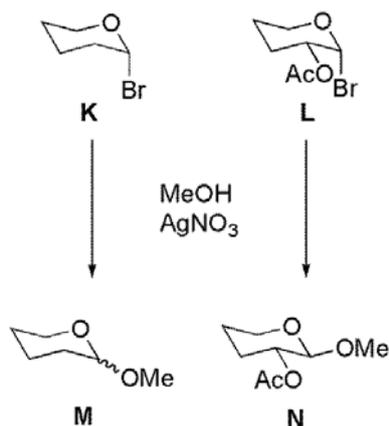
Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Gruppen wird als Glycosylierung bezeichnet. Derartige Reaktionen sind für die Synthese und Funktionalisierung von bioaktiven Molekülen von großer Bedeutung. Für die selektive Durchführung wird häufig der anomere Effekt ausgenutzt. Als anomeren Effekt bezeichnet man diejenige stereoelektronische Wechselwirkung, die in 2-Pyranderivaten Heteroatom-Substituenten in axialer Position stabilisiert. Exemplarisch sei dafür das Gleichgewicht zwischen **I** und **J** gezeigt, welches auf der Seite von **J** liegt.



h) Erläutern Sie anhand der Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Sauerstoffs und denen der Kohlenstoff-Brom-Bindung die Gleichgewichtslage zwischen **I** und **J**.

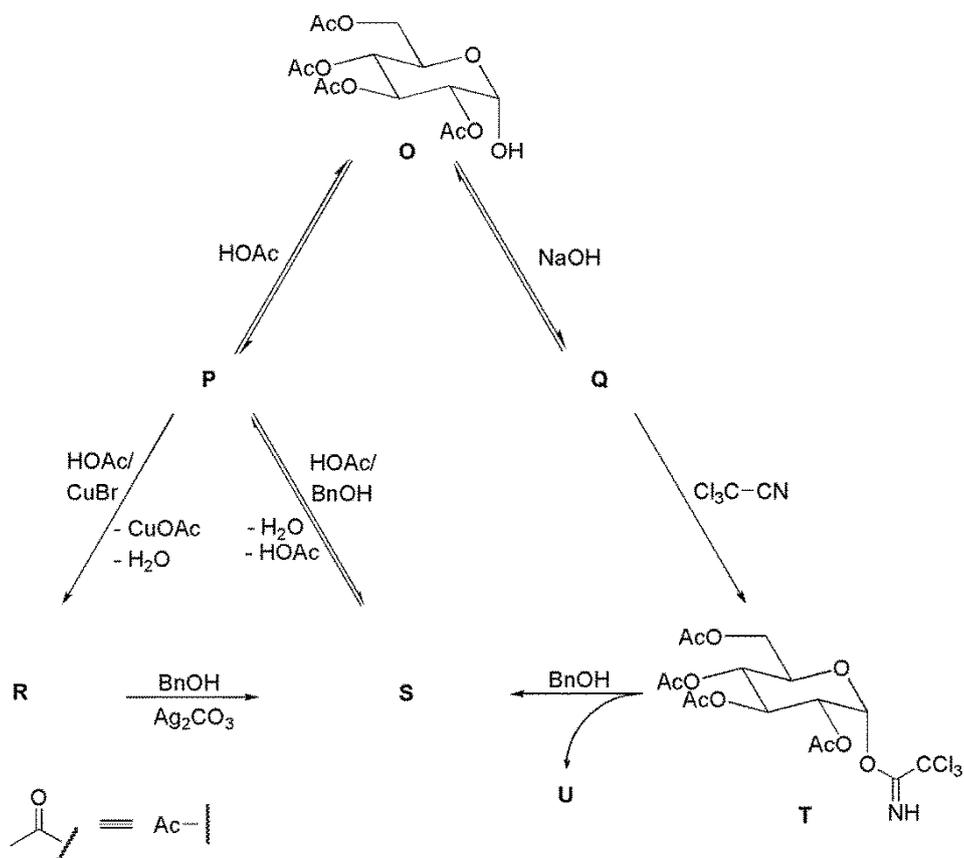
Neben dem anomeren Effekt, können auch benachbarte Gruppen einen Einfluss auf die Reaktivität besitzen, wie das folgende Reaktionsschema zeigt:



i) Erklären Sie anhand der jeweiligen Zwischenstufen der Reaktion wie die unterschiedlichen Stereoselektivitäten bei der Umsetzung von **K** bzw. **L** mit Methanol und Silbernitrat zustande kommen.

Für die Glycosylierung von Alkoholen (hier: Benzylalkohol, Bn-OH) existieren verschiedene Strategien, die in folgendem Schema zusammengefasst sind:

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



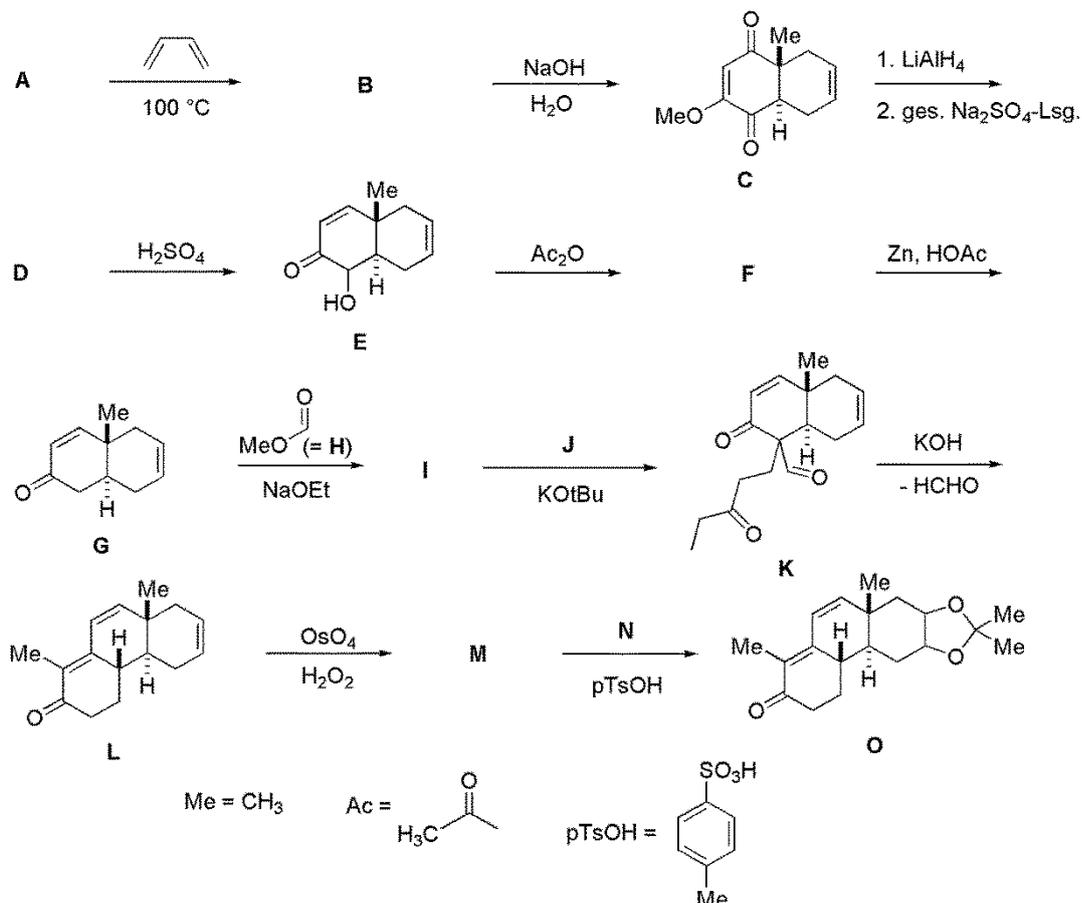
j) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **P**, **Q**, **R**, **S**, **T** und **U** an.

k) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **Q** zu **T**. Kürzen Sie dabei den Rest außerhalb des reaktiven Zentrums als **R** ab.

Aufgabe 4-09 Steroid-Synthese

1951 publizierte der spätere Nobelpreisträger Robert B. Woodward eine 39-stufige Totalsynthese für Cholesterol, die ausgehend von **A** im Wesentlichen auf elementaren Reaktionen der organischen Chemie basierte. Die ersten Reaktionsteile der Totalsynthese zeigt folgende Abbildung:

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



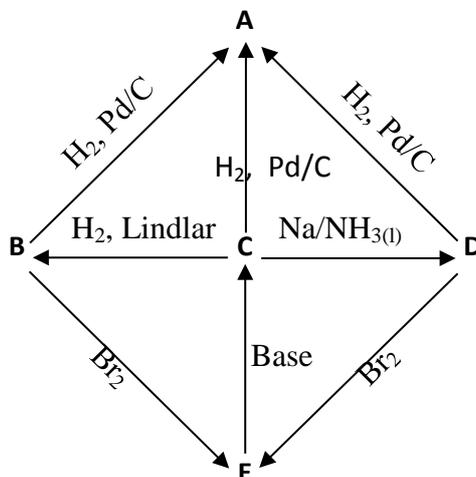
Folgende weitere Informationen sind gegeben:

- **B** und **C** sind Isomere.
- Verbindung **I** ist eine 1,3-Dicarbonylverbindung.
- Verbindung **M** besitzt drei Sauerstoffatome.
- Bei der Reaktion von **I** zu **K** handelt es sich um eine Michael-Addition.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B**!
- Warum liefert die Umsetzung von **A** mit Butadien ausschließlich Produkt **B**, jedoch nicht **C**?
- Um welche Art von Isomeren handelt es sich bei **B** und **C**? Formulieren Sie den Mechanismus der Isomerisierung. Warum läuft die Reaktion bevorzugt in Richtung von **C** ab? Wie viele Isomere von **C** werden gebildet?
- Geben Sie die Strukturen von **D** und **F** an.
- Geben Sie die Strukturen von **I**, **J**, **M** und **N** an.
- Warum wird bei der Reaktion von **L** mit $\text{OsO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ eine Doppelbindung selektiv umgesetzt?
- Wie viele Stereoisomere entstehen von der Verbindung **O**?

Aufgabe 4-10 Oligocarbonsäuren

Gegeben sei folgendes Reaktionsschema:



A hat eine molare Masse von $118,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Verhältnisformel von **C** ist $\text{C}_{2n}\text{O}_{2n}\text{H}_n$. **B** und **D** sind Diastereomere. **E** hat drei Stereoisomere. Die im Schema genannte Base ist nicht nucleophil.

- Bestimmen Sie die Summenformeln der Verbindungen **A** bis **E**!
- Geben Sie die Strukturformeln aller fünf Verbindungen an und benennen Sie sie nach IUPAC. Verzichten Sie auf Lokanten, wenn der Name auch ohne eindeutig ist (Beispiel: Butanon statt But-3-en-2-on).
- Welche Namen besitzen die Salze der Verbindungen **A**, **B** und **D**?
- Zeichnen Sie die drei Stereoisomere von **E**! Bestimmen Sie an allen stereogenen Zentren die absolute Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur.
- Entsteht bei der Bromierung von **B** oder **D** ein Enantiomerenpaar? Zeichnen Sie jeweils die Reaktionsmechanismen der Bromierungen von **B** bzw. **D** und begründen Sie mit diesen, welche Stereoisomere entstehen!
- Welche Farbe besitzt eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak? Welche chemische Eigenschaft besitzt sie?

Eine klassische Möglichkeit der Darstellung von **D** ist folgende: In einer Knoevenagel-Kondensation wird aus Propandisäurediethylester und Glyoxalsäure (Ethanal säure) mit Ethanolat als Katalysator und Ethanol als Lösungsmittel ein Diester synthetisiert. Dieser wird dann in heißer Säure hydrolysiert und decarboxyliert.

- Geben Sie den Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation an.
- Formulieren Sie den Mechanismus der Decarboxylierung! Bedenken Sie dabei, dass dieser über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft.

Vierte Runde (Praxis)

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.

A

Bestimmung der Carbonathärte in Leitungswasser (temporäre Härte)

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

100-mL Vollpipette, Peleusball, Weithals-Erlenmeyerkolben, 25-mL Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Glasstab, Gasbrenner mit Dreifuß und Ceranfeld bzw. Keramikdrahtnetz, evtl. Thermometer 0 – 100°C

Chemikalien:

Leitungswasser aus der bereitgestellten Flasche	
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, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 20 \%$ (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Mit einer Vollpipette werden genau 100 mL der Wasserprobe 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 aufgeköcht, um gelöstes Kohlenstoffdioxid zu vertreiben, auf 30 – 35°C abgekühlt und nach Zugabe von 3 weiteren Tropfen der Indikatorlösung bis zum erneuten Farbumschlag titriert.

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Entsorgung:

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

- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Hydrogencarbonat im Wasser!
- Aus welchem Grund muss das Kohlenstoffdioxid durch Aufkochen vertrieben werden?

B

Bestimmung der Gesamthärte in Leitungswasser

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

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

Chemikalien:

Leitungswasser aus der bereitgestellten Flasche	
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01$ mol/L	
Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ (im Abzug)	
Indikatorpuffertablette (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Sicherheitsvorschriften:

Konzentrierte Ammoniak-Lösung unter dem Abzug handhaben!

Durchführung:

Mit einer Vollpipette werden genau 50 mL der Wasserprobe entnommen, in einen Erlenmeyerkolben überführt und darin 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, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01$ 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.

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

- c) *Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na₂EDTA-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in mmol/L an Calcium- und Magnesium-Ionen im Wasser!*

C

Bestimmung der Calciumhärte in Leitungswasser

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

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

Chemikalien:

Leitungswasser aus der bereitgestellten Flasche	
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01$ mol/L)	
Kaliumhydroxid-Lösung, $w(\text{KOH}) = 25 \%$,	
Calconcarbonsäure (s), Verreibung mit Natriumchlorid, $w(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}) = 0,2 \%$ (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Mit einer Vollpipette werden genau 50 mL der Wasserprobe 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 Na₂EDTA-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,01$ 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 Na₂EDTA-Lösung, in den Abguss gegeben werden.

- d) *Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na₂EDTA-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und 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?*

Aufgabe 4-12 Cerimetrische Bestimmung von Nitrit

In diesem Experiment wird die Massenkonzentration von Nitrit cerimetrisch in einer Probenlösung bestimmt. Cer(IV) wird dabei zu Cer(III) reduziert.

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

Sicherheitshinweise: Schutzbrille und Schutzkittel tragen! Die cerhaltige Maßlösung ist stark sauer. Vorsicht beim Arbeiten mit der konzentrierten Salpetersäure.

Achtung: Vorsicht mit dem Thermometer und der Bürette beim Rühren mit dem Magnetrührer. Unbedingt darauf achten, dass das Magnetrührstäbchen nicht gegenslägt und Bürette und/oder Thermometer zerstört.

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

100-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, Peleusball, 2 250-mL-Bechergläser, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, Thermometer 0 – 100°C

Chemikalien:

Nitrit-haltige Probelösung im 100-mL-Messkolben (Bitte <u>unbedingt</u> die Nummer des Kolbens auf dem Antwortblatt angeben!)	
Cer(IV)-sulfat-Maßlösung $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,1 \text{ mol/L}$	
Salpetersäure konz., $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ (ätzend, C) (im Abzug mit Messpipette)	
Ferroin-Lösung, $c([\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6]\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol/L}$, (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Zur Bestimmung von Nitrit werden mit einer Vollpipette genau 20 mL der Cer(IV)-sulfat-Maßlösung in einem 250-mL-Becherglas vorgelegt, mit etwa 50 mL demineralisiertem Wasser verdünnt und mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Lösung wird mit dem Magnetheizrührer auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Die Nitrit-haltige Probelösung wird in die Bürette gefüllt und auf die Nulllinie eingestellt. Dann wird die Bürette abgesenkt, so dass ihre Spitze gerade in die Cersulfat-Lösung eintaucht. Man titriert mit der Probenlösung, bis die kräftige Gelbfärbung der vorgelegten Lösung fast verschwunden ist. Es werden 2 – 3 Tropfen der Ferroinlösung hinzugesetzt und langsam bis zum Umschlag von blaugrau nach schwachrosa titriert.

Entsorgung:

Austitrierte Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Nitrit mit Cer(IV)-sulfat!
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Nitrit-Lösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration in mg/L an Nitrit in Ihrer Probelösung!

Aufgabe 4-13 **Qualitative Analyse**

In den Reagenzgläsern befinden sich acht unbekannte wässrige Lösungen. Jede Lösung enthält nur ein Salz, das formal aus einem Kation und einem Anion aus der nachfolgenden Liste besteht. Jedes Ion kommt nur einmal in einem der Salze vor.

Kationen: NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}

Anionen: CH_3COO^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , OH^- , Br^- , Cl^- , SCN^-

Notieren Sie die Nummer Ihrer Analyse auf dem Antwortbogen! Identifizieren Sie die Salze in den Lösungen 1 – 8 und tragen Sie das Ergebnis auf Ihrem Antwortbogen ein. Unten stehend finden Sie eine Löslichkeitstabelle der Ionen, die Sie als Hilfe verwenden können.

Geräte:

2 Well Plates (Tüpfelplatten), 10 Einweg-Kunststoffpipetten, Reagenzglasständer, Gasbrenner, Ceranfeld/schwarze Pappe zum Unterlegen, Reagenzglasklammer, pH-Papier, Magnesiastäbchen

Chemikalien:

8 Reagenzgläser mit Salzlösungen (nummeriert von 1 – 8)

demineralisiertes Wasser

Sicherheitshinweis: Behandeln Sie alle Lösungen so, als wären sie toxisch und ätzend.

Durchführung:

Es werden mit der Einwegpipette jeweils einige Tropfen einer unbekanntes Lösung in eine Mulde der Well Plate gegeben und mit einigen Tropfen einer anderen Lösung versetzt. Durch die Beobachtung der Reaktion werden die Lösungen identifiziert.

Anmerkungen:

Treffen Sie keine voreiligen Schlussfolgerungen, warten Sie, wenn nötig, 1 - 2 Minuten. Achten Sie gewissenhaft auf alle Anzeichen etwaiger Reaktionen. Denken Sie auch daran, dass auch die pH-Werte der Lösungen und dadurch bedingte Reaktionen einen Hinweis liefern können.

Löslichkeitstabelle bei 25 °C

	Ag ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Pb ²⁺	Mg ²⁺	Co ²⁺	NH ₄ ⁺	Fe ³⁺
PO ₄ ³⁻	↓ GB	Trüb W		↓ W	↓ W	↓ HB	↑	↓ GB
Cl ⁻	↓ W → GR			↓ W				
SO ₄ ²⁻				↓ W				
SCN ⁻	Trüb W							↓ R
OH ⁻	↓ GB			↓ W	↓ W	↓ HB	↑	↓ GB
OAc ⁻								R
NO ₃ ⁻								
Br ⁻	↓ W			↓ W				

↓ = Niederschlag, ↑ = Gas kann zur Identifizierung genutzt werden, Trüb = Trübung,

→ = Änderung im Laufe der Zeit

Farben: GB = gelblich/braun, W = weiß, HB = hellblau, R = rot, GR = grau

kein Eintrag: keine zu beobachtende Reaktion

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

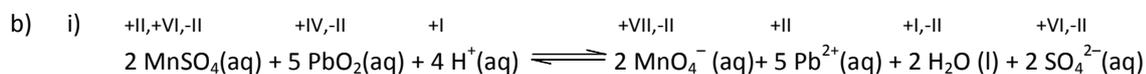
Die Lösungen sind ausführlicher dargestellt, als es von den Schülerinnen und Schülern erwartet wird. Es soll denen, die ein Fachgebiet nicht so gut beherrschen, helfen, die Lösungswege nachzuvollziehen.

Die Lösungen der ersten Runde

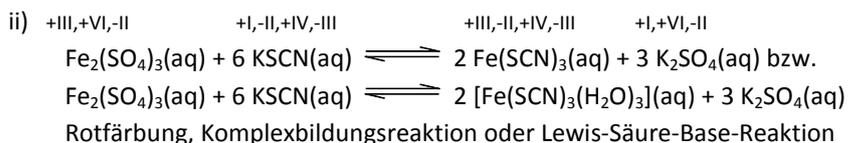
Lösung Aufgabe 1-01

a)	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Calcium
	CO ₂	H ₂ O, H ⁺	O ₂ , OH ⁻	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	Ca ²⁺
	Schwefel	Phosphor	Kalium	Magnesium	
	SO ₄ ²⁻ , SO ₂	H _{3-n} (PO ₄) ⁿ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	
	Mangan	Eisen	Zink	Kupfer	Molybdän
	Mn ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	MoO ₄ ²⁻
	Bor	Chlor	Nickel		
	H _{3-n} BO ₃ ⁿ⁻	Cl ⁻	Ni ²⁺		

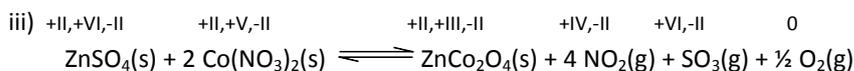
Anmerkung: Die bei Phosphor und Bor angegebenen Formeln werden nicht erwartet, sondern nur eine Spezies, die sich jeweils aus den Formeln für n = 0, 1,2,3 ableiten lässt.



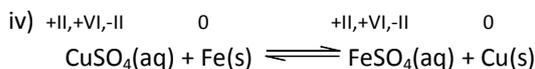
Violettfärbung, Redoxreaktion



Rotfärbung, Komplexbildungsreaktion oder Lewis-Säure-Base-Reaktion



Grünfärbung, Redoxreaktion



Rotfärbung des Eisens/Kupferabscheidung, Redoxreaktion

c) Nur Eisen(III)- und Eisen(II)-Ionen lassen sich eindeutig identifizieren, da sie beide schwerlösliches Eisen(III)-hydroxid bilden und sich dieses weder im Überschuss von Natronlauge noch von Ammoniak löst:

	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
NaOH	Mn(OH) ₂ (s) → MnOOH (s)	Fe(OH) ₂ (s) → Fe(OH) ₃ (s)	Fe(OH) ₃ (s)	Zn(OH) ₂ (s) → [Zn(OH) ₄] ²⁻ (aq)	Cu(OH) ₂ (s) → [Cu(OH) ₄] ²⁻ (aq) bzw. CuO (s)	Ni(OH) ₂ (s)
NH ₃	[Mn(NH ₃) ₆] ²⁺ (aq) → MnOOH (s)	{[Fe(NH ₃) ₆] ²⁺ (aq)} → Fe(OH) ₃ (s)	Fe(OH) ₃ (s)	Zn(OH) ₂ (s) → [Zn(NH ₃) ₆] ²⁺ (aq)	Cu(OH) ₂ (s) → [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ (aq)	Ni(OH) ₂ (s) → [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ (aq)

Anmerkung: Die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) durch Luftsauerstoff erfolgt wesentlich langsamer, als die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III), so dass eine Unterscheidung möglich ist.

Lösungen Runde 1

- d) Kalium zeigt eine rosafarbene und Calcium eine rote Flammenfärbung. Als Hilfsmittel wird oft ein blaues Cobaltglas eingesetzt. Dieses filtert die gelbe Natriumflamme, die eigentlich immer zu beobachten ist, heraus und lässt so die Flammenfärbung des Kaliums besser sichtbar werden.
- e) Die Flammenfärbung beruht auf dem thermisch angeregten Übergang eines Valenzelektrons in ein höheres energetisches Niveau. Kehrt dieses Valenzelektron auf das ursprüngliche, energetische Niveau zurück, wird die Energie in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben (Emission).
- Es gilt $E = h \cdot \nu$ und $c = \nu \cdot \lambda$ (Anmerkung: anstelle von ν auch f)
 $\Rightarrow E = h \cdot c / \lambda$ Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge (Farbe) an. Aufgrund energetischer Unterschiede in der Elektronenanregung sind unterschiedliche Farben zu beobachten.
- f) In der Brennerflamme gibt es einen Reduktionsbereich, der Elektronen liefert und das Kation zum Metall reduzieren kann.

Lösung Aufgabe 1-02

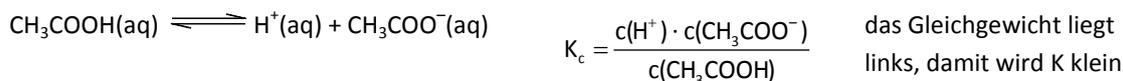
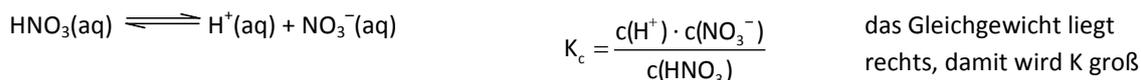
- a) Kalisalpeter: KNO_3 , Chilesalpeter: NaNO_3 , benannt nach einem der Hauptvorkommen in Chile.
- b) $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- c) Druckerhöhung, Konzentrationsänderungen (Produkt entfernen, Edukte zugeben), Temperatur erniedrigen.
- d) In Abhängigkeit der Temperatur ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Es muss aber auf jeden Fall die Aktivierungsenergie der Reaktion erreicht werden, da sonst keine Reaktion stattfinden kann.
- e) Katalysatoren haben auf die Gleichgewichtslage einer Reaktion keinen Einfluss, da sie sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion katalysieren.

f)	gefordert K_c, K_p	Massenwirkungsgesetz (allg.)	Produktsteigerung durch
i)	$K_p = p(\text{CO}_2)$	$K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{CaO})}{c(\text{CaCO}_3)}$	Druckerniedrigung Produkt (CO_2) entfernen
ii)	$K_p = \frac{p^2(\text{HCl})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)}$	$K = \frac{c^2(\text{HCl})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{Cl}_2)}$	Konzentrationsänderungen (Edukte zugeben, Produkt entfernen)
iii)	$K_c = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$	$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})}$	Konzentrationsänderungen (Produkte entfernen)
iv)	$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$	$K = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$	Druckerhöhung Konzentrationsänderungen (Edukte zugeben, Produkt entfernen)
v)	$K_c = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$	$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$	Konzentrationsänderungen (Edukt zugeben, Produkte entfernen, d. h. hier pH-Wert erhöhen)

Anmerkung: Alle Gleichgewichtskonstanten sind dimensionslos. Dies wird dadurch gewährleistet, in dem bei Konzentrationen c durch c^0 ($= 1 \text{ mol/L}$) bzw. bei Drücken p durch p^0 ($= 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) geteilt wird. In der allgemeinen Darstellung sind alle Reaktionsteilnehmer aufgeführt, auch wenn diese, z. B. im Falle heterogener Gleichgewichte, keinen Betrag zur Gleichgewichtskonstanten leisten.

- g) Die Gleichgewichtskonstante von Salpetersäure ist größer, da diese als starke Säure nahezu vollständig protolysiert:

Lösungen Runde 1



Anmerkung: Die Gleichgewichtskonstanten sind dimensionslos. Dies wird dadurch gewährleistet, in dem die Konzentrationen c durch c^0 ($= 1 \text{ mol/L}$) geteilt werden.

Lösung Aufgabe 1-03

	N_2	+	3 H_2	\rightleftharpoons	2 NH_3	Σ
Volumen zu Beginn (mL):	25		75		0	100
Volumen nach der Reaktion (mL):	$25 - x$		$75 - 3x$		$2 \cdot x$	$100 - 2x$

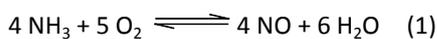
mit x = umgesetztes Volumen von Stickstoff

$$100 - 2x = 93,5 \quad \Rightarrow x = 3,25$$

Bei einer Ausbeute von 100 % würde $x = 25$ entsprechen (d. h. der gesamte Stickstoff bzw. der gesamte Wasserstoff haben reagiert):

$$\text{Prozentualer Umsatz} = \text{prozentuale Ausbeute} = \frac{3,25}{25} \cdot 100 \% = \frac{3 \cdot 3,25}{3 \cdot 25} \cdot 100 \% = 13 \%$$

b und c)



Annahme: 100 mol Gas verlassen den Absorber mit 4,2 mol O_2 / 1,6 mol NO / 94,2 mol N_2 , diese entsprechen 100 % der nicht absorbierten gasförmigen Bestandteile.

1,6 mol $\text{NO} \triangleq 10\%$ des insgesamt hergestellten $\text{NO} \Rightarrow$ Gesamtmenge $\text{NO} = 16 \text{ mol}$.

Für die Bildung von 16 mol NO werden nach Gleichung (1) 20 mol O_2 (aus der Luft) benötigt.

Damit ergibt sich für N_2 (vergesellschaftet mit Sauerstoff in der Luft): $\frac{20 \text{ mol}}{21 \%} \cdot 79 \% = 75,24 \text{ mol N}_2$

4,2 mol O_2 im Gas, das den Absorber verlässt, können nur aus Luftüberschuss im Ausgangsgemisch stammen.

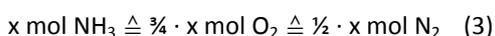
Luftüberschuss: 4,2 mol O_2 , daraus folgt für N_2 (vergesellschaftet mit Sauerstoff in der Luft): $\frac{4,2 \text{ mol}}{21 \%} \cdot 79 \% = 15,8 \text{ mol}$

Damit ist die Herkunft von $(75,24 + 15,8) \text{ mol} = 91,04 \text{ mol N}_2$ geklärt (Luftstickstoff). Der Rest $(94,2 \text{ mol} - 91,04 \text{ mol} = 3,16 \text{ mol})$ muss aus der Reaktion (2) resultieren.

Für 1 mol Ammoniak folgt aus Gleichung (2), (alle Terme dividiert durch 4):



Für $x \text{ mol NH}_3$ folgt daher aus Gleichung (2):



Für N_2 aus der Luft (vergesellschaftet mit Sauerstoff) ergibt sich: $\frac{3}{4} \cdot \frac{x \text{ mol}}{21 \%} \cdot 79 \% = 2,82 \cdot x \text{ mol N}_2 \quad (4)$

Der von (3) und (4) stammende Stickstoff ergibt den noch fehlenden Rest von 3,16 mol:

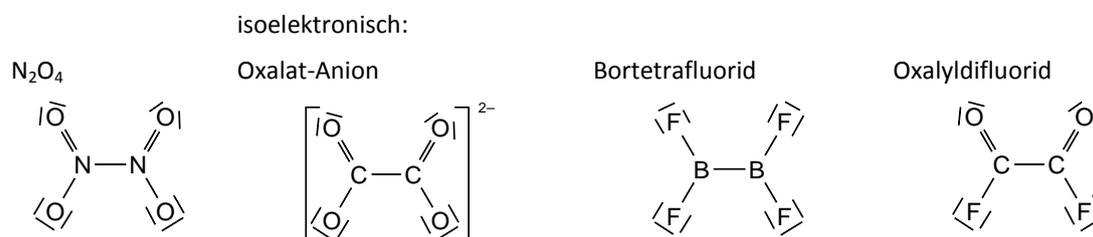
$$\frac{1}{2} \cdot x + 2,82 \cdot x \text{ mol} = 3,16 \text{ mol} \quad \Rightarrow x = 0,95$$

Gesamt eingesetztes NH_3 : $(16 + 0,95) \text{ mol} = 16,95 \text{ mol}$

Lösungen Runde 1

Ausbeute an NO: $\frac{16 \text{ mol}}{16,95 \text{ mol}} \cdot 100\% = 94,4\%$

- d) Stickstoffdioxid ist mit einer ungeraden Elektronenzahl von 17 ein Radikal. Derartige Teilchen sind zu-
meist nicht sehr stabil und hoch reaktiv. Durch die Ausbildung einer Bindung geht der radikalische Cha-
rakter verloren. Die Dimerisierung lässt sich durch eine Farbänderung (braun – farblos) oder durch mag-
netische Messungen (paramagnetisches Verhalten – diamagnetisches Verhalten) verfolgen.
- e)



Anmerkung: Bei N_2O_4 handelt es sich um ein 34-Elektronensystem. Bei N_2O_4 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ist nur eine der mög-
lichen Grenzstrukturen dargestellt! Bei isoelektronischen Teilchen muss die Gesamtelektronenzahl über-
einstimmen, nicht nur die der Valenzelektronen!

Lösung Aufgabe 1-04

- a) Anmerkung zur Lösung: 100 % Basensättigung (S) sind durch die Summe der Kationenladungen gegeben.
Da nur das Verhältnis der Kationenladungen zueinander zählt, müssen nicht erst ppm in andere Konzent-
rationen umgerechnet werden. Es kann eine relative Konzentration der jeweiligen Kationenladungen
verwendet werden, die sich aus der Ionenladung n^+ , dem Massenanteil des Kations c^m und dessen mola-
rer Masse M als $n^+ \cdot c^m/M$ ergibt. n^+ ist für Ca und Mg 2, für K und Na 1.

$$S = 100\% = 2 \cdot c^m(\text{Ca}^{2+})/M(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c^m(\text{Mg}^{2+})/M(\text{Mg}^{2+}) + 1 \cdot c^m(\text{K}^+)/M(\text{K}^+) + 1 \cdot c^m(\text{Na}^+)/M(\text{Na}^+)$$

Somit ist die Basensättigung eines jeden Ions durch seinen eigenen Beitrag zu dieser Gleichung gegeben.

Für beispielsweise Calcium ergibt sich:

$$S(\text{Ca}^{2+}) = \frac{[2 \cdot c^m(\text{Ca}^{2+})/M(\text{Ca}^{2+})]}{[2 \cdot c^m(\text{Ca}^{2+})/M(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c^m(\text{Mg}^{2+})/M(\text{Mg}^{2+}) + c^m(\text{K}^+)/M(\text{K}^+) + c^m(\text{Na}^+)/M(\text{Na}^+)]}$$

$$S(\text{Ca}^{2+}) = \frac{[2 \cdot 1250/40,08 \text{ g/mol}]}{[2 \cdot 1250/40,08 + 2 \cdot 150/24,31 + 200/39,10 + 10/22,99] \text{ g/mol}}$$

$$= \frac{62,375}{62,375 + 12,341 + 5,115 + 0,435} = \frac{62,375}{80,266} = 0,777 \quad (77,7\%)$$

Für die anderen Kationen ergibt sich analog:

$$S(\text{Mg}^{2+}) = \frac{[2 \cdot 150/24,31 \text{ g/mol}]}{[2 \cdot 1250/40,08 + 2 \cdot 150/24,31 + 200/39,10 + 10/22,99] \text{ g/mol}}$$

$$= \frac{12,341}{62,375 + 12,341 + 5,115 + 0,435} = \frac{12,341}{80,266} = 0,154 \quad (15,4\%)$$

$$S(\text{K}^+) = \frac{[200/39,10 \text{ g/mol}]}{[2 \cdot 1250/40,08 + 2 \cdot 150/24,31 + 200/39,10 + 10/22,99] \text{ g/mol}}$$

$$= \frac{5,115}{62,375 + 12,341 + 5,115 + 0,435} = \frac{5,115}{80,266} = 0,064 \quad (6,4\%)$$

Lösungen Runde 1

$$S(\text{Na}^+) = \frac{[10/22,99 \text{ g/mol}]}{[2 \cdot 1250/40,08 + 2 \cdot 150/24,31 + 200/39,10 + 10/22,99] \text{ g/mol}}$$

$$= \frac{0,435}{62,375 + 12,341 + 5,115 + 0,435} = \frac{0,435}{80,266} = 0,005 \quad (0,5 \%)$$

- b) Anmerkung zur Lösung: Es handelt sich um schwache Säuren, welche im Puffergleichgewicht mit ihren korrespondierenden Basen vorliegen. Die durch Protonen besetzten Kationenaustauscherplätze entsprechen den undissoziierten Säurefunktionen der Säuren **HA**, **HB**, **HC**, welche die pKs-Werte 6,0, 5,5 und 5,0 besitzen und in den Stoffmengenverhältnissen (jeweils Säure + Anionen) von 45 % : 40 % : 15 % vorkommen. Jede dieser Säuren **HA**, **HB**, **HC** muss mit ihrer korrespondierenden Base die Henderson-Hasselbalch-Gleichung erfüllen.

Für die Säurefunktion **HA** (mit pKs = 6,0 und einem Anteil von 45 % an den Kationenaustauscherfunktionen) ergibt sich:

$$\text{Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{pKs} - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \Rightarrow 6,3 = 6,0 - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \Leftrightarrow \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = 0,501$$

$$\text{Es gilt: } c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = 0,45 \Leftrightarrow c(\text{A}^-) = 0,45 - c(\text{HA})$$

$$\text{damit folgt: } \frac{c(\text{HA})}{0,45 - c(\text{HA})} = 0,501 \Leftrightarrow c(\text{HA}) = \underline{0,150}$$

Analog ergibt sich für die beiden anderen Säurefunktionen:

$$\text{Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{pKs} - \log \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \Rightarrow 6,3 = 5,5 - \log \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \Leftrightarrow \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} = 0,158$$

$$\text{Es gilt: } c(\text{HB}) + c(\text{B}^-) = 0,40 \Leftrightarrow c(\text{B}^-) = 0,40 - c(\text{HB})$$

$$\text{damit folgt: } \frac{c(\text{HB})}{0,40 - c(\text{HB})} = 0,158 \Leftrightarrow c(\text{HB}) = \underline{0,055}$$

$$\text{Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{pKs} - \log \frac{c(\text{HC})}{c(\text{C}^-)} \Rightarrow 6,3 = 5,0 - \log \frac{c(\text{HC})}{c(\text{C}^-)} \Leftrightarrow \frac{c(\text{HC})}{c(\text{C}^-)} = 0,050$$

$$\text{Es gilt: } c(\text{HC}) + c(\text{C}^-) = 0,15 \Leftrightarrow c(\text{C}^-) = 0,15 - c(\text{HC})$$

$$\text{damit folgt: } \frac{c(\text{HC})}{0,15 - c(\text{HC})} = 0,050 \Leftrightarrow c(\text{HC}) = \underline{0,007}$$

Die Säureanteile $c(\text{HA}) = 0,150$, $c(\text{HB}) = 0,055$, $c(\text{HC}) = 0,007$ ergeben in Summe 0,212. Es sind also 21,2 % der Kationenaustauscherplätze durch Protonen belegt.

- c) Die unter a) berechneten Werte stellen in Summe nicht 100 % Basensättigung dar, sondern nur 85 %, wenn 15 % der Kationenaustauscherplätze protoniert sind. Daher sind die unter a) ermittelten Werte einfach mit 0,85 zu multiplizieren:

$$S(\text{Ca}^{2+}) = 66,1\%; S(\text{Mg}^{2+}) = 13,1\%; S(\text{K}^+) = 5,4\%; S(\text{Na}^+) = 0,4\%$$

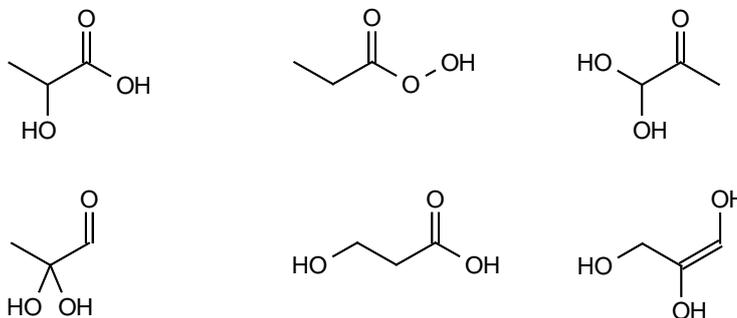
- d) Ein Großteil der Säurefunktionen des Bodens liegt bei diesem pH-Wert protoniert vor, es können also kaum andere Kationen im Boden zurückgehalten werden. Nährstoffe wie die genannten Kationen werden daher besonders leicht vom Regenwasser ausgewaschen.
- e) Metallkationen liegen in wässriger Lösung hydratisiert vor, im Falle von Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen z.B. als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Durch die hohe positive Ladungsdichte neigen diese Ionen zur Protonenabgabe: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$)
- f) Die unter e) erwähnte Protolyse kann sich auch 2- oder 3-stufig fortsetzen. In einem Puffersystem werden die dabei entstehenden Protonen aus dem Gleichgewicht dieser Kationenhydrat-Protolyse entfernt,

Lösungen Runde 1

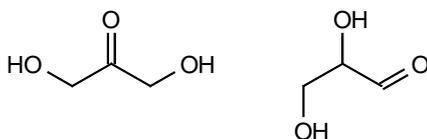
wodurch die Reaktion stark auf die Seite der Protolyseprodukte (hydratisierte Metallhydroxide) verschoben wird, so dass es zur Ausfällung der schwerlöslichen Hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ kommt.

Lösung Aufgabe 1-05

a) keine Kohlenhydrate:

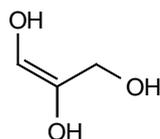


Kohlenhydrate:



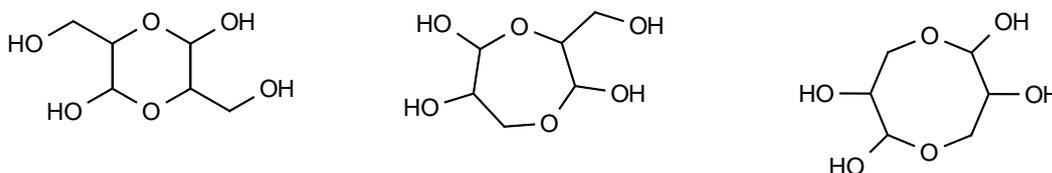
Anmerkung: eventuell sind nicht alle gezeigten Isomere stabil!

b)



Das Zwischenprodukt kann cis- oder trans (E/Z)-Stereoisomerie zeigen.

c)



Bevorzugt sollte der Sechsring gebildet werden, da aufgrund der minimalen Ringspannung die Ausbildung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen gegenüber anderen Ringgrößen energetisch günstiger ist.

d) Es handelt sich um eine zweifache Halbacetalbildung.

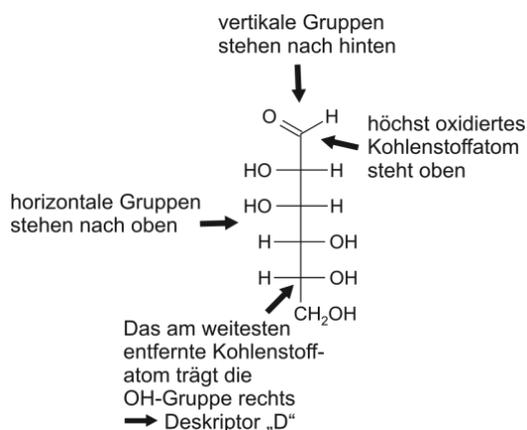
Lösung Aufgabe 1-06

a) Bei der Fischer-Projektion liegen horizontale Gruppen oberhalb der Zeichenebene, vertikale Gruppen unterhalb der Zeichenebene.

Die Kohlenstoffkette wird von oben nach unten gezeichnet, wobei das am höchsten oxidierte Kohlenstoffatom oben steht.

Steht die OH-Gruppe des vom höchstoxidierten Kohlenstoffatom am weitesten entfernten chiralen Kohlenstoffatoms auf der rechten (bzw. linken) Seite, bekommt das Molekül die Bezeichnung/den Deskriptor D (bzw. L).

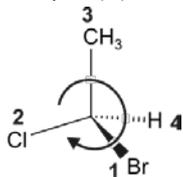
Lösungen Runde 1



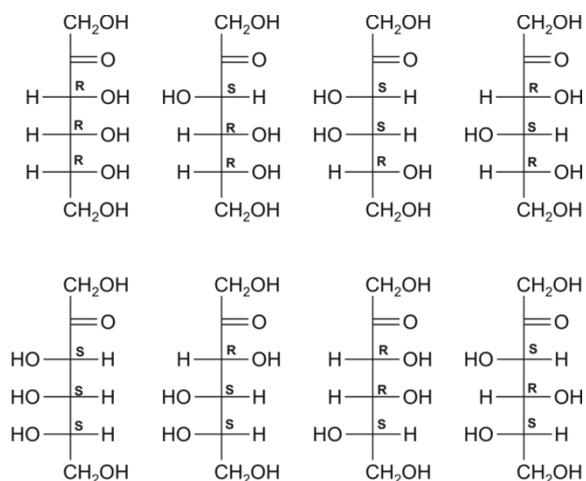
b) Bei der CIP-Nomenklatur werden den vier verschiedenen Liganden am chiralen Kohlenstoff-Atom unterschiedliche Prioritäten zugeordnet, die sich nach den Ordnungszahlen der unmittelbaren und nachfolgenden Atome richten: Je höher die Ordnungszahl, desto höher die Priorität.

- Das chirale Kohlenstoffatom liegt in der Papierebene. Der Ligand geringster Priorität wird nach hinten (hinter die Papierebene) orientiert, die anderen drei Liganden liegen vorne.
- Festlegung des Drehsinns: Pfeil von Ligand Nr. 1 (höchste Priorität) über Ligand 2 (zweithöchste P.) zum Liganden 3 (dritthöchste P.) verläuft im Uhrzeigersinn \Rightarrow R-Konfiguration, verläuft gegen den Uhrzeigersinn \Rightarrow S-Konfiguration.

Beispiel (R)-Brom-chlor-methyl-methan: Prioritäten: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$



c)



Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-01

Bitte kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an!

a) In welcher Verbindung besitzt das Metall eine Oxidationsstufe von +II?

SiO ₂	Li ₂ O	FeS ₂	H ₂ CrO ₄	KO ₂
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

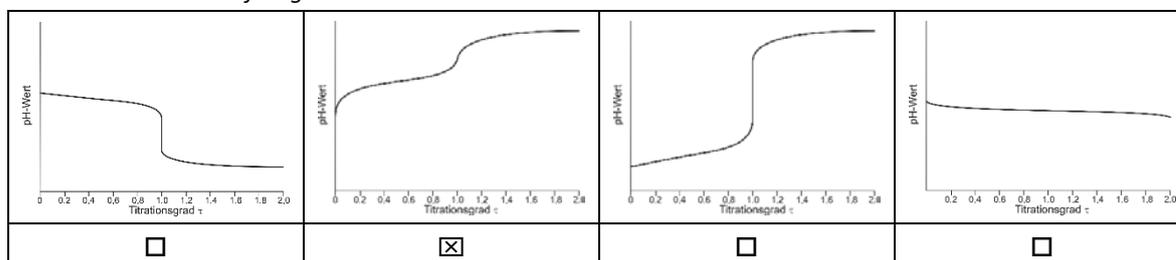
b) Welche Säure ist die stärkste?

$K_S = 10^{-3}$	$pK_S = 3$	$K_S = 10^{-10}$	$K_S = 10^{13}$	$pK_S = -10$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

c) Welches Atom hat den größten Atomradius?

Na	K	Al	Ca	As
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

d) Welcher Kurvenverlauf zeigt die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base?



e) Folgende Verbindungen werden jeweils in Wasser gelöst. Bei welcher reagiert die Lösung basisch?

Na ₂ S	FeCl ₃	P ₄ O ₁₀	CH ₃ COOH	HBr
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

f) Gegeben sei 1 L einer verdünnten Salzsäurelösung mit dem pH = 2.

Auf welches Volumen muss diese Portion verändert werden, damit der pH-Wert auf 3 steigt?

½ L	2 L	5 L	10 L	20 L
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

g) Gegeben sei 1 L einer verdünnten Salzsäurelösung mit dem pH = 2.

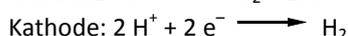
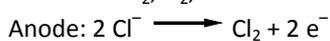
Wieviel festes Natriumhydroxid muss hinzu gegeben werden, damit der pH-Wert auf 3 steigt?

1,0 g	0,40 g	0,36 g	0,18 g	0,009 g
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Lösung Aufgabe 2-02

a) ns^1 mit $n \in \{2, 3, 4, 5, 6, 7\}$

b) Produkte: Cl₂, H₂, NaOH

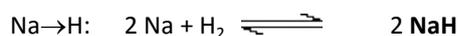
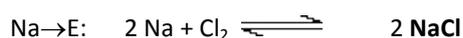
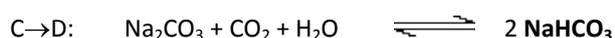
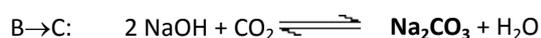
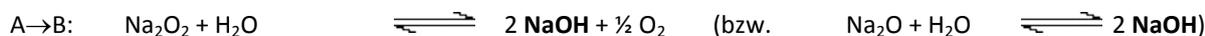
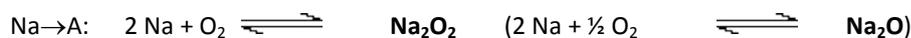


Lösungen Runde 2

c)

$$BO = \frac{(\text{bindende Elektronen} - \text{antibindende Elektronen})}{2} = \frac{8-3}{2} = 2,5, \text{ OZ von Sauerstoff in } O_2^+ : +\frac{1}{2}$$

d)



e) Es wird HCl-Gas in die wässrige Lösung eingeleitet. Dadurch erhöht sich die Chlorid-Ionen-Konzentration und das Löslichkeitsprodukt wird überschritten.

f) Man kann von einem beliebigen Wertepaar ausgehen, etwa

14 % NaCl führen zu einer Gefrierpunktserniedrigung ΔT_f von -10°C

14 % entsprechen 14 g in 86 g Lösungsmittel, für 1000 g Lösungsmittel sind dies:

$$x = \left(\frac{14 \cdot 1000}{86} \right) g = 162,79 \text{ g, Kochsalz mit } M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g/mol, } x = 2,785 \text{ mol}$$

2,785 mol führen zu -10°C , für 1 mol ergeben sich $-3,59^\circ\text{C}$.

1 mol NaCl entspricht 2 mol Teilchen, also folgt für die molare Gefrierpunktserniedrigung $GE_m = -3,59^\circ\text{C}/2 = -1,8^\circ\text{C}$

Analog ergeben z. B. das Wertepaar 18 % / -14°C $GE_m = -1,86^\circ\text{C}$

das Wertepaar 6 % / -4°C $GE_m = -1,83^\circ\text{C}$

g) 100 g Natriumchlorid entsprechen $(100 \text{ g} / 58,45 \text{ g/mol}) \cdot 2 = 3,42 \text{ mol Teilchen}$

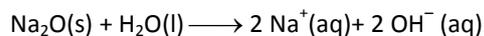
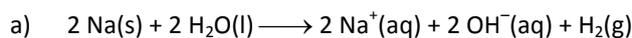
100 g Calciumchlorid entsprechen $(100 \text{ g} / 110,98 \text{ g/mol}) \cdot 3 = 2,70 \text{ mol Teilchen}$

NaCl führt zu einer größeren Gefrierpunktserniedrigung, da mehr Teilchen vorliegen.

h) höhere Löslichkeit von Calciumchlorid \Rightarrow Wirkung auch bei tieferen Temperaturen

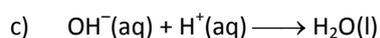
Anmerkung: bei 20°C lösen sich 740 g $CaCl_2$ in 1 L Wasser, bei NaCl liegt die Sättigung bei 358 g/L.

Lösung Aufgabe 2-03



b) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$

$$n = \frac{98 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 249 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \quad n = 9,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$n(\text{HCl}) = 0,112 \text{ mol/L} \cdot 18,2 \text{ mL} = 2,04 \text{ mmol in } 25 \text{ mL} \triangleq 20,4 \text{ mmol in } 250 \text{ mL}$$

d) $x =$ Stoffmenge Na in 0,500 g Probe

$y =$ Stoffmenge Na_2O in 0,500 g Probe

$$9,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \text{Stoffmenge } \text{H}_2, \text{ die aus Natrium entstehen} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{2}x = 9,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad x = 19,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$20,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \text{Stoffmenge } \text{OH}^-, \text{ die aus } x \text{ und } y \text{ entstehen} \Rightarrow$$

$$x + 2y = 20,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad y = \frac{1}{2} \cdot (20,4 - 19,7) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$y = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

e) $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{Na}_2\text{O}) = 62,0 \text{ g/mol}$

$$\text{Masse Na in der Probe} = 19,7 \cdot 10^{-3} \cdot 23,0 \text{ g} = 0,453 \text{ g} \triangleq 90,6 \%$$

$$\text{Masse } \text{Na}_2\text{O} \text{ in der Probe} = 0,35 \cdot 10^{-3} \cdot 62,0 \text{ g} = 0,022 \text{ g} \triangleq 4,4 \%$$

$$\Rightarrow \text{Anteil NaCl in der Probe} = (100 - 90,6 - 4,4) \% = 5,0 \%$$

Lösung Aufgabe 2-04

a) $n(\text{Alkali}) : n(\text{O}) : n(\text{X}) = \frac{w(\text{Alkali})}{M(\text{Alkali})} : \frac{w(\text{O})}{M(\text{O})} : \frac{w(\text{X})}{M(\text{X})} = \frac{27,05}{M(\text{Alkali})} : \frac{56,48}{16,00 \text{ g/mol}} : \frac{16,47}{M(\text{X})}$

$$n(\text{O}) = 3 \cdot n(\text{X}) \Rightarrow \frac{56,48}{16,00 \text{ g/mol}} = 3 \cdot \frac{16,47}{M(\text{X})} \quad M(\text{X}) = \frac{3 \cdot 16,47 \cdot 16,00}{56,48} \text{ g/mol} = 14,00 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{X}) = 14,00 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \quad \text{X} = \text{Stickstoff}$$

Es handelt sich offensichtlich um ein Nitrat, AlkaliNO_3 , mit einem Alkaliatom pro Formeleinheit.

$$n(\text{Alkali}) : n(\text{O}) : n(\text{X}) = \frac{27,05}{M(\text{Alkali})} : 3,53 \text{ (g/mol)}^{-1} : 1,18 \text{ (g/mol)}^{-1}$$

Lösungen Runde 2

$$n(\text{Alkali}) : n(\text{O}) : n(\text{X}) = \frac{27,05}{1,18 \cdot M(\text{Alkali})} = 3 \text{ (g/mol)}^{-1} : 1 \text{ (g/mol)}^{-1}$$

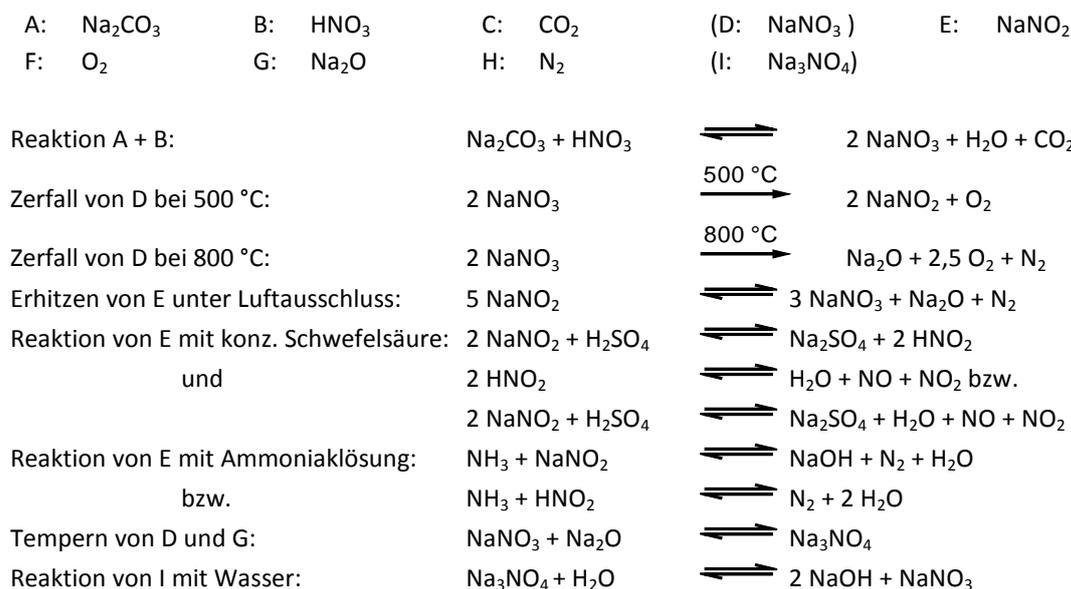
$$\Rightarrow 22,9/M(\text{Alkali}) = 1 \text{ (g/mol)}^{-1} \quad M(\text{Alkali}) = 22,9 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \text{Alkali} = \text{Natrium}$$

Beim Element **X** handelt es sich um Stickstoff, Verbindung **D** ist NaNO_3

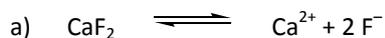
b) Bestimmung von I:

$$n(\text{Na}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) = \frac{46,93}{23,00} : \frac{43,54}{16,00} : \frac{9,53}{14,01} = 2,04 : 2,72 : 0,68 = 3 : 4 : 1$$

$$\Rightarrow \text{I} = \text{Na}_3\text{O}_4\text{N}$$



Lösung Aufgabe 2-05

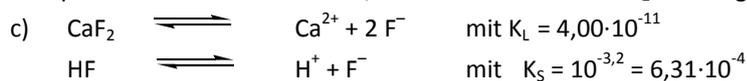


Es sei $x = c(\text{Ca}^{2+})/1 \text{ molL}^{-1} \Rightarrow c(\text{F}^-)/1 \text{ molL}^{-1} = 2x$

$$K_L = x \cdot (2x)^2 \Rightarrow x = \sqrt[3]{K_L/4} \quad x = 2,15 \cdot 10^{-4}$$

$$s = M(\text{CaF}_2) \cdot x \text{ molL}^{-1} \quad M(\text{CaF}_2) = 78,1 \text{ g mol}^{-1} \quad s = 16,8 \text{ mgL}^{-1}$$

b) Da HF eine mittelstarke Säure ist, wird F^- mit H^+ zu HF reagieren. Damit verringert sich $c(\text{F}^-)$, das Löslichkeitsprodukt wird unterschritten, es löst sich weiteres CaF_2 : s wird größer.



Daraus ergeben sich drei Gleichungen für 3 Unbekannte. Dabei sei

$$c(\text{Ca}^{2+})/1 \text{ molL}^{-1} = r, \quad c(\text{F}^-)/1 \text{ molL}^{-1} = s \quad c(\text{HF})/1 \text{ molL}^{-1} = t$$

(1) Löslichkeitsprodukt: $4,00 \cdot 10^{-11} = r \cdot s^2 \Leftrightarrow s^2 = \frac{4,00 \cdot 10^{-11}}{r}$

(2) Säuregleichgewicht: $6,31 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-1} \cdot s}{t} \Leftrightarrow t = \frac{10^{-1} \cdot s}{6,31 \cdot 10^{-4}}$

(3) Mengenbilanz: $r = 0,5 \cdot (s + t)$

$$r = \frac{1}{2} \cdot s \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{6,31 \cdot 10^{-4}}\right)$$

$$r^2 = \frac{1}{4} \cdot s^2 \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{6,31 \cdot 10^{-4}}\right)^2 \quad r^2 = \frac{4,00 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot r} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{6,31 \cdot 10^{-4}}\right)^2$$

Lösungen Runde 2

$$r = \sqrt[3]{1,00 \cdot 10^{-11} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{6,31 \cdot 10^{-4}}\right)^2} = \sqrt[3]{2,54 \cdot 10^{-7}} \quad r = 6,34 \cdot 10^{-3}$$

$$s = M(\text{CaF}_2) \cdot r \text{ molL}^{-1}$$

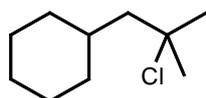
$$s = 495 \text{ mg/L}$$

$$s = 78,1 \text{ gmol}^{-1} \cdot 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

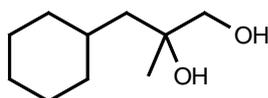
Lösung Aufgabe 2-06

a)

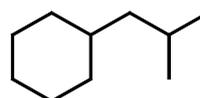
A



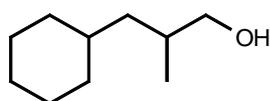
B



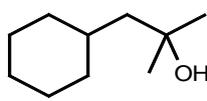
C



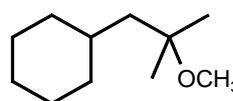
D



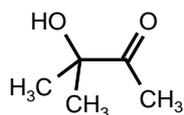
E



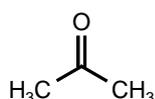
F



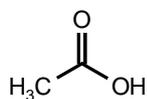
b)



3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon



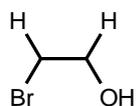
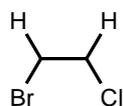
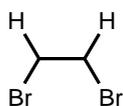
Aceton, Propan-2-on, 2-Propanon, Dimethylketon



Essigsäure, Ethansäure, Methancarbonsäure

Lösung Aufgabe 2-07

a)

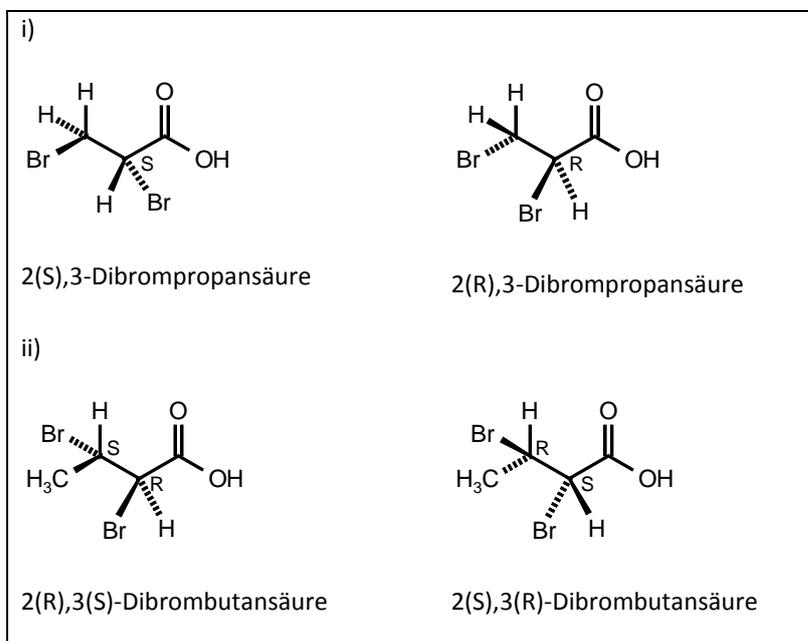


b) Die Produkte entstehen, da das Bromonium-Kation auch von Chlorid-Ionen, bzw. Wasser angegriffen und geöffnet werden kann. Alle vorhandenen Anionen und Wasser reagieren mit der Zwischenstufe. Gegen den Mechanismus würden die Bildung von Dichlorethan und Dihydroxyethan (Ethylenglycol) sprechen, da

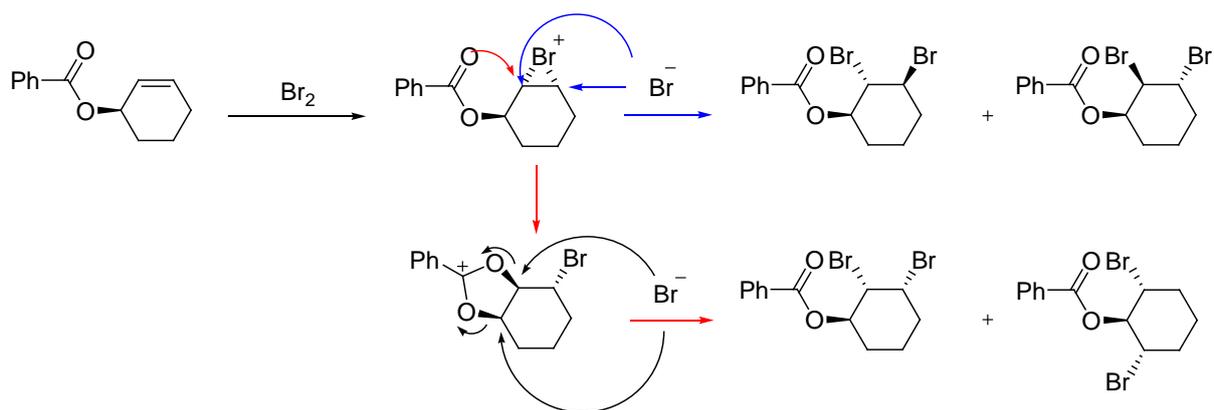
Lösungen Runde 2

deren Bildung nicht über ein Bromonium-Kation laufen würde und somit widerlegen würden, dass zunächst das positivierte Brom-Atom die Doppelbindung elektrophil angreift .

c)



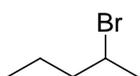
d)



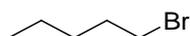
Anmerkung: Die Carbonylfunktion der Estergruppierung greift das Bromonium-Kation unter der Ausbildung eines Fünfringes nucleophil und reversibel an (Reaktionspfad unten) und blockiert damit diese Position und den Halbraum für den Angriff der Bromid-Ionen. Daher entstehen neben den erwarteten Produkten auch die beiden gezeigten (Z)-Produkte.

e)

X:

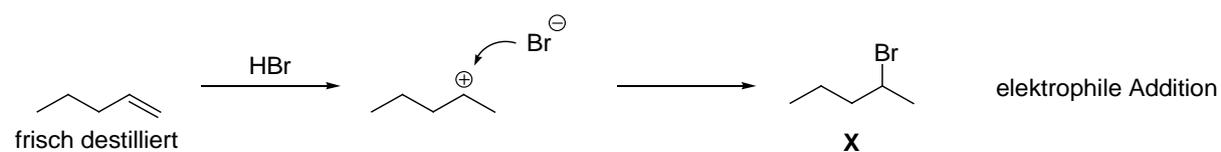


Y:



Lösungen Runde 2

Bildung von X:

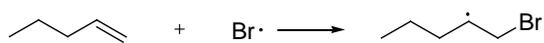


Bildung von Y:

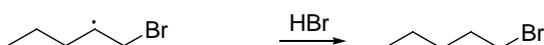
nach Kontakt mit Luftsauerstoff : Bildung von Peroxiden RO-OR --> radikalische Addition



Start



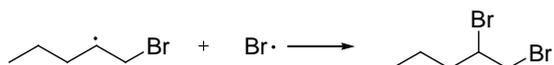
Propagation



Y

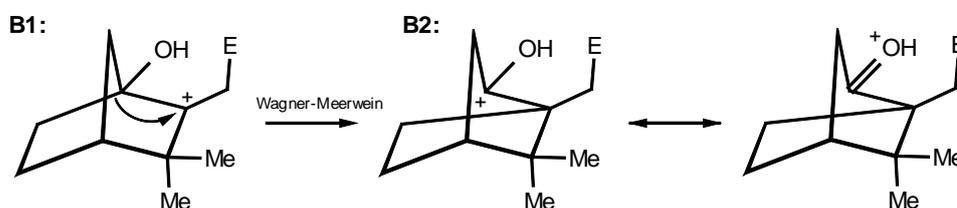


Kettenabbruch



Anmerkung: Die Kettenabbruch-Reaktionen werden nicht erwartet.

f)



Nach Angriff des Elektrophils E^+ entsteht das Carbenium-Kation B1. Dieses lagert in einer [1,2]-Alkylverschiebung in ein mesomeriestabilisiertes/stabileres Carbenium-Kation um. Nach Abspaltung von H^+ entsteht die Zielverbindung C.

Anmerkung: Es wird nur eine der beiden mesomeren Grenzformeln von B2 erwartet.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

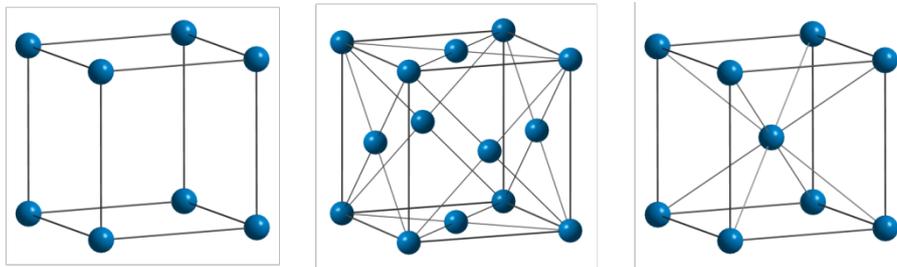
Lösung Aufgabe 3-01

- a) $\Delta H^\circ = 127,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \Rightarrow 77,078 \text{ kJ/mol} = 127,5 \text{ kJ/mol} - T \cdot \Delta S^\circ$
 $\Delta S^\circ > 0 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)} \Rightarrow \text{D}$
 b) C c) B d) D e) D, E f) A

Lösung Aufgabe 3-02

- a) Entnommenes Gas/Minute: 600 cm^3
 Ausgangsmenge $\text{H}^+(\text{aq})$: $0,1 \text{ L} \cdot 0,074 \text{ mol/L} \cdot 2 = 0,0148 \text{ mol}$
 Überschuss $\text{H}^+(\text{aq})$: $0,0206 \text{ L} \cdot 0,50 \text{ mol/L} = 0,0103 \text{ mol}$
 NH_3 absorbiert: $0,0045 \text{ mol}$
 Stoffmenge NH_3 im Gesamtstrom: $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3/\text{min} = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 24 \cdot 10^7 \text{ mol NH}_3/\text{Tag}$
 Masse NH_3 im Gesamtstrom: $4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 24 \cdot 10^7 \cdot 17 \text{ g/Tag} = 1101,6 \text{ t/Tag} \approx \mathbf{1100 \text{ t/Tag}}$
- b) $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ in $600 \text{ cm}^3 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_3$ in 100 cm^3 Gas
 $\Rightarrow V = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 1,822 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ in 100 cm^3 Gas
 $V = 18,22 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ in 100 cm^3 Gas $\Rightarrow \mathbf{V(\text{NH}_3) \approx 18,2 \%}$
 $V(\text{N}_2) = \frac{1}{4} \cdot (100 - 18,22) \% \quad \mathbf{V(\text{N}_2) \approx 20,4 \%}$
 $V(\text{H}_2) = \frac{3}{4} \cdot (100 - 18,2) \% \quad \mathbf{V(\text{H}_2) \approx 61,3 \%}$
- c) $n(\text{NH}_3) = \frac{0,0391 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ in $100 \text{ cm}^3 \Rightarrow c_0(\text{NH}_3) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 $\text{pH} = 10,8 \Rightarrow \text{pOH} = 3,2 \quad c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) = 10^{-3,2} \text{ mol/L} (= 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})$
 $K_B = \frac{(10^{-3,2})^2}{2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3,2}} \quad K_B = 1,78 \cdot 10^{-5} \quad \mathbf{\text{p}K_B = 4,7}$

Lösung Aufgabe 3-03



kubisch -primitiv -flächenzentriert -raumzentriert

- a) Es berühren sich die Kugeln auf einer Flächendiagonalen $f \Rightarrow f = 4 r_{\text{Kugel}}$
 $\Rightarrow (4 r_{\text{Kugel}})^2 = 2 a^2 \quad a = 2\sqrt{2} r_{\text{Kugel}} \quad V_{\text{Würfel}} = a^3 \quad V_{\text{Würfel}} = 16 \sqrt{2} r_{\text{Kugel}}^3$
 Anzahl der Kugeln im Würfel $n = 4$ Volumen von 4 Kugeln $= 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_{\text{Kugel}}^3 = \frac{16}{3} \pi r_{\text{Kugel}}^3$
 Leerer Raum $= [1 - (\frac{16}{3} \pi r_{\text{Kugel}}^3) / (16 \sqrt{2} r_{\text{Kugel}}^3)] \cdot 100 \% = \mathbf{25,95 \%}$
- b) $r_{\text{Kugel}} = a/2 \quad a = 2 r \quad V_{\text{Würfel}} = 8 r^3$
 Anzahl der Kugeln im Würfel $n = 1$ Volumen von 1 Kugel $= \frac{4}{3} \pi r_{\text{Kugel}}^3$
 Raumauffüllung $= (\frac{4}{3} \pi r_{\text{Kugel}}^3) / (8 r_{\text{Kugel}}^3) \cdot 100 \% = \mathbf{52,36 \%}$
- c) $V_{\text{Würfel}} = (614 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3 = 2,315 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$

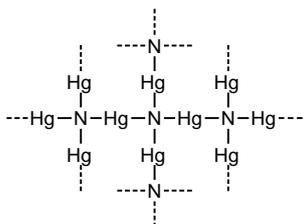
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

Masse im Würfel: $m = 2 \text{ Atome Cäsium/Würfel} \cdot \text{Masse eines Cäsiumatoms} = 2 \cdot 132,9 \text{ g}/(6,023 \cdot 10^{23})$

$$\rho = m / V_{\text{Würfel}} \quad \rho = \frac{2 \cdot 132,9 \text{ g}}{6,023 \cdot 10^{23}} / 2,315 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad \rho = 1,906 \text{ g/cm}^3$$

Lösung Aufgabe 3-04

- a) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
- b) Bevorzugte Oxidationsstufe: Hg(II), da dann vollständig besetzte d^{10} und f^{14} -Niveaus vorliegen würden.
- c) Hg(I): Alle Orbitale sind doppelt besetzt.
Hg(I): Es bilden sich Dimere $(\text{Hg-Hg})^{2+}$
Anmerkung: Prinzipiell wären als Erklärung auch andere Oligomere möglich!
- d) Quecksilber(II)-chlorid liegt molekular in Lösung vor und dissoziiert nur zu einem Bruchteil in Ionen.
- e) $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$
 $M(\text{HgO}) = 216,59$ Löslichkeit: $0,05 \text{ g/L} \triangleq 2,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $c(\text{OH}^-) = 2 \cdot 2,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 4,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 3,34$ $\text{pH} = 10,7$
- f) $\text{HgO}(\text{s}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$
(Anmerkung: HgCl_2 liegt molekular in der Lösung vor!)
- g) $3 \text{Hg} + 8 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw.
 $\text{Hg} + 4 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Anmerkung: Auch Ionengleichungen sind zulässig.
- h) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Hg} + [\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- i)



Lösung Aufgabe 3-05

- a) Geschwindigkeit $v = k \cdot p(\text{NO})^a \cdot p(\text{H}_2)^b$ $a = 2$ $b = 1$
- Experiment 1): $k_1 = \frac{11,53 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(16000 \text{ Pa})^2 \cdot 8000 \text{ Pa}}$ $k_1 = 5,630 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Experiment 2): $k_2 = \frac{2,88 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(8000 \text{ Pa})^3}$ $k_2 = 5,625 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Experiment 3): $k_3 = \frac{8,65 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(8000 \text{ Pa})^2 \cdot 24000 \text{ Pa}}$ $k_3 = 5,632 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- $\Rightarrow k = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- b) $v = \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (26700 \text{ Pa})^2 \cdot 13300 \text{ Pa}$
- $v = 53,38 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ $- \frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 106,76 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$
- (Mit $k = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich: $v = 52,14 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)

Lösungen Runde 3, Klausur 1

- c) $p(\text{NO}) \gg p(\text{H}_2) \Rightarrow v = k' \cdot p(\text{H}_2)$ mit $k' = k \cdot p(\text{NO})^2$
 $k' = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (106600 \text{ Pa})^2 = 0,064 \text{ s}^{-1}$
 Durch die Vereinfachung handelt es sich um ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, für das gilt
 $t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad t_{1/2} = 10,8 \text{ s}$
 (Mit $k = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ergeben sich: $k' = 0,0625 \text{ s}^{-1}$ und $t_{1/2} = 11,1 \text{ s}$)

- d) i. $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2)$
 steady state für N_2O_2 : $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = k_1 \cdot p(\text{NO})^2 - k_{-1} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2) = 0$
 $\Rightarrow p(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 p(\text{H}_2)}$ $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{H}_2) \cdot \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 p(\text{H}_2)}$
 Geschwindigkeitsgesetz $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 p(\text{H}_2)}$
 ii. $k_{-1} \gg k_2 \cdot p(\text{H}_2)$
 iii. $k = (k_1 \cdot k_2) / k_{-1}$

e) Diagramm d

Lösung Aufgabe 3-06

- a) $\text{B}^- + \text{HOAc} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{OAc}^-$
 $K = \frac{c(\text{HB}) \cdot c(\text{OAc}^-)}{c(\text{B}^-) \cdot c(\text{HOAc})}$ $K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OAc}^-)}{c(\text{HOAc}) \cdot 1 \text{ mol/L}}$ $K_{S2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB}) \cdot 1 \text{ mol/L}}$
 $K = K_{S1} / K_{S2}$ $K = \frac{10^{-4,77}}{10^{-4,20}} = 10^{-0,57}$ $K = 0,27$

b) 0,050 mol in 0,5 L \cong 0,100 mol/L

	B^-	+	HOAc	\rightleftharpoons	HB	+	OAc^-
Konzentrationen zu Beginn in mol/L	0,100		0,100		0		0
Konzentrationen im Gleichgewicht in mol/L	$0,100 - x$		$0,100 - x$		x		x

$0,25 = \frac{x^2}{(0,100-x)^2} \Rightarrow \frac{x}{0,100-x} = 0,5 \Rightarrow x = 0,033$

Die sich aus dem Gleichgewicht ergebende Konzentration von HB (0,033 mol/L) liegt höher als die Löslichkeit von HB (0,020 mol/L) \Rightarrow es fällt HB aus.

c) Es ist nicht so, dass (0,033 – 0,020) mol/L ausfielen, da HB aus dem Gleichgewicht entfernt und dieses damit nach rechts verschoben wird.

	B^-	+	HOAc	\rightleftharpoons	HB	+	OAc^-
Konzentrationen, wenn die Lsg. an HB gesättigt ist in mol/L	0,080		0,080		0,020		0,020
Konzentration im Gleichgewicht in mol/L (Nd. = x mol/L)	$0,080 - x$		$0,080 - x$		0,020		

0,020+x

$$0,25 = \frac{0,020 \cdot (0,020+x)}{(0,080-x)^2} \Rightarrow x^2 - 0,24x + 4,8 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x_1 = 0,22 \text{ (kommt nicht in Frage)} \quad x_2 = 0,022$$

Aus der gegebenen Lösung (0,5 L) fallen 0,011 mol Benzoesäure (HB) aus.

d) Die Konzentrationen im Gleichgewicht sind:

$$c(\text{HB}) = 0,020 \text{ mol/L}, \quad c(\text{OAc}^-) = 0,042 \text{ mol/L}, \quad c(\text{B}^-) = 0,058 \text{ mol/L} \quad c(\text{HOAc}) = 0,058 \text{ mol/L}$$

$$K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OAc}^-)}{c(\text{HOAc}) \cdot 1 \text{ mol/L}} \quad 10^{-4,77} = \frac{0,042 \cdot c(\text{H}^+)}{0,058 \cdot 1 \text{ mol/L}} \Rightarrow c(\text{H}^+) = 2,35 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,63$$

bzw.

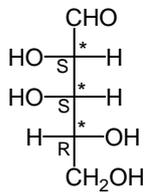
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$K_{S2} = \frac{c(H^+) \cdot c(B^-)}{c(HB) \cdot 1 \text{ mol/L}} \quad 10^{-4,20} = \frac{0,058 \cdot c(H^+)}{0,020 \cdot 1 \text{ mol/L}} \Rightarrow c(H^+) = 2,18 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,66$$

(Der Unterschied entstand durch die Rundungen.)

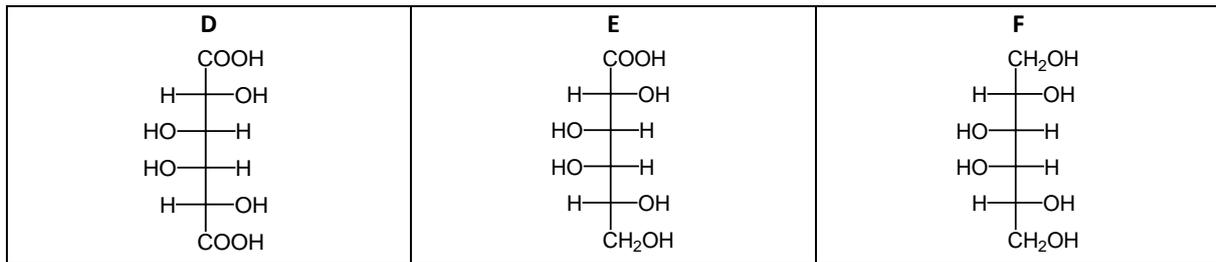
Lösung Aufgabe 3-07

a)

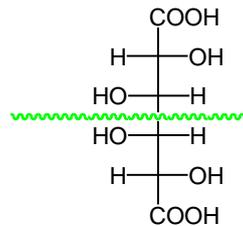


b) Es handelt sich um Diastereomere.

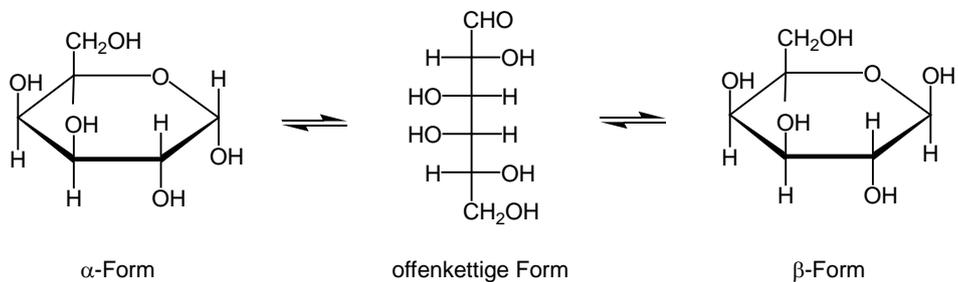
c)



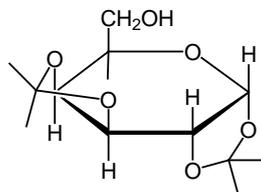
d) Schleimsäure besitzt eine innere Spiegelebene (meso-Form) und ist damit optisch inaktiv



e)

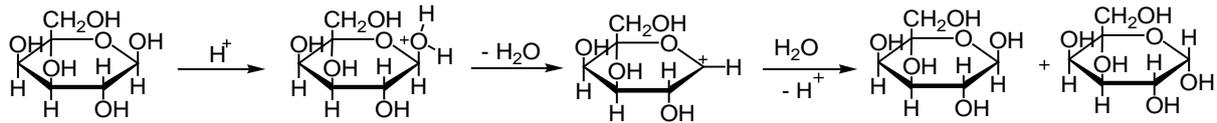


f)



g) Im sauren Milieu wandelt die β -Form teilweise in die α -Form um:

Lösungen Runde 3, Klausur 1



Anmerkung: Der Mechanismus wird nicht erwartet.

Lösung Aufgabe 3-08

$$\begin{aligned} \text{a) } n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) &= \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{3,230 \text{ g}}{44,01 \text{ g/mol}} = 0,07339 \text{ mol} \\ n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) &= 2 \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,058 \text{ g}}{18,018 \text{ g/mol}} = 0,1174 \text{ mol} \\ \frac{n(\text{H})}{n(\text{C})} &= \frac{0,1174}{0,07339} = 1,600 = \frac{8}{5} \end{aligned}$$

Die Verhältnisformel lautet somit $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$.

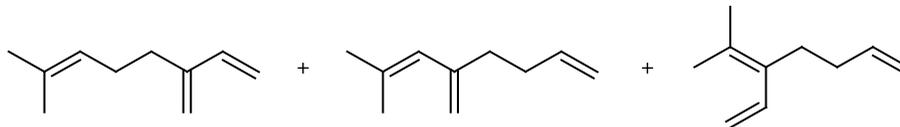
Aus der gegebenen molaren Masse folgt:

$$x = \frac{M(\text{Myrcen})}{M(\text{C}_5\text{H}_8)} = \frac{136,24 \text{ g/mol}}{68,12 \text{ g/mol}} = 2,00$$

Daraus ergibt sich als Summenformel für Myrcen: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

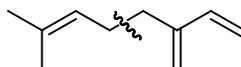
Anmerkung: Die obige Rechnung ist ein Lösungsbeispiel. Alternative Lösungswege sind möglich.

b) Strukturformeln:

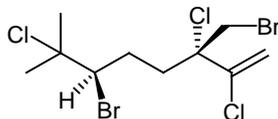


Anmerkung: Auch ohne Kenntnis der Summenformel lassen sich die drei Strukturen ausgehend von den angegebenen Produkten und der molaren Masse ermitteln.

c) Strukturformel Myrcen (die Trennung in zwei formale Isopreneinheiten wird durch die Schlangenlinie verdeutlicht):



d) Strukturformel Halomon:

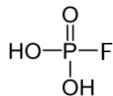


Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

- a) $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$
- b) $\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCH}_3\text{COO} \longrightarrow \text{NaCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{HCl}$
- c) $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_4$
- d) $6 \text{MnO}_4^- + 5 \text{S} + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 6 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- e) Kupfer(II)nitrat, Silbernitrat
- f) i) $M(\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}) = 143,97 \text{ g/mol}$ $M(\text{NaF}) = 42,00 \text{ g/mol}$
 $500 \text{ ppm} \triangleq (500 \text{ g in } 10^6 \text{ g}) \triangleq 0,0500 \%$
 $0,097 \% \text{ Na}_2\text{PO}_3\text{F} \triangleq \frac{0,097 \cdot 19}{143,97} \% = 0,0128 \%$ Fluorid aus $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$
 $(0,0500 - 0,0128) \% = 0,0372 \%$ Fluorid aus NaF
 $0,0372 \%$ Fluorid aus NaF $\triangleq \frac{0,0372 \cdot 42}{19} \% = 0,0822 \%$ NaF = 822 ppm

ii)



- g) Ausgangslösung: $60,00 \text{ g Phenol} + 60,00 \cdot 0,375 \text{ g Wasser} = 82,50 \text{ g Lösung}$
 Zugabe von Wasser: $82,50 \text{ g} / 6 = 13,75 \text{ g}$
 Gesamtmasse Phenol = 60,00 g Gesamtmasse Wasser = $22,5 \text{ g} + 13,75 \text{ g} = 36,25 \text{ g}$
 Zusammensetzung obere Schicht in g Zusammensetzung untere Schicht in g
 Phenol: x Phenol: $(60,00 - x)$
 Wasser: $(x \cdot 0,375)$ Wasser: $36,25 - x \cdot 0,375$
 Für die wässrige Lösung gilt: $15 \cdot (60,0 - x) = 36,25 - x \cdot 0,375$
 $14,625 x = 863,75 \quad \Rightarrow x = 59,06$
 Zusammensetzung obere Schicht 59,06 g Phenol und 22,15 g Wasser
 Zusammensetzung untere Schicht 0,94 g Phenol und 14,10 g Wasser

Lösung Aufgabe 3-12

- a) $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{Zn} + 12 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{AsH}_3 + 6 \text{Zn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{AsH}_3 + 6 \text{Ag}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6 \text{Ag} + 6 \text{H}^+$
 $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$
- c) Die entstehende Säure (H_3O^+) muss aus dem Gleichgewicht etwa durch Hydrogencarbonat entfernt werden ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Auch ein Überschuss von AgNO_3 führt durch Bildung zu schwerlöslichem AgI zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Produkte.
- d) $n(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 2,80 \text{ mL} = 6,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
 $n(\text{As}_2\text{O}_3) = 6,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
 $m(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,84 \text{ g/mol} \cdot 6,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 1,36 \text{ mg}$
 Farbumschlag von hell (gelb vom AgI, das sich durch überschüssiges Ag^+ und entstandenes I^- bildet) nach dunkel (blau vom Iod-Stärke-Komplex).
- e) $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad n = \frac{1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1073 \text{ K}} \quad n = 0,0112 \text{ mol}$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

$$1 \text{ L} \triangleq 0,0112 \text{ mol} \triangleq 4,2 \text{ g} \Rightarrow M = \frac{4,2 \text{ g}}{0,0112 \text{ mol}} \quad M = 375 \text{ g/mol}$$

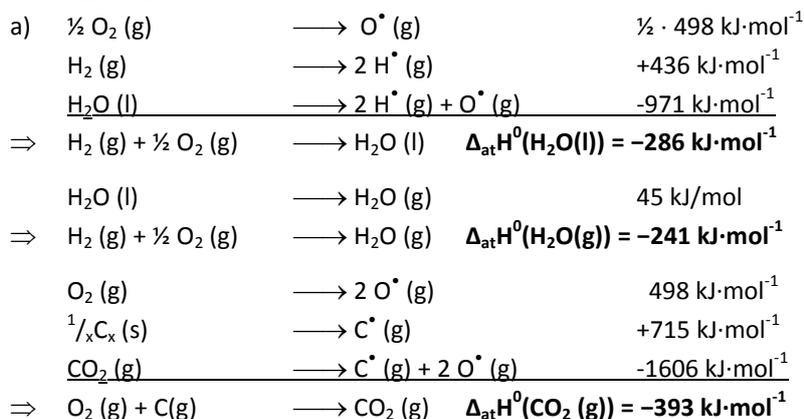
$M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,84 \text{ g/mol}$ $M \approx 2 \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3) \Rightarrow$ Es liegen hauptsächlich As_4O_6 -Moleküle vor.
(genau: 89,5 % As_4O_6 - und 10,5 % As_2O_3 -Moleküle)

Lösung Aufgabe 3-13

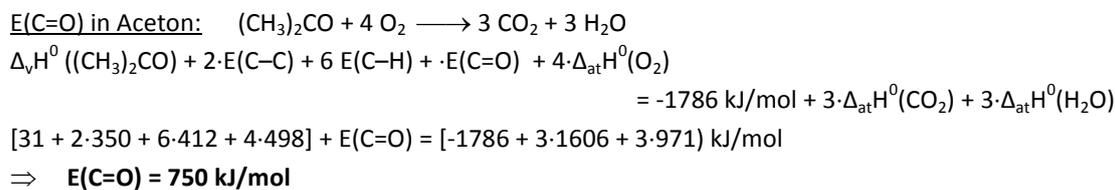
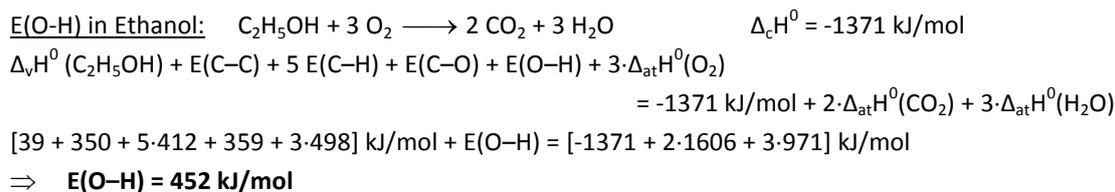
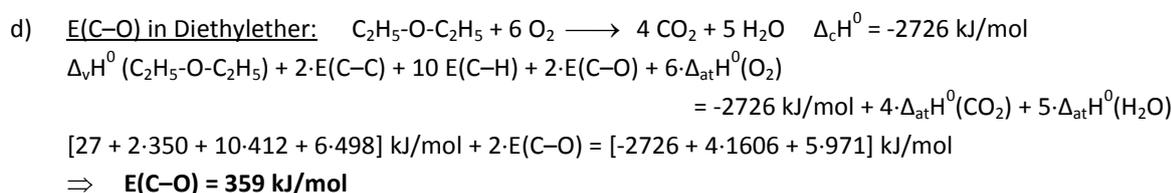
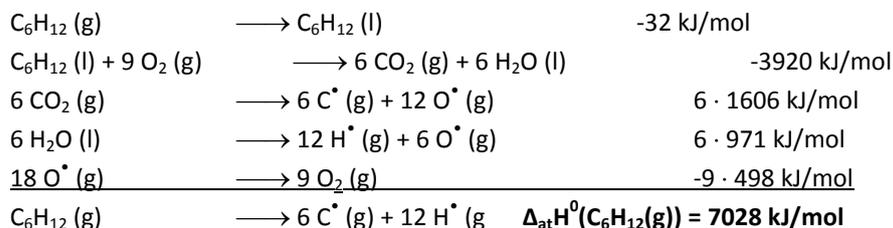
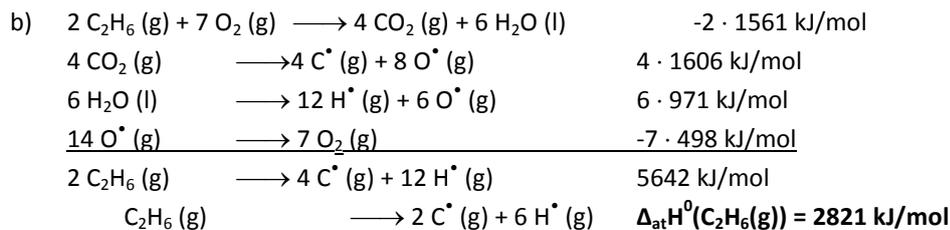
Lewis	VSEPR-Struktur/ Zeichnung	Lewis	VSEPR-Struktur/ Zeichnung
i) ClO_2F 	trigonal pyramidal 	v) Cl_2O 	gewinkelt (V-förmig)
ii) ClOF_3 	verzerrt tetraedrisch 	vi) OF_2 	gewinkelt (V-förmig)
iii) ClO_3F 	tetraedrisch 	vii) ClF_5 	quadratisch pyramidal
iv) ClO_2F_3 	trigonal bipyramidal 	viii) ClF_3 	T-förmig

Anmerkung: Auch Lewis-Formeln, bei denen strikt ein Oktett eingehalten wird (keine Oktetterweiterung), sind korrekt.

Lösung Aufgabe 3-14

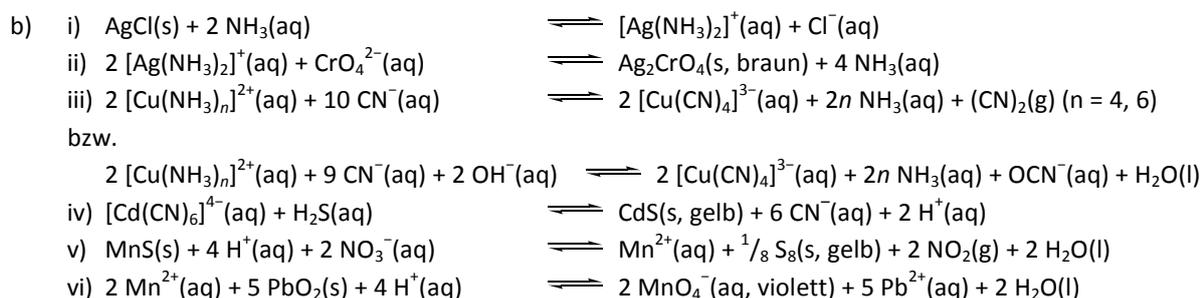


Lösungen 3. Runde, Klausur 2



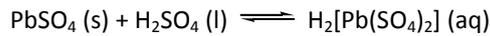
Lösung Aufgabe 3-15

a) K^1A^1 : Silbernitrat AgNO_3 , K^2A^2 : Blei(II)-acetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, K^3A^3 : Kupfer(II)-sulfat CuSO_4 , K^4A^4 : Cadmiumnitrat $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, K^5A^5 : Mangan(II)-carbonat MgCO_3



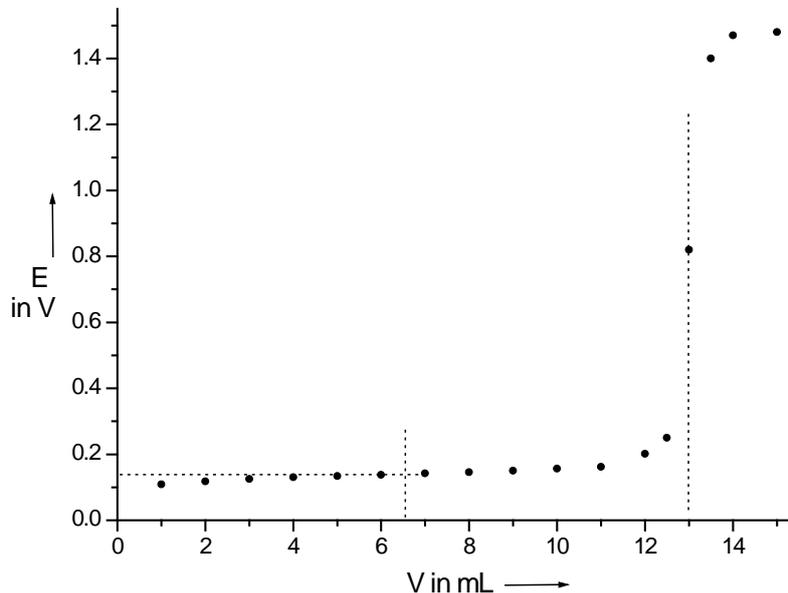
Lösungen 3. Runde, Klausur 2

- c) Bleisulfat löst sich im Überschuss von Sulfationen in Form eines Sulfatkomplexes auf und erst bei Erniedrigung der Sulfationenkonzentration fällt weißes Bleisulfat:



Lösung Aufgabe 3-16

a)



Äquivalenzpunkt der Titration bei $V = 13 \text{ mL}$.

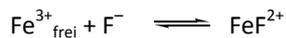
Am Halbäquivalenzpunkt ($V = 6,5 \text{ mL}$ $E = 0,14 \text{ V}$) ist $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln 1 \quad \Rightarrow \quad E^\circ = 0,14 \text{ V} \approx E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

Von den angegebenen Möglichkeiten kommt nur Sn^{2+} in Frage.

- b) Bestimmung der freien Fe^{3+} -Ionen: $0,84 \text{ V} = 0,77 \text{ V} + R \cdot T/F \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}_{\text{frei}}^{3+})/c^0}{c(\text{Fe}_{\text{gesamt}}^{2+})/c^0}$ $c^0 = 1 \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \ln[c(\text{Fe}_{\text{frei}}^{3+})/c^0] = \frac{0,07 \text{ V} \cdot F}{R \cdot 298 \text{ K}} + \ln 5,21 \cdot 10^{-5} = -7,136 \quad c(\text{Fe}_{\text{frei}}^{3+}) = 7,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$c(\text{FeF}^{2+}) = c(\text{Fe}_{\text{gesamt}}^{3+}) - c(\text{Fe}_{\text{frei}}^{3+})$$

$$c(\text{FeF}^{2+}) = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 7,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{FeF}^{2+}) = 4,184 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\beta = 1,03 \cdot 10^5 = \frac{c(\text{FeF}^{2+})/c^0}{c(\text{Fe}_{\text{frei}}^{3+})/c^0 \cdot c(\text{F}^-)/c^0}$$

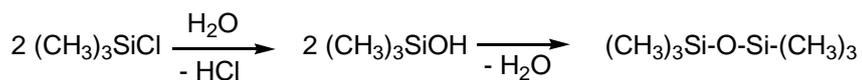
$$1,03 \cdot 10^5 = \frac{4,184 \cdot 10^{-3}}{7,96 \cdot 10^{-4} \cdot c(\text{F}^-)/c^0}$$

$$\Rightarrow c(\text{F}^-) = 5,103 \cdot 10^5 \text{ mol/L} \triangleq 5,103 \cdot 10^5 \text{ mol/L} \cdot 19 \text{ g/mol} = 0,970 \text{ mg/L}$$

Lösung Aufgabe 3-17

- a) 4 aus folgenden 6 Produkten: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, $(\text{CH}_3)_n\text{Si}_2\text{Cl}_{6-n}$
 b)

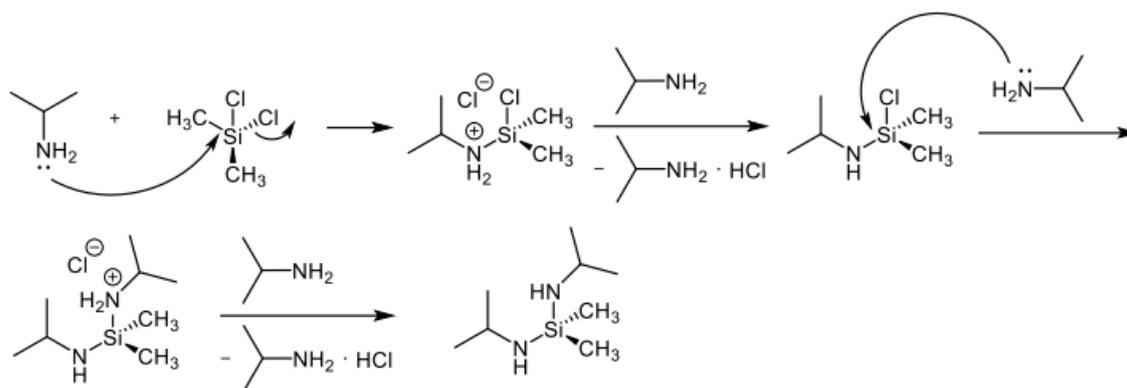
Lösungen 3. Runde, Klausur 2



c)

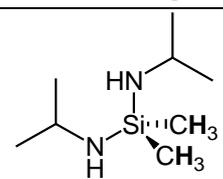
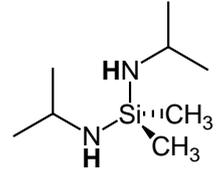
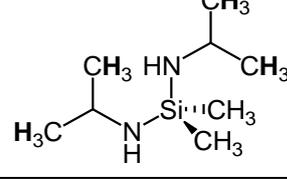
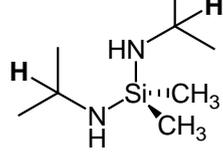


d)



Anmerkung: Anstelle des Abfangens von HCl als Hydrochlorid (Adduktbildung mit Isopropylamin) wird auch die einfache Abspaltung von HCl als korrekt gewertet.

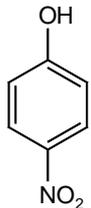
e) Die betreffenden H-Atome sind in der folgenden Tab. 1 fett hervorgehoben:

Chemische Verschiebung	Multiplizität	Zuordnung
0,02 ppm	Singulett	
0,44 ppm	Singulett	
1,07 ppm	Dublett	
3,12 ppm	Septett	

Anmerkung: Es genügt die Signale anhand ihrer Multiplizität zuzuordnen. Die Unterscheidung der beiden Singulets kann entweder durch die geringe chemische Verschiebung der Si-Methylgruppen aufgrund der Ähnlichkeit zu TMS oder durch die Tieffeldverschiebung durch das Stickstoffatom unterschieden werden.

Lösung Aufgabe 3-18

a)

<p>A:</p> 	<p>Nitriersäure wirkt stark oxidierend und würde Phenol oxidieren.</p> <p>Weiterhin ist Phenol durch die Hydroxy-Gruppe für eine elektrophile Substitution bereits aktiviert, so dass keine hohen Salpetersäurekonzentrationen für die Einführung der Nitrogruppe nötig sind.</p>
---	---

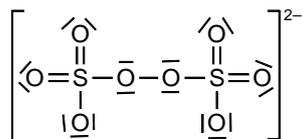
b)



Nukleophiler Angriff bevorzugt am Kohlenstoff-Atom, da dieses die positive Oxidationszahl trägt/positiviert ist.

Anmerkung: Die Angabe einer mesomeren Grenzstruktur reicht aus.

c)



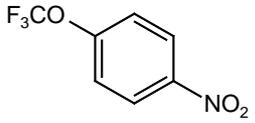
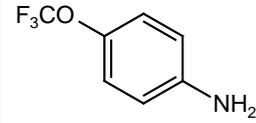
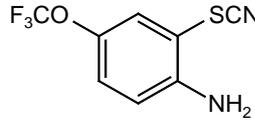
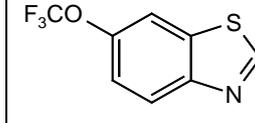
Peroxidisulfat ist ein starkes Oxidationsmittel, da es einer peroxidischen Bindung (Peroxidgruppierung) enthält.

Anmerkung: Es sind weitere mesomere Lewisstrukturformeln möglich!



Anmerkung: Bei **M** handelt es sich um sogenanntes Dirhodan.

e)

<p>B:</p> 	<p>C:</p> 	<p>D:</p> 	<p>E:</p> 
---	---	--	---

Lösungen der theoretischen Klausur 4. Runde

Lösung Aufgabe 4-01

- a) Mit $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol}$, dem Atomradius $r = 197,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$, der Kantenlänge a und der Anzahl n der

$$\text{Atome/Zelle ergibt sich: } \rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot 40,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \cdot a^3}.$$

	kubisch primitiv	kubisch raumzentr.	kubisch flächenzentr.
Kantenlänge a der Elementarzelle	$2 \cdot r$ $= 394,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$	$2 \cdot 2 \cdot r / \sqrt{3}$ $= 455,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$	$2 \cdot \sqrt{2} \cdot r$ $= 558,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$
Anzahl n der Ca-Atome pro Zelle	1	2	4
berechnete Dichte	$1,08 \text{ g/cm}^3$	$1,41 \text{ g/cm}^3$	$1,53 \text{ g/cm}^3$

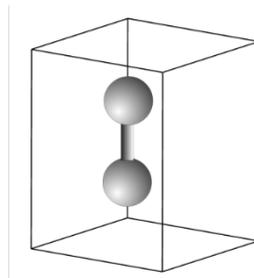
Calcium kristallisiert kubisch flächenzentriert.

- b + c) Bildung von Ca^{2+} -Ionen: $(178 + 590 + 1145) \text{ kJ/mol} = 1913 \text{ kJ/mol}$

Verbindung	CaO	CaO ₂	Ca(O ₂) ₂
$\Delta U_{\text{Gitter}} \text{ (kJ/mol)}$	-3370	-2983	-2360
$\Sigma \Delta H_{\text{Ionen}} \text{ (kJ/mol)}$	2817	2466	1827
$\Delta H_{\text{Reaktion}} \text{ (kJ/mol)}$	-553	-517	-533

Das einfache Oxid CaO sollte bevorzugt entstehen.

- d) Jedes Ion besitzt 6 Nachbarn (KZ 6,6) und ist oktaedrisch koordiniert.
 e) Die kugelförmigen O^{2-} -Anionen werden gegen hantelförmige O_2^{2-} -Anionen ausgetauscht, die sich parallel einer Achse anordnen. Dadurch wird die Achse in dieser Richtung gestreckt.



Anmerkung: Auch andere Positionen, z. B. auf den Kanten der Zelle, sind möglich und werden als richtig gewertet.

- f) $4 \text{ CaO} + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons 3 \text{ Ca} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
 bzw. $3 \text{ CaO} + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons 3 \text{ Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Anmerkung: Es entsteht das Aluminat (obere Gleichung). Es wird jedoch auch die untere Gleichung als richtig gewertet.

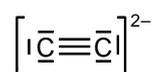
- g) $\text{CaO} + 3 \text{ C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2 + \text{CO}$ bzw.
 $2 \text{ CaO} + 5 \text{ C} \rightleftharpoons 2 \text{ CaC}_2 + \text{CO}_2$

Es handelt sich um eine Disproportionierung des Kohlenstoffs.

- h) $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{C}$
 $\text{CaCN}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2 \text{ NH}_3$

- i) Durch Umkehrung der Hydrolyse-Reaktion: Reaktion von Calciumcarbonat und Ammoniak.

- j)



Lösungen der 4. Runde

- k) z. B. N_2 , CN^- , CO , NO^+ , BN^{2-} , BeF^-
Anmerkung: Weitere sind möglich!

Lösung Aufgabe 4-02

- a) Die beiden Chromspezies Cr^{4+} und Cr^{3+} sind in der Reaktionsgleichung angegeben, ebenso das Potential a):

$$\Rightarrow a = 2,10 \text{ V.}$$

Die anderen lassen sich wie folgt ermitteln:

$$b: 2 \cdot b = (1,34 + 2,10) \text{ V} \Rightarrow b = 1,72 \text{ V}$$

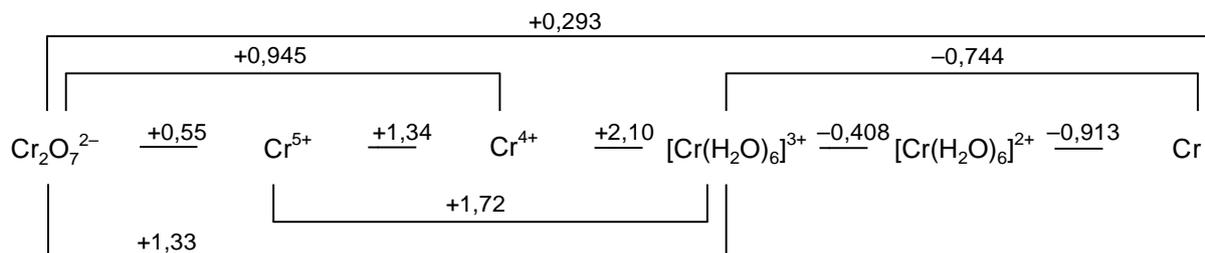
$$c: 3 \cdot c = (-0,408 - 2 \cdot 0,913) \text{ V} \Rightarrow c = -0,744 \text{ V}$$

$$d: 3 \cdot d = (0,55 + 1,34 + 2,10) \text{ V} \Rightarrow d = 1,33 \text{ V}$$

$$e: 6 \cdot e = (2 \cdot 0,945 + 2,10 + 3 \cdot (-0,745)) \text{ V} \text{ oder}$$

$$6 \cdot e = (0,55 + 1,34 + 2,10 - 0,408 - 2 \cdot 0,913) \text{ V} \Rightarrow e = 0,293$$

Anmerkung: Es sind auch andere Lösungswege möglich!



Lösungen der 4. Runde

Das Anion sollte (verzerrt) tetraedrisch sein. Es sollte ein paramagnetisches Verhalten zu beobachten sein, da ein ungepaartes Elektron vorliegt.

Lösung Aufgabe 4-03

a) $10 \text{ dm}^2 = 1000 \text{ cm}^2 = A$, Schichtdicke: d

Volumen der Schicht: $V = A \cdot d$, Dichte: $\rho = m/V$

$$\rho = \frac{m}{A \cdot d} \Rightarrow d = \frac{m}{A \cdot \rho}$$

$$d = \frac{1 \text{ g}}{10,49 \text{ g cm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^2} \quad d = 9,53 \cdot 10^{-5} \text{ cm} (= 9530 \text{ \AA})$$

b) Die Elementarzelle enthält $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Atome

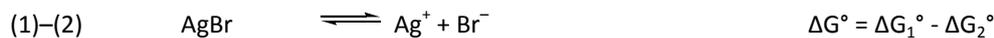
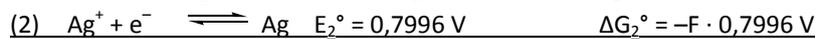
$$\rho = \frac{4 \cdot M(\text{Ag})}{a^3 \cdot N_A} \quad a^3 = \frac{4 \cdot 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}}{10,49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$a^3 = 6,83 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \Rightarrow a = 4,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm} (= 4,09 \text{ \AA})$$

c) Für die Raumdiagonale D der Elementarzelle ergibt sich: $D = a\sqrt{3} = 4,10 \text{ \AA} \cdot \sqrt{3} = 7,10 \text{ \AA}$

Anzahl der Schichten von gekippten Elementarzellen: $\frac{9500 \text{ \AA}}{7,10 \text{ \AA}} = 1338$

Pro Elementarzelle liegen $0,5 + 2 + 0,5 = 3$ Atomlagen vor, damit ergeben sich: $3 \cdot 1338 + 1 = \mathbf{4015}$ Silberatomlagen.



$$\Delta G^\circ = -F \cdot (0,0713 \text{ V} - 0,7996 \text{ V}) = F \cdot 0,7283 \text{ V}$$

$$K = K_L = e^{-(F \cdot 0,7283 \text{ V}) / (R \cdot 298 \text{ K})}$$

$$K_L = \mathbf{4,81 \cdot 10^{-13}}$$

oder auch:

In der Lösung über AgBr mit $c(\text{Br}^-) = 1 \text{ mol/L}$ ist $c(\text{Ag}^+) = K_L \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$E_1^\circ = E_2^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_L$$

$$0,0713 \text{ V} = 0,7996 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln K_L$$

$$\ln K_L = -28,4$$

$$K_L = \mathbf{4,81 \cdot 10^{-13}}$$

e) Es gilt: $U = E_{\text{Halbzelle1}}^\circ - E_{\text{Halbzelle2}}^\circ$

Daraus folgt:

$$U = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{c_1(\text{Ag}^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} - \ln \frac{c_2(\text{Ag}^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) \Leftrightarrow$$

$$\ln c_2(\text{Ag}^+) = \ln c_1(\text{Ag}^+) - \frac{U \cdot F}{R \cdot T}$$

$c_1 =$ Konzentration in Halbzelle 1, $c_2 =$ Konzentration in Halbzelle 2.

f) Stoffmenge: $n_2(\text{Ag}^+) = c_2(\text{Ag}^+) \cdot \left(0,1 \text{ L} + \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000} \text{ L} \right)$

Lösungen der 4. Runde

Die Differenz $n_2(\text{Ag}^+)$ nach der Ammoniakzugabe zur ursprünglichen Stoffmenge $n_1(\text{Ag}^+) (= 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n_2(\text{Ag}^+)$ vor der Ammoniakzugabe) ergibt die Silberionenmenge, die zum Komplex reagiert hat.

Durch Division durch das jeweilige Volumen wird die Konzentration des Komplexes erhalten:

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{(n_1(\text{Ag}^+) - n_2(\text{Ag}^+)) \text{ mol}}{(0,1 + \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000}) \text{ L}}$$

Die Stoffmenge NH_3 erhält man als Differenz der zugegebenen Menge NH_3 und der doppelten Stoffmenge von $n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) (= n_1(\text{Ag}^+) - n_2(\text{Ag}^+))$. Durch Division durch das jeweilige Volumen, wird auch hier die Konzentration erhalten.

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000} \text{ L} - 2 \cdot n_1(\text{Ag}^+) \text{ mol} + 2 \cdot n_2(\text{Ag}^+) \text{ mol}}{0,1 \text{ L} + \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000} \text{ L}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich nach:

$$K = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c_2(\text{Ag}^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (c(\text{NH}_3) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 / (c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}$$

Zugabe V_{NH_3} in mL	0	20,0	30,0	40,0
Spannung U_{gem} in V	0	0,192	0,224	0,242
$c_2(\text{Ag}^+)$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$
$n_2(\text{Ag}^+)$ in mol	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-8}$
$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$
$c(\text{NH}_3)$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$15,4 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$
K	/	$2,12 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^7$	$1,93 \cdot 10^7$

$$K = 2,02 \cdot 10^7$$

- g) Für den Monoamminsilberkomplex ergibt sich Gleichgewichtskonstante nach:

$$K = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c(\text{Ag}^+) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot c(\text{NH}_3) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Die Komplex- und Silberkonzentrationen können von oben übernommen werden, die jeweilige NH_3 -Konzentration muss neu berechnet werden:

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000} \text{ L} - n_1(\text{Ag}^+) \text{ mol} + n_2(\text{Ag}^+) \text{ mol}}{0,1 \text{ L} + \frac{V_{\text{NH}_3}}{1000} \text{ L}}$$

Zugabe V_{NH_3} in mL	0	20,0	30,0	40,0
$c_2(\text{Ag}^+)$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$
$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$

Lösungen der 4. Runde

$c(\text{NH}_3)$ in mol · L ⁻¹	0	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$
K	/	$1,18 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^5$

Dieser Wert ist nicht annähernd konstant, der Monoamminkomplex kommt nicht in Frage.

Lösung Aufgabe 4-04

a) $n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{S}) = \frac{3,62}{1,008} : \frac{57,38}{16,00} : \frac{14,38}{32,07} = 3,59 : 3,59 : 0,448$

$n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{S}) = 8 : 8 : 1$ das ergibt die Formel $(\text{H}_8\text{O}_8\text{S})_n$

Massenanteil von X = 100 % - (3,62 + 57,38 + 14,38) % = 24,62 %

$n=1$: $M(\text{X}) = 24,62/0,448$ g/mol = 54,96 g/mol X = Mangan

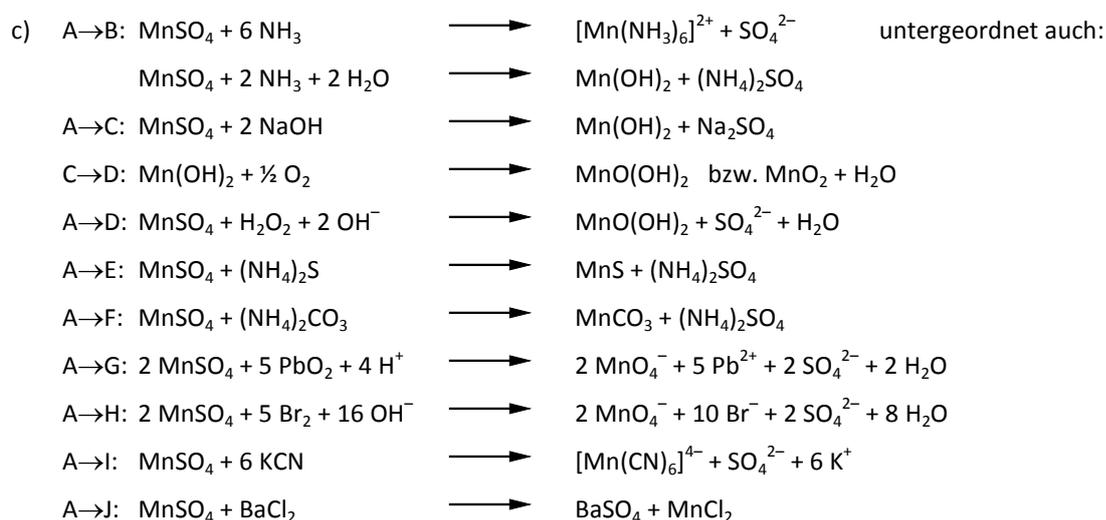
$n=2$: $M(\text{X}) = 109,9$ es gibt kein Metall mit dieser molaren Masse

$n=3$: $M(\text{X}) = 164,9$ X = Holmium, das aber nicht die im Schema gezeigten Reaktionen zeigt.

Summenformel der Verbindung A: $\text{MnH}_8\text{O}_8\text{S}$

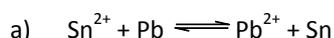
- b) Im Schema dargestellt ist die Reaktion A \longrightarrow J. Die Verbindung A muss also Sulfat enthalten: $\text{MnH}_8\text{O}_4\text{SO}_4$. Noch zuzuordnen ist H_8O_4 . Hier zeigt die Thermogravimetrie einen Massenverlust von ca. 32 % der Ausgangsmasse ($M(\text{A}) = 223,074$ g/mol), was in etwa der Masse von vier Wassermolekülen entspricht.

Die Verbindung ist Mangan(II)-sulfat-Tetrahydrat $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



Anmerkung: Auch Gleichungen in Ionenschreibweise oder nur mit den von der Reaktion betroffenen „Teilchen“ werden als richtig bewertet.

Lösung Aufgabe 4-05



- b) Der Rückstand besteht aus abgeschiedenem Zinn und überschüssigem Blei.

- c) Die Stoffmengen des abgeschiedenen Zinns und des aufgelösten Bleis sind gleich.

$$\Delta m = n M(\text{Sn}) - n M(\text{Pb}) = -2,50 \text{ g}$$

Lösungen der 4. Runde

$$n = \frac{\Delta m}{M(\text{Sn}) - M(\text{Pb})} = \frac{-2,50 \text{ g}}{118,71 \text{ g mol}^{-1} - 207,2 \text{ g mol}^{-1}} = 0,02825 \text{ mol}$$

0,028 mol Zinn wurden abgeschieden und 0,028 mol Blei aufgelöst.

$$n(\text{Pb})_{\text{gelöst}} = n = 0,028 \text{ mol}$$

$$n(\text{Sn})_{\text{gelöst}} = n_0 - n = 0,100 \text{ mol} - 0,02825 \text{ mol} = 0,072 \text{ mol}$$

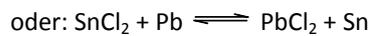
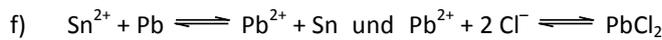
Es befinden sich 28 mmol Blei und 72 mmol Zinn in der Lösung.

- d) Es befindet sich mehr Zinn als Blei in der Lösung. Blei ist das edlere Metall.

$$e) K = \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{n(\text{Sn}^{2+})} = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{n_0 - n(\text{Pb}^{2+})} = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,100 \text{ mol} - 0,025 \text{ mol}} = 0,333$$

$$\Delta G = -RT \ln(K) = n F \Delta E$$

$$\Delta E = -\frac{RT}{zF} \cdot \ln(K) = -\frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln(0,333) = 0,014 \text{ V}$$



- g) PbCl_2

- h) Blei(II)-chlorid ist in heißem Wasser löslich. Daher kann die Lösung heiß filtriert werden, um den metallischen Rückstand zu isolieren

- i) Die Stoffmengen des abgeschiedenen (reduzierten) Zinns und des oxidierte Bleis sind gleich.

$$\Delta m = n M(\text{Sn}) - n M(\text{Pb}) = -7,19 \text{ g}$$

$$n = \frac{\Delta m}{M(\text{Sn}) - M(\text{Pb})} = \frac{-7,19 \text{ g}}{118,71 \text{ g mol}^{-1} - 207,2 \text{ g mol}^{-1}} = 0,08125 \text{ mol}$$

Die Konzentration des in der Lösung verbleibenden Zinns ist damit

$$c(\text{Sn}^{2+}) = \frac{n_0 - n}{V} = \frac{0,100 \text{ mol} - 0,08125 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,0188 \text{ mol L}^{-1}$$

Die Konzentration des gelösten Bleis ist damit

$$c(\text{Pb}^{2+}) = K \cdot c(\text{Sn}^{2+}) = 0,333 \cdot 0,0188 \text{ mol L}^{-1} = 0,00737 \text{ mol L}^{-1}$$

Die Stoffmenge des gelösten Bleis ist deutlich niedriger als die Stoffmenge des oxidierten Bleis. Die Differenz liegt als festes PbCl_2 vor.

Konzentration des gelösten Chlorid:

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{Sn}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Pb}^{2+}) = 0,0521 \text{ mol L}^{-1}$$

Daraus kann das Löslichkeitsprodukt errechnet werden:

$$K_L = \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c^0} \cdot \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{(c^0)^2} = 0,00738 \cdot 0,0521^2 = 2,0 \cdot 10^{-5}$$

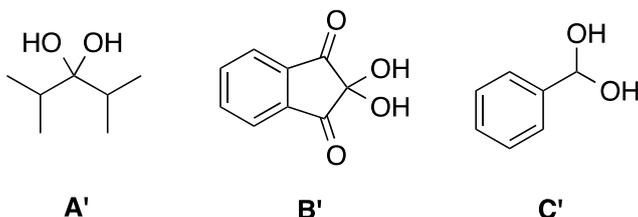
Lösung Aufgabe 4-06

A	AgNO_3	B	$(\text{NH}_4)\text{Cl}$	C	AgCl
D	NH_3	E	Ag_2O	F	NaNO_2

Anmerkung: Bei E wird mit Teilpunkten auch AgOH als richtig gewertet.

Lösung Aufgabe 4-07

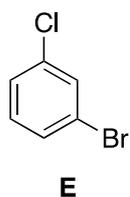
a)



Am leichtesten erfolgt die Hydratbildung bei B, am schwersten bei A.

Der Fünfring in C ist elektronenarm, wodurch die Hydratisierung thermodynamisch begünstigt wird. Darüber hinaus vergrößert sich der Bindungswinkel CCC durch die Hydratisierung geringfügig. Bei A bedingt die Hydratbildung eine Verringerung des CCC-Winkels, so dass sich die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen nähern müssen, dies ist bei C nicht der Fall.

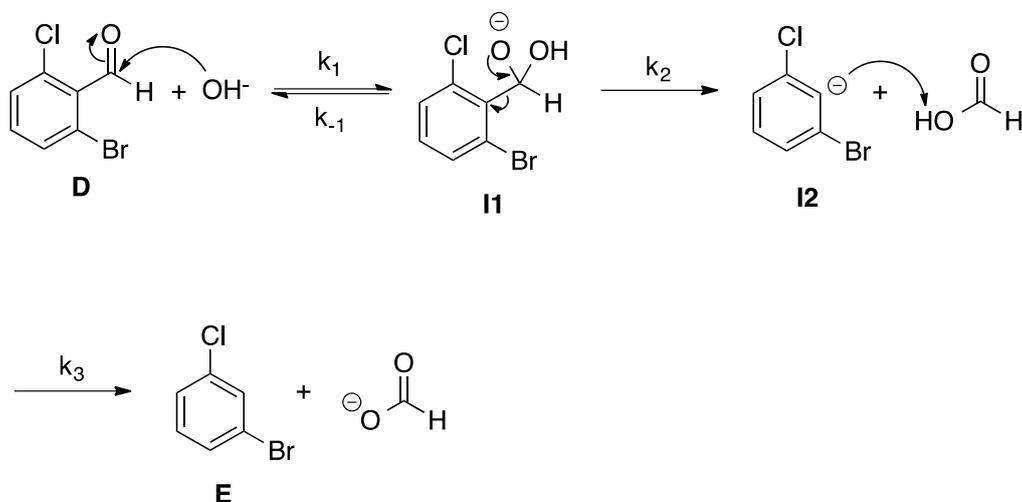
b)



Die Signale im Massenspektrum resultieren aus der Isotopenverteilung von Cl und Br:

- m/z 190: ^{35}Cl , ^{79}Br
- m/z 192: ^{35}Cl , ^{81}Br und ^{37}Cl , ^{79}Br
- m/z 194: ^{37}Cl , ^{81}Br

c) Einfachster Ansatz für den Mechanismus:



d) Schnelles Gleichgewicht zwischen D und I1:

$$\frac{c(\text{I1})}{c(\text{D}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Leftrightarrow c(\text{I1}) = \frac{k_1}{k_{-1}} c(\text{D}) \cdot c(\text{OH}^-)$$

I2 ist hochreaktives Intermediat, kann daher als quasi-stationär angenommen werden:

Lösungen der 4. Runde

$$\frac{dc(I2)}{dt} = 0 = k_2 c(I1) - k_3 c(I2) \cdot c(\text{HCOOH}) \Leftrightarrow k_3 c(I2) \cdot c(\text{HCOOH}) = k_2 c(I1)$$

Bildungsgeschwindigkeit des Produkts:

$$\frac{dc(E)}{dt} = k_3 c(I2) \cdot c(\text{HCOOH})$$

Einsetzen der Ergebnisse von oben:

$$\frac{dc(E)}{dt} = k_3 c(I2) \cdot c(\text{HCOOH}) = k_2 c(I1) = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c(D) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Erwartetes Geschwindigkeitsgesetz: jeweils 1. Ordnung in Edukt- und Hydroxid-Ionen-Konzentration

e) Aus der Kalibrierung erhält man mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes für die Extinktionskoeffizienten:

$$\epsilon(D) = \frac{A}{c \cdot d} = 4920 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad \epsilon(E) = \frac{A}{c \cdot d} = 710 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

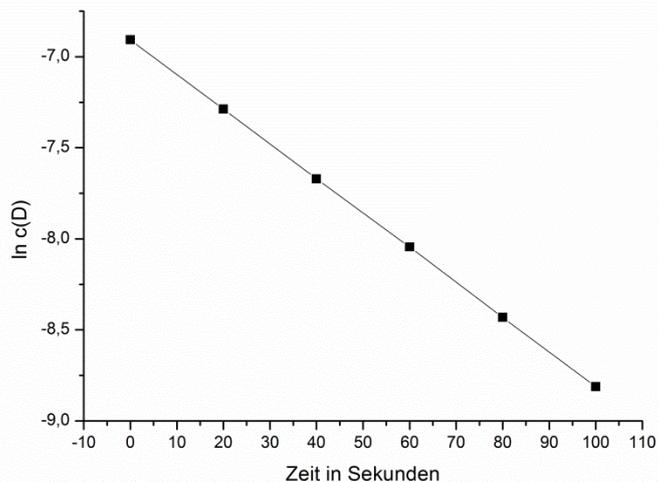
Für die Extinktion der Lösungen gilt:

$$A = \epsilon(D) \cdot c(D) + \epsilon(E) \cdot c(E) = \epsilon(D) \cdot c(D) + (c_0(D) - c(D)) \cdot \epsilon(E)$$

$$c(D) = \frac{A - c_0(D) \cdot \epsilon(E)}{\epsilon(D) - \epsilon(E)}$$

Zeit in s	0	20	40	60	80	100
Extinktion	4,92	3,59	2,68	2,06	1,63	1,34
c(D) in mol · L ⁻¹	1 · 10 ⁻³	6,84 · 10 ⁻⁴	4,67 · 10 ⁻⁴	3,21 · 10 ⁻⁴	2,18 · 10 ⁻⁴	1,49 · 10 ⁻⁴
ln c(D)	-6,907	-7,288	-7,67	-8,044	-8,431	-8,812

f) Auftragung von ln c(D) gegen t liefert eine Gerade, was einer Reaktion 1. Ordnung entspricht:

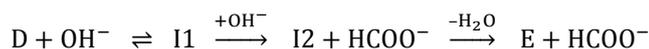


$$\ln c(D) = -0,019 \cdot t - 6,906$$

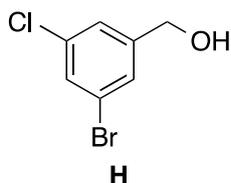
$$\Rightarrow k = 0,019 \text{ s}^{-1}$$

Lösungen der 4. Runde

- g) Da $c_0(\text{OH}^-) \gg c_0(\mathbf{D})$, wird eine Reaktion pseudo-erster Ordnung beobachtet, was der theoretischen Erwartung entspricht. Da die Reaktion pseudo-erster Ordnung ist, enthält die Geschwindigkeitskonstante auch die OH^- -Konzentration.
- h) Da eine Verdopplung der OH^- -Konzentration zu einer Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, folgt daraus eine Reaktionsordnung in $c(\text{OH}^-)$ von 2.
- i) Die Beobachtung widerspricht dem vom postulierten Mechanismus abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetz. Da die Reaktionsordnung in der OH^- -Konzentration höher ist als erwartet, ist davon auszugehen, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Mechanismus ein zusätzliches OH^- -Ion beteiligt sein sollte.
Anmerkung: Ein möglicher Mechanismus könnte wie folgt aussehen:



- j) Stehen beide Halogene nicht in ortho-Stellung, so findet die Cannizzaro-Reaktion statt:



Disproportionierung: 2 Moleküle Aldehyd (+I) reagieren zur Carbonsäure (+III) und zum Alkohol (-I)
Anmerkung: Der Name der Reaktion wird nicht erwartet.

Lösung Aufgabe 4-08

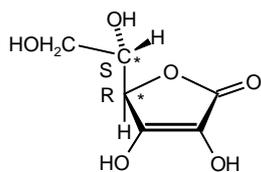
a)

<p>A</p> $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	<p>B</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>C</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	<p>D</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
<p>E</p> $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	<p>F</p> $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	<p>G</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>H</p> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

Anmerkung: Alternativ sind bei den Verbindungen E und F auch die Sechsring-Verbindungen möglich! Auch diese werden als richtig bewertet.

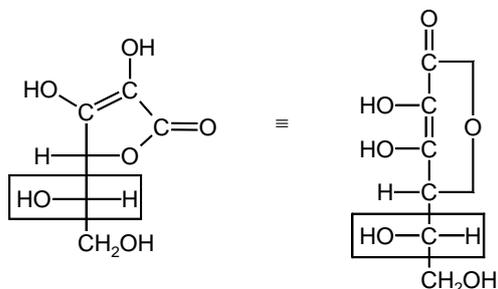
b)

Lösungen der 4. Runde

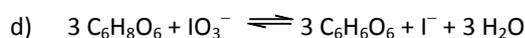


L-Ascorbinsäure

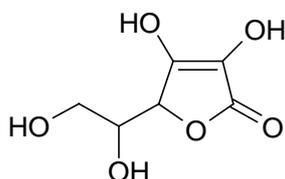
c)



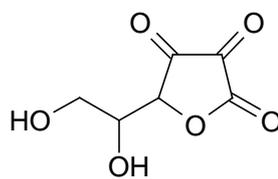
OH-Gruppe steht links -> L



e)



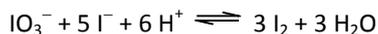
Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)



Dehydroascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$)

Anmerkung: Es ist nur die rechte Strukturformel gefordert. Dehydroascorbinsäure existiert als Triketon eher nur temporär und liegt in Lösung anders, z. B. als Hydrat, vor (vgl. R. C. Kerber (2008). **J. Chem. Educ.** 85, 1237-1242.)

f) Am Umschlagspunkt ist eine Blau-/Schwarzfärbung zu beobachten. Der Endpunkt der Reaktion wird dadurch angezeigt, dass der erste Überschuss Iodat mit bereits vorhandenem Iodid zu Iod (I_2) reagiert, das in Gegenwart von Iodid-Anionen mit Stärke eine Blaufärbung ergibt.



g) Ascorbinsäure kann in wässriger Lösung bereits durch den Luftsauerstoff oxidiert werden.

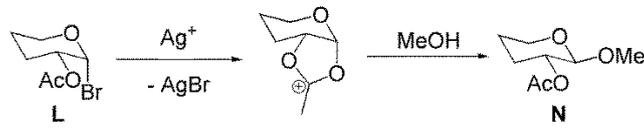
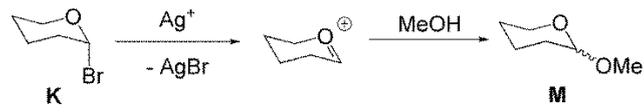
h)

Das Gleichgewicht liegt auf der Seite von J, da dieses Konformer durch den stereoelektronischen Effekt stabilisiert ist. Das freie Elektronen-paar des Sauerstoffs geht eine n- σ^* -Wechselwirkung mit der C-Br-Bindung ein, die nur in der axialen Position möglich ist.

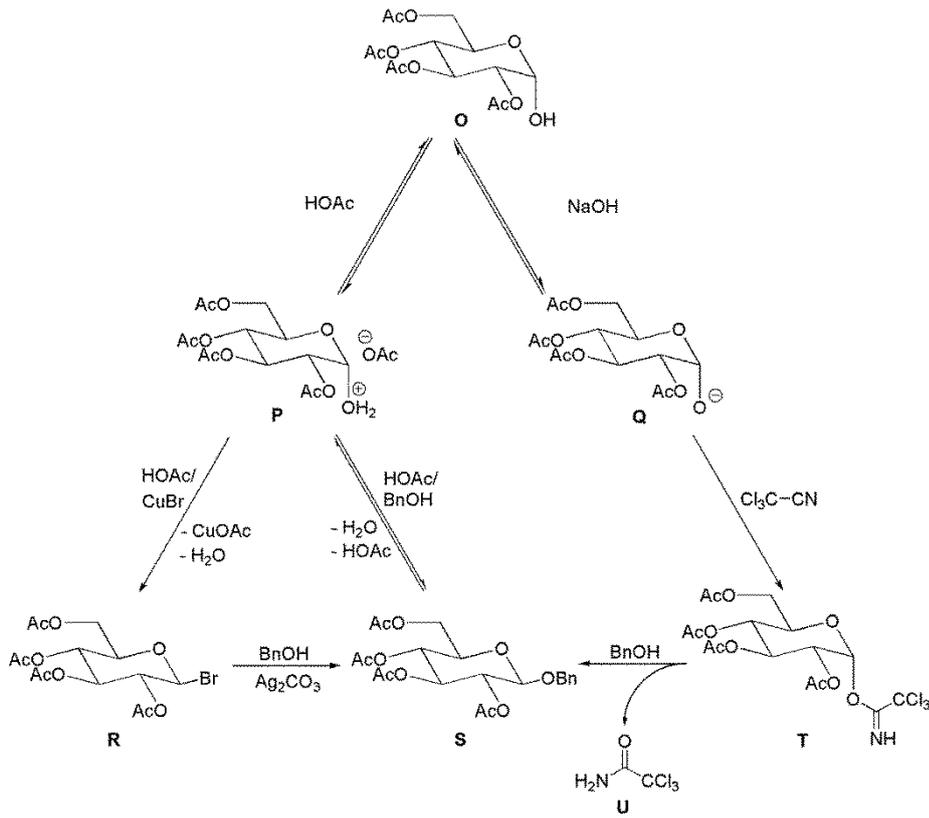


i) Bei der Umsetzung von K mit Silbernitrat wird ein Kation gebildet, das dann nucleophil von Methanol angegriffen wird. Dabei sind beide enantiotopen Angriffe gleich wahrscheinlich, und es kommt somit zur Racemisierung. Bei L wird das Kation durch die benachbarte Acetylgruppe abgefangen. Der Fünfring in dem Intermediat wird durch einen Rückseitenangriff des Nucleophils geöffnet.

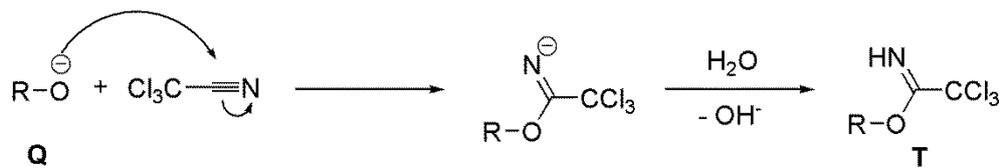
Lösungen der 4. Runde



j) Vollständiges Syntheschema:

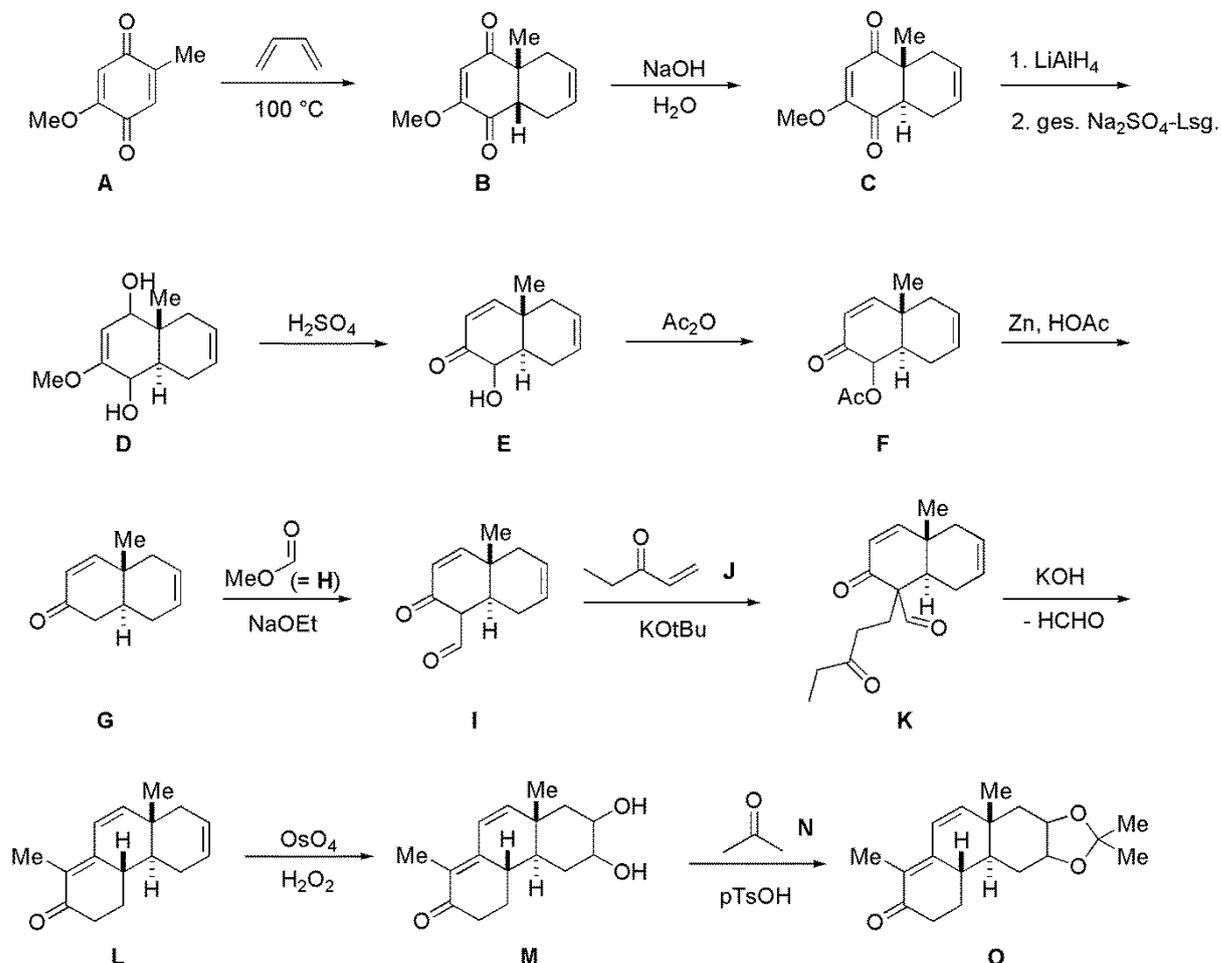


k) Das Alkoholat **Q** greift nucleophil am Nitril-Kohlenstoff an. Die entstehende Spezies abstrahiert ein Proton und liefert das Trichloracetimidat **T**.



Lösung Aufgabe 4-09

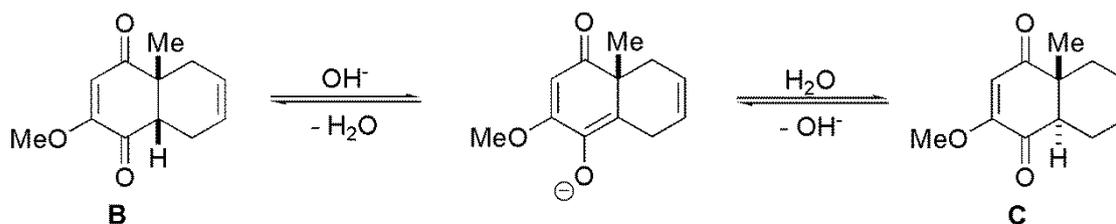
a)



b) Die Diels-Alder-Reaktion verläuft konzertiert über einen „dachartigen“ Übergangszustand, daher kann nur das cis-Produkt gebildet werden.

c) **B** und **C** sind Stereoisomere / Diastereomere / Epimere.

Die Reaktion läuft über das Enolat, d.h. die stereochemische Information geht intermediär verloren.



Die Isomerisierung erfolgt reversibel unter thermodynamischer Kontrolle, d.h. es wird das thermodynamisch stabilere trans-Produkt gebildet.

Es entstehen zwei Isomere von **C**: Die gezeigte Struktur sowie das Enantiomere.

d) siehe a)

Lösungen der 4. Runde

- e) siehe a)
- f) Es wird selektiv die elektronenreichste Doppelbindung umgesetzt. Die anderen beiden Doppelbindungen sind aufgrund der Konjugation zur Carbonylgruppe wesentlich elektronenärmer (evtl. Begründung über Resonanzstrukturen).
- g) Es entstehen vier Stereoisomere von **O**, da die drei stereogenen Zentren am Sechsring-System relativ zueinander eine fixe Konfiguration haben und natürlich der Fünfring nur cis angebunden sein kann.

Lösung Aufgabe 4-10

a, b, c)

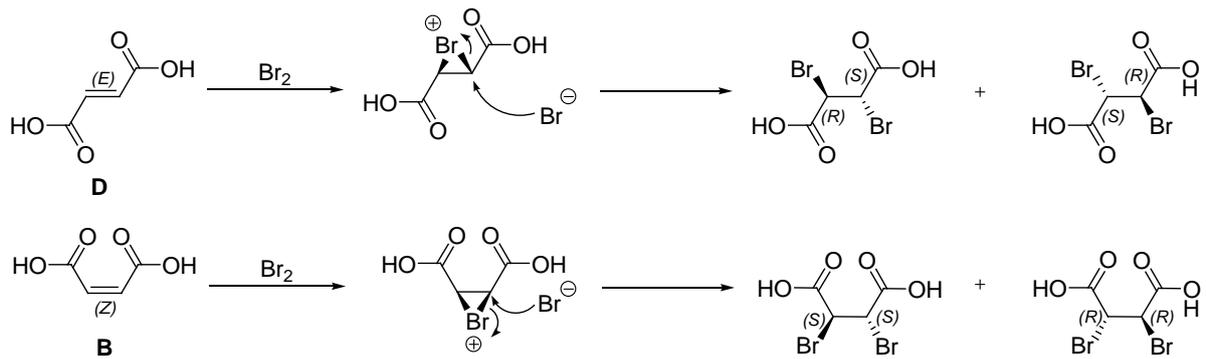
A	$C_4H_6O_4$		Butandisäure	Succinate
B	$C_4H_4O_4$		(Z)-Butendisäure	Maleate
C	$C_4H_2O_4$	$HOOC-C\equiv C-COOH$	Butindisäure	
D	$C_4H_4O_4$		(E)-Butendisäure	Fumarate
E	$C_4H_4Br_2O_4$		2,3-Dibrombutandisäure	

d)

identisch, diastereomer zu den Enantiomeren (meso-Verbindung)		enantiomer	

- e) Das Enantiomerenpaar entsteht durch Bromierung von **B** (Z-/cis-Verbindung). Die Bromierung erfolgt oberhalb und unterhalb der Doppelbindung (Trans-Addition):

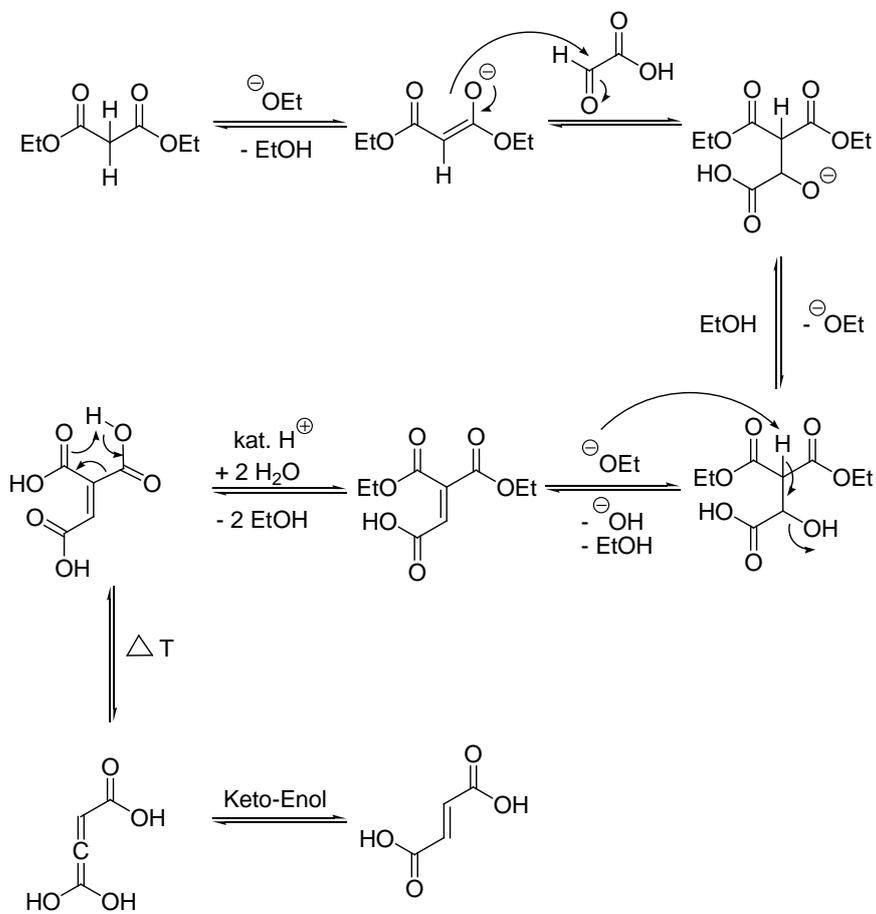
Lösungen der 4. Runde



Anmerkung: Es ist jeweils nur einer der beiden möglichen Angriffe an das Bromonium-Kation gezeigt.

f) Eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak ist tiefblau. Sie wirkt stark reduzierend.

g, h)





Teil 3

23. Juli bis 31. August 2016

Theoretische und praktische Klausur

IChO: Theoretische Klausur

Theoretische Klausur

xx.07.2016

IChO: Theoretische Klausur

IChO: Praktische Klausur

Praktische Klausur

xx.07.2016

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

Die deutsche Mannschaft

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Sebastian Bürger	Johann-WalterGymnasium, Torgau	12	Sachsen
Maximilian Fritz	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	12	Sachsen
Niklas Geue	Werner-von-Siemens-Gymnasium, Magdeburg	12	Sa-An
Leo Gitin	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	12	Sachsen
Johannes Günzl	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	11	Thü
Sven Jandura	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	12	Sachsen
Constantin Jaschke	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	11	Sachsen
Johnny A. Jimenez Siegert	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	12	Sa-An
Jan Kruse	Gymnasium Augustinianum, Greven	12	NRW
Simon Lichtinger	Gymnasium, Dingolfing	12	Bayern
Christopher Pfeiffer	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	12	Sa-An
Paul Rathke	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	12	Thü
Christian Schärf	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	12	Thü
Boris Schüpp	Goethe-Schule, Bochum	12	NRW
Luis Wellenreiter	Ernst-Göbel-Schule, Höchst	12	Hessen
Arne Wolf	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	12	Sachsen

An der **48. Internationalen ChemieOlympiade 2016 in Tiflis** nahmen 73 Länder teil. 5 Länder schickten Beobachter.

Leo Gitin	(Rang 1)	Bronzemedaille
Johnny A. Jimenez Siegert	(Rang 2)	Bronzemedaille
Simon Lichtinger	(Rang 81)	Silbermedaille
Paul Rathke	(Rang 4)	Bronzemedaille

Betreuer:

Prof. Dr. Christoph Jacob	(Headmentor)
Florian Berger	(Mentor)
Robert Hein	(Scientific observer)

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, DarmstadtAndreas

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röttlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönenheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	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., Gönenheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenaum, 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

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-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
2008	Maximilian Beyer Markus Mittnenzweig Peter Pinski Stefan Pusch	(Bronze, Rang 87) (Bronze, Rang 88) (Bronze, Rang 147) (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger Yorck Mohr Matthias Schmid Martin Strebl	(Silber, Rang 39) (Bronze, Rang 109) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 28)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Gymnasium Füssen Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger Manuel Eberl Leonard Hasenclever Lukas Wagner	(Silber, Rang 37) (Silber, Rang 48) Silber, Rang 67) (Bronze, Rang 129)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Gymnasium Dingolfing, Dingolfing Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger Toshiki Ishii Georg Krause Andreas Ohligschläger	(Gold, Rang 14) (Silber, Rang 74) (Silber, Rang 72) (Bronze, Rang 111)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger Toshiki Ishii Patrick Pfaff Frederik Stein	(Gold, Rang 1) (Silber, Rang 40) (Bronze, Rang 100) (Silber, Rang 73)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2013	Maximilian Keitel Can Kocer Morian Sonnet Conrad Szczuka	(Silber, Rang 44) (Silber, Rang 95) (Silber, Rang 46) (Bronze, Rang 136)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig Franziskusgymnasium, Lingen Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim Erftgymnasium, Bergheim

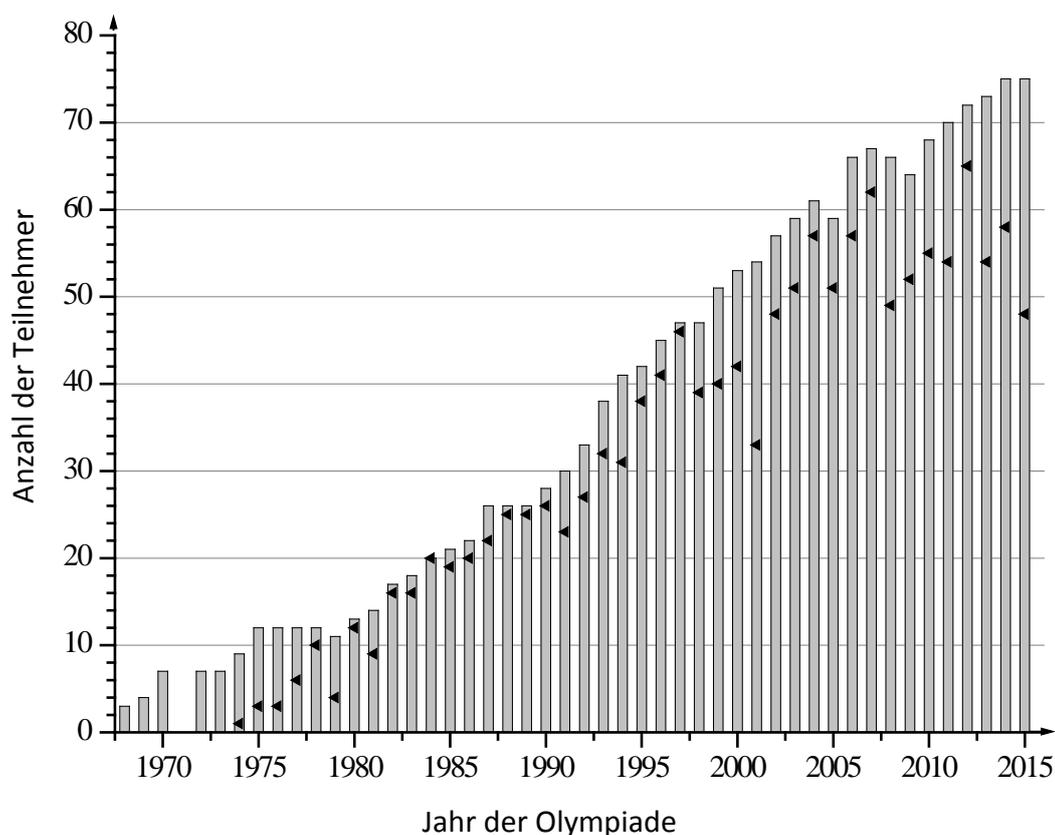
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2014	Georg Berger	(Bronze, Rang 109)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 29)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Anne Omlor	(Bronze, Rang 145)	Gymnasium am Krebsberg, Neunkir.
	Morian Sonnet	(Gold, Rang 19)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
2015	Georg Berger	(Gold, Rang 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Christoph Kirsch	(Bronze, Rang 134)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Felix Mende	(Hon.Mention, Rang 198)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/O.
	Robert Rauschen	(Bronze, Rang 121)	A.-v.-Droste-Hülshoff-Schule, Münster
2016	Leo Gitin	(Bronze, Rang 133)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Johnny A. Jimenez S.	(Bronze, Rang 107)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Simon Lichtinger	(Silber, Rang 81)	Gymnasium, Dingolfing
	Paul Rathke	(Bronze, Rang 137)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden 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.

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◀ : Platz der deutschen Mannschaft: ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, eine inoffizielle Rangfolge ab Seite 145.

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

Country ↓ \ Year →	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	
Italy													+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Japan																																
Yugoslavia																																
Kazakhstan																																
Kenya																																
Korea																																
Kuwait																																
Kyrgyzstan																																
Liechtenstein																																
Latvia																																
Lithuania																																
Malaysia																																
Mexico																																
Moldova																																
Mongolia																																
Montenegro																																
Netherlands																																
New Zealand																																
Nigeria																																
Norway																																
Pakistan																																
Oman																																
Peru																																
Philippines																																
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Portugal																																
Romania																																
GUS/Russ.Fed																																
Saudi Arabia																																
Serbia																																
Singapore																																
Slovakia																																
Slovenia																																
South Africa																																
Spain																																
↑ Country \ Year →	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	

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte einer Mannschaft bis max. Rang 50 aufgestellt)

IChO in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
	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									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 auf Seite 149)

Zur Geschichte der IChO

IChO in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 DK
1	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	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
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40					C	YV	B	FIN	GR	EST	CY	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
50											ROU	GR
											C	BR

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149)

Zur Geschichte der IChO

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
IChO in	IND	NL	GR	D	TPE	ROK	RUS	H	GB	J	TR	USA
1	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE	RC	RC	TPE
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC	T	ROK	ROK
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK	RUS	RUS
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J	RI	IND
5	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE	USA	RC
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H	T	SGP
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ	SGP	J
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H	SGP	CDN	D
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA	H	H
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR	IR	UA
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS	TR	RI
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR	IND	USA
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN	PL	D	LT	CZ	BY
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB	IR	IND	D	F	VN
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY	IND	PL	PL	J	RO
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB	TPE	LIT
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND	D	CZ
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI	SK	KZ
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO	KZ	RA
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A	AUS	PL
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN	VN	SK
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A	EST	TR	SK	RO	IR
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN	GB	A
.	UA	F	YV	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST	BY	GB
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS	PL	AUS
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA	A	IL
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F	LT	HR
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA	EST	BR
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ	RA	CDN
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY	UA	NZ
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ	FIN	TR
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR	SLO	EST
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL	I	LV
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR	BR	F
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO	HR	ARM
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN	NZ	I
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK	TM	NL
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL	LV	TM
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E	S	DK
40	CH	YV	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I	NL	TJ
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV	PE	YVA
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG	PK	BG
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR	TJ	SLO
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH	E	CH
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL	MEX	FIN
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX	CH	MEX
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL	MGL	MGL
.	YV	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL	IL	T
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N	CY	PK
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S	BG	AZ

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149

Zur Geschichte der IChO

IChO in	2013 RUS	2014 VN	2015 AZ	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
1	RC	SGP	RC									
.	ROK	UA	ROK									
.	TPE	RUS	TPE									
.	USA	VN	SGP									
5	H	TPE	RO									
.	SGP	RC	RUS									
.	RUS	USA	J									
.	PL	TR	IND									
.	UA	RO	USA									
10	IND	T	PL									
.	VN	IR	TR									
.	T	PL	UA									
.	BY	ROK	T									
.	J	RI	KZ									
15	KZ	J	IR									
.	IR	BY	CS									
.	SK	GB	VN									
.	CZ	D	BY									
.	RI	LT	SK									
20	D	IND	GB									
.	RO	SK	SRB									
.	A	CZ	A									
.	LIT	H	LT									
.	AUS	AUS	H									
25	GB	UZ	EST									
.	TR	CDN	CDN									
.	NZ	SRB	RI									
.	HR	RA	D									
.	F	MEX	LV									
30	DK	A	I									
.	MD	NZ	RA									
.	CDN	EST	AUS									
.	LV	KZ	BR									
.	SLO	MAL	BG									
35	RA	KSA	MRL									
.	SRB	HR	PE									
.	BR	DK	DK									
.	EST	BR	KSA									
.	UZ	NL	CH									
40	AZ	PK	MD									
.	I	F	F									
.	E	I	NZ									
.	IL	BG	IL									
.	CY	E	UZ									
45	N	SLO	SLO									
.	ARM	TM	PK									
.	PK	LV	FIN									
.	CH	CH	AZ									
.	BG	PE	KS									
50	TJ	N	NL									

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149)

Liste der Abkürzungen

A	Austria	LV	Latvia
ARM	Armenia	LT	Lithuania
AUS	Australia	MAL	Malaysia
AZ	Azerbaijan	MD	Moldova
B	Belgium	MEX	Mexico
BG	Bulgaria	MGL	Mongolia
BR	Brazil	N	Norway
BY	Belarus	NL	Netherlands
C	Cuba	NZ	New Zealand
CDN	Canada	P	Portugal
CH	Switzerland	PE	Peru
CS	Czechoslovakia	PK	Pakistan
CY	Cyprus Republic	PL	Poland
CZ	Czech Republic	RA	Argentina
D	Germany	RI	Indonesia
DDR	German Democratic Republic	RC	China
DK	Denmark	RO	Romania
E	Spain	ROK	South Korea
EAK	Kenya	ROU	Uruguay
EST	Estonia	RUS	Russian Federation
ET	Egypt	S	Sweden
F	France	SGP	Singapore
FIN	Finland	SK	Slovakia
GB	United Kingdom	SLO	Slovenia
GR	Greece	SRB	Serbia
GUS	Commonwealth of Independent States	SU	Soviet Union
H	Hungary	T	Thailand
HR	Croatia	TJ	Tadzhikistan
I	Italy	TM	Turkmenistan
IL	Israel	TPE	Chinese Taipei
IND	India	TR	Turkey
IR	Iran	UA	Ukraine
IRL	Ireland	USA	United States of America
IS	Iceland	UZ	Uzbekistan
J	Japan	VN	Vietnam
KS	Kyrgyzstan	WAN	Nigeria
KSA	Saudi Arabia	YU	Yugoslavia
KWT	Kuwait	YV	Venezuela
KZ	Kazakhstan		