

# IChO

**43. Internationale  
ChemieOlympiade  
Ankara 2011**

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

Band 17

## 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 2011 in der Türkei zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmern dazu dienen, sich vorzubereiten und sich mit den Anforderungen vertraut zu machen. Deshalb sind die Lösungen auch sehr ausführlich dargestellt, ausführlicher als sie in den Klausuren von den Schülern gefordert werden.

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

Wolfgang Hampe

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

IPN, Universität Kiel, PD Dr. Sabine Nick Olshausenstraße 62 24098 Kiel	Tel: 0431-880-3116 Fax: 0431-880-5468 E-Mail: nick@ipn.uni-kiel.de
---	--

IPN, Universität Kiel, Dr. Stefan Schwarzer Olshausenstraße 62 24098 Kiel	Tel: 0431-880-2158 Fax: 0431-880-5468 E-Mail: schwarzer@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
---	--

Wolfgang Hampe Habichtweg 11 24222 Schwentinental	Tel: 0431-79433 E-Mail: Hampe@t-online.de
---	--

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

Dr. Timo Gehring Hauptstraße 59 D-65760 Eschborn	Tel: 0171-543 55 38 E-mail: gehring@fcho.de
--	--

**Internet :**

[www.icho.de](http://www.icho.de)  
[www.fcho.de](http://www.fcho.de)

## Inhaltsverzeichnis

### Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde .....	Seite	6
Zweite Runde.....	Seite	12
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite	24
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite	35
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	47
Vierte Runde (Praxis).....	Seite	59

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

Erste Runde .....	Seite	64
Zweite Runde.....	Seite	69
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite	79
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite	87
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	98

### Teil 3: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur.....	Seite	111
Praktische Klausur.....	Seite	127
Lösungen.....	Seite	137

### Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Ankara.....	Seite	144
--	-------	-----

# ChemieOlympiade 2011

## **Teil 1**

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

## Erste Runde

### Problem 1–1 Wasser

Wasser ist ein ganz besonderer Stoff und besitzt viele ungewöhnliche Eigenschaften.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Wasser, geben Sie die Strukturparameter (Bindungswinkel, Bindungsabstand) an und kennzeichnen Sie positive und negative Partialladungen des Moleküls mit  $\delta+$  und  $\delta-$ .

Die Molekülgeometrie des Wassers leitet sich formal von einem Tetraeder ab. Jedoch ist der Bindungswinkel H-O-H erheblich kleiner als ein idealer Tetraederwinkel. Vereinfacht kann dies mit dem Valenzelektronen-Abstoßungs-Modell (VSEPR) erklärt werden.

- b) Welche Annahmen macht dieses Modell? Erklären Sie anhand der für Wasser zutreffenden Annahmen den verringerten Bindungswinkel im Wassermolekül.

In der Reihe der Chalkogenwasserstoffverbindungen unterscheiden sich Schmelz- und Siedepunkt des Wassers erheblich von denen der Wasserstoffverbindungen der anderen Elemente der Gruppe 16, da Wasser Wasserstoffbrückenbindungen O-H...O ausbildet.

- c) Geben Sie die bevorzugte räumliche Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen O-H...O an. Skizzieren Sie dazu ein Wasser-Dimer.
- d) Wie lauten die Summenformeln und Namen der Chalkogenwasserstoffe?
- e) Welchen Schmelz- und Siedepunkt in °C müsste Wasser in der Reihe der Chalkogenwasserstoffe eigentlich aufweisen, wenn die molare Masse der Chalkogenwasserstoffe alleiniger bestimmender Faktor wäre? Ermitteln Sie den hypothetischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers grafisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden!

Element	S	Se	Te	Po
Schmelzpunkt der Wasserstoffverbindung in °C	-85,6	-65,7	-51,0	-36,1
Siedepunkt der Wasserstoffverbindung in °C	-60,3	-41,3	-2,3	35,3

Wasser zeigt eine sogenannte Dichteanomalie.

## Aufgaben Runde 1

- f) Was ist darunter zu verstehen? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus in Alltag und Umwelt? Nennen Sie zwei Beispiele!

### Aufgabe 1–2 Wasserhaltige Substanzen

Viele Metallsalze bilden Hydrate. Dabei können die Wassermoleküle völlig unterschiedlich gebunden sein und mehr oder weniger leicht abgegeben werden. In wässriger Lösung liegen Metall-Kationen zumeist in Form von Aquo-Komplexen vor.

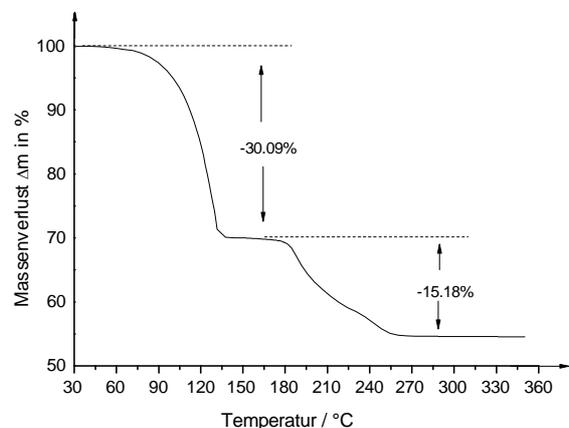
- a) Skizzieren Sie für die Aquo-Komplexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  die bevorzugten Koordinationspolyeder.

Eine wässrige Lösung von Fe(III)-chlorid reagiert sauer.

- b) Geben Sie eine einfache Begründung!

Die Abgabe der Wassermoleküle (Dehydratisierung) von Hydraten lässt sich beispielsweise mit Hilfe einer thermogravimetrischen Messung untersuchen. Bei dieser Methode wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen.

Nickelchlorid wird aus Wasser umkristallisiert, der Feststoff abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Thermogravimetrie-messung dieses Feststoffes ergibt die folgende TG-Kurve (angegeben sind die experimentellen Masseverluste):



- c) Schließen Sie aus der TG-Kurve, welche Formel die Verbindung hat, die bei der Umkristallisation entstanden ist. Welche Verbindungen sind vermutlich nach der 1. und 2. TG-Stufe entstanden? Berechnen Sie den theoretischen Masseverlust jeder Stufe und vergleichen Sie diesen mit den experimentell bestimmten Masseverlusten.

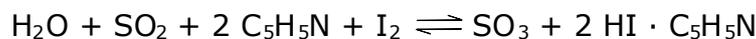
Wasser kann die Eigenschaften von Materialien stark beeinflussen. Bei der Herstellung von Tabletten beispielsweise beeinflusst der Wassergehalt des verarbeiteten Pulvers, ob die Tabletten bröckelig sind oder zusammenkleben. Die Be-

## Aufgaben Runde 1

stimmung des Wassergehaltes spielt daher in der analytischen Chemie eine große Rolle. Ein sehr altes Verfahren ist die Umsetzung einer wasserhaltigen Probe mit Calciumcarbid. Das bei der Reaktion entstehende Gas wird durch eine ammoniakalische Kupfer(I)-Lösung geleitet. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, bei maximal 100 °C getrocknet und seine Masse bestimmt.

- d) *Welches Gas entsteht bei dieser Umsetzung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.*
- e) *Welche Verbindung entsteht, wenn das Gas in die kupferhaltige Lösung geleitet wird? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Warum sollten bei dieser Methode aus Sicherheitsaspekten nur geringe Wassermengen bestimmt werden?*

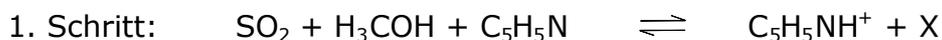
1935 veröffentlichte Karl Fischer eine neue Methode zur Wasserbestimmung, die variiert auch heute noch praktiziert wird. Bei dieser Methode setzte Fischer die zu untersuchende, wasserhaltige Probe mit Methanol, Pyridin, Schwefeldioxid und Iod formal nach folgender Gleichung um:



Der Endpunkt der Titration wurde durch eine bleibende Braunfärbung indiziert.

- f) *Ordnen Sie bei der obigen Reaktion den schwefel- und iodhaltigen Stoffen Oxidationszahlen zu! Woher kommt die Braunfärbung am Endpunkt der Titration?*

Es hat sich herausgestellt, dass die obige Reaktion in Wirklichkeit in zwei Stufen verläuft: Im ersten Schritt entsteht aus Schwefeldioxid und Methanol ein Ester, dieser reagiert im zweiten Schritt mit Wasser und Iod.



- g) *Ergänzen Sie X und Y in den beiden Teilgleichungen! Welche Funktion hat das Pyridin bei dieser Reaktion?*

Zur Bestimmung des Wassergehaltes werden Pyridin, Schwefeldioxid und Methanol vorgelegt (Solvens), die Probe zugesetzt und dann mit einer Lösung von Iod in Alkohol (Titrator) titriert.

Da die visuelle Bestimmung des Endpunktes schwierig ist, wird die Karl-Fischer-Bestimmung heutzutage meist elektrochemisch durchgeführt. Der Titer wird als Wasseräquivalent in mg/mL angegeben.

## Aufgaben Runde 1

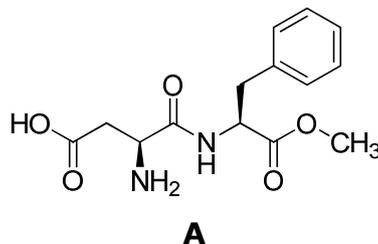
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
A	1,65 mL	1,62 mL	1,41 mL	1,62 mL
B	1,45 mL	1,43 mL	1,44 mL	1,44 m

Der Titer einer Karl-Fischer-Lösung beträgt 4,8 mg/mL. In einer speziellen Apparatur werden Proben à 10 g von zwei Speiseölen A und B untersucht. Die Titrationsen liefern die linksstehenden Verbräuche.

*h) Wie hoch ist der prozentuale Massenanteil an Wasser in den beiden Speiseölen?*

### Aufgabe 1-3      Aminosäuren: Chemische Tausendsassas der Natur

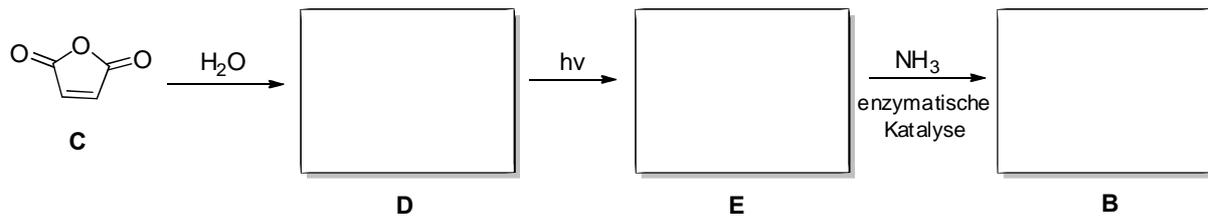
Im Jahr 1965 kam dem amerikanischen Chemiker J. S. der Zufall zur Hilfe: Auf der Suche nach einem Medikament gegen Magengeschwüre verschüttete er unachtsamerweise etwas Reaktionsprodukt über seine Hand. Als er später seine Finger befeuchtete, um ein Blatt Papier umzudrehen, bemerkte er einen intensiven, süßen Geschmack. Das war die Geburtsstunde eines der bekanntesten Süßstoffe, der die folgende Struktur aufweist (Verbindung **A**).



*a) Kennzeichnen und benennen Sie alle in **A** vorkommenden funktionellen Gruppen! Recherchieren Sie, unter welchem Namen Verbindung **A** bekannt ist.*

**A** leitet sich von einem Dipeptid ab, das aus zwei natürlich vorkommenden Aminosäuren gebildet wird: Aus Phenylalanin und der Aminosäure **B**. Aminosäure **B** wird großtechnisch über die folgende Reaktionsfolge hergestellt:

## Aufgaben Runde 1



Dabei wird das Anhydrid **C** zu **D** hydrolysiert, woraufhin **D** unter UV-Bestrahlung zu **E** umlagert. Durch Addition von Ammoniak an **E** erhält man bei enzymatischer Katalyse die gesuchte Aminosäure **B**.

- b) Welche Strukturformeln haben **B**, **D** und **E**? Wie lauten die Trivialnamen dieser Verbindungen?
- c) In welcher stereochemischen Beziehung stehen **D** und **E** zueinander?
- d) Welchen Zweck erfüllt die enzymatische Katalyse der Umsetzung von **E** zu **B**?

Eiweiße (Proteine) werden von der Natur aus 23 proteinogenen Aminosäuren aufgebaut und spielen eine wichtige Rolle in der Biochemie. Die große Vielfalt an Proteinen ergibt sich auch aus den vielen unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Aminosäuren.

- e) Ordnen Sie jeder der nachfolgenden Aminosäuren eine passende Aussage zu:

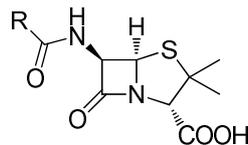
Glutaminsäure	enthält ein Säureamid
Cystein	kann Disulfidbrücken bilden
Glycin	enthält zwei stereogene Zentren
Arginin	enthält einen Indolring
Tryptophan	wird als Geschmacksverstärker verwendet
Alanin	enthält einen gesättigten Fünfring
Methionin	enthält vier Stickstoffatome pro Molekül
Prolin	ist achiral
Threonin	entsteht durch Decarboxylierung aus Verbindung <b>B</b>
Asparagin	spielt im Film „Jurassic Park“ eine besondere Rolle
Lysin	enthält einen Thioether

## Aufgaben Runde 1

Die zweite Aminosäure, aus der sich **A** aufbauen lässt, Phenylalanin, gehört zu den für Menschen essentiellen Aminosäuren, also denjenigen Aminosäuren, die der Mensch nicht selbst herstellen kann und daher über seine Nahrung aufnehmen muss. Phenylalanin dient dem menschlichen Körper als Ausgangsprodukt für eine ganze Reihe weiterer, wichtiger Verbindungen, darunter das Hormon Adrenalin sowie die Aminosäure **F**. Eine Elementaranalyse von 100 mg **F** ergab die folgenden Verbrennungsprodukte: 219 mg CO<sub>2</sub>, 54,8 mg H<sub>2</sub>O und 7,73 mg N<sub>2</sub>.

f) *Bestimmen Sie die kleinste mögliche Summenformel von **F**! Geben Sie die Strukturformel und den Namen von **F** an!*

Auch viele andere Lebewesen nutzen Aminosäuren als Ausgangsverbindung für bisweilen hochkomplizierte Naturstoffe. Ein Beispiel für einen solchen Stoff stellt das Antibiotikum **G** dar, das von Hefen hergestellt wird und dessen medizinische Wirkung ebenfalls durch Zufall entdeckt wurde.



**G**

g) *Aus welchen zwei proteinogenen Aminosäuren wird **G** aufgebaut? Kennzeichnen Sie die entsprechenden Fragmente durch Einkreisen!*

h) *Wie heißt Verbindung **G**? Zu welcher Strukturklasse gehört diese Verbindung?*

Das Antibiotikum **G** hemmt das Wachstum von Bakterien, indem es ein wichtiges bakterielles Enzym inhibiert, das nur bei Bakterien, nicht aber beim Menschen vorkommt. Dieses Enzym wirkt am Aufbau der bakteriellen Zellwand mit. Ist es gehemmt, können keine Querverbindungen in der Zellwand aufgebaut werden und die Bakterien platzen. Die bakterielle Zellwand ist einer der wenigen Orte in der Natur, in der nicht nur L-Aminosäuren vorkommen, sondern Alanin auch in der D-Konfiguration. Diese Querverbindungen entstehen zwischen Ketten aus D-Alanin.

i) *Zeichnen Sie L-Alanin und D-Alanin in der Fischer-Projektion und bestimmen Sie die stereochemische Konfiguration nach CIP-Nomenklatur (R/S)!*

Hinweise: Bei den Verbindungsabkürzungen **A** bis **G** handelt es sich nicht um den Aminosäure-Einbuchstaben-Code.

## Zweite Runde

### Aufgabe 2-1

### Bor - Altes und Neues

Bor ist das fünfte Element im Periodensystem und tritt in zwei Isotopen auf. In der Natur findet es sich ausschließlich in der Oxidationsstufe +III in Form von Boraten. Große Lagerstätten gibt es im Gastgeberland der 43. ChemieOlympiade, der Türkei. In der Analytik verläuft ein charakteristischer Nachweis von Bor über eine leuchtend grün brennende Verbindung, die sich unter Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure aus Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) und Methylalkohol bildet.

- Formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung.*
- Welche Funktion hat die konzentrierte Schwefelsäure?*

In der qualitativen Analyse können sogenannte Borax-Perlen als Vorprobe für viele Metalle dienen.

- Was versteht man unter einer Borax-Perle? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Nachweise von Kobalt, Chrom und Kupfer. Verwenden Sie die Sulfate ( $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) sowie das Decahydrat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und gehen Sie davon aus, dass die meta-Borate entstehen. Welche Farbe der Perle lässt sich jeweils in der Kälte beobachten?*

Für Borax mit der Summenformel  $\text{B}_4\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{O}_{17}$  findet man verschiedene Mischformeln, ein Decahydrat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , ein Octahydrat  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  sowie ein Mischoxid-Decahydrat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

- Begründen Sie mit Hilfe einer Lewis-Strukturformel, welche Schreibweise am sinnvollsten ist. Ordnen Sie den Atomen in Ihrer Formel gegebenenfalls auch Ladungen zu.*

Oftmals werden anorganische Struktursegmente auf Kohlenwasserstoffe zurückgeführt. So lässt sich die Struktur von Hexamethylentetramin (Urotropin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) oder Phosphortrioxid ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) als Adamantan-Struktur beschreiben. Auch die Borsauerstoff-Einheit von Borax (ohne die vier „terminalen“ Sauerstoffatome) lässt sich formal auf einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  zurückführen (in der Kristallstruktur sind geringfügige Abweichungen der Konformation zu finden).

- Benennen Sie diesen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  nach IUPAC. Zeichnen Sie eine mögliche räumliche Darstellung.*

## Aufgaben Runde 2

In verdünnter wässriger Lösung wirkt Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  als schwache Säure.

f) *Geben Sie an, auf welche Reaktion diese saure Wirkung zurückzuführen ist! Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!*

Die Strukturvielfalt von Borwasserstoffen kann mit Hilfe der Wade-Regeln eingeordnet werden. Hierfür werden den Baueinheiten Gerüstelektronen zugewiesen: Jede Einheit :B-H liefert 2 Gerüstelektronen, jeder zusätzliche Wasserstoff ( $\cdot\text{H}$ ) liefert 1 Gerüstelektron, negative Ionenladungen werden addiert.

Boran	Gerüstelektronenpaare (GEP)	Strukturtyp	Gerüststruktur
$\text{B}_n\text{H}_{n+2}$	n+1	closo (geschlossen)	Polyeder mit n Ecken, 0 Ecken unbesetzt
$\text{B}_n\text{H}_{n+4}$	n+2	nido (Nest)	Polyeder mit n+1 Ecken, 1 Ecke unbesetzt
$\text{B}_n\text{H}_{n+6}$	n+3	arachno (Spinne)	Polyeder mit n+2 Ecken, 2 Ecken unbesetzt

Die Borwasserstoffe  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{B}_5\text{H}_9$  lassen sich alle auf einen Oktaeder als Gerüststruktur zurückführen.

g) *Bestimmen Sie die Anzahl der Gerüstelektronenpaare (GEP) in den drei Boranen  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{B}_5\text{H}_9$  und ordnen Sie den jeweiligen Strukturtyp zu. Fertigen Sie jeweils eine räumliche Darstellung der drei Borane an (beschränken Sie sich hierbei auf die Bor-Gerüste).*

Auch die Strukturen von Carbaboranen, in denen B-H-Fragmente durch C-H- (oder C-R)-Einheiten ersetzt sind, lassen sich mit Hilfe der Wade-Regeln ermitteln. Dabei liefert jede B-H-Einheit 2 Gerüstelektronen, jede C-H- (oder C-R)-Einheit 3 Gerüstelektronen.

h) *Welchen Strukturtyp sollte ein 1,2,3,4-Tetraethyl-1,2,3,4-tetracarbadodecaboran(12),  $(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ , aufweisen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!*

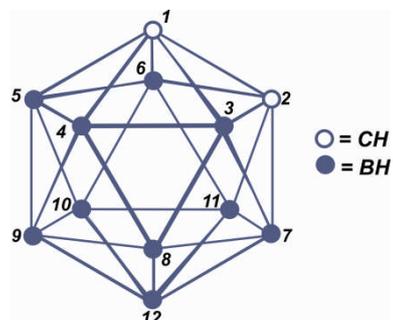
Das Bor-Isotop  $^{10}\text{B}$  findet in der Nuklearmedizin Verwendung. Durch Neutronenbeschuss kann der Zerfall aktiviert werden.

i) *Formulieren Sie die Zerfallsreaktion. Welche Art von Strahlung setzt der Zerfall dieses Isotops frei?*

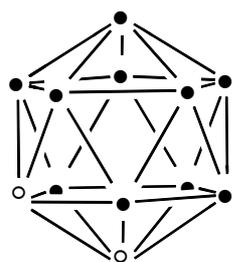
## Aufgaben Runde 2

Bei der Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT) wird versucht, die entstehende Strahlung an Ort und Stelle freizusetzen, um gezielt Tumorzellen zu bekämpfen. Hierfür muss eine entsprechende Bor-Verbindung selektiv an oder in den Tumorzellen angereichert werden.

In einem Dissertationsprojekt wird versucht, 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran ( $C_2B_{10}H_{12}$ , „Carboran“, Nummerierung: siehe folgende Abbildung) an eine Proteinsequenz zu knüpfen, die dann selektiv an einen Rezeptor bindet, der verstärkt auf Tumorzellen vorkommt.

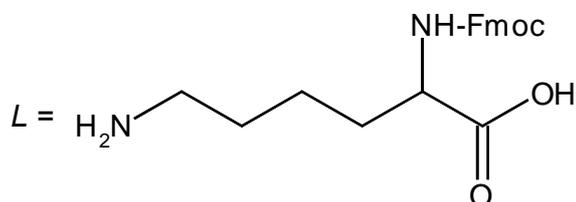


Teil des Peptids ist die Aminosäure Lysin, an die das Carboran mit Hilfe der folgenden Reaktionssequenz gebunden werden soll:



*HOSu* = *N*-Hydroxysuccinimid

*DCC* = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid



j) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema um die Verbindungen **A** bis **E** und **P**.

Hinweise zur Lösung:

1. Da die Boratome 9 und 12 die elektronenreichsten im Ausgangsstoff sind, erfolgt die Reaktion im ersten Schritt an einer dieser Stellen.
2. Im ersten Reaktionsschritt wird pro Carboran-Einheit nur ein „1/2“  $S_2Cl_2$  benötigt.
3. Die molare Masse von **C** beträgt 234,33 g/mol.
4. Verbindung **E** hat eine molare Masse von 138,95 g/mol und enthält ein Brom-Atom.

Das in der Synthese verwendete „Fmoc-Lys“ (**L**) wird für die Synthese aus kommerziell erhältlichen „Fmoc-Lys-Boc“ hergestellt.

k) Zeichnen Sie eine Strukturformel von „Fmoc-Lys-Boc“! Wieso bezeichnet man die Schutzgruppen „Fmoc“ und „Boc“ als „orthogonal“ zueinander?

## Aufgaben Runde 2

Wird 1,2-Dicarba-closo-dodecaboran stark alkalischen Bedingungen ausgesetzt, entkappt sich der Ikosaeder an Bor-6 oder Bor-3 (d. h. es entfällt eine „Ecke“) und aus dem *closo*-Carboran wird ein *nido*-Carboran  $B_9C_2H_{12}^-$ . Wird dieses mit Natriumhydrid (NaH) deprotoniert, entsteht *nido*- $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$ . Der freiliegende Fünfring verhält sich ähnlich wie ein Cyclopentadienyl-Ligand.

l) Welche Struktur würden Sie für  $[(C_2B_9H_{11})_2Co(III)]^-$  erwarten? Zeichnen Sie eine räumliche Darstellung. (Wasserstoffatome müssen nicht mit gezeichnet werden!)

### Aufgabe 2–2 Katalyse

In der Technischen Chemie wird zwischen zwei grundsätzlichen Arten von katalysierten Reaktionen differenziert.

a) Welche sind dies und wie unterscheiden sie sich?

Bei der vollständigen Hydrierungsreaktion eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes ( $KW_u$ ) zu einem vollständig gesättigten Kohlenwasserstoff ( $KW_g$ ) handelt es sich um eine katalysierte Reaktion, die bis jetzt nur im Forschungslabor durchgeführt wurde.



Bevor eine industrielle Anwendung im großen Maßstab erfolgen kann, wurde in einem Testlabor an einem zylindrischen Versuchsreaktor modellhaft experimentiert und wichtige Reaktionsparameter untersucht.

Der Reaktor hatte eine Länge von 70 mm, einen Durchmesser von 5 mm und wurde mit einem Katalysator befüllt. Es herrschten ideale Bedingungen ohne Rückvermischung und mit 50% des Reaktorvolumens als durchströmtes Volumen.

b) Welches tatsächliche Volumen muss als Reaktorvolumen angenommen werden?

Zur Analyse und Kontrolle der Reaktionsprodukte war dem Reaktor ein Gaschromatograph (GC) nachgeschaltet. Nach Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes wurde eine Probe aus dem Reaktor per GC untersucht. Die vom Detektor des GC ausgegeben Messwerte (Peaks) wurden integriert und die Flächen (Abb. 1), der an der Reaktion beteiligten Stoffe aufgezeichnet (Tab. 1).

## Aufgaben Runde 2

Entsprechend dem Fließschema in Abb. 2 konnten das Eduktverhältnis bei der Anreicherung eingeregelt werden. Es wurde der eingespeiste Wasserstoffstrom gesplittet und bei der Anreicherung zum Teil in Kontakt mit dem ungesättigten KW gebracht. In Abhängigkeit von der Temperatur bei der Anreicherung und dem eingestellten Wasserstoff-Mengenstrom konnte nach Vereinigung der Teilströme ein definierter ungesättigter KW-Anteil in den Reaktor eingebracht werden.

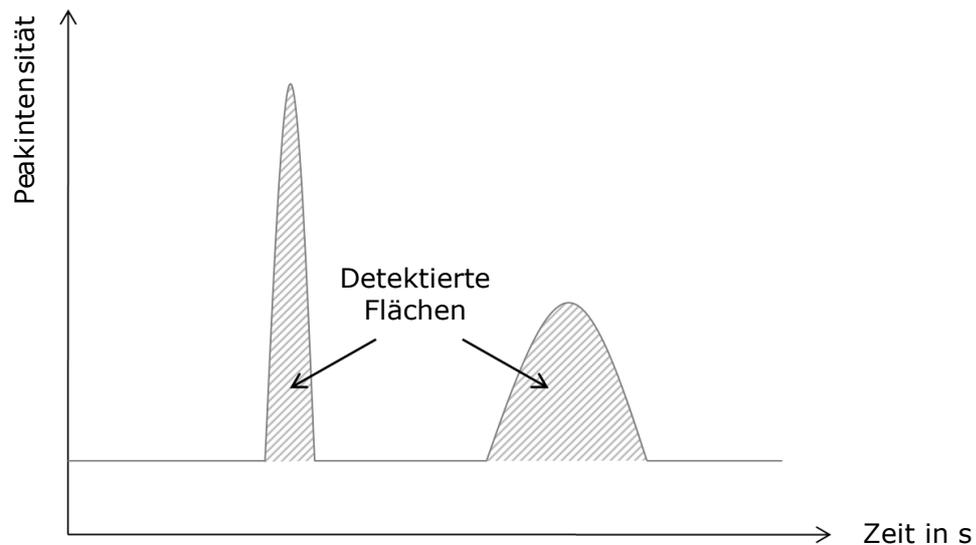


Abb. 1: Schema eines Gaschromatogramms

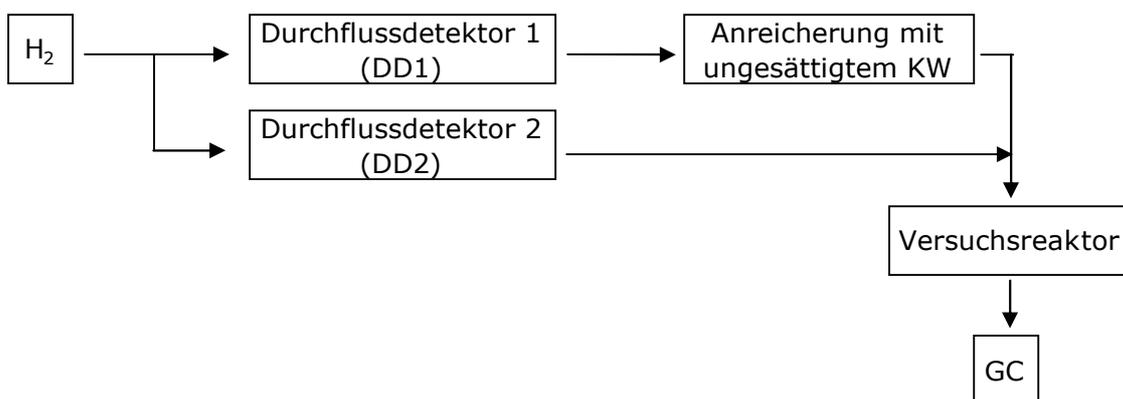


Abb. 2: Schema der Hydrierungsreaktion eines ungesätt. Kohlenwasserstoffes  
Es wurde die Durchflussgeschwindigkeit der Anreicherung bei einer Reaktortemperatur von 438 K und einer Anreicherungstemperatur von 310 K variiert. Die Durchflussrate an Zusatzgas durch den Detektor DD2 wurde konstant gehalten.

## Aufgaben Runde 2

Folgende Messwerte wurden für die Durchflussrate  $\dot{D}_0$  (vor Anreicherung mit dem KW, Messwerte vom DD1) aufgezeichnet bzw. ergaben sich aus der Auswertung der Gaschromatogramme:

Tab. 1: Experimentell bestimmte Werte der Durchflussraten und der detektierten Flächen

$\dot{D}_0$ in mL/min an DD1	Detektierte Fläche gesättigter KW ( $F_g$ )	Detektierte Flächen ungesättigter KW ( $F_u$ )
10,83	65,031	34,969
20,21	51,436	48,564
32,31	35,644	64,356
47,13	27,877	72,123
64,67	19,375	80,625
84,92	15,689	84,311
107,90	12,165	87,835

c) Berechnen Sie

- i. die Durchflussrate nach der Anreicherung mit dem KW ( $\dot{D}_{\text{Anreicherung}}$ )!
- ii. die Durchflussrate durch den Reaktor ( $\dot{D}_{\text{Reaktor}}$ )!
- iii. die mittlere Verweilzeit  $\tau$  anhand der Messwerte aus Tab. 1!

Es gilt: 
$$\dot{D}_{\text{Anreicherung}} = \dot{D}_0 \cdot \frac{P + P_{\text{unges.KW}}}{P}$$

Folgende Daten sind gegeben:

Gesamtdruck vor Anreicherung ( $P$ ) = 102,200 kPa

Dampfdruck des ungesättigten KWs ( $P_{\text{unges.KW}}$ ) bei 310 K = 6,392 kPa

DD2<sub>konst.</sub> = 28,00 mL /min

Falls Sie Aufgabe b) nicht beantworten konnten, nehmen Sie ein Reaktorvolumen von  $V_R = 1,00 \text{ cm}^3$  an.

d) Was gibt die mittlere Verweilzeit  $\tau$  an?

e) Berechnen Sie die Stoffmengenanteile  $\chi$  für den gesättigten ( $\chi_g$ ) und den ungesättigten KW ( $\chi_u$ ) auf Grundlage der Gaschromatogramme und der da-

## Aufgaben Runde 2

raus detektierten Flächen ( $R = 0,9841$ )! Der Kalibrierfaktor  $R$  wurde mit Hilfe eines eingebrachten internen Standards in den GC ermittelt.

Es gilt: 
$$R \cdot \frac{F_u}{F_g} = \frac{\chi_u}{\chi_g}$$

f) Entscheiden Sie, ob die Reaktion 0., 1. oder 2. Ordnung verläuft und zeichnen Sie die drei entsprechenden Graphen unter Berücksichtigung eines großen Überschusses an Wasserstoff! Es gelten unter diesen Bedingungen für:

0.Ordnung:  $\chi_u = -k \cdot \tau + 1$       1.Ordnung:  $\ln \chi_u = -k \cdot \tau$

2.Ordnung:  $\frac{1}{\chi_u} = k \cdot \tau + 1$

Bei der Annahme von  $\tau = 0$  ergibt sich eine Unstimmigkeit bei der Auswertung in Aufgabenteil f).

g) Stellen Sie diese heraus und nennen Sie mögliche Ursachen!

### Aufgabe 2–3                      Rätselhafte Verbindungen

Eine Mordkommission ermittelt im Todesfall einer älteren Frau, die in ihrer Wohnung verstarb. Bei der Obduktion konnte in ihrer Magenschleimhaut sowie im Blut die Substanz **A** lokalisiert werden. Ermitteln Sie, ob Verbindung **A** die Todesursache sein könnte! Verbindung **A** enthält die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff; ein Molekül **A** enthält 12 Wasserstoffatome. Eine Elementaranalyse ergab einen Massenanteil von 26,06% Sauerstoff. Des Weiteren wurden folgende Signale im  $^1\text{H-NMR}$  gefunden (Tab. 1):

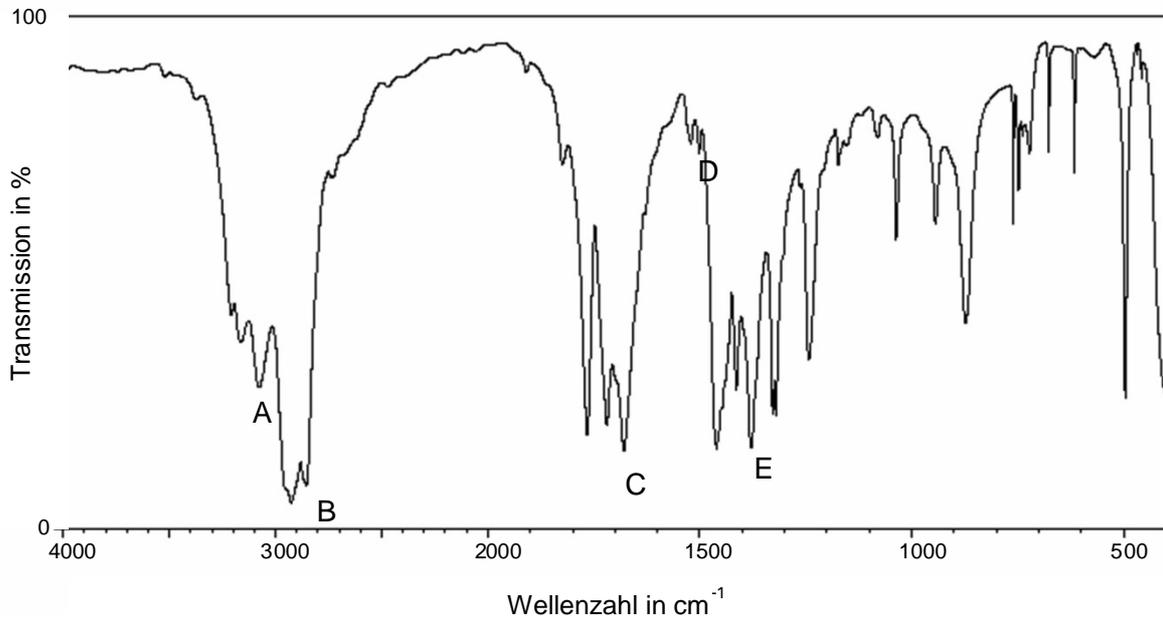
Tab. 1: Experimentell bestimmte Signale im  $^1\text{H-NMR}$

Signal in ppm	Multiplizität	Integral
11,50	Singulett	1
1,80	Quartett	2
0,75	Triplett	3

a) Welche Summenformel besitzt die Verbindung **A**? Berücksichtigen Sie bei der Auswertung auch die nachfolgenden Spektren!

b) Ordnen Sie den in Abb. 1 markierten Adsorptionsbanden (A, B, C, D und E) unterschiedliche Molekülgruppen zu, die für Verbindung **A** zutreffend sind!

Abb. 1: IR-Spektrum der Verbindung **A**



**A:** 3209 - 3077 cm<sup>-1</sup>, **B:** 2961 - 2855 cm<sup>-1</sup>, **C:** 1720 - 1679 cm<sup>-1</sup>, **D:** 1521 - 1502 cm<sup>-1</sup>, **E:** 1461 cm<sup>-1</sup>

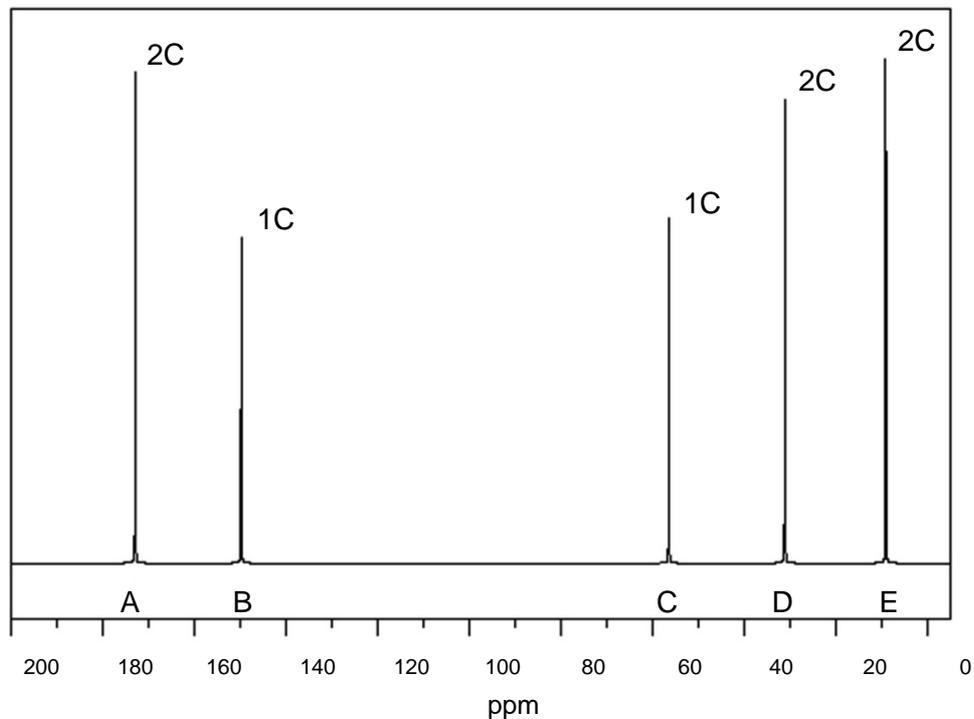
c) Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können drei Signale entnommen werden (s. Tab. 1). Welche Molekülfragmente können Sie daraus ableiten? (Berücksichtigen Sie ggfs. dazu auch die gefundenen Molekülgruppen aus dem Fragenteil b).

Zeichnen Sie zur Hilfe mögliche Strukturformeln der Verbindung **A** (Tipp: Versuchen Sie zuerst anhand der Summenformel denkbare Strukturen zu zeichnen und gehen Sie davon aus, dass es sich um keine aromatische Verbindung handelt.)

d) Dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können fünf Signale entnommen werden (s. Abb. 2). Welche Fragmente können Sie daraus ableiten? Ordnen Sie die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefundenen Signale (A, B, C, D und E) den Kohlenstoffatomen der Verbindung **A** zu (Abb. 2)!

## Aufgaben Runde 2

Abb. 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **A**



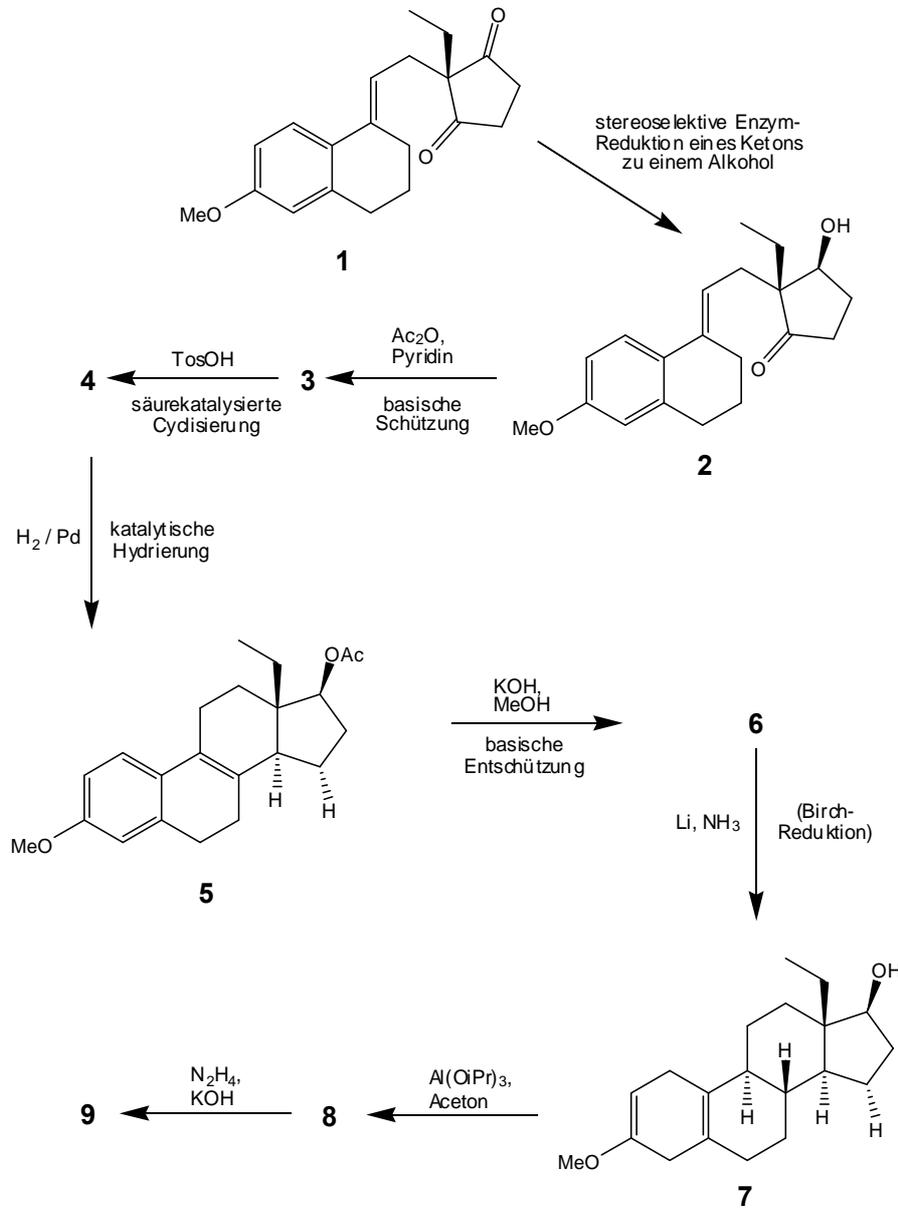
e)

- i. Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **A**!
- ii. Zu welcher Substanzklasse gehört die Verbindung **A** und wie lautet ihr Name?
- iii. Könnte die Substanz den Tod der Frau hervorgerufen haben?

Bei der Durchsuchung der Wohnung wurde bei der Frau eine Schachtel Tabletten gefunden, welche sich jedoch als ein harmloses Hormon herausstellten. Die Vorstufe dieses Hormons in abgewandelter Form kann in einer mehrstufigen Synthese gewonnen werden. Die Synthese erfolgt nach dem Schema auf der nächsten Seite.

- f) Zeichnen Sie die Strukturformeln für die Verbindungen **3**, **4**, **6**, **8** und **9**!
- g) Wie viele Stereozentren besitzen die Verbindungen **1**, **2** bzw. **7**? Markieren Sie die Stereozentren mit einem Stern!

## Aufgaben Runde 2



$\text{Ac}_2\text{O}$ : Essigsäureanhydrid;  $\text{TosOH}$ : *p*-Toluolsulfonsäure;  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ : Aluminiumtriisopropylat;  $\text{N}_2\text{H}_4$ : Hydrazin.

## Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

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

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

**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**

Aufgaben 3. Runde, Klausuren 1 und 2

**FORMELN und DATEN**

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q \quad \ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

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

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

Sonderformen	für Metalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c(\text{Me}^{z+}/c_0))$
	für Nichtmetalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_0/c(\text{NiMe}^{z-}))$
	für Wasserstoff	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}^+)/c_0}{(p(\text{H}_2)/p_0)^{1/2}}$
	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:  $A = \epsilon \cdot c \cdot d$   
 mit  $\epsilon$  Extinktionsfaktor  
 $d$  Länge der Küvette  
 $c$  Konzentration des farbigen Stoffes

Energie eines Photons  $E = h \cdot c / \lambda$   
 $h$  Plancksche Konstante  
 $c$  Lichtgeschwindigkeit  
 $\lambda$  Wellenlänge

Lichtgeschwindigkeit	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Gaskonstante	$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday-Konstante	$F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Plancksche Konstante	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Planksches Wirkungsquantum)
Masse eines Elektrons	$m(\text{Elektron}) = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

pico, p	nano, n	mikro, $\mu$	milli, m
$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$

(außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung)

### Aufgabe 3-01 Multiple Choice

Manchmal sind die Fragen so formuliert, als gäbe es nur eine richtige Antwort. Tatsächlich können aber auch manchmal mehrere Antworten richtig sein.

a) Welche der folgenden Stoffe ergeben mit Wasser eine basische Lösung?

<b>A</b> $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<b>B</b> $\text{Na}_2\text{SO}_4$	<b>C</b> $\text{NaCl}$	<b>D</b> $\text{HCl}$	<b>E</b> $\text{NH}_3$
-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------	-----------------------	------------------------

b) In einer wässrigen Lösung befinden sich nur Natriumionen ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ), Magnesiumionen ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) und Nitrationen. Wie hoch ist die Konzentration der Nitrationen?

<b>A</b> $1,5 \text{ mol/L}$	<b>B</b> $2,0 \text{ mol/L}$	<b>C</b> $2,5 \text{ mol/L}$	<b>D</b> $3 \text{ mol/L}$	<b>E</b> $4,0 \text{ mol/L}$
------------------------------	------------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------

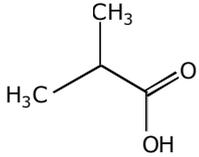
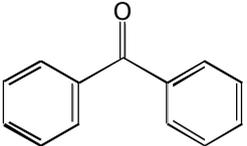
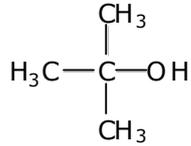
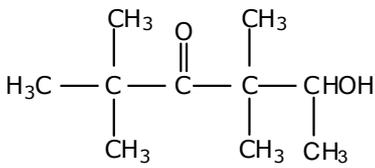
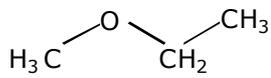
c) Welches der folgenden Elemente hat die höchste dritte Ionisierungsenergie?

<b>A</b> B	<b>B</b> C	<b>C</b> N	<b>D</b> Ca	<b>E</b> Al
------------	------------	------------	-------------	-------------

d) Bei welcher der folgenden Umwandlungen handelt es sich um Oxidationen?

<b>A</b> $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}_2^+$	<b>B</b> $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	<b>C</b> $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	<b>D</b> $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	<b>E</b> $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
--	---	--	--	---

e) Genau eine der folgenden Substanzen reagiert mit einer sauren Lösung von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Welche?

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

f) Welche Verbindung hat die höchste Siedetemperatur?

<b>A</b> $\text{CH}_4$	<b>B</b> $\text{CH}_3\text{Br}$	<b>C</b> $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	<b>D</b> $\text{CH}_3\text{F}$	<b>E</b> $\text{C}_3\text{H}_8$
------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	---------------------------------

g) Wie groß ist der Bindungswinkel O-Cl-O in  $\text{ClO}_3^-$ ?

<b>A</b> $109,5^\circ$	<b>B</b> etwas größer als $109,5^\circ$	<b>C</b> etwas kleiner als $109,5^\circ$	<b>D</b> $120^\circ$	<b>E</b> etwas größer als $120^\circ$	<b>F</b> etwas kleiner als $120^\circ$
------------------------	---	--	----------------------	---------------------------------------	--

### Aufgabe 3-02 Binäre Wasserstoffverbindungen

Nahezu alle Elemente bilden binäre Verbindungen mit Wasserstoff, die sich jedoch in ihrem Bindungstyp, ihrem Redox- und Säure-Base-Verhalten in wässriger Lösung stark unterscheiden. (binär = Verbindungen aus zwei unterschiedlichen Elementen).

- a) Tragen Sie in die Tabellen die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 2. und 3. Periode des Periodensystems ein. Ergänzen Sie die fehlenden Angaben in den Tabellen (Berücksichtigen Sie nur Brönsted-Acidität und -Basizität).

Verbindung	LiH <sub>x</sub>	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	CH <sub>4</sub>	NH <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>x</sub> F
Aggr.-Zust.		f					
Bindung	ion/kov	kov					
Redox		Red	N			N	Ox
Säure-Base		B	S			N	

Verbindung	NaH <sub>x</sub>	MgH <sub>x</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>x</sub>	PH <sub>x</sub>	H <sub>x</sub> S	HCl
Aggr.-Zust.							
Bindung		ion/kov	kov				
Redox							Ox
Säure-Base			B	(S)	N		

X = Platzhalter

Verwenden Sie dazu folgende Abkürzungen:

**Aggregat-Zustand** (1013 hPa, 25 °C): **f** = fest, **l** = flüssig, **g** = gasförmig

**Bindungstyp**: **kov** = kovalent, **ion** = ionisch, **met** = metallisch

**Redoxeneigenschaften**: **Red** = Reduktionsmittel, **Ox** = Oxidationsmittel, **N** = nicht eindeutig

**Säure-Base-Eigenschaften** (in wässriger Lösung): **S** = Säure, **B** = Base, **N** = nicht eindeutig

- b) Wie reagieren die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 2. Periode mit Sauerstoff? Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichung!
- c) Wie reagieren die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 3. Periode mit Wasser? Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichung!

Elektronegativitäten:

H	2,2						
Li	0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,10
Na	1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83

### Aufgabe 3-03

### El Pozolero

Im Auftrag eines mexikanischen Drogenkartells handelte ein Mann, der den Spitznamen „El Pozolero“ trug und im Jahre 2009 von der Polizei festgenommen wurde. Nach eigenen Angaben löste dieser Mann auf Geheiß drei Leichen in einem Gemisch aus heißer konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in einem Bottich auf. Dieses Gefäß wurde sichergestellt. Für die Beweisführung und Verurteilung in dem sich anschließenden Prozess war es essentiell zu wissen, wie viele Opfer tatsächlich aufgelöst worden sind. Da es keine weiteren Zeugen gab, die die Aussagen des Täters hätten bestätigen können, musste der Inhalt des Kübels auf seine Zusammensetzung untersucht werden. Es wurde von einem durchschnittlichen Körpergewicht von 70 kg pro Person ausgegangen und die Annahme getroffen, dass in einem menschlichen Körper ca. 6,0 g Phosphor pro Kilogramm Körpergewicht vorhanden sind. Aus dem mit 4000 L gefüllten Bottich wurde eine 100 mL Probe entnommen.

- a) *Wie hoch müsste die Menge an Phosphor in 100 mL Probenmenge sein, wenn tatsächlich nur drei menschliche Körper aufgelöst wurden?*

Zur weiteren Analyse wurde die entnommene Probe auf Phosphor untersucht, indem Molybdat-Reagenz hinzugegeben und so Ammoniummolybdatophosphat  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  gefällt wurde. Der erste Teilschritt der Reaktion zum Ammoniummolybdatophosphat könnte analog dem Chromat/Dichromat-Gleichgewicht als Polykondensation verlaufen.

- b) *Formulieren Sie mit Strukturformeln die Bildung eines Dimolybdato-Ions  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  aus Molybdato-Ionen  $\text{MoO}_4^{2-}$  in saurer Lösung!*

Das Ammoniummolybdatophosphat wurde mehrere Stunden erwärmt, so in einem ersten Schritt von Hydratwasser befreit, dann anschließend bis zur Massenkonzanz erhitzt. Es wurden 4,2880 g in Form von  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$  erhalten.

Zur Blindwertbestimmung wurde ein nicht aus dem Bottich stammendes frisches Gemisch an heißer konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure angesetzt und in 100 mL Mischung eine Masse von 0,0481 g an  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$  nachgewiesen. Dieser Blindwert ergab den Phosphorgehalt in dem ursprünglichen Säuregemisch.

- c) Klären Sie, ob tatsächlich nur die Überreste von drei menschlichen Körpern nachgewiesen werden konnten. Geben Sie ggf. die richtige Anzahl von Personen an, die „El Pozolero“ zum Opfer gefallen sind!

Generell gibt es eine Reihe weiterer Phosphatnachweise z. B. Fällungsreaktionen mit  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{ZrOCl}_2$ .

- d) Formulieren Sie die theoretischen Reaktionsgleichungen für die drei oben genannten Nachweisreaktionen unter den im Bottich herrschenden Reaktionsbedingungen! Geben Sie eine begründete Annahme zur Stabilität der entstehenden Verbindungen in der Reaktionslösung ab und nennen Sie das leichtlöslichste und das schwerlöslichste der drei Reaktionsprodukte! (Tipp: Argumentieren Sie mit dem HSAB-Prinzip)!

### Aufgabe 3-04

### Benzoessäure

Benzoessäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , wird häufig in haltbar gemachtem Nahrungsmitteln wie z. B. in Ketchup, Wurst, Senf und anderen Soßen, Margarine, Fischsalsaten und vielen weiteren Produkten als Konservierungsstoff (E 210) verwendet. Sie verhindert das Wachstum von Mikroorganismen. Im menschlichen Organismus ist Benzoessäure unschädlich, da eine Akkumulation durch das Umwandeln und Ausscheiden der Substanz als Hippursäure verhindert wird.



Preißelbeeren, Moosbeeren und Moltebeeren sind Beispiele für natürliche Organismen, die relativ große Mengen von Benzoessäure enthalten. Den besten konservierenden Effekt erreicht man bei  $\text{pH} < 5$ .

Geben Sie alle Resultate mit 3 signifikanten Ziffern an.

- a) Schreiben Sie die Gleichung für die Protolyse der Benzoessäure auf.
- b) Berechnen Sie den pH-Wert von Benzoessäure ( $c = 0,012 \text{ mol/L}$ ).  
 $K_s(\text{Benzoessäure}) = 6,31 \cdot 10^{-5}$
- c) Berechnen Sie das Konzentrationsverhältnis von Benzoationen und Benzoessäure in Fruchtsäften mit  $\text{pH} = 4,00$  und  $\text{pH} = 6,00$ .
- d) Bei welchem pH-Wert hat eine Lösung von Benzoessäure die beste Pufferwirkung?

Zu 25 cm<sup>3</sup> Benzoesäure ( $c = 0,0150 \text{ mol/L}$ ) werden 17 cm<sup>3</sup> Natronlauge ( $c = 0,0120 \text{ mol/L}$ ) hinzugefügt.

e) Berechnen Sie den pH-Wert der entstehenden Lösung.

### Aufgabe 3-05 Kupfersulfathydrate

1,36 g wasserfreies Kupfersulfat befinden sich auf einer Waage in einem evakuierten Gefäß bei 25 °C. Bei dieser Temperatur wird Wasserdampf langsam in das Gefäß eingelassen. Dabei steigt der Druck von 0,0 auf 1,5 kPa an.

Der Zusammenhang zwischen der Masse der Portion und dem Druck ist aus dem Diagramm zu ersehen.

Wenn der Punkt A erreicht ist, bleibt der Druck für eine gewisse Zeit konstant, obwohl weiter Wasserdampf eingeleitet wird.

a) Geben Sie den Grund für die Konstanz des Druckes an.

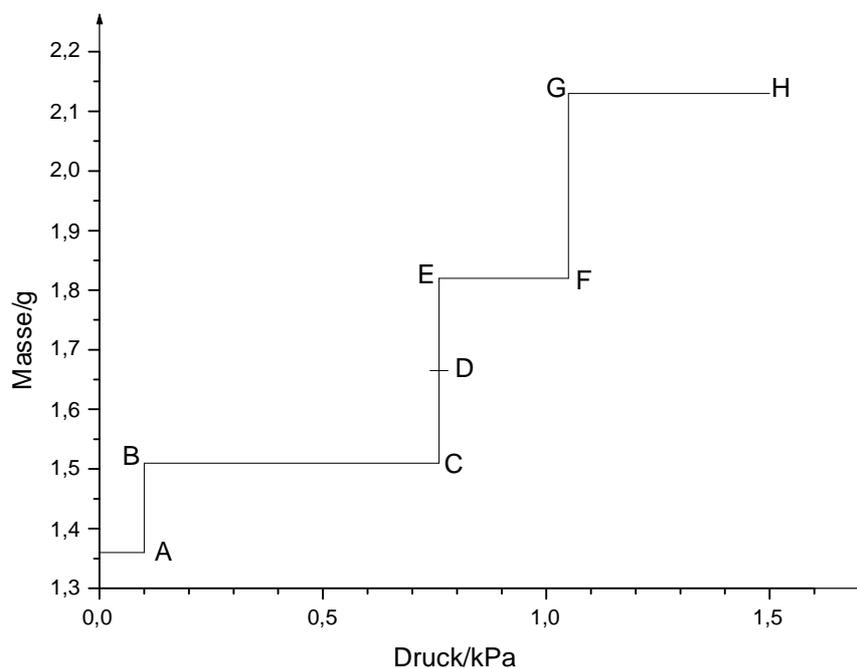
Verschiedene Hydrate von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) sind bei verschiedenen Wasserdampfdrücken stabil.

b) Berechnen Sie aus den Daten des Diagramms die verschiedenen Werte für  $x$ .

Auf dem halben Weg zwischen C und E ist Punkt D eingezeichnet.

c) Welche Phase oder welche Phasen existieren an diesem Punkt? Geben Sie die Formel(n) und die Zusammensetzung in Massenprozent an.

d) Wie ändert sich das Diagramm bei Temperaturerhöhung auf z.B. 30 °C?



### Aufgabe 3-06 Avogadrokonstante

Die Avogadrokonstante  $N_A$  kann auf verschiedene Weisen bestimmt werden. Zwei davon werden in dieser Aufgabe betrachtet.

Die erste Bestimmung wurde auf elektrochemischem Weg als Schulexperiment durchgeführt.

Dabei wurden Kupferelektroden benutzt, um Schwefelsäure ( $c = 0,50 \text{ mol/L}$ ) zu elektrolysieren.

a) Geben Sie an, welche Vorgänge an der Anode bzw. der Kathode ablaufen.

Experimentelle Ergebnisse:

Massenabnahme an einer Elektrode: 0,3554 g  
 Stromstärke: konstant 0,601 A  
 Dauer der Elektrolyse 1802 s

Daten: Ladung eines Elektrons  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 molare Masse (Cu) 63,546 g/mol

b) Bestimmen Sie aus diesem Ergebnis die Avogadrokonstante (mit 3 signifikanten Ziffern).

Die exakte Bestimmung der Avogadrokonstante ist für theoretische und praktische Zwecke von großer Bedeutung. Die CODATA (Committee on Data for Science and Technology) gab 2002 den Wert  $N_A = 6,0221415 (10) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  und 2006 den Wert  $N_A = 6,02214179 (30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  an, wobei die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen in den letzten beiden Ziffern angeben.

Für eine der genauesten Bestimmungen dieser Konstante wurden sehr reine Siliciumeinkristalle benutzt.

Die Dichte von reinem Silicium beträgt  $\rho = 2,3290354 \text{ g/cm}^3$ .

Silicium kristallisiert im Diamantgitter mit einer kubischen Einheitszelle der Kantenlänge  $a = 543,10209 \text{ pm}$ . In einer Einheitszelle befinden sich 8 Atome.

Die relativen Atommassen und ihre Häufigkeit sind

	rel. Atommasse in g/mol	Häufigkeit h in %
$^{28}\text{Si}$	27,976926	92,238328
$^{29}\text{Si}$	28,976494	4,6588057
$^{30}\text{Si}$	29,973770	3,1028663

c) Berechnen Sie die Avogadrokonstante  $N_A$  (mit 9 signifikanten Ziffern).

### Aufgabe 3-07 Redoxreaktionen

Es gibt Elemente, die in Verbindungen in unterschiedlichsten Oxidationsstufen vorkommen, die sich durch Redoxreaktionen ineinander umwandeln lassen.

Zu diesen Redoxreaktionen gehört jeweils ein bestimmtes Standardpotenzial  $E^0$ . Kennt man einige davon, kann man u.U. andere daraus bestimmen.

a) Berechnen Sie  $E^0$  für das Redoxpaar  $VO_2^+ + 4 H^+(aq) / V^{2+} + 2 H_2O$

Standardpotenziale:

$$(V^{2+}/V_{(s)}): E^0_1 = -1,20 \text{ V} \quad (VO_2^+ + 2 H^+_{(aq)}/V^{3+} + H_2O): E^0_2 = +0,34 \text{ V}$$

$$(V^{3+}/V_{(s)}): E^0_3 = -0,89 \text{ V} \quad (VO_2^+ + 2 H^+_{(aq)}/VO^{2+} + H_2O): E^0_4 = +1,00 \text{ V}$$

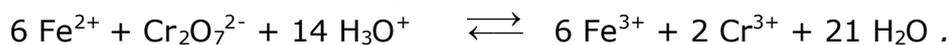
Eine Zellreaktion kann unterschiedlich dargestellt werden:



b) Wie unterscheiden sich  $E^0$ - und  $K$ -Werte der Darstellungen (1) und (2)? Begründen Sie ihr Ergebnis.

Man kann die Standardpotenziale auch dazu benutzen, Gleichgewichtskonstanten für Redoxreaktionen zu berechnen.

c) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante bei 298 K für



Standardpotenziale:

$$E^0_5 (Cr_2O_7^{2-} + 14 H_3O^+ / 2 Cr^{3+} + 21 H_2O) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^0_6 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,770 \text{ V}$$

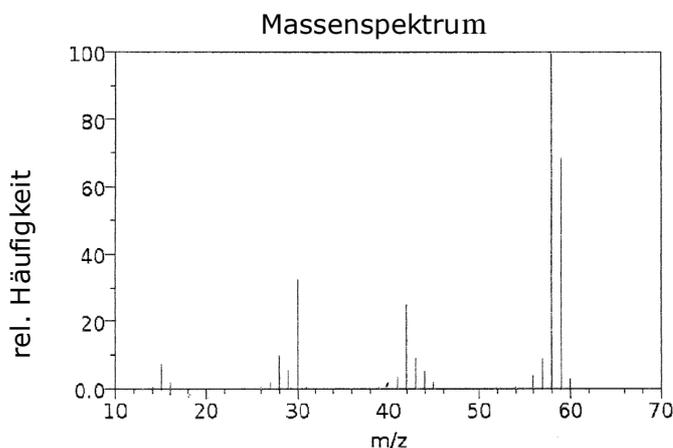
### Aufgabe 3-08 Zitrone zum Fisch?

Einige Weißdornarten produzieren einen unangenehmen Geruch, der auch bei Fischen auftreten kann. Senkt man den pH-Wert, kann man diesen Geruch verbergen, da es sich bei der Verbindung um eine Base handelt. Wahrscheinlich ist das einer der Gründe, warum zu Fisch häufig Zitrone gereicht wird.

Eine Analyse zeigt, dass die Verbindung, die den Geruch verbreitet, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält. Die vollständige Verbrennung von 0,125 g der Verbindung ergibt 0,172 g  $H_2O$  und 0,279 g  $CO_2$ .

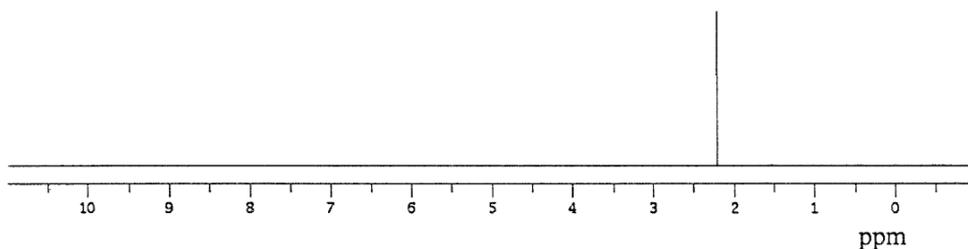
a) Bestimmen Sie das ganzzahlige Stoffmengenverhältnis  $n(C):n(H):n(N)$ .

- b) Bestimmen Sie mit Hilfe des unten gezeigten Massenspektrums die Summenformel der Verbindung. Begründen Sie Ihr Ergebnis.



Es gibt 4 Isomere mit der in b) bestimmten Summenformel.

- c) Zeichnen Sie ihre Strukturen und geben Sie die Namen an.  
 d) Welches der Isomere aus c) besitzt das folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Begründen Sie Ihre Entscheidung.



Die 4 Isomere aus c) besitzen Siedepunkte zwischen 2 °C und 48 °C.

- e) Geben Sie die Verbindung mit dem niedrigsten und die mit dem höchsten Siedepunkt an. Begründen Sie Ihre Entscheidung.

### Aufgabe 3-09

### Alles aromatisch?

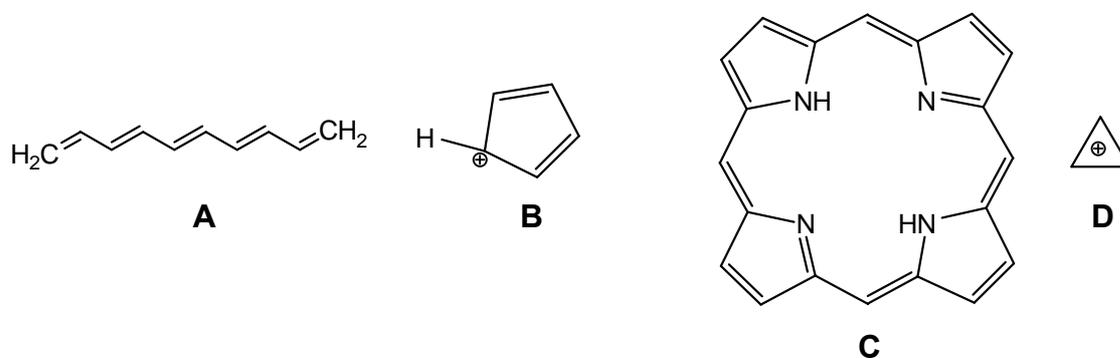
- a) Bewerten Sie folgende Aussagen nach ihrem Wahrheitsgehalt! Kreuzen Sie entsprechend an!

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

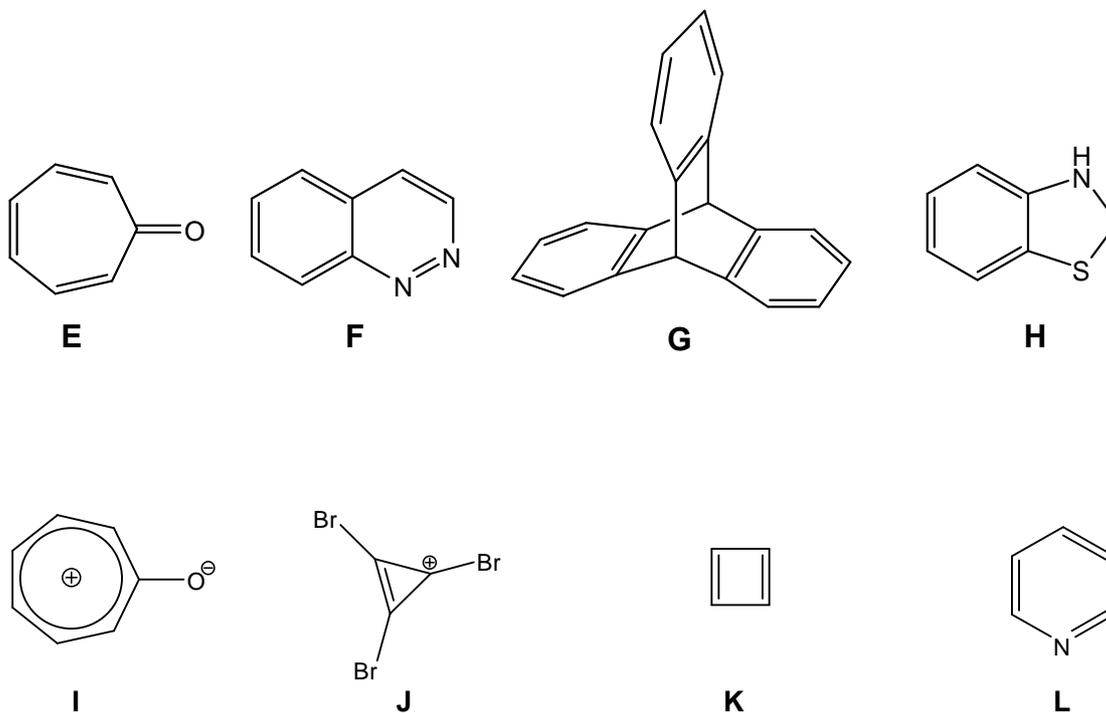
<b>Aussage</b>	ja	nein
Benzol ist bei RT* inert gegenüber Br <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Säuren und KMnO <sub>4</sub>		
Planare, cyclische Systeme mit 4n (n = 0, 1, 2, ...) Elektronen werden als antiaromatisch bezeichnet		
Nichtaromatische cyclische Polyene können aromatische Dianionen und Dikationen bilden		
Aromatische Kohlenwasserstoffe werden auch Arene genannt		
Nukleophile aromatische Substitutionen laufen in einem Dreistufenmechanismus ab		
Benzol geht bei 25 °C und 1 bar Substitutions-, aber eher keine Additionsreaktionen ein		
Planare, cyclisch konjugierte Systeme mit 4n + 2 (n = 0, 1, 2, ...) delokalisierten Elektronen werden als aromatisch bezeichnet		
Dearomatisierung bezeichnet den Verlust des charakteristischen aromatischen Geruchs einer Substanz durch Verflüchtigung		

(\*RT = Raumtemperatur)

b) Kennzeichnen Sie die der Verbindungen A bis L, die der Stoffklasse der Aromaten bzw. der Antiaromaten zuzuordnen sind!



Aufgaben 3. Runde, Klausur 1



**Aufgabe 3-10 Reaktionen des ? (Hydralins, Anols, Adronals, Sextols)**

Die Verbindung A dient als Ausgangssubstanz für die Verbindungen E1 und E2, sowie für F.

a) Vervollständigen Sie das unten stehende Reaktionsschema durch die Angabe der Strukturformeln von A, D, E1 und E2.

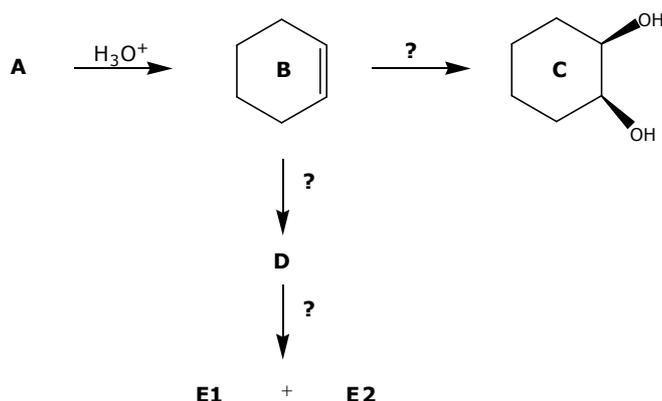
Geben Sie die Namen für alle Verbindungen A bis E2 an.

Ergänzen Sie die zusätzlich benötigten Reagenzien an den mit ? gekennzeichneten Stellen.

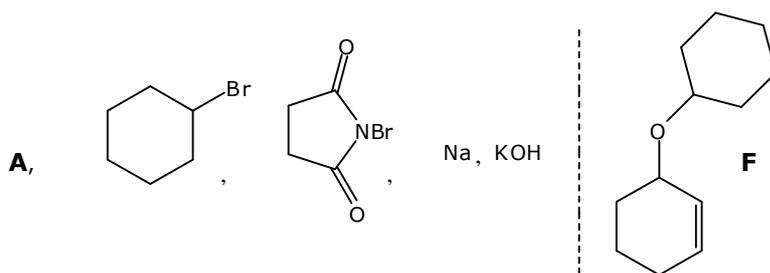
Versehen Sie alle stereogenen Zentren mit einem Stern (\*).

(Tipp: Die Verbindungen E1 und E2 entstehen im Verhältnis 1:1 als trans-Diol).

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1



- b) Wie bezeichnet man ein äquimolares Gemisch von E1 und E2? Geben Sie die absolute Konfiguration nach CIP der stereogenen Zentren in E1 und E2 an.
- c) Mit A und den folgenden Chemikalien kann die Substanz F dargestellt werden. Beschreiben Sie detailliert einen möglichen Syntheseweg!



3-(Cyclohexoxy)cyclohexen

Verbindung A, Methylbenzoat ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ), Maleinsäurediethylester ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ), und Benzylalkohol ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ) fanden besonders in der Vergangenheit vermehrt Anwendung in Heizkostenverteilern, die nach dem Verdunstungsprinzip arbeiten und direkt an den Heizkörper montiert werden. In Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen finden unterschiedlich hoch siedende Flüssigkeiten zur Abrechnung der Heizkosten Einsatz. Anhand der Verdunstungsmenge kann der Gas- oder Heizölverbrauch kalkuliert werden.



- d) Zeichnen Sie die Strukturformeln der vier benannten Verbindungen und nehmen Sie jeweils eine begründete Einschätzung des Siedepunktes vor (1-4, 1 = niedrigster Siedepunkt, 4 = höchster Siedepunkt)! Sollte die Rangfolge zweier Verbindungen nicht eindeutig festlegbar sein, kennzeichnen Sie es und geben Sie eine kurze Begründung.

### Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Alle Fragen sind so formuliert, als gäbe es nur eine richtige Antwort. Tatsächlich können aber auch mehrere Antworten richtig sein.

- a) Die vollständige Elektrolyse von 1 mol Wasser benötigt die folgende Ladungsmenge ( $F$  = Faradaykonstante):

<b>A</b>	$F$	<b>B</b>	$\frac{4}{3} \cdot F$	<b>C</b>	$\frac{3}{2} \cdot F$	<b>D</b>	$2 \cdot F$	<b>E</b>	$4 \cdot F$
----------	-----	----------	-----------------------	----------	-----------------------	----------	-------------	----------	-------------

- b) Welche Formel repräsentiert mehr als eine Verbindung?

<b>A</b>	$\text{CH}_4\text{O}$	<b>B</b>	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	<b>C</b>	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	<b>D</b>	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<b>E</b>	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
----------	-----------------------	----------	-----------------------------------	----------	---------------------------------------	----------	--	----------	--------------------------------

- c) Reagiert Methylamin,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , mit einem Überschuss an Sauerstoff, entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ . Welche Stoffmenge Sauerstoff wird zur vollständigen Umsetzung von 1 mol Methylamin benötigt?

<b>A</b>	2,25 mol $\text{O}_2$	<b>B</b>	2,50 mol $\text{O}_2$	<b>C</b>	3,00 mol $\text{O}_2$	<b>D</b>	4,50 mol $\text{O}_2$	<b>E</b>	4,75 mol $\text{O}_2$
----------	-----------------------	----------	-----------------------	----------	-----------------------	----------	-----------------------	----------	-----------------------

- d) Das Ionenprodukt von Wasser bei  $45^\circ\text{C}$  beträgt  $4,0 \cdot 10^{-14}$ . Wie groß ist der pH-Wert bei dieser Temperatur?

<b>A</b>	6,7	<b>B</b>	6,4	<b>C</b>	7,0	<b>D</b>	7,3	<b>E</b>	13,4
----------	-----	----------	-----	----------	-----	----------	-----	----------	------

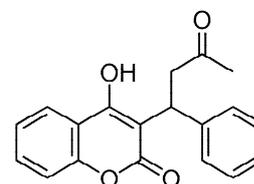
- e) Gegeben seien die Umschlags-pH-Werte einiger Indikatoren.

Welcher Indikator sollte bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure benutzt werden?

<b>A</b>	2,4-Dinitrophenol: 3,5	<b>B</b>	Bromthymolblau: 7,0	<b>C</b>	Kesolrot: 8,0	<b>D</b>	Alizarinengelb: 11,0
----------	------------------------	----------	---------------------	----------	---------------	----------	----------------------

- f) Warfarin (Formel rechts) ist ein Rattengift. Wie viele stereogene Zentren gibt es im Molekül?

<b>A</b>	0	<b>B</b>	1	<b>C</b>	2	<b>D</b>	3	<b>E</b>	4
----------	---	----------	---	----------	---	----------	---	----------	---



- g) Welche der folgenden Reaktionen verläuft unter dem größten Anstieg der Entropie? (Edukte und Produkte jeweils unter Standardbedingungen.)

<b>A</b>	$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{BrCl}(\text{g})$	<b>B</b>	$2 \text{NO}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
<b>C</b>	$2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$	<b>D</b>	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
<b>E</b>	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	<b>F</b>	$2 \text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NaCl}(\text{g})$

### **Aufgabe 3-12**                      **Gold**

Im Jahre 1940 wurden in Kopenhagen von dem ungarischen Chemiker George de Hevesy die aus Gold bestehenden Nobelpreis-Medaillen von Max von Laue und James Franck in einer Flüssigkeit aufgelöst. Die Medaillen konnten so dem Zugriff der deutschen Besatzer entzogen werden. Nach Ende des Krieges extrahierte de Hevesy das in der Lösung „verborgene“ Gold und führte es an die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften zurück. Es wurden für von Laue und Franck neue Auszeichnungen hergestellt.

- a) *In welcher Flüssigkeit löste George de Hevesy die Nobelpreis-Medaillen auf? Geben Sie die genaue Zusammensetzung an!*
- b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Entstehung des Lösungsmittels und zum Löseprozesses des Goldes selbst!*

Als eines der edelsten Metalle löst sich Gold nur in dieser Flüssigkeit, da der Vorgang der Auflösung stark begünstigt ist.

- c) *Stellen Sie die Gründe dieser Begünstigung qualitativ heraus (Tipp:  $Au/Au^{3+}$ :  $E^\circ = 1,50V$ )*

Es gibt verschiedene Verfahren zur Gewinnung von Gold. Das älteste ist sicherlich die Goldwäsche, welches auf Grund seiner Primitivität heutzutage aber kaum noch angewendet wird. Vielmehr kann Gold durch Cyanidlaugerei aus Golderzen erhalten werden. Bei lebhafter Durchmischung und Durchlüftung mit Druckluft findet die Auslaugung des durch einen vorgeschalteten Schritt erhaltenen goldhaltigen Schlammes durch Zugabe von wässriger Kaliumcyanid-Lösung statt. Abschließend wird Zinkstaub dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

- d) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für den Auslaugeprozess mit Kaliumcyanid-Lösung und anschließender Versetzung mit Zinkstaub! Gehen Sie von der Bildung von  $Au(I)$  aus!*

Man kennt eine Vielzahl an Gold-Verbindungen, die wegen ihrer Zusammensetzung zunächst als Gold(II)-Verbindungen charakterisiert wurden z. B.  $CsAuCl_3$ . Diese Annahme stellte sich in weiteren Untersuchungen als falsch heraus.

- e) *Wie liegen diese Gold(II)-Verbindungen wirklich vor?*
- f) *Machen Sie einen Strukturvorschlag für die Verbindung  $CsAuCl_3$ ! Hinweis: Gehen Sie von einer Komplexverbindung aus.*

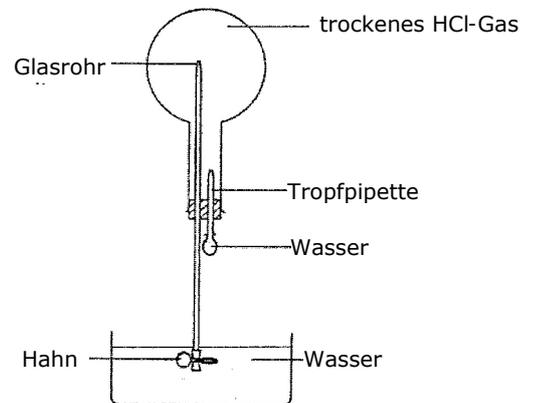
### Aufgabe 3-13 Ein Springbrunnen

Im Chemieraum einer Schule wird ein „Springbrunnenversuch“ mit der nebenstehenden Apparatur durchgeführt.

Ein Kolben ist mit trockenem HCl-Gas gefüllt. Ein Tropfen Wasser wird mit der Tropfpipette hinzugefügt und die lange Röhre unten geöffnet. Das Wasser spritzt als Fontäne in die Kugel und füllt sie aus.

$$(p = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}, T = 295 \text{ K})$$

- a) Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung in der Kugel am Ende des Experiments.

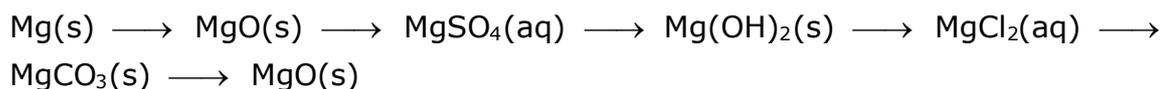


Der gleiche Versuch wird mit Ammoniak ( $pK_b = 4,75$ ) durchgeführt.

- b) Bestimmen Sie auch hier den pH-Wert der Lösung.

### Aufgabe 3-14

- a) Geben Sie für die folgenden Stoffartänderungen abgestimmte Reaktionsgleichungen mit den ggf. zusätzlichen Reagenzien an:



Bei einem Chemiekonzern fallen an einem Tag  $90000 \text{ m}^3$  Abwasser mit einem pH-Wert von 1,2 an. Es findet eine Neutralisation mit Calciumcarbonat statt.

- b) Berechnen Sie die benötigte Masse an  $\text{CaCO}_3$  und das Volumen des entstehenden Kohlenstoffdioxids ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1013 \text{ hPa}$ ).

### Aufgabe 3-15 Kinetik

Die Reaktion  $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  verläuft nach der Geschwindigkeitsgleichung  $v = k \cdot c(\text{NO})^2 \cdot c(\text{O}_2)$ .

- a) Geben Sie an, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert, wenn die folgenden Änderungen der Konzentration vorgenommen werden:

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

- i  $c(\text{O}_2)$  wird vervierfacht,
- ii  $c(\text{NO})$  wird vervierfacht,
- iii  $c(\text{NO})$  wird halbiert,
- iv  $c(\text{O}_2)$  wird halbiert und  $c(\text{NO})$  wird vervierfacht,
- v  $c(\text{NO})$  wird halbiert und  $c(\text{O}_2)$  wird vervierfacht.

Die Anfangsgeschwindigkeit der obigen Reaktion bleibt gleich, wenn die Temperatur von 460 °C auf 600 °C erhöht wird und alle Anfangskonzentrationen halbiert werden.

b) *Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie.*

Der Zerfall einer Verbindung erfolgt nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Reaktion wurde photometrisch (Lambert-Beersches Gesetz) verfolgt. Die Lösung der Verbindung mit der Anfangskonzentration  $c_0 = 0,0150 \text{ mol/L}$  wurde in eine Küvette mit der Länge  $d = 1,00 \text{ cm}$  gegeben. Es wird die Absorbanz  $A$  (Extinktion) als Funktion der Zeit bei einer Wellenlänge, bei der nur diese Verbindung absorbiert, gemessen:

t in s	0	20	40	60	80	100	125	150	175	200	250
A	0,141	0,111	0,084	0,069	0,051	0,047	0,031	0,023	0,015	0,013	0,007

- c) *Zeigen Sie grafisch, dass es sich wirklich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.*
- d) *Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ .*
- e) *Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion.*
- f) *Berechnen Sie die Halbwertszeit  $t_{1/2}$ .*  
(Sollten Sie e) nicht gelöst haben, wählen Sie  $k = 9,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )
- g) *Bestimmen Sie die Zeit, die zur Umsetzung von 99% bzw. 99,99% der Verbindung benötigt wird.*

### Aufgabe 3-16

### Tolle(n)s Silber

Das Tollens-Reagenz zum Nachweis von Aldehyden wird folgendermaßen hergestellt: Zu einer wässrigen Silbernitrat-Lösung wird Ammoniak-Lösung hinzugegeben. Es fällt ein braunroter Niederschlag (1) aus, der sich bei weiterer Ammoniak-Zugabe wieder löst (2). Eine wässrige Lösung der auf Aldehydgruppen zu testenden Substanz wird auf 70 °C erwärmt und mit der Tollens-Lösung ver-

setzt. Bei einem positiven Nachweis färbt sich die Lösung schwarz und die Gefäßwand überzieht sich mit einem glänzenden Belag (3).

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, die die Beobachtungen 1 bis 3 verdeutlichen. Verwenden Sie in Ihren Gleichungen für den Aldehyd RCHO ( $R = \text{Rest}$ ).

Ein Lehrer in Wedel hat auch mit Tollens-Reagenz gearbeitet:

**Hamburger Abendblatt**  
(<http://www.abendblatt.de/>)

HAMBURG  
MISSGLÜCKTES CHEMIEEXPERIMENT

### 📍 Großeinsatz an Schule in Wedel

**Ein missglücktes Chemieexperiment hat einen nächtlichen Großeinsatz an der Integrierten Gesamtschule in Wedel (Kreis Pinneberg) ausgelöst. Am Donnerstagvormittag war dort im Chemieunterricht Silbernitrat freigesetzt worden und es war zu einer Verpuffung gekommen, teilte die Feuerwehr Wedel mit.**

WEDEL. Ein missglücktes Chemieexperiment hat einen nächtlichen Großeinsatz an der Integrierten Gesamtschule in Wedel (Kreis Pinneberg) ausgelöst. Am Donnerstagvormittag war dort im Chemieunterricht Silbernitrat freigesetzt worden und es war zu einer Verpuffung gekommen, teilte die Feuerwehr Wedel mit. Silbernitrat kann laut Feuerwehr unter Umständen brennbar oder explosiv sein. Erst am Abend wurde die Feuerwehr informiert. "Da hat der Lehrer wohl Bauchgrummeln bekommen, dass das Ganze zu einer größeren Gefahr werden könnte", sagte Feuerwehrsprecher Dennis Renk am Freitagmorgen.

"Eine konkrete Gefahr hat zu keinem Zeitpunkt bestanden, es ging darum, das Risiko unkontrollierter chemischer Reaktionen auszuschalten", betonte der Sprecher. Bis zu 60 Feuerwehrleute waren von 22 Uhr bis in die Morgenstunden an der Gesamtschule im Einsatz. Unter Atemschutz wurde versucht, mögliche chemische Reaktionen mit anderen Chemikalien zu stoppen. Da eine explosive Wirkung nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wurde um 0.30 Uhr der Kampfmittelräumdienst alarmiert, um die Silbernitratlösung aus dem Chemieraum zu bergen. Trotz des Chemiealarms könne der Unterricht am Freitag aber wahrscheinlich wie gewohnt stattfinden, sagte Renk.dpa/Ino

T

atsache ist: Nach längerem Stehen bilden sich im Tollens-Reagenz schwarzbraune Flocken.

- b) Um welche Substanz geht es hier wirklich? Begründen Sie Ihre Annahme mit einer Reaktionsgleichung! (Tipp: Die „schwarzbraunen Flocken“ haben einen Silberanteil von über 90 % und zerfallen bei Reibung oder Schlag in die Elemente!)

### Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

Überschüssiges Tollens-Reagenz soll entsorgt werden. Es stehen Kupfersulfat, Glucose, Aluminiumchlorid, Kupferspäne, Kaliumiodid und Ascorbinsäure zur Verfügung.

c) Welche Substanzen eignen sich zur Entsorgung, welche nicht? Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Wird eine Lösung von Silbernitrat mit Kaliumcyanid versetzt entsteht Silbercyanid, welches sich im Festkörper zugleich als Cyanid und Isocyanid beschreiben lässt.

d) Welchen strukturellen Aufbau sollte Silbercyanid im Festkörper aufweisen? Fertigen Sie eine Zeichnung einer möglichen Anordnung der Bausteine an!

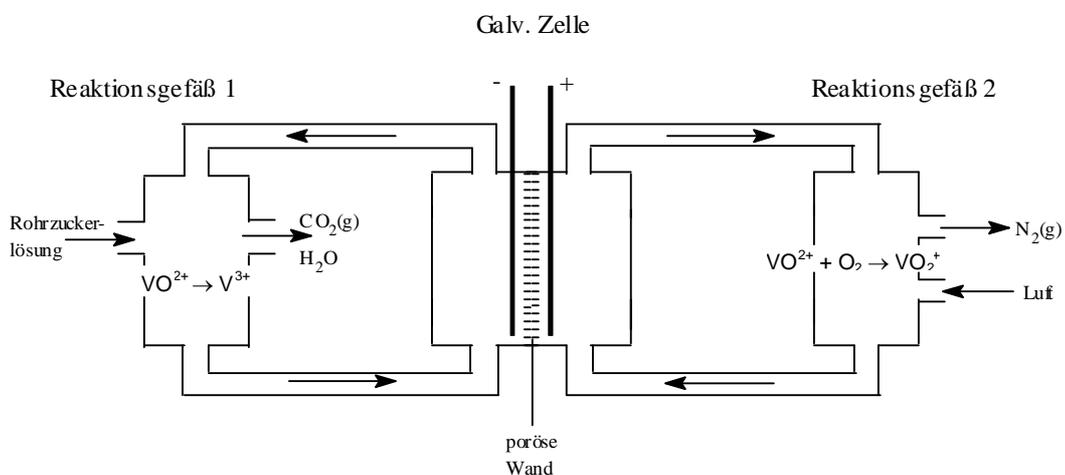
Silberfluorid ist im Gegensatz zu den anderen Silberhalogeniden in Wasser gut löslich. Ursache könnte der ähnliche Ionenradius der beiden Ionensorten sein. Die Dichte von Silberfluorid beträgt  $\rho = 5851 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Es kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur.

e) Beschreiben Sie die Natriumchlorid-Struktur. Fertigen Sie eine Zeichnung an!

f) Schätzen Sie die Ionenradien der beiden Ionensorten in Silberfluorid mit Hilfe einer Berechnung ab.

### Aufgabe 3-17 Strom aus Zucker

Eine Brennstoffzelle bestehe aus zwei Reaktionsgefäßen, die u.a. Katalysatoren enthalten, und einer galvanischen Zelle entsprechend der folgenden Skizze:



### Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

Zu Beginn enthalten beide Reaktionsgefäße  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen in stark saurer Lösung.

In Reaktionsgefäß 1 wird  $\text{VO}^{2+}$  zu  $\text{V}^{3+}$  reduziert, der Rohrzucker ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) wird zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert.

In Reaktionsgefäß 2 wird  $\text{VO}^{2+}$  durch Sauerstoff zu  $\text{VO}_2^+$  oxidiert.

Die Lösungen von  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{VO}_2^+$  werden aus den Reaktionskesseln in die Halbzellen der galvanischen Zelle gepumpt, wo sie an den inerten Elektroden als Elektrolyte wirken. Wenn der Zelle Strom entnommen wird, werden wieder  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen gebildet, die dann zurückgepumpt werden.

- a) *Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reaktion in Gefäß 1 an.*
- b) *Berechnen Sie das Luftvolumen (15 °C, 101 kPa), das mindestens in das Gefäß 2 gepumpt werden muss, wenn in derselben Zeit 10 g Rohrzucker im Gefäß 1 verbraucht werden (Luft enthält 20,95 Vol.% Sauerstoff).*

Für die Aufgabenteile c) und d) soll angenommen werden, dass in beiden Zellen zu Beginn als Vanadiumspezies nur  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen ( $c = 2,00 \text{ mol/L}$ ) vorhanden sind, immer 15 °C herrschen und die Reaktionsgefäße gleich groß sind.

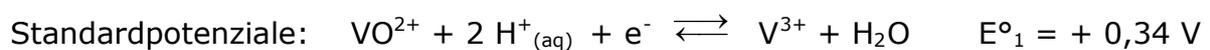
- c) *Welche Zellspannung wird zu beobachten sein, wenn die  $\text{VO}^{2+}$ -Konzentration in beiden Halbzellen auf die Hälfte gesunken ist?*

*Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  für die Zellreaktion sowie  $\Delta G$  als Funktion der Konzentrationen der Vanadiumspezies.*

Äquivalente Mengen Rohrzucker und Luft reagieren in beiden Reaktionsgefäßen, die gleich groß sein sollen. Die Zellspannung betrage dann 0,32 V.

- d) *Berechnen Sie die Konzentrationen von  $\text{V}^{3+}$  bzw.  $\text{VO}_2^+$  in den entsprechenden Halbzellen.*

*(Sollten Sie c) nicht gelöst haben, verwenden Sie  $E^\circ(\text{Zelle}) = + 0,65 \text{ V}$ )*



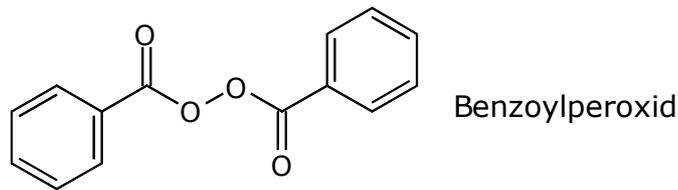
### Aufgabe 3-18

### Synthetische Polymere

Die Analyse eines synthetischen Polymers führte zu einer Summenformel des Monomers von  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Bei Zugabe von Benzoylperoxid bildet das oben angegebene Monomer ein Polymerisat.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

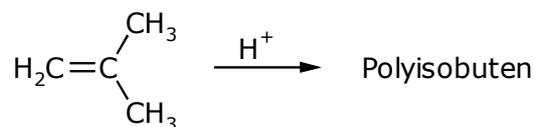


- a) Geben Sie die einzelnen Schritte der Polymerisation wieder. Formulieren Sie jeweils die entsprechenden Reaktionen:
- i) Startreaktionen (zwei Reaktionsgleichungen)
  - ii) Kettenfortpflanzung (eine Reaktionsgleichung)
  - iii) Kettenabbruchreaktionen (zwei Reaktionsgleichungen)

Die obige Polymerisation kann zu drei verschiedenen Polymerisationsprodukten führen.

- b) Zeichnen Sie jeweils ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Grundgerüst des Polymers aus sechs Kohlenstoffatomen und geben Sie für die drei verschiedenen Konformere jeweils die räumliche Lage der Substituenten an.
- c) Welche Rolle spielen Ziegler-Natta-Katalysatoren bei der Bildung der Polymerisate?
- d) Wird von einem der verschiedenen Reaktionsprodukten (aus Aufgabenteil b) das polarisierte Licht abgelenkt? Begründen Sie Ihre Antwort!

In der Technik spielen starke Protonensäuren bei der Polymerisation eine große Rolle, z. B. bei der Reaktion zu Polyisobuten:

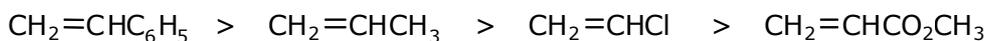


- e) Formulieren Sie die Startreaktion und die Kettenfortpflanzung zum Polyisobuten.

(Fortsetzung auf der nächsten Seite!)

Werden verschiedene Monomere auf ihre Reaktivität zur Polymerisation durch starke Protonensäuren untersucht, so erhält man folgende Reihenfolge (> : ist reaktiver als):

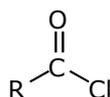
Aufgaben 3. Runde, Klausur 2



- f) Begründen Sie die Reihenfolge der Reaktivität der Monomere am Beispiel von Isobuten.
- g) Ordnen Sie Isobuten in das Reaktivitätsschema zur Polymerisation ein.

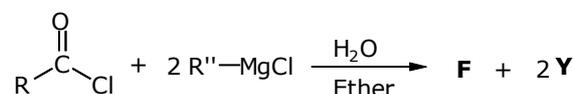
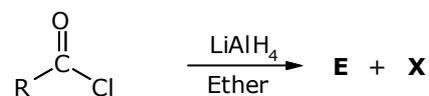
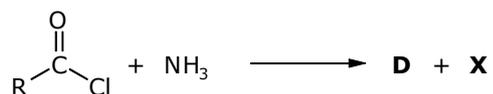
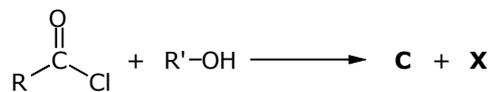
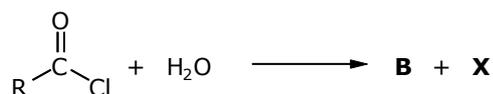
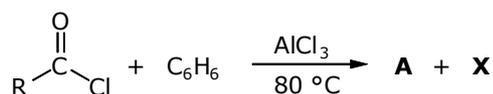
### Aufgabe 3-19                      Reaktionen von Säurechloriden

Säurechloride sind sehr reaktiv und bilden eine große Anzahl unterschiedlicher Verbindungen.

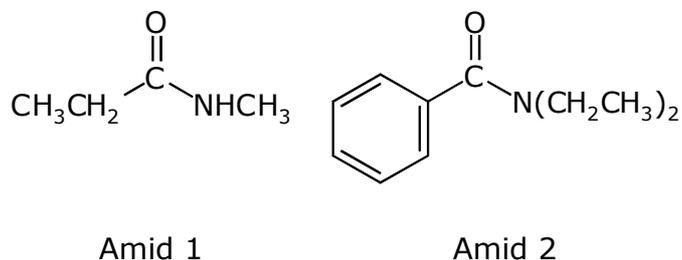


Säurechlorid (allg. Formel)

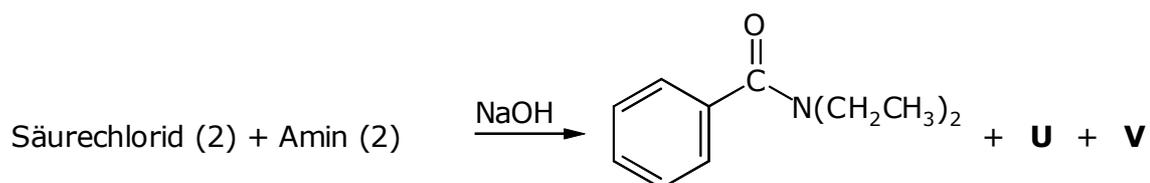
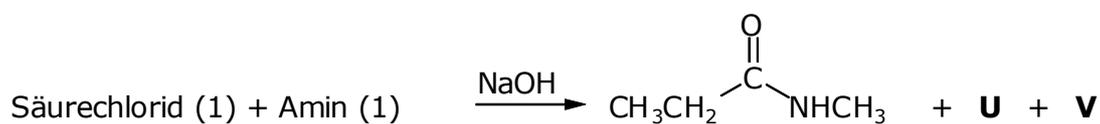
- a) Nachfolgend sollen verschiedene Reaktionsprodukte **A** bis **F** sowie **X** und **Y** ausgehend von einem Säurechlorid bestimmt werden ( $R, R', R'' = \text{Res-te}$ ).



Folgende zwei Amide sollen jeweils aus einem Säurechlorid und einem Amin synthetisiert werden:



b) Ergänzen Sie in den unten stehenden Gleichungen die Säurechloride 1 und 2, die Amine 1 und 2 sowie **U** und **V**.



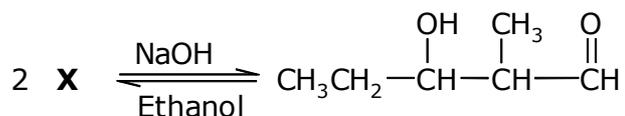
c) Benennen Sie die beiden Amide.

### Aufgabe 3-20 Aldolreaktionen

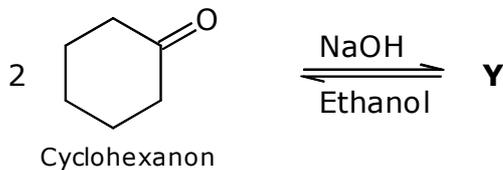
Aldolreaktionen finden zwischen zwei Carbonylverbindungen statt. Ein Beispiel dafür ist die Dimerisierung von Aldehyden und Ketonen.

a) Geben Sie in den nachfolgenden Beispielen die Strukturformeln von X, Y und Z an.

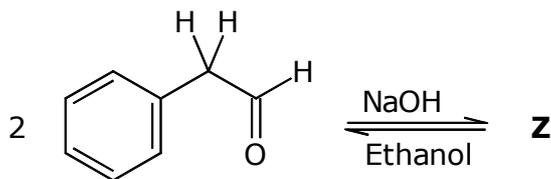
i)



ii)



iii)



Reaktion a) iii führt zu einem Racemat.

b) Kennzeichnen Sie in Z alle stereogenen Zentren mit einem Stern (\*).

Gibt es nur ein stereogenes Zentrum, zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Enantiomere von Z. Bezeichnen Sie die absoluten Konfigurationen am stereogenen Zentrum mit R bzw. S.

Sollte es mehrere stereogene Zentren geben, wählen eines davon aus und zeichnen Sie die R- und die S-Konfiguration bezüglich dieses Zentrums. Lassen Sie das oder die anderen stereogenen Zentren dabei unberücksichtigt. Bezeichnen Sie die absoluten Konfigurationen mit R bzw. S.

(Anleitung:  vor der Zeichenebene  
 hinter der Zeichenebene)

Aldolreaktionen und werden durch Basen katalysiert, in dem sich ein nukleophiler Donator und ein elektrophiler Akzeptor aus der eingesetzten Carbonylverbindung bilden.

c) Geben Sie den Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Aldolreaktion am Beispiel von Acetaldehyd ( $\text{H}_3\text{CCHO}$ ) wieder. Berücksichtigen Sie hierbei die unten angegebenen Schritte.

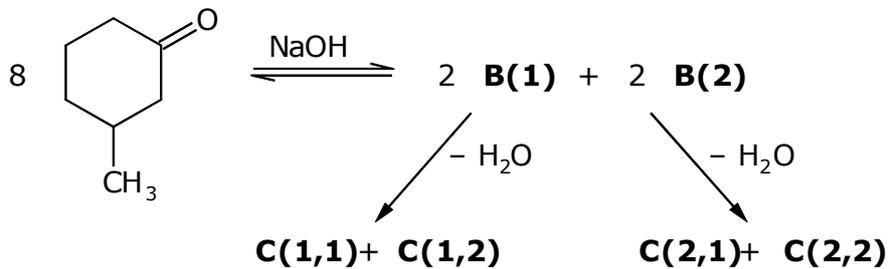
1. Schritt: Bildung eines Enolat-Ions
2. Schritt: Nukleophile Addition
3. Schritt: Bildung eines neutralen Aldols

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

Das Produkt der Aldolreaktion kann in einem sich anschließenden Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur weiter umgesetzt werden. Dabei wird Wasser aus dem Aldolprodukt eliminiert (Aldolkondensation):



- d) Geben Sie die Strukturformel und den Namen von **A** wieder. Woraus resultiert die hohe Stabilität der Verbindung **A**?
- e) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema aus Aldolreaktionen und Aldolkondensationen.



## Vierte Runde (Theorie)

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

### Aufgabe 4-1 Stickstoffgruppe leicht gemacht

Die Sauerstoffsäuren und Oxide der Elemente der 15. Gruppe lassen sich sehr leicht mit einem einfachen Formalismus herleiten:

Ausgehend von den Wasserstoffverbindungen werden nach und nach die Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt, die Summenformeln ermittelt und dann jeweils die ortho- (wasserreich) oder meta-Formen (wasserarm) gebildet. Die Oxide lassen sich erhalten, wenn formal das gesamte Wasser entfernt wird.

Ein Beispiel: Werden in einem Phosphonium-Kation  $\text{PH}_4^+$  alle Wasserstoffatome durch OH-Gruppen getauscht, lautet die resultierende Summenformel  $\text{P(OH)}_4^+$  bzw.  $\text{H}_4\text{PO}_4^+$ . Durch Abzug eines Protons ( $-\text{H}^+$ ) wird  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Phosphorsäure) erhalten.

- Ermitteln Sie ausgehend von den Wasserstoffverbindungen  $\text{NH}_3$  und  $\text{AsH}_3$  nach dem obigen Formalismus mögliche Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen dieser Elemente.*
- Zeichnen Sie für die arsenhaltigen Spezies die Lewis-Formeln, berücksichtigen hierbei auch mögliche Isomere. Welche Molekülstrukturen sind jeweils nach dem VSEPR-Modell zu erwarten?*

Das entsprechende Oxid einer Säure (=Anhydrid der Säure) ergibt sich, in dem formal das gesamte, in der Formel enthaltene Wasser entfernt wird. Als Beispiel soll Phosphorsäure dienen:

$2 \times \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$  abzüglich  $3 \times \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$  (dies ist das Anhydrid der Phosphorsäure, welches als Dimer  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  auftritt)

- Ermitteln Sie alle Stickstoffoxide, die sich durch Kombination der unter den Lösungen von Aufgabenteil a) auftretenden Stickstoffverbindungen, die Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, formal erhalten lassen..*

### Aufgabe 4-2 Elektrochemie mit Silberhalogeniden

Um das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid zu bestimmen wurde der folgende Versuch durch geführt:

#### Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

In einem Becherglas wurden 20,0 mL Kaliumbromidlösung ( $c = 0,0100 \text{ mol/L}$ ) und 20,0 mL Silbernitratlösung ( $c = 0,0100 \text{ mol/L}$ ) gemischt. Eine Kalomel-Referenzelektrode und eine ionenselektive Silberelektrode wurden in das Becherglas getaucht. Zwischen den Elektroden wurde ein Potenzial von 0,199 V gemessen.

- a) *Begründen Sie durch eine rechnerische Abschätzung, warum die Silberelektrode die Kathode dieser galvanischen Zelle darstellt.*
- b) *Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid ausgehend von dem oben gemessenen Potenzial.*

Angaben:



$T = 298,15 \text{ K}$  für die gesamte Aufgabe

- c) *Berechnen Sie  $\Delta G$  für die Reaktion  $\text{AgBr}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$  unter Verwendung von*
- $$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = 0,071 \text{ V.}$$

Silberionen fallen in einer NaI-Lösung  $\text{AgI}(\text{s})$  aus.

- d) *Berechnen Sie das Standardpotenzial für die Reduktion von  $\text{AgI}$  zu  $\text{Ag}$ .*

### **Aufgabe 4-3** **Das Elektron im Kasten**

Im 19. Jahrhundert gelangte die chemische Industrie mit der Produktion von Farbstoffen zu einer Blüte.

In diesen Jahren wusste man nicht, warum die hergestellten Substanzen so stark gefärbt waren. Mittlerweile hat die Quantenphysik dafür ein einfaches Modell entwickelt, das die Farbigkeit erstaunlich gut erklären kann.

Bereiche mancher Moleküle können demnach als eindimensionale Kästen aufgefasst werden, über die Elektronen verteilt sind. Nach der Quantenmechanik können diese Elektronen als stehende Wellen mit der Wellenlänge  $\lambda$  aufgefasst werden.

Jeder Wellenlänge entspricht eine bestimmte Energie. Wenn ein Molekül Licht absorbiert, geht ein Elektron von einem niedrigeren in einen höheren Energiezustand über. Für die Energiedifferenz  $\Delta E$  dieses Elektronenübergangs gilt  $\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

(c: Lichtgeschwindigkeit, h: Plancksches Wirkungsquantum,  $\lambda$ : Wellenlänge des absorbierten Lichts). Wenn eine Substanz farbig ist, fällt die absorbierte Wellenlänge in den sichtbaren Teil des Spektrums (400 bis 750 nm).

- a) Zeichnen Sie in die im Antwortbogen vorgegebene Abbildung mit einem Grund- (g) und dem ersten angeregten Zustand ( $\textcircled{1}$ ) eines Elektrons die Veranschaulichung des nächst höheren angeregten Zustands ein.
- b) Geben Sie eine allgemeine Gleichung für die möglichen Wellenlängen des Elektrons als Funktion der Kastenlänge L an.

In dem „Teilchen in einem Kasten“-Modell werden ausschließlich Veränderungen der kinetischen Energie der Elektronen ( $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ ) betrachtet.

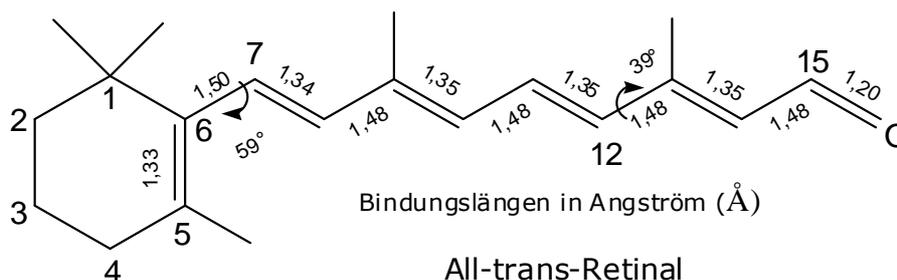
- c) Zeigen Sie, dass die möglichen Energien, die die Elektronen in einem Molekül besitzen können, durch die Gleichung  $E = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$  gegeben ist (n: Quantenzahl). Verwenden Sie dabei, dass der Impuls  $p = m \cdot v = h/\lambda$  ist.

Damit das Modell des „Teilchens in einem Kasten“ angewendet werden kann, müssen die Elektronen in dem Kasten frei beweglich sein, was normalerweise in einem linearen System von konjugierten Doppelbindungen für die  $\pi$ -Elektronen der Fall ist.

- d) Wie viele Orbitale (Anzahl: z) sind in einem solchen Molekül mit k  $\pi$ -Elektronen (k gerade) im Grundzustand von diesen besetzt?

Die Netzhaut des menschlichen Auges enthält Rhodopsin als Licht absorbierende Substanz. Es besteht aus einem Eiweiß (Opsin), an das die Verbindung all-trans Retinal gebunden ist. In der Abbildung ist die Struktur des Moleküls zusammen mit den Bindungslängen gegeben.

Die C-Atome 7 bis 12 liegen in einer Ebene. Die runden Pfeile zeigen, dass die Bindungen C5-C6 (um  $59^\circ$ ) und C13-C14 (um  $39^\circ$ ) aus dieser Ebene herausragen.



#### Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

e) *Geben Sie die Anzahl  $k$  der delokalisierten Elektronen in dem hier vorliegenden „Kasten“ an und zeichnen Sie ein Energieniveau-Schema für diese im Grundzustand.*

Wird die Theorie des „Teilchens im Kasten“ auf den in e) bestimmten Kasten angewendet, errechnet sich für die Wellenlänge der Absorption mit der niedrigsten Energie  $\lambda = 231 \text{ nm}$ .

f) *Bestimmen Sie, welche Kastenlänge dieser Rechnung zu Grunde liegt. Geben Sie an, welche Länge im Molekül als Kastenlänge verwendet wurde.*

Tatsächlich stellt sich heraus, dass die Absorption bei 380 nm auftritt.

g) *Geben Sie einen mit der Theorie des „Teilchens in einem Kasten“ zusammenhängenden Grund für diese Wellenlänge an.*

Wenn das Retinal mit Opsin zu Rhodopsin gebunden ist, stellt sich heraus, dass die Absorption bei über 550 nm liegt.

Will man das mit der Theorie des „Teilchens in einem Kasten“ erklären, müssen zusätzlich Atome in die Ebene des Kastens gezwungen worden sein.

h) *Geben Sie an, welche das sind und begründen Sie Ihre Entscheidung durch die Berechnung der genauen Wellenlänge, die sich durch Einbeziehung weiterer relevanter Atome in das konjugierte System des Kastens ergibt. Gehen Sie bei dieser Prüfung schrittweise (Atom für Atom) vor.*

#### **Aufgabe 4-4                      Täuschendes Mineral – Apatit**

In der Natur findet man Phosphor in Form von Apatit, einem anorganischen, komplexen Phosphatgestein. Vermutlich setzt sich dieses Gestein größtenteils aus Calciumphosphat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Calciumfluorid zusammen.

Für seine Verwendung als Düngemittel wird Apatit zum wasserlöslichen Calciumdihydrogenphosphat aufgearbeitet. Zu diesem Zweck wird es mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure umgesetzt. Die Elementaranalyse einer Apatitprobe ergibt folgende Resultate, in denen der Gehalt der einzelnen Elemente, vom Fluor abgesehen, im Massenanteil ihrer Oxide ausgedrückt ist:

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Massenanteil	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Massenanteil	0,5269	0,3913	0,0274	0,0179	0,0323	0,0118

Eine Probe von  $m_0$  des Minerals wird mit 50,0 mL einer Lösung, die 0,500 mol/L Phosphorsäure und 0,100 mol/L Schwefelsäure enthält, versetzt. Das Gemisch wird bei maximal 60 °C im Abzug vollständig eingedampft. Dabei erhält man  $m_1$  g eines Feststoffes, der sich aus Calciumdihydrogenphosphat, Gips (Calciumsulfat-Dihydrat) und Siliciumdioxid zusammensetzt.

- Geben Sie alle vollständigen Reaktionsgleichungen für die im Reaktionsgefäß ablaufenden Umwandlungen an. Erklären Sie, warum unter dem Abzug und bei einer Temperatur  $\leq 60$  °C gearbeitet wird.
- Berechnen Sie die theoretische Masse  $m_0$  an Apatit, die maximal mit dem eingesetzten Säuregemisch reagieren kann.
- Welche Feststoffmasse  $m_1$  sollte aus der nach Aufgabenteil b) errechneten theoretischen Masse  $m_0$  entstehen?

#### Aufgabe 4-5 Industrielle Herstellung von Wasserstoff

Wasserstoff kann industriell hergestellt werden, indem man Kohlenwasserstoffe wie etwa Methan mit Wasserdampf erhitzt:



[Für die gesamte Aufgabe sollen diese Gase als ideal und außerdem  $\Delta H$  und  $\Delta S$  als Temperatur unabhängig angesehen werden.]

Für diese Reaktion sind die Gleichgewichtskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen bekannt:

bei 298,15 K  $K_p = 1,450 \cdot 10^{-25}$  , bei 1580 K  $K_p = 2,664 \cdot 10^4$ .

- Geben Sie an, wie viele signifikante Ziffern die Ergebnisse, die auf diesen Daten beruhen, haben müssen.
- Bestimmen Sie  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  sowie  $\Delta G$  und  $K_p$  für diese Reaktion bei 1000 K.

Bei 400 K liegen in einem geschlossenen Gefäß mit unveränderlichem Volumen 1,000 mol CH<sub>4</sub> und 1,000 mol H<sub>2</sub>O vor. Der Gesamtdruck beträgt 1,600 bar.

#### Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Es wird auf 1100 K erhitzt. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei dieser Temperatur 28,50.

c) *Geben Sie an, welcher Druck nach Einstellung des Gleichgewichts im Gefäß herrscht. Bestimmen Sie, wie groß der Umsatz (in %) an Methan ist.*

Führt man die Reaktion ausgehend von denselben Stoffmengen (1,000 mol CH<sub>4</sub> und 1,000 mol H<sub>2</sub>O) bei 1100 K bei konstantem Druck (1,600 bar), also in einem Reaktionsgefäß mit veränderlichem Volumen, durch, ergibt sich ein anderer Umsatz.

d) *Geben Sie qualitativ an, wie sich der Umsatz verändert und begründen Sie kurz.*

Bei der Reaktion unter diesen Bedingungen verändert sich das Volumen von  $V_{\text{Beginn}}$  auf  $V_{\text{Gleichgewicht}} = 1,750 \cdot V_{\text{Beginn}}$ .

e) *Bestimmen Sie den Umsatz unter diesen Bedingungen.*

f) *Geben Sie an, wie man CO aus einem Gemisch von H<sub>2</sub> und CO entfernen könnte.*

#### **Aufgabe 4-6 Silber in der Fotografie - Ein Relikt**

Die Aufbereitung silberhaltiger Rückstände aus der Fotoindustrie war vor über zehn Jahren noch von großem wirtschaftlichem Interesse. Heutzutage spielt sie, abgesehen von einigen Spezialanwendungen, kaum noch eine Rolle und wurde im Zuge der Digitalfotografie fast vollständig verdrängt.

Bei der Fixierung des entwickelten Bildes wurde das nicht belichtete Silberhalogenid durch Komplexbildung abgelöst. Ag<sup>+</sup>-Ionen bilden mit verschiedenen Liganden stabile Komplexe mit der Koordinationszahl zwei. Folgend finden Sie das Löslichkeitsprodukt (K<sub>L</sub>) für Silberchlorid und die Komplexbildungskonstanten (K<sub>B</sub>) für verschiedene Silberkomplexe.

$K_L(\text{AgCl}) \approx 1,6 \cdot 10^{-10}$ , T = 298,15 K für die gesamte Aufgabe

Ligand	K <sub>B</sub>
NH <sub>3</sub>	1,4 · 10 <sup>7</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,2 · 10 <sup>13</sup>
CN <sup>-</sup>	3,2 · 10 <sup>20</sup>

#### Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Auflösung des Silberchlorids mit den drei Liganden.
- b) Berechnen Sie die Löslichkeit von Silberchlorid in mol/L in den Komplexsalzlösungen. Dabei betrage die Konzentration der Liganden in den mit Silberchlorid gesättigten Lösungen jeweils 0,100 mol/L.
- c) Welches der drei Fixiermittel wird tatsächlich verwendet? Begründen Sie Ihre Antwort!

In der qualitativen anorganischen Analyse verhindert Komplexbildung oft die Bildung eines gewünschten Niederschlages. Silber wird bevorzugt als Chlorid gefällt, allerdings kann es auch den Komplex  $[\text{AgCl}_2]^-$  bilden, wenn die Chlorid-Ionenkonzentration hoch genug ist. 20,0 mL einer  $\text{Ag}^+$ -Lösung ( $c = 0,100$  mol/L) werden mit 100,0 mL Salzsäure ( $c = 6,00$  mol/L) behandelt.

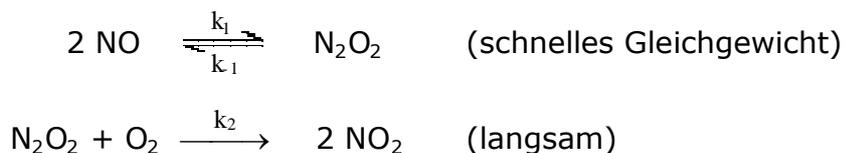
- d) Entscheiden Sie, ob die Bildung des Silberkomplexes  $[\text{AgCl}_2]^-$  die Fällung von Silberchlorid verhindert. Begründen Sie Ihre Entscheidung durch eine Rechnung.

Gleichgewichtskonstante  $K_{Gl} = 1,00 \cdot 10^{-5}$  für  $\text{AgCl}(s) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$ .

#### Aufgabe 4-7

#### Kinetik

Die Reaktion zwischen NO und  $\text{O}_2$  zu  $\text{NO}_2$  ( $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ ) in der Gasphase könnte nach dem folgenden Mechanismus ablaufen:



- a) Geben Sie ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$\text{Bildung von NO}_2 = \frac{d[\text{NO}_2]/2}{dt} = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{NO}_2]^c$$

an, das mit diesem Mechanismus konsistent ist und drücken Sie  $k$  mit Hilfe der obigen Geschwindigkeitskonstanten aus.

Ob die Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich diesem Gesetz folgt, muss experimentell ermittelt werden. Führt man diese Reaktion in einem geschlossenen Behälter aus, ändert sich im Verlauf der Reaktion der Gesamtdruck. Nun gibt es

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

viele Geräte, die den Druck sehr präzise messen, aber eben nur den Gesamtdruck und nicht den Partialdruck (und damit die Konzentration) der anwesenden Spezies.

Man kann bei dieser Reaktion die Partialdrücke aus dem Gesamtdruck bestimmen, wenn man z.B. die Edukte im Stoffmengenverhältnis  $n(\text{NO}):n(\text{O}_2) = V(\text{NO}):V(\text{O}_2) = 2:1$  einsetzt.

b) Zeigen Sie, dass man unter diesen Bedingungen den Partialdruck von Sauerstoff ( $p(\text{O}_2)$ ) wie folgt aus dem gemessenen Gesamtdruck ( $p_{\text{gesamt}}$ ) berechnen kann:

$$p(\text{O}_2) = p_{\text{gesamt}} - 2/3 \cdot p_{0,\text{gesamt}}$$

$p_{0,\text{gesamt}}$ : Gesamtdruck zu Beginn.

Bezeichnen Sie bei Ihrer Rechnung den Partialdruck von Sauerstoff zu Beginn mit  $p_0(\text{O}_2)$ , die Abnahme dieses Partialdrucks im Laufe der Reaktion mit  $\Delta p$ .

Nimmt man als Geschwindigkeitsgesetz für die obige Reaktion

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

an, lässt sich dieses Gesetz vereinfachen und als Funktion von  $[\text{O}_2]$  schreiben, wenn wieder  $[\text{NO}]:[\text{O}_2] = 2:1$  eingesetzt wird.

c) Zeigen Sie, dass diese vereinfachte Form  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3' \cdot [\text{O}_2]^x$  lautet.

Bestimmen Sie  $x$  und geben Sie den Zusammenhang zwischen  $k_3$  und  $k_3'$  an.

d) Integrieren Sie das in c) gewonnene Geschwindigkeitsgesetz und zeigen Sie, dass die Konzentration von Sauerstoff sich in folgender Weise mit der Zeit ändert:

$$\frac{1}{[\text{O}_2]^2} = \frac{1}{[\text{O}_2]_0^2} + 2 k_3' \cdot t$$

Die folgenden Daten wurden bei 298 K für eine 2:1-Mischung von NO und O<sub>2</sub> erhalten:

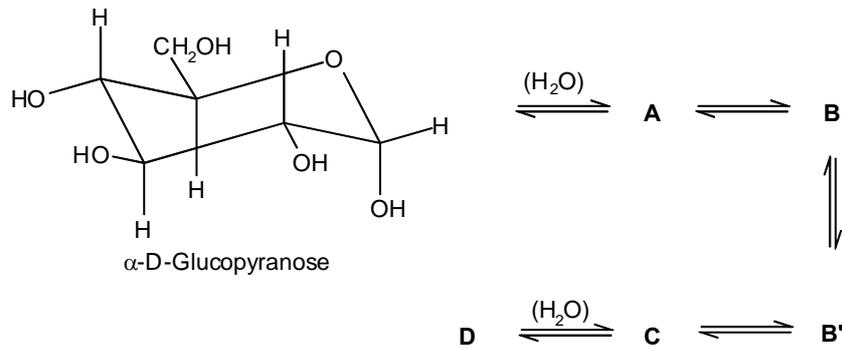
t / s	0	60	120	180	240	300	360	420	480
$p_{\text{gesamt}}/10^4 \text{ Pa}$	1,350	1,120	1,060	1,035	1,015	1,005	0,995	0,985	0,980

e) Zeichnen Sie einen geeigneten Graphen um zu zeigen, dass diese Daten konsistent mit dem Geschwindigkeitsgesetz aus c) sind. Bestimmen Sie die Reaktionskonstante  $k_3'$  mit Einheiten.

(Sie können entweder den Druck als eine Einheit der Konzentration benutzen oder die Drücke in Konzentrationen (mol/L) mit Hilfe des idealen Gasgesetzes umrechnen.)

**Aufgabe 4-8 Stereoselektive Reaktionen**

- a) Skizzieren Sie mit Hilfe von „Sesselformen“ ausgehend von  $\alpha$ -D-Glucopyranose den Reaktionsmechanismus folgender Reaktionen.  
Wie heißt das Endprodukt D?

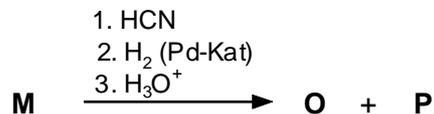


Ausgangspunkt der folgenden Reaktion ist eine D-Aldopentose M mit der Summenformel  $C_5H_{10}O_5$ .

Oxidation von M mit Salpetersäure führt zu einem optisch inaktiven Produkt N.

- b) Geben Sie das Reaktionsschema mit Hilfe von „Fischer-Formeln“ wieder.

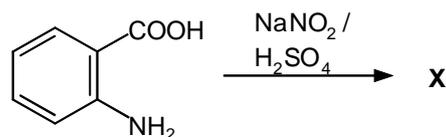
Verbindung M wird nachfolgend umgesetzt:



Beide Verbindungen O und P werden ebenfalls mit Salpetersäure oxidiert. Verbindung **O** führt zu einer optisch aktiven Verbindung **O'**, während Verbindung **P** zu einer optisch inaktiven Verbindung **P'** führt.

- c) Geben Sie die Fischer-Formeln der Verbindungen O und P wieder.  
(Sollte es mehrere Möglichkeiten für M geben, wählen Sie eine davon aus.)

Ortho-Aminobenzoesäure wird mit Natriumnitrit und Schwefelsäure umgesetzt. Es bildet sich ein Diazoniumsalz X.

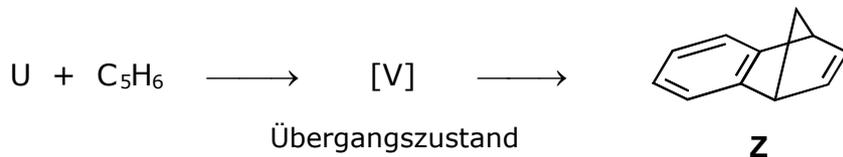


Die Umsetzung von X mit einer Base führt zur Verbindung Y.

- d) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen X und Y wieder.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Verbindung Y wird stark erhitzt und mit Cyclopentadien ( $C_5H_6$ ) umgesetzt. Dabei bildet sich Verbindung Z:



e) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenverbindungen U und V sowie der Verbindungen W1 und W2 an. Geben Sie den Namen der Reaktion zwischen U und Cyclopentadien wieder.

### Aufgabe 4-9 NMR-Spektroskopie

Die nachfolgende Tabelle gibt eine kleine Auswahl an chemischen Verschiebungen  $\delta$  für verschiedene chemische Umgebungen am  $^{13}C$ -Kern wieder.

**Tab. 1: Chemische Verschiebungen  $\delta$  am  $^{13}C$ -Kern in ppm:**

Aldehyd / Keton	170 - 200
Alken	100 - 150
Bromalkan	25 - 65
Chloralkan	35 - 80
Methylgruppe	8 - 30
Stickstoff- / Kohlenstoffverbindungen	30 - 65

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von Dichloressigsäure zeigt zwei Signale,  $\delta_1 = 175$  ppm und  $\delta_2 = 65$  ppm.

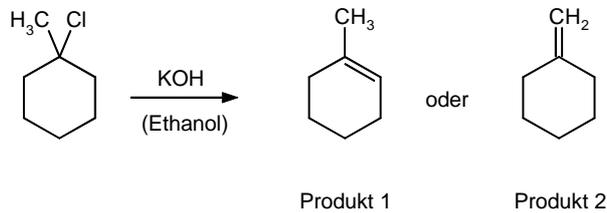
a) Ordnen Sie die chemischen Verschiebungen  $\delta_1$  und  $\delta_2$  den beiden Kohlenstoffatomen in Dichloressigsäure zu.

Für ein zweites  $^{13}C$ -NMR-Spektrum wird ein hochauflösendes Verfahren gewählt.

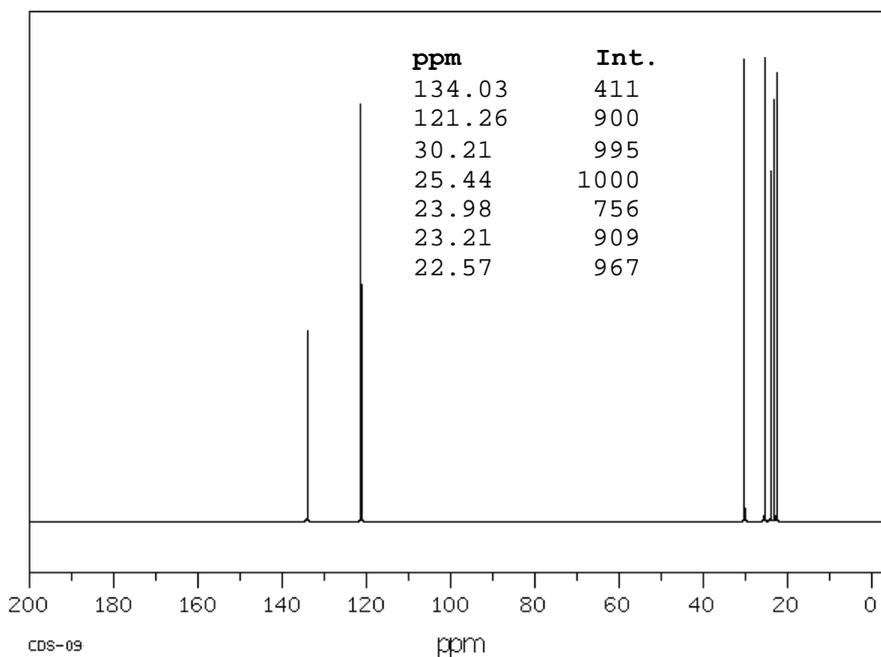
b) Erklären Sie, welche Beobachtung Sie erwarten.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

1-Chlor-1-methylcyclohexan wird mit KOH versetzt.



c) Bestimmen Sie anhand des vorliegenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums, welches der beiden Produkte 1 bzw. 2 entstanden ist. Begründen Sie Ihre Entscheidung.



Die folgenden Aufgaben beziehen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie!

d) Wie viele Signale erwarten Sie in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die folgenden Verbindungen? Geben Sie eine kurze Begründung.

1. 2,3-Dimethyl-2-buten
2. 2-Methyl-2-buten.

Von den zwei folgenden Verbindungen werden hochaufgelöste  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen,

- (1)  $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  und
- (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ .

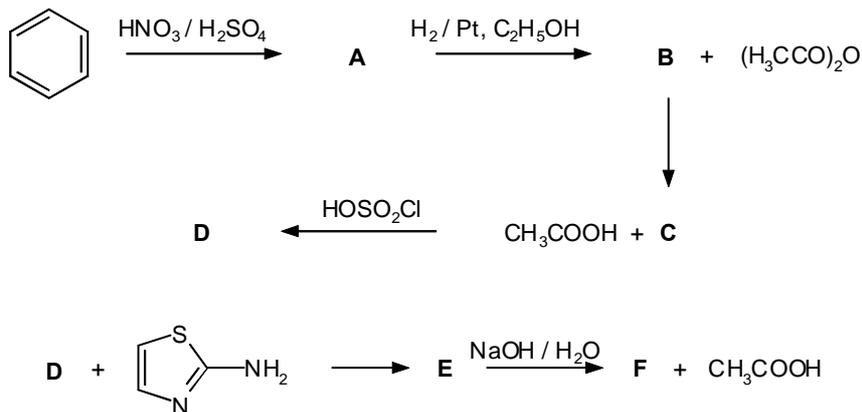
e) Wie viele einzelne Signale erwarten Sie bei Verbindung (1) und wie viele bei Verbindung (2)? Begründen Sie Ihre Entscheidungen!

### Aufgabe 4-10

### Ausgewählte Synthesen

#### Synthese 1

Sulfathiazol (Verbindung F) kann mit den folgenden Schritten synthetisiert werden:

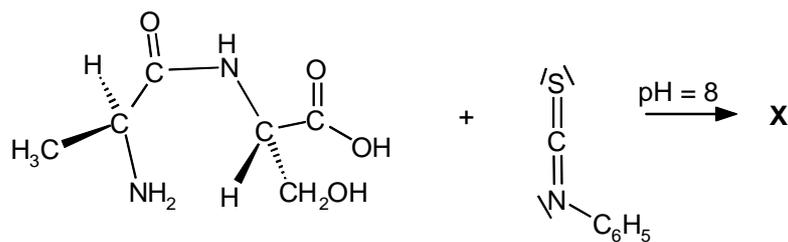


Verbindung D hat die Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NSCl}$

a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis F an. Welche Funktion hat der Reaktionsschritt  $\text{B} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ?

#### Synthese 2

Die Reaktion von H - Ala - Ser - OH (Alanylserin) mit Phenylisothiocyanat unter schwach basischen Verhältnissen führt in einer nukleophilen Addition mit der Aminogruppe zum Produkt X.



b) Geben Sie die Strukturformel von X an.

Die Zugabe von Säure führt zu einem Ring Y und der Abspaltung von Serin.



c) Geben Sie die Strukturformel von Y wieder.

d) Wofür lässt sich diese Methode nutzen?

## **Vierte Runde (Praxis)**

### **Aufgabe 4-11      Synthese und Analyse von Kalium-trioxalato- ferrat(III)-Hydrat, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot n H_2O$**

In diesem Experiment wird Kalium-trioxalatoferrat(III)-Hydrat hergestellt. Durch die quantitative Bestimmung des Oxalatgehaltes wird der genaue Wassergehalt ermittelt.

#### **Sicherheitsvorschriften:**

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

#### **Arbeitsmaterialien:**

##### **Geräte:**

100-mL-Becherglas, 2 x 50-mL-Becherglas zum Einwiegen, Plastikschiessel, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, Papierfilter (2 Rundfilter), tariertes 100-mL-Becherglas mit Nummer für Produkt, 100-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, 50-mL-Messzylinder, Peleusball, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Thermometer, Magnetprüher mit Magnetprührstábchen, Glasstab, kleiner Trichter

##### **Chemikalien:**

Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat,  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  (5,3 g, bereits abgewogen im Glas)

Kaliumoxalat-Monohydrat,  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (12,0 g, bereits abgewogen im Glas)

Kaliumpermanganat-Maßlösung,  $c(KMnO_4) = 0,02 \text{ mol/L}$

Schwefelsäure,  $w(H_2SO_4) = 25 \%$ , (ätzend, C), (am Ende der Laborbank)

Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , (ätzend, C),

Ethanol (gesundheitsschädlich, Xn) (am Ende der Laborbank)

demineralisiertes Wasser. Eis

##### **Durchführung:**

###### *Synthese von Kalium-trioxalatoferrat(III)-Hydrat*

Eine Lösung von 5,3 g ( $\sim 20 \text{ mmol}$ )  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  in 8 mL Wasser wird zu einer 35 – 40 °C warmen Lösung von 12 g ( $\sim 65 \text{ mmol}$ )  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  in 20 – 30 mL Wasser gegeben. Die Mischung wird in einem Eisbad auf eine Temperatur von 0 °C abgekühlt und bis zur vollständigen Kristallisation bei dieser Temperatur gehalten. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Salz in etwa 20 mL warmem (35 – 40 °C) Wasser gelöst. Erneutes Abkühlen auf 0 °C führt wiederum zur Kristallisation. Der Feststoff wird mit Hilfe eines Büchnertrichters abfiltriert, zu-

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

nächst zweimal mit jeweils 10 mL Eiswasser, dann mit 10 mL Ethanol gewaschen und an der Luft zum Trocknen stehen gelassen.

- a) *Bestimmen Sie die Ausbeute in % bezogen auf Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat. Nehmen Sie dabei an, dass Ihr Produkt ohne Kristallwasser vorliegen würde.*
- b) *Formulieren Sie die Gleichung der Bildungsreaktion.*

#### *Permanganometrische Bestimmung des Oxalatgehaltes im Kaliumtrioxalatoferrat(III)-Hydrat*

Etwa 0,6 g des oben hergestellten Produktes werden in einem kleinen Becherglas auf der Analysenwaage genau abgewogen und vollständig in einen 100 mL Messkolben überführt (z. B. mittels Trichter). Durch Zugabe von demineralisiertem Wasser wird das Salz gelöst und die Lösung bis zur Eichmarke mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Der Messkolben wird verschlossen und durch leichtes Schwenken die Lösung gut durchmischt.

Mit Hilfe einer Vollpipette werden 20 mL der Probenlösung in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 10 mL Schwefelsäure ( $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$ ), versetzt und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Die Lösung wird auf eine Temperatur von 70 – 80 °C erhitzt und mit Kaliumpermanganat-Lösung,  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$ , bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

- c) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zwischen Oxalat und Permanganat!*
- d) *Notieren Sie den durchschnittlichen Verbrauch auf dem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta$  in mg/L an Oxalat in Ihrer Probelösung!*
- e) *Berechnen Sie anhand Ihrer Titrationsergebnisse den Wassergehalt und geben Sie die richtige Summenformel wieder.*
- f) *Geben Sie Ihr Produkt, nachdem Sie die Ausbeute bestimmt und etwa 0,6 g zur Ermittlung des Wassergehaltes entnommen haben, in dem bereitgestellten Becherglas beim Assistenten ab. Tragen Sie die Nummer Ihres Becherglases auf dem Antwortbogen ein.*

#### **Entsorgung:**

Flüssige Materialien werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt. Die Filterpapiere können in den Hausmüll gegeben werden.

## **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.

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

### **Arbeitsmaterialien:**

#### **Geräte:**

100-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, Peleusball, 2 250-mL-Bechergläser, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Magnetrührer mit Magnetührstäbchen.

#### **Chemikalien:**

Nitrihaltige Probenlösung im 100-mL-Messkolben

Cer(IV)-sulfat-Maßlösung  $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,1 \text{ mol/L}$  (Titer: 1,024)

Salpetersäure konz.,  $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$  (ätzend, C) (im Abzug mit Messpipette)

Ferrouin-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,  $\text{H}_2\text{O}$

#### **Durchführung:**

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

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 Magnetührer 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 Ferrouinlösung hinzugesetzt und langsam bis zum Umschlag von blaugrau nach schwachrosa titriert.

#### **Entsorgung:**

Flüssige Materialien werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

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

## **Teil 2**

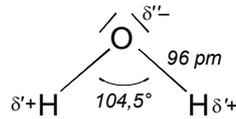
### **Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden**

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

## Die Lösungen der ersten Runde

### Lösung Aufgabe 1-1

a)

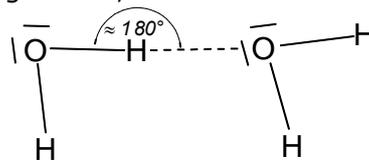


b) Das VSEPR-Modell macht folgende Annahmen:

1. Elektronenpaare stoßen sich ab und versuchen den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen.
2. Die Abstoßung zwischen zwei freien Elektronenpaaren ist größer als zwischen einem freien und einem bindenden Elektronenpaar.
3. Die Abstoßung zwischen einem freien und einem bindenden Elektronenpaar ist größer als die zwischen zwei bindenden Elektronenpaaren.
4. Die Abstoßung zwischen bindenden Elektronenpaaren ist am geringsten.
5. Mehrfachbindungen werden wie Einfachbindungen behandelt.
6. Die Abstoßung zwischen bindenden Elektronenpaaren ist umso geringer, je elektronegativer die an das Zentralatom gebundenen Atome sind.

Im Wassermolekül befinden sich am Sauerstoffatom zwei freie und zwei bindende Elektronenpaare, woraus als Grundstruktur ein Tetraeder resultiert. Zwischen den beiden freien Elektronenpaaren ist die Abstoßung größer als zwischen zwei bindenden Elektronenpaaren bzw. einem bindenden und freien Elektronenpaar (Annahmen 2, 3 und 4). Daher ist der Winkel zwischen den bindenden Elektronenpaaren relativ zum regelmäßigen Tetraeder verringert.

c) Die Anordnung ist bevorzugt linear, d. h. der Winkel O-H...O liegt nahe bei 180°



d) H<sub>2</sub>O Dihydrogenmonooxid, Wasser

H<sub>2</sub>S Schwefelwasserstoff, Dihydrogenmonosulfid, (Mono)Sulfan

H<sub>2</sub>Se Selenwasserstoff, (Mono)Selan, Dihydrogenmonoselenid

H<sub>2</sub>Te Tellurwasserstoff, (Mono)Tellan, Dihydrogenmonotellurid

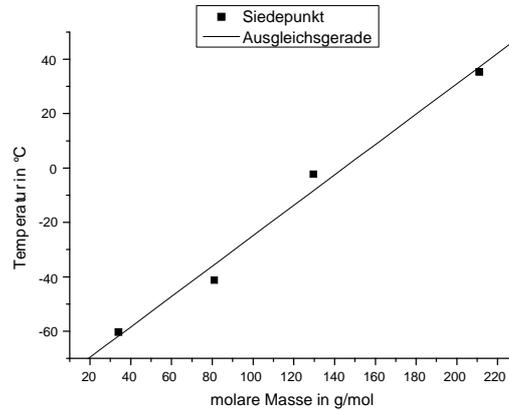
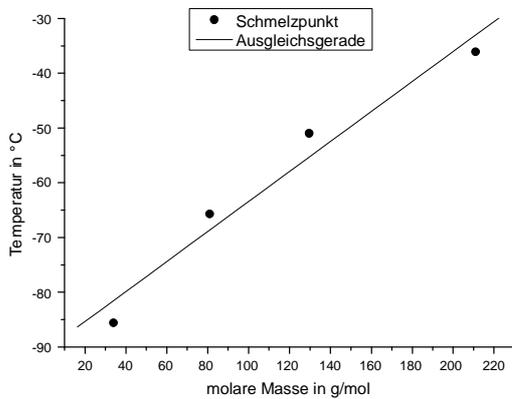
H<sub>2</sub>Po Poloniumwasserstoff, (Mono)Polan

e)

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te	H <sub>2</sub> Po
Fp. in °C	F <sub>p,H<sub>2</sub>O</sub>	-85,6	-65,7	-51,0	-36,1
Kp. in °C	K <sub>p,H<sub>2</sub>O</sub>	-60,3	-41,3	-2,3	35,3
M in g/mol	18,01	34,08	80,98	129,62	211,02

(Anmerkung: Für Polonium wurde als molare Masse 209 g/mol angenommen.)

## Lösungen 2. Runde



$$Y = A + B \cdot X$$

Schmelzpunkt:

$$F_p = - 90,82 \text{ °C} + 0,274 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M$$

Siedepunkt:

$$K_p = - 80,78 \text{ °C} + 0,5585 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M$$

$$M = 18,01 \text{ g/mol}$$

$$F_{p_{H_2O}} = - 85,9 \text{ °C}$$

$$K_{p_{H_2O}} = - 70,7 \text{ °C}$$

f) Anomalien:

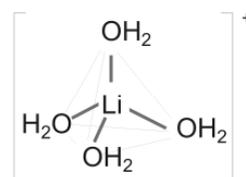
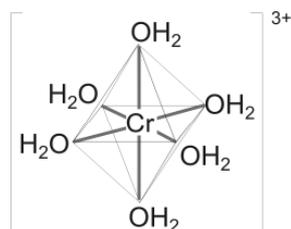
- Beim Gefrieren nimmt die Dichte des Wassers ab und es tritt eine Volumenvergrößerung von etwa 9 % auf, das Wasser dehnt sich aus.
- Bei flüssigem Wasser erhöht sich die Dichte mit zunehmender Temperatur bis zu einer Temperatur von 4 °C. Ab dieser Temperatur nimmt sie dann erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab.

Beispiele für Konsequenzen:

- Geschlossene Gefäße/Rohre etc., die Wasser/wässrige Lösungen enthalten, können beim Gefrieren platzen.
- Gesteinserosion bei tiefen Temperaturen.
- Schäden an Straßen, Pflastern im Winter.
- Fische/Wasserlebewesen können im Winter überleben, da Wasser mit einer Temperatur von 4 °C nach unten sinkt.
- Eis schwimmt auf Wasser.
- Gewässer frieren von oben nach unten zu.

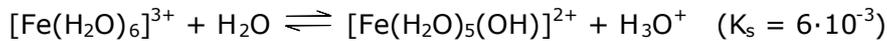
### Lösung Aufgabe 1-2

a) Chrom(III): Oktaeder, Lithium(I): Tetraeder



## Lösungen 2. Runde

- b) Eisen(III) liegt in wässriger Lösung als Aquokomplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vor. Die Wassermoleküle können als Protonendonatoren fungieren und so eine saure Reaktion der Lösung hervorrufen:



und weitere Protolysestufen.

(Anmerkung: Verbunden mit diesen Deprotonierungen kondensieren die einkernigen Komplexe zu mehrkernigen Aggregaten. Bei Verdünnung oder Zusatz von Basen entsteht letztendlich ein schwerlöslicheres Oxidhydroxidhydrat  $(\text{FeOOH})_x \cdot \text{aq}$ , vereinfachend oftmals als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formuliert.)

- c) Im einfachsten Fall kann man davon ausgehen, dass das Kristallwasser am Ende der Messung komplett abgegeben wurde. Man kann dann die Zahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit  $\text{NiCl}_2$  ermitteln:

$$M(\text{NiCl}_2) = 129,60 \text{ g/mol}$$

$$\text{Molare Masse der Ausgangsverbindung: } M = \frac{129,60 \text{ g/mol}}{1 - 0,3009 - 0,1518} = 236,80 \text{ g/mol}$$

$$\Delta = (236,80 - 129,60) \text{ g/mol} = 107,2 \text{ g/mol}$$

$\Delta$  entspricht 6 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  (108,06 g/mol).

Bei der Umkristallisation ist also vermutlich  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  entstanden mit

$$M(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 237,68 \text{ g/mol}$$

Kompliziertere Verhältnisse  $\text{NiCl}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  können hier nicht ohne weiteres endgültig ausgeschlossen werden, wenn man annimmt, dass nicht alles Kristallwasser abgegeben wird. Diese rechnerischen Lösungen sind allerdings aufgrund des dann sehr hohen Wassergehaltes recht unwahrscheinlich.

1. Stufe:  $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist entstanden

Massenverlust 30,09 % (experimentell)

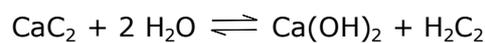
$$\text{Verlust von 4 H}_2\text{O: } [4 \times M(\text{H}_2\text{O})/237,68 \text{ g/mol}] \cdot 100 \% = 30,31 \% \text{ (theo.)}$$

2. Stufe:  $\text{NiCl}_2$  ist entstanden

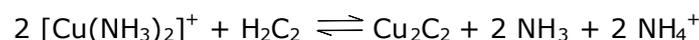
Massenverlust 15,18 % (experimentell)

$$\text{Verlust von 2 H}_2\text{O: } [2 \times M(\text{H}_2\text{O})/237,68 \text{ g/mol}] \cdot 100 \% = 15,15 \% \text{ (theo.)}$$

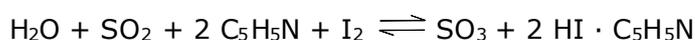
- d) Es entsteht Acetylen (Ethin):



- e) Es entsteht Kupferacetyl(en)id. Diese Verbindung ist hochexplosiv und muss daher mit größter Vorsicht gehandhabt werden. Es sollten daher nur kleine Mengen hergestellt werden.



- f)  $\begin{matrix} +\text{IV}, -\text{II} & & 0 & & +\text{VI}, -\text{II} & & +\text{I}, -\text{I} \end{matrix}$



Am Endpunkt wird zugesetztes Iod nicht mehr verbraucht und färbt die Lösung braun.

## Lösungen 2. Runde

- g) 1. Schritt:  $\text{SO}_2 + \text{H}_3\text{COH} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + ^-\text{O}_2\text{SOCH}_3$   
 2. Schritt:  $^-\text{O}_2\text{SOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightleftharpoons ^-\text{O}_3\text{SOCH}_3 + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + 2 \text{I}^-$   
 Pyridin wirkt als Base und verschiebt so das Gleichgewicht in Richtung der Produkte.  
 Darüber hinaus löst es sehr gut Schwefeldioxid.
- h) Probe 3 von Öl A wird nicht berücksichtigt.  
 Durchschnittlicher Verbrauch von Öl A = 1,63 mL, von Öl B = 1,44 mL

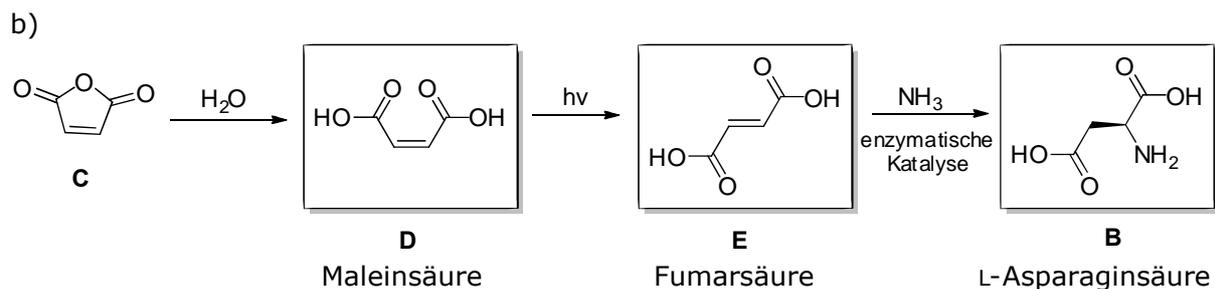
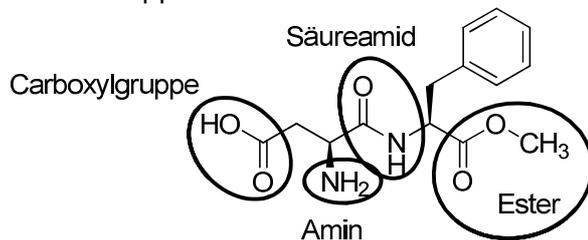
$$\text{Wasseranteil in \%} = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Einwaage}} \cdot 100 \% = \frac{\text{Verbrauch} \cdot \text{Titer}}{\text{Masse Einwaage}} \cdot 100 \%$$

$$\text{Wasseranteil von Öl A} = \frac{1,63 \text{ mL} \cdot 4,8 \text{ mg/mL}}{10000 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 0,078 \%$$

$$\text{Wasseranteil von Öl B} = \frac{1,44 \text{ mL} \cdot 4,8 \text{ mg/mL}}{10000 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 0,069 \%$$

### Lösung Aufgabe 1-3

- a) Bei Verbindung **A** handelt es sich um den Süßstoff „Aspartam“. Er enthält vier funktionelle Gruppen:



- c) **D** und **E** sind cis/trans-Isomere (bzw. E/Z-Isomere).
- d) Die Umsetzung von **E** zu **B** wird durch das bakterielle Enzym L-Aspartase katalysiert. Diese steuert zum einen die *Regioselektivität* der Reaktion mit Ammoniak (d.h. verhindert die Bildung eines Ammoniumsalzes oder eines Säureamids). Wichtig ist das Enzym jedoch insbesondere für die Steuerung der *Stereochemie* dieser Reaktion: Das chirale Enzym dirigiert die Reaktion so, dass ausschließlich L-Asparaginsäure (Verbindung **B**) entsteht.

## Lösungen 2. Runde

- e) Glutaminsäure wird als Geschmacksverstärker verwendet.  
 Cystein kann Disulfidbrücken bilden.  
 Glycin ist achiral.  
 Arginin enthält vier Stickstoffatome pro Molekül.  
 Tryptophan enthält ein Indolgerüst.  
 Alanin entsteht durch Decarboxylierung aus Verbindung B.  
 Methionin enthält einen Thioether.  
 Prolin enthält einen gesättigten Fünfring.  
 Threonin enthält zwei Stereozentren.  
 Asparagin enthält ein Säureamid.  
 Lysin spielt im Film „Jurassic Park“ eine besondere Rolle.

f) Auswertung der Elementaranalyse:

$$n(\text{C}) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{219 \text{ mg}}{44,01 \text{ g/mol}} = 4,98 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{54,8 \text{ mg}}{18,02 \text{ g/mol}} = 6,08 \text{ mmol}$$

$$n(\text{N}) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = 2 \cdot \frac{7,73 \text{ mg}}{28,01 \text{ g/mol}} = 0,552 \text{ mmol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{m(\text{F}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) - m(\text{N})}{M(\text{O})} = \frac{m(\text{F}) - m(\text{C}) \cdot M(\text{C}) - m(\text{H}) \cdot M(\text{H}) - m(\text{N}) \cdot M(\text{N})}{M(\text{O})}$$

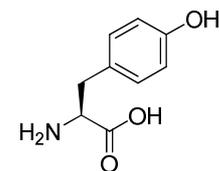
$$= \frac{100 \text{ mg} - 4,98 \text{ mmol} \cdot 12,01 \text{ g/mol} - 6,08 \text{ mmol} \cdot 1,01 \text{ g/mol} - 0,552 \text{ mmol} \cdot 14,01 \text{ g/mol}}{16,00 \text{ g/mol}}$$

$$n(\text{O}) = 1,64 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = 4,98 : 6,08 : 0,552 : 1,64$$

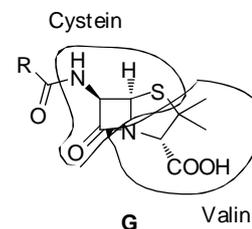
$$= 9 : 11 : 1 : 3$$

Kleinstmögliche Summenformel von **F**: (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), tyrosine  
 Die gesuchte Aminosäure ist Tyrosin.

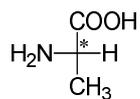


g) Antibiotikum **G** wird aus den Aminosäuren Cystein und Valin aufgebaut:

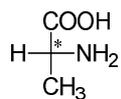
h) **G** kommt aus der Klasse der Penicilline, die zu den β-Lactam-Antibiotika zählen (Strukturklasse: auch richtig werten: annelierte Ringe, Heterocyclus).



j)



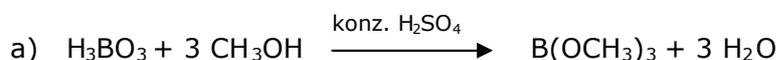
(S), L-Alanin



®, D-Alanin

## Die Lösungen der zweiten Runde

### Lösung Aufgabe 2-1:



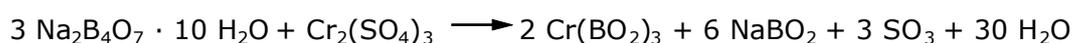
b) Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend, so dass das Reaktionsgleichgewicht quantitativ auf die rechte Seite verschoben wird.

Weitere mögliche Antworten: Die Schwefelsäure wirkt als Katalysator (Veresterung). Die Schwefelsäure ist nötig, um aus den Boraten Borsäure zu erzeugen.

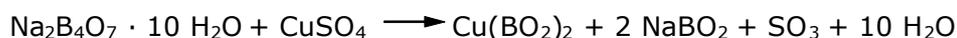
c) Beim Metallnachweis mit Hilfe einer Borax-Perle werden auf einem Magnesiastäbchen Natriumborat (Borax) und das Metalloxid (welches u. U. zunächst aus anderen Salzen bei der Reaktion entsteht) miteinander geschmolzen. Die entstehende kleine klare Perle ist in Abhängigkeit des Metalls charakteristisch gefärbt. Die Farbe kann auch variieren, wenn man zwischen Oxidations- und Reduktionszone der Brennerflamme wechselt.



Farbe von Cobalt: in der Kälte blau.

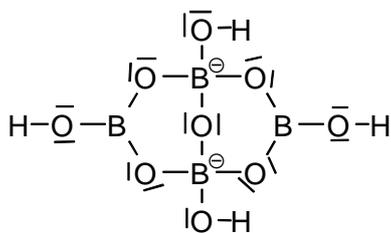


Farbe von Chrom: in der Kälte grün.



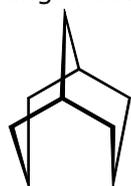
Farbe von Kupfer: in der Kälte türkisfarben.

d)



Die Schreibweise als Octahydrat, in welchem ein Dianion  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  formuliert wird ist am sinnvollsten, da dieses dem Strukturelement entspricht.

e) Bei dem entsprechenden Kohlenwasserstoff handelt es sich um Bicyclo[3.3.1]nonan. Mögliche Darstellungen sind:



Sessel-Sessel



Wanne-Wanne



Sessel-Wanne



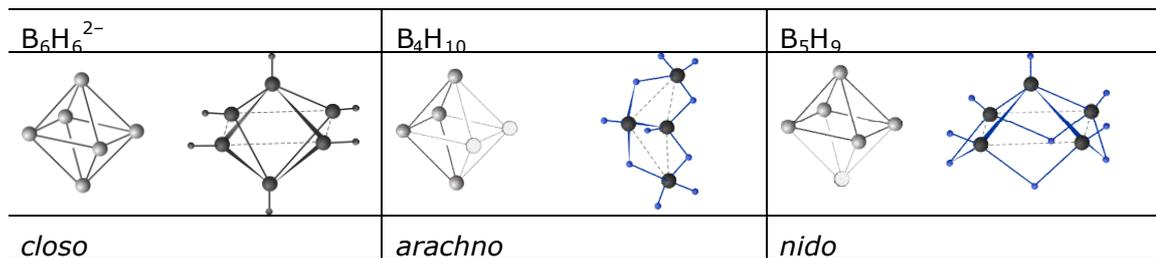
(Eine Formulierung, in der  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ein Proton unter Ausbildung von  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  abspaltet, ist als falsch zu bewerten).

Anmerkung: Die Borsäure fungiert als Lewis-Säure und lagert Hydroxid-Anionen an, die aus der Eigendissoziation des Wassers entstehen. Dadurch werden die Hydroxid-

## Lösungen 2. Runde

Anionen aus dem Gleichgewicht  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  entzogen, es erfolgt eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts. Die Lösung reagiert sauer.

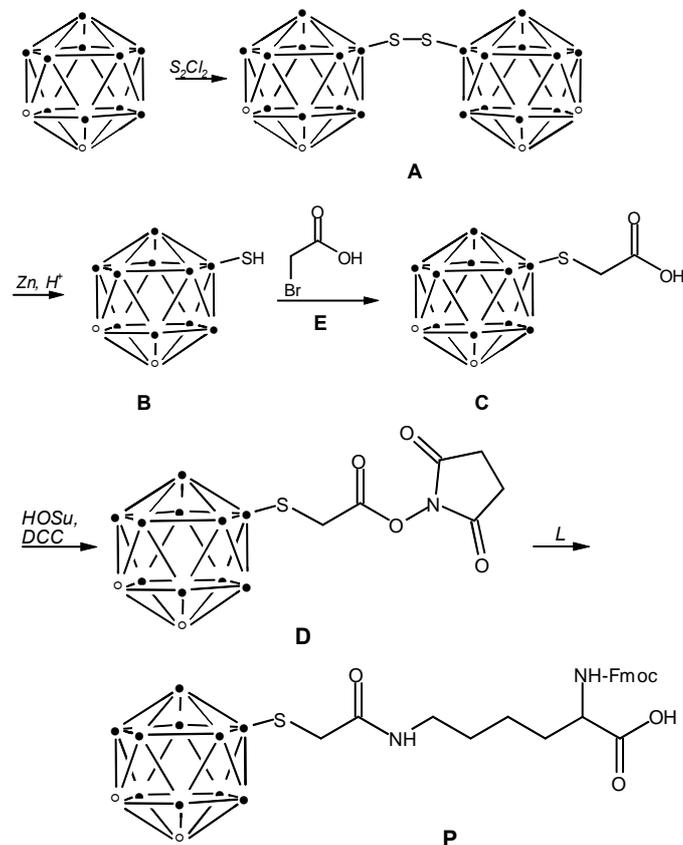
- g)  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ : 6·BH und 2- entsprechen  $\frac{1}{2} \cdot (6 \cdot 2 + 2) = 7 \text{ GEP} = n+1 \text{ GEP}$   
 $\Rightarrow$  Strukturtyp *closo*
- $\text{B}_4\text{H}_{10}$ : 4·BH und 6·H entsprechen  $\frac{1}{2} \cdot (4 \cdot 2 + 6) = 7 \text{ GEP} = n+3 \text{ GEP}$   
 $\Rightarrow$  Strukturtyp *arachno*
- $\text{B}_5\text{H}_9$ : 5·BH und 4·H entsprechen  $\frac{1}{2} \cdot (5 \cdot 2 + 4) = 7 \text{ GEP} = n+2 \text{ GEP}$   
 $\Rightarrow$  Strukturtyp *nido*



- h)  $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ : 8·BH und 4·(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)C entsprechen  $\frac{1}{2} \cdot (8 \cdot 2 + 4 \cdot 3) = 14 \text{ GEP}$ , mit  $n = 12$  sind dies  $n+2 \text{ GEP} \Rightarrow$  Strukturtyp *nido*

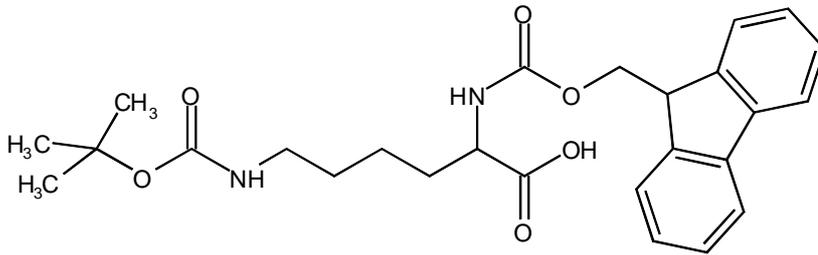
- i)  $^{10}_5\text{B} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^7_3\text{Li} + ^4_2\text{He}$  Es entsteht alpha-Strahlung.

j)



## Lösungen 2. Runde

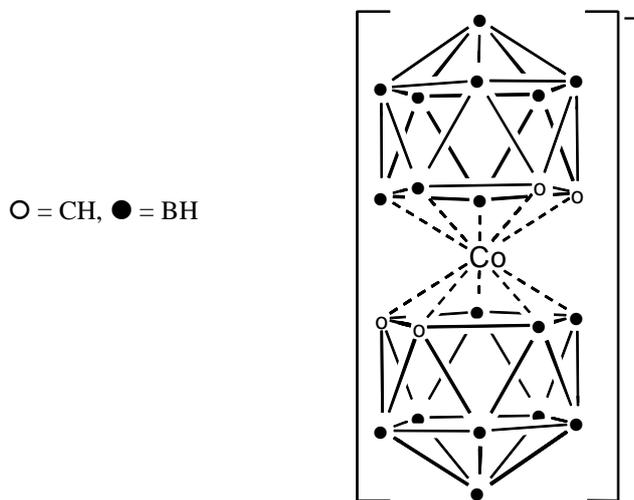
k)



Der Begriff orthogonal bedeutet, dass die beiden Schutzgruppen **unabhängig voneinander abspaltbar** sind.

Anmerkung: Während „Boc“ unter sauren Bedingungen entfernt wird, sind für „Fmoc“ basische Bedingungen nötig.

l)



### Lösung Aufgabe 2-2:

a) Es wird zwischen **homogener** und **heterogener Katalyse** unterschieden.

Homogene Katalyse: Katalysator und Substrat liegen in der **gleichen Phase** vor.

Heterogene Katalyse: Katalysator und Substrat liegen in **verschiedenen Phasen** vor.

Anmerkung: Die Gestaltung eines Reaktors hängt entscheidend von den Phasenverhältnissen der Reaktionspartner ab. Prinzipiell wird unterschieden, ob an der Reaktion Stoffe (Edukte, Produkte, Katalysatoren oder Hilfs- und Begleitstoffe) beteiligt sind, die in ein und derselben Phase (homogene Flüssigphasen- oder Gasphasenreaktionen), oder in mehreren Phasen vorliegen. Letzterer Fall wird als heterogen beschrieben, wobei oftmals Edukte und Reaktanten fluide sind und der Katalysator ein Feststoff ist. Die katalytischen Reaktionen werden somit in homogene und heterogene Katalyse unterteilt.

b) Da es sich um einen zylindrischen Versuchsreaktor handelt kann das Volumen nach

folgender Gleichung berechnet werden:

$$V_{\text{Zylinder}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

mit mit  $l=70$  mm und  $d=5$  mm ergibt sich  $V_{\text{Zylinder}} = 1,374 \text{ cm}^3$ .

## Lösungen 2. Runde

50% des Zylindervolumens werden als durchströmtes Volumen vorausgesetzt

$$\Rightarrow V_{\text{Reaktor}} = 0,687 \text{ cm}^3.$$

c) i. Es gilt 
$$\dot{D}_{\text{Anreicherung}} = \dot{D}_0 \cdot \frac{P + P_{\text{unges.KW}}}{P}$$

mit  $P = 102,200 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{unges.KW}} = 6,392 \text{ kPa}$  bei  $310 \text{ K}$  und

$\dot{D}_0$  als Durchflussrate vor dem Anreicherer an DD1

Ergebnisse siehe Tabelle unten.

ii. Die Durchflussrate durch den Reaktor ergibt sich als  $\dot{D}_{\text{Reaktor}} = \dot{D}_{\text{Anreicherung}} + \dot{D}_{\text{Zusatzgas}}$  mit  $\dot{D}_{\text{Zusatzgas}} = 28,000 \text{ mL/min}$  als Durchflussrate durch den Detektor DD2.

iii. Mittlere Verweilzeit  $\tau$ : 
$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{D}_{\text{Reaktor}}}$$

Somit ergeben sich für  $\dot{D}_{\text{Anreicherung}}$ ,  $\dot{D}_{\text{Reaktor}}$  und die mittlere Verweilzeit  $\tau$ :

$\dot{D}_0$ in mL/min	$\dot{D}_{\text{Anreicherung}}$ in mL/min	$\dot{D}_{\text{Reaktor}}$ in mL/min	Mittlere Verweilzeit $\tau$ in min	Mittlere Verweilzeit $\tau$ in s
10,83	<b>11,507</b>	<b>39,507</b>	0,0174	<b>1,0434</b>
20,21	<b>21,474</b>	<b>49,474</b>	0,0139	<b>0,8332</b>
32,31	<b>34,331</b>	<b>62,331</b>	0,0110	<b>0,6613</b>
47,13	<b>50,078</b>	<b>78,078</b>	0,0088	<b>0,5279</b>
64,67	<b>68,715</b>	<b>96,715</b>	0,0071	<b>0,4262</b>
84,92	<b>90,231</b>	<b>118,231</b>	0,0058	<b>0,3486</b>
107,90	<b>114,649</b>	<b>142,649</b>	0,0048	<b>0,2890</b>

Für die Berechnung mit einem Reaktorvolumen von  $V_R = 1,000 \text{ cm}^3$  ergibt sich:

Mittlere Verweilzeit $\tau$ in min	Mittlere Verweilzeit $\tau$ in s
0,0253	<b>1,5187</b>
0,0202	<b>1,2128</b>
0,0160	<b>0,9626</b>
0,0128	<b>0,7685</b>
0,0103	<b>0,6204</b>
0,0085	<b>0,5075</b>
0,0070	<b>0,4206</b>

d) Die mittlere Verweilzeit gibt den Mittelwert der Verweilzeit aller Teilchen (oder auch eines Teilchens) im Reaktor an.

## Lösungen 2. Runde

Anmerkung: Chemische Prozesse werden in der Technik entweder in kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Reaktoren durchgeführt.

Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung wird das Ausgangsgemisch zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Reaktor eingefüllt, nach Abschluss der Reaktion wird die gesamte Reaktionsmasse dem Behälter entnommen und aufgearbeitet. Die gesamte Reaktionsmasse unterliegt also der gleichen Reaktionsdauer.

Dagegen unterscheidet sich im kontinuierlichen Betrieb die Aufenthaltsdauer der einzelnen Teilchen häufig sehr stark. Der kontinuierliche Betrieb (Fließbetrieb) ist dadurch gekennzeichnet, dass ständig ein konstanter Reaktantenstrom in den Reaktor eingespeist und ein adäquater Produktstrom abgeführt wird, so dass stationäre Bedingungen gewährleistet sind. Das heißt, es treten im bilanzierten Reaktionsvolumen keine zeitlichen Akkumulationen auf. Innerhalb des Reaktors treten i. allg. Konzentrations-, Temperatur- und Druckgefälle (Konzentrationen bzw. Aktivitäten) auf, so dass (auf den Reaktionsraum bezogen) differentiell bilanziert werden muss. Zur allgemeinen Charakterisierung der Aufenthaltsdauer in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren wird die mittlere Verweilzeit als Quotient aus Reaktorvolumen und Volumenstrom eingeführt. Diese gibt einen Mittelwert der Verweilzeit aller Teilchen an, sagt aber über die Streuung der effektiven Verweilzeit der einzelnen Teilchen nichts aus.

- e) Zunächst muss die Berechnung der Stoffmengenanteile unter Verwendung der angegebenen Formel und unter Einbeziehung des Kalibrierfaktors R erfolgen:

$$R \cdot \frac{F_u}{F_g} = \frac{\chi_u}{\chi_g} \quad \Rightarrow \quad \chi_u = f \cdot \chi_g \quad \text{mit } f = R \cdot \frac{F_u}{F_g} \quad (1)$$

außerdem gilt  $\chi_u + \chi_g = 1$  (2)

(1) in (2) eingesetzt:  $\chi_g \cdot (f + 1) = 1 \Rightarrow \chi_g = (f + 1)^{-1}$

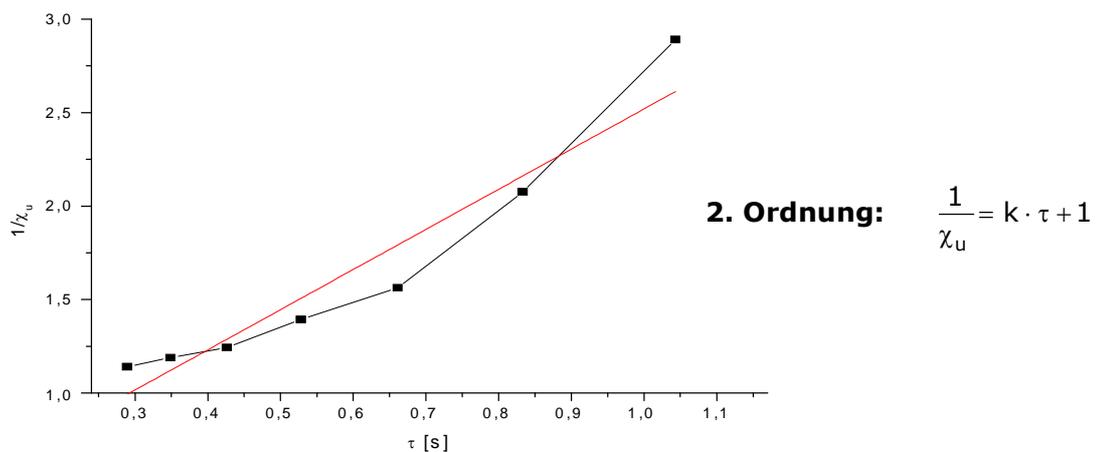
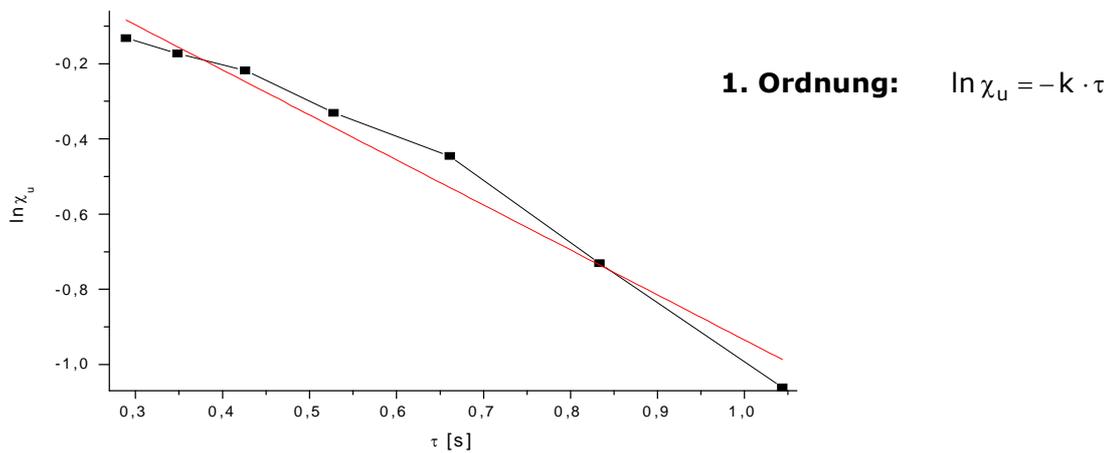
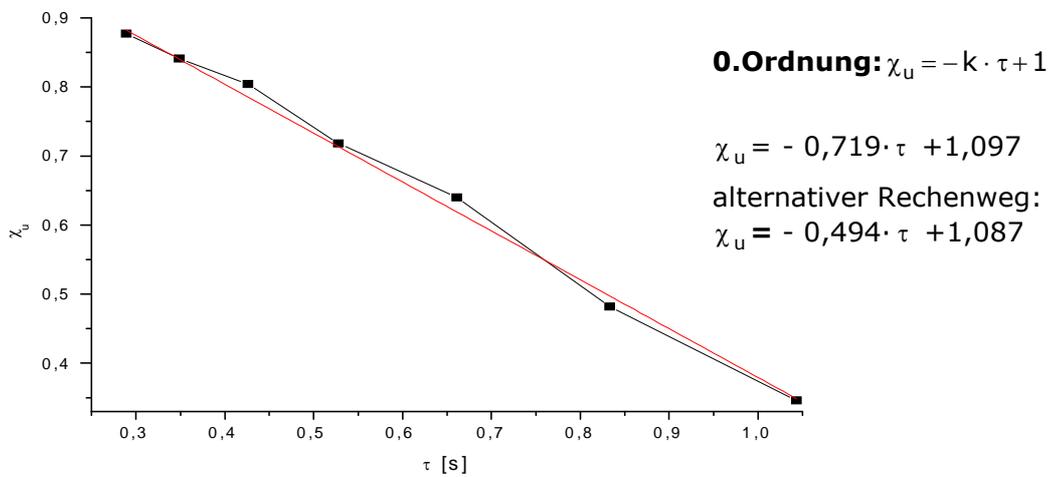
Es werden folgende Stoffmengenanteile erhalten:

Mittlere Verweilzeit $\tau$ in s	$F_g$	$F_u$	f	$\chi_g$	$\chi_u$	$\ln \chi_u$	$1/\chi_u$
1,0434	65,031	34,969	0,5292	<b>0,654</b>	<b>0,346</b>	-1,061	2,890
0,8332	51,436	48,564	0,9292	<b>0,518</b>	<b>0,482</b>	-0,731	2,076
0,6613	35,644	64,356	1,7768	<b>0,360</b>	<b>0,640</b>	-0,446	1,563
0,5279	27,877	72,123	2,5461	<b>0,282</b>	<b>0,718</b>	-0,331	1,393
0,4262	19,375	80,625	4,0951	<b>0,196</b>	<b>0,804</b>	-0,218	1,244
0,3486	15,689	84,311	5,2884	<b>0,159</b>	<b>0,841</b>	-0,173	1,189
0,2890	12,165	87,835	7,1055	<b>0,123</b>	<b>0,877</b>	-0,132	1,141

In den letzten beiden Spalten der Tabelle stehen Werte, die in f) benötigt werden.

- f) Durch Verwendung der integralen Methode lässt sich die Reaktionsordnung bestimmen. Hierzu werden die Reaktionsordnungen 0, 1 und 2 angenommen und durch graphische Auftragungen auf Linearität geprüft. Bei der Wahl der richtigen Ordnung muss die Auftragung der gemessenen Werte idealerweise eine Gerade ergeben.

## Lösungen 2. Runde



Die Auftragung nach **nullter Ordnung** liefert die **beste Linearisierung**, demnach muss die Reaktion auch nullter Ordnung ablaufen, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der eingesetzten Konzentration an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff.

## Lösungen 2. Runde

Die unterschiedlichen Reaktorvolumina und die somit leicht voneinander abweichenden Verweilzeiten beim alternativen Lösungsweg beeinflussen die Ermittlung der Ordnung nicht.

g) Es gilt:  $\chi_u = -0,719 \cdot \tau + 1,097$ .  
Für  $\tau = 0$  ergibt sich  $\chi_u = 1,097$

Der Stoffmengenanteil einer Komponente kann nicht größer sein als 1. Die Abweichung von 0,097 ist auf Messungenauigkeiten und vereinfachende (idealisierte) Annahmen bei der Berechnung, wie dem idealen Gasgesetz, zurückzuführen.

### Lösung Aufgabe 2-3:

- a) Nach dem  $^1\text{H}$ -Spektrum liegen 12 H-Atome und nach dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum 8 C-Atome vor  $\Rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_x\text{O}_y$

Ein Hinweis auf die Anzahl der Stickstoffatome kann dem  $^1\text{H}$ -Spektrum entnommen werden. Das Singulett bei 11,50 ppm ist stark Tieffeld verschoben und deutet damit auf eine NH-Gruppe hin. Es liegen somit zwei Wasserstoffatome vor und folglich zwei Stickstoffatome.

Ebenfalls kann aus dem prozentualen Sauerstoffgehalt von 26,06% der Verbindung A die genaue Anzahl an Sauerstoff- und Stickstoffatomen bestimmt werden:

Summenformel	Molare Masse	Sauerstoffanteil in %
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_1$	138,19	11,58
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_1$	152,19	10,51
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_1$	166,20	9,63
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_1$	180,21	8,88
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2$	154,19	20,75
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_3$	170,19	28,20
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_4$	186,18	34,38
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	168,19	19,03
<b><math>\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3</math></b>	<b>184,19</b>	<b>26,06</b>
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	200,19	31,97

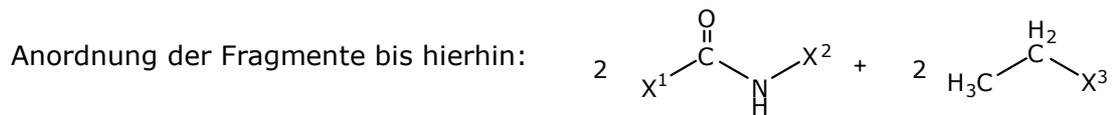
Die Summenformel lautet  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

- b) A: 3209 - 3077  $\text{cm}^{-1}$  (N-H)-Valenzschwingungen  
 B: 2961 - 2855  $\text{cm}^{-1}$  (C-H)-Valenzschwingung  
 C: 1720 -1679  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)-Valenzschwingung  
 D: 1521 - 1502  $\text{cm}^{-1}$  (N-H)-Spreizschwingungen  
 E: 1461  $\text{cm}^{-1}$  (C-H)-Deformationsschwingung

Herausgefundene Fragmente bis hierhin  $\text{NH}_x$ -,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $(\text{CH})_n$ -Gruppe.

## Lösungen 2. Runde

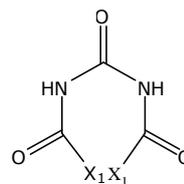
- c) Dem Singulett bei 11,50 ppm (stark Tieffeld verschoben) entsprechen zwei NH-Gruppen. Es ist nicht benachbart zu weiteren Protonen (Singulett). Aufgrund der chemischen Verschiebung liegen diese neben einer C=O-Gruppe vor. Die Wasserstoffatome, die das Signal des Quartetts bei 1,80 ppm erzeugen, liegen neben einer CH<sub>3</sub>-Gruppe. Es existieren zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen, die sich jeweils neben zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen befinden. Das Tripletts bei 0,75 ppm liegt neben einer CH<sub>2</sub>-Gruppe, die jeweils mit einer CH<sub>3</sub>-Gruppe koppelt. Es handelt sich um zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen.



Die Molekülfragmente X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> sind keine Wasserstoffatome. Aufgrund der Summenformel kann auch kein Wasserstoffatom mehr eingesetzt werden. Zwei Kohlenstoffatome sowie ein Sauerstoffatom stehen noch zur Verfügung. Es muss aufgrund der Signale ein symmetrisches Molekül sein.

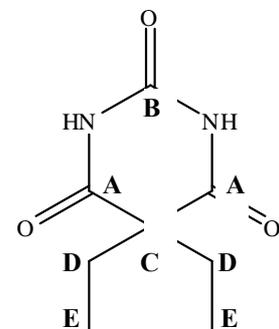
- d) A: ~174 ppm (2 Kohlenstoffatome). Das Signal ist Tieffeld verschoben. Es muss sich um die Kohlenstoffatome handeln mit Carbonyl- sowie Amidgruppe.  
 B: ~150 ppm (1 Kohlenstoffatom). Das Signal ist auch Tieffeld verschoben, jedoch nicht so stark wie das vorherige Signal. Geht man davon aus, dass es sich um die fehlende C=O-Gruppe handelt, so müsste dieses Signal weiter Tieffeld verschoben sein als A, wird eine NH-Gruppe angefügt, würde das Signal im Bereich vom Signal A liegen. Fügt man zwei NH-Gruppen an, so wird das Signal in Richtung Hochfeld weiter verschoben und zwar auf 150 ppm.

Hier erhält man das Fragment:



**Zuordnung:**

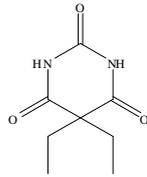
- C: ~56,5 ppm. Das Signal wird von einem Kohlenstoffatom erzeugt, welches mit vier Kohlenstoffatomen benachbart ist.  
 D: ~31 ppm. Zwei Kohlenstoffatome, deren Substituenten jeweils 2 Kohlenstoffatome und 2 Wasserstoffatome sind.  
 E: ~9 ppm Zwei Kohlenstoffatome, die jeweils drei Wasserstoffatome sowie ein Kohlenstoffatom als Substituenten tragen.



## Lösungen 2. Runde

e)

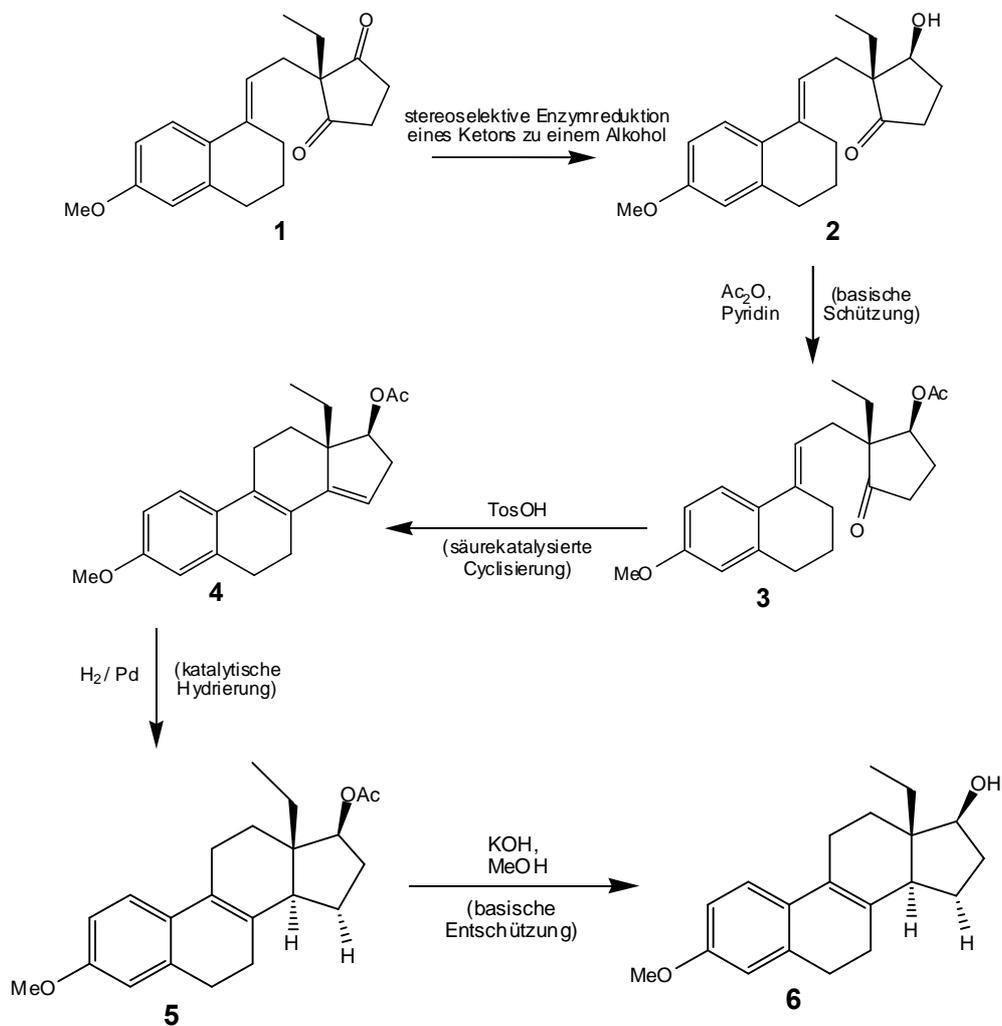
i.



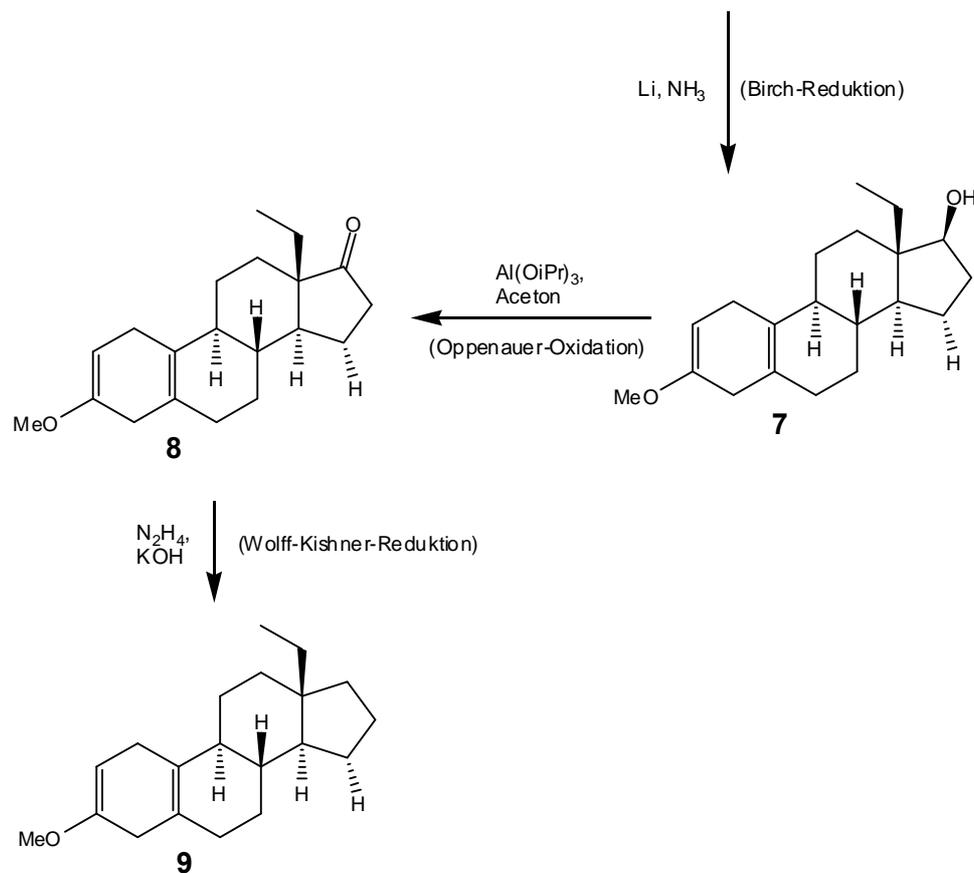
ii. Diese Verbindung gehört zu den Barbituraten. Ihr Name lautet Barbitital auch bekannt als 5,5-Diethylbarbitursäure bzw. 5,5-Diethyl-(1*H*,3*H*,5*H*)-pyrimidin-2,4,6-trion.

iii. Ja die Verbindung kann den Tod der Frau bei einer Überdosis hervorgerufen haben.

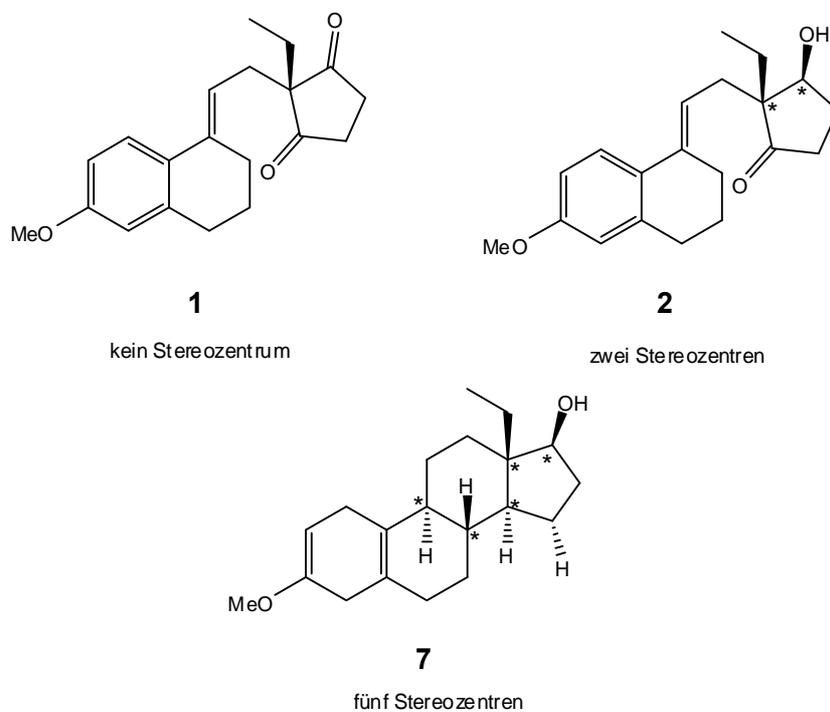
f) Die Synthese des Steroids Norgestrel wird in folgenden Syntheseschritte durchgeführt:



## Lösungen 2. Runde



g)



## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

### Lösung Aufgabe 3-01

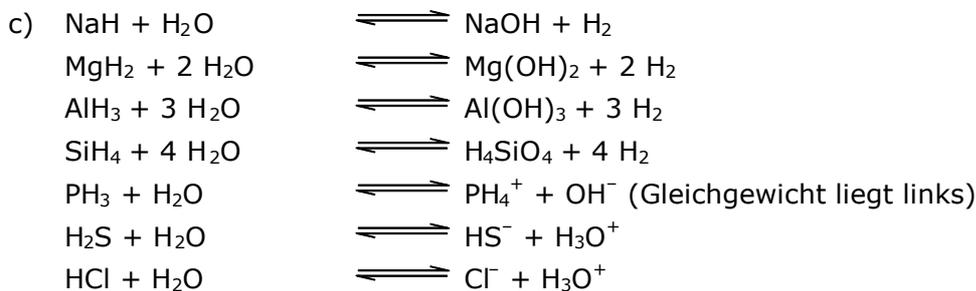
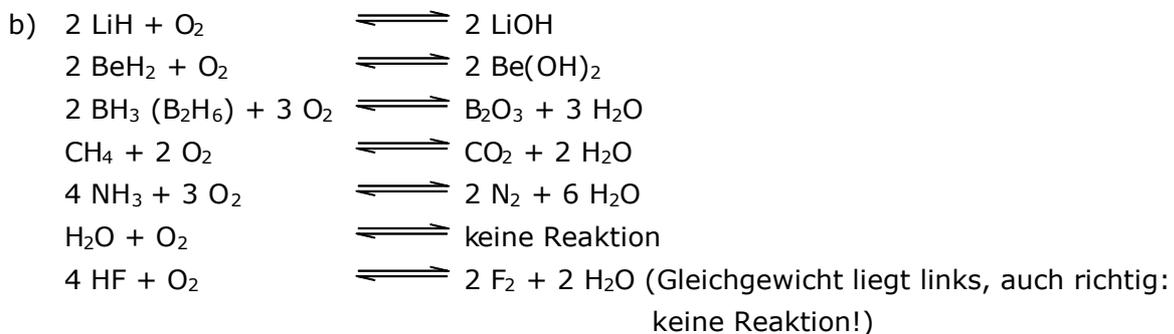
a) A, E    b) C    c) D    d) C, E    e) D    f) B    g) C

### Lösung Aufgabe 3-02

a)

Summenf.	LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
Aggr.-Zust.	f	f	g	g	g	l	g (>19,5 °C)
Bindung	ion/kov	kov	kov	kov	kov	kov	kov
Redox	Red	Red	N	Red	Red	N	Ox
Säure-Base	B	B	S	N	B	N	S

Summenf.	NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
Aggr.-Zust.	f	f	f	g	g	g	g
Bindung	ion	ion/kov	kov	kov	kov	kov	kov
Redox	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Ox
Säure-Base	B	B	B	(S)	N	S	S

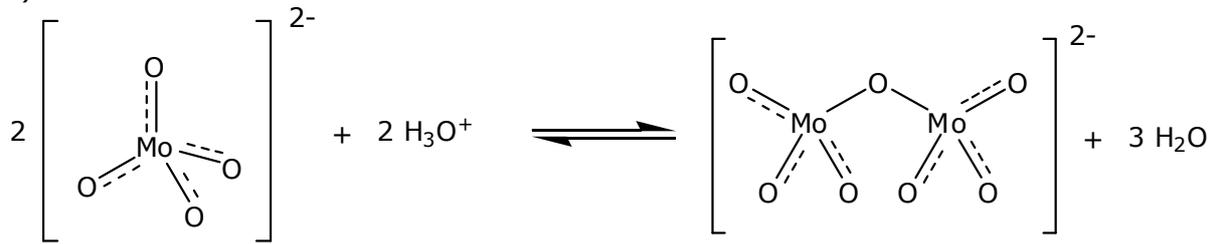


### Lösung Aufgabe 3-03

- a) Phosphorgehalt eines Menschen:  $6,0 \text{ g} \cdot 70 = 420 \text{ g}$   
 Masse Phosphor im Bottich:  $420 \text{ g} / 4000 \text{ L}$   
 Gehalt Phosphor in 100 ml:  $420 \text{ g} \cdot 0,1 \text{ L} / 4000 \text{ L} = 10,5 \text{ mg}$   
 Für drei Menschen ergibt sich:  $10,5 \text{ mg} \cdot 3 = 31,5 \text{ mg}$

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

b)



Anmerkung: Auch mesomere Grenzstrukturen werden als richtig anerkannt.

c) Die Menge des tatsächlichen  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$ :

$$4,2880 \text{ g} - 0,0481 \text{ g} = 4,2399 \text{ g}$$

Phosphorgehalt in 100 ml Lösung:

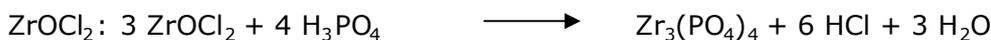
$$2 \cdot M(\text{P}) \cdot n(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3) = 2 \cdot 30,97 \text{ mg/mol} \cdot \frac{4,2399 \text{ g}}{3596,5 \text{ g/mol}}$$

$$m(\text{P}) \approx 73,0 \text{ mg}$$

Für die Anzahl der aufgelösten Opfer ergibt sich:

$$73,0 \text{ mg} / 10,5 \text{ mg} = 6,95 \text{ das entspricht 7 Personen}$$

d) Reaktionsbedingungen stark sauer,  $\text{PO}_4^{3-}$  liegt als  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vor:



Stabilität der entstehenden Verbindungen nach dem HSAB-Konzept (für leicht-/schwerlöslichste Verbindung):

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ : nicht stabil; weiches Kation / hartes Anion; am leichtesten löslich

$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ : nicht stabil; relativ weiches Kation / hartes Anion

$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ : stabil; hartes Kation / hartes Anion; am schwersten löslich

**Lösung zu Aufgabe 3-04**

a), b)



Konz. zu Beginn in mol/L	0,012	0	≈ 0
--------------------------	-------	---	-----

Konz. im Gleichgw. in mol/L	0,012-x	x	x
-----------------------------	---------	---	---

$$6,31 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,012 - x} \Rightarrow x^2 + 6,31 \cdot 10^{-5} x - 0,012 \cdot 6,31 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x_1 = 8,39 \cdot 10^{-4} \quad (x_2 < 0) \quad \text{pH} = 3,08$$

oder mit der Näherungsformel für schwache Säuren:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_s - \lg c_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})) \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (-\lg(6,31 \cdot 10^{-5}) - \lg 0,012) = 3,06$$

c) 
$$\frac{c(\text{Benzoationen})}{c(\text{Benzoensäure})} = \frac{K_s}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$\text{pH} = 4: \quad \frac{c(\text{Benzoationen})}{c(\text{Benzooesäure})} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} \quad \frac{c(\text{Benzoationen})}{c(\text{Benzooesäure})} = 0,631$$

$$\text{pH} = 6: \quad \frac{c(\text{Benzoationen})}{c(\text{Benzooesäure})} = 63,1$$

- d) Die beste Pufferwirkung sowohl gegen Säuren wie auch gegen Basen liegt vor, wenn  $\frac{c(\text{Benzoationen})}{c(\text{Benzooesäure})} = 1$  ist  $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_s \quad \text{pH} = -\lg 6,31 \cdot 10^{-5} = 4,20$

$$\text{e) } n(\text{Benzooesäure}) = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0150 \text{ mol} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Natriumhydroxid}) = 17 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0120 \text{ mol} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Benzooesäure liegt im Überschuss vor ( $\Delta = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ), so dass man erstmal davon ausgehen kann, dass alles NaOH mit Benzooesäure zu Benzoat reagiert.

$$c_0(\text{Benzooesäure}) = \frac{1,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{42 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_0(\text{Benzoationen}) = \frac{2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{42 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Unter der Annahme, dass es sich um eine Pufferlösung mit der Näherung  $c = c_0$  handelt, ergibt sich

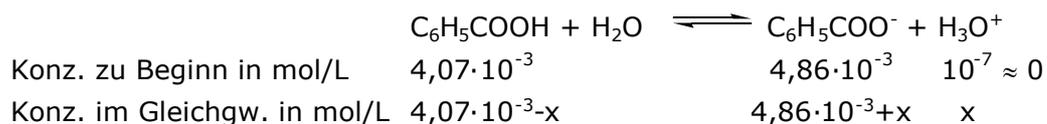
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c_0(\text{Benzoat})}{c_0(\text{Benzooesäure})} \quad \text{pH} = -\lg(6,31 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{4,86 \cdot 10^{-3}}{4,07 \cdot 10^{-3}} = 4,28$$

genauer:

Ob nun Protolyse von Benzooesäure erfolgt, erkennt man am Quotienten

$$Q = \frac{c(\text{Benzoationen}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Benzooesäure})} \quad Q = \frac{4,86 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7}}{4,07 \cdot 10^{-3}} = 1,19 \cdot 10^{-7} < K_s = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

$\Rightarrow$  Benzooesäure muss protolysieren.



$$6,31 \cdot 10^{-5} = \frac{(4,86 \cdot 10^{-3} + x) \cdot x}{4,07 \cdot 10^{-3} - x} \quad \Rightarrow \quad x^2 + 4,92 \cdot 10^{-3} x - 2,57 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x_1 = 5,169 \cdot 10^{-5} \quad (x_2 < 0) \qquad \text{pH} = 4,29$$

### Lösung Aufgabe 3-05

- a) 0,1 kPa ist der Wasserdampfdruck des ersten Hydrates. Hinzutretender Wasserdampf wird als Kristallwasser eingebaut. Dadurch erhöht sich der Druck nicht.

b) 1,36 g  $\text{CuSO}_4$  sind  $\frac{1,36 \text{ g}}{159,62 \text{ g/mol}} = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol CuSO}_4$

$$\Delta m(\text{A-B}) = 0,15 \text{ g, das sind} \quad 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O} \quad \Rightarrow \quad x_1 = 1$$

$$\Delta m(\text{C-E}) = \Delta m(\text{F-G}) = 2 \cdot \Delta m(\text{A-B}) \quad \Rightarrow \quad x_2 = 3 \quad \text{und} \quad x_3 = 5$$

- c)  $\Delta m(\text{C-D}) = \Delta m(\text{D-E})$

$\Rightarrow$  Es liegt ein äquimolares Gemisch aus  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  vor.

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$\begin{aligned}
 M(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= 177,64 \text{ g/mol} \\
 M(\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) &= 213,67 \text{ g/mol} \\
 \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}: &\frac{177,64}{177,64 + 213,67} \cdot 100\% = 45,4\% \\
 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}: &\frac{213,67}{177,64 + 213,67} \cdot 100\% = 54,6\%
 \end{aligned}$$

- d) Die waagerechten Strecken vergrößern sich (die Gleichgewichtsdrücke erhöhen sich), die Massenzunahme bleibt gleich.

#### Lösung Aufgabe 3-06

- a) Anode:  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$       Kathode:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$   
 nach längerer Laufzeit an der Kathode auch  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
- b) Geflossene Ladung =  $0,601 \cdot 1802 \text{ As}$ , das sind  $\frac{0,601 \cdot 1802 \text{ As}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}$  Elektronen

$$\text{Stoffmenge ionisiertes Kupfer} = \frac{0,3554 \text{ g}}{63,546 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Anzahl der bei der Ionisierung abgegebenen Elektronen} = 2 \cdot N_A \cdot \frac{0,3554}{63,546} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \frac{0,601 \cdot 1802 \text{ As}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 2 \cdot N_A \cdot \frac{0,3554}{63,546} \text{ mol}$$

$$N_A = \frac{0,601 \cdot 1802 \cdot 63,546}{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 0,3554 \text{ mol}} \quad N_A = 6,04 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

c)  $\rho = \frac{m}{V}$        $\rho = \frac{8 \cdot [m(^{28}\text{Si}) \cdot h(^{28}\text{Si}) + m(^{29}\text{Si}) \cdot h(^{29}\text{Si}) + m(^{30}\text{Si}) \cdot h(^{30}\text{Si})]}{a^3 \cdot N_A} \Rightarrow$

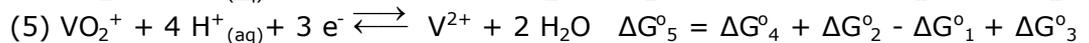
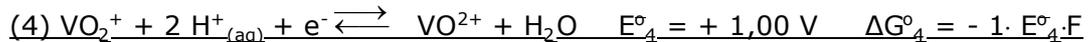
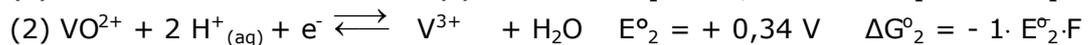
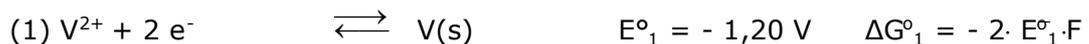
$$N_A = \frac{8 \cdot [m(^{28}\text{Si}) \cdot h(^{28}\text{Si}) + m(^{29}\text{Si}) \cdot h(^{29}\text{Si}) + m(^{30}\text{Si}) \cdot h(^{30}\text{Si})]}{a^3 \cdot \rho}$$

mit den gegebenen Werten

$$N_A = 6,02214091 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

#### Lösung Aufgabe 3-07

- a) Die Standardpotenziale sind so definiert, dass sie für eine Halbzellenreaktion gelten, bei der links der Elektronenakzeptor steht.

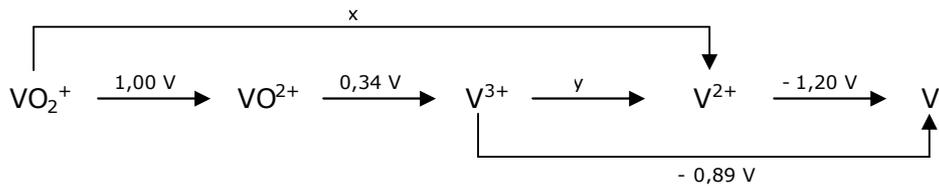


$$\Delta G_5^\circ = -1 \cdot F \cdot (E_4^\circ + E_2^\circ - 2 \cdot E_1^\circ + 3 \cdot E_3^\circ) \quad \Delta G_5^\circ = -1 \cdot F \cdot 1,07 \text{ V}$$

$$\Delta G_5^\circ = -3 \cdot F \cdot E_5^\circ \quad E_5^\circ = \Delta G_5^\circ / (-3 \cdot F) \quad E_5^\circ = 0,36 \text{ V}$$

oder eleganter

Lösungen 3. Runde, Klausur 1



$$\begin{aligned}
 1 \cdot y + 2 \cdot (-1,20 \text{ V}) &= 3 \cdot (-0,89 \text{ V}) & y &= -0,27 \text{ V} \\
 1 \cdot 1,00 \text{ V} + 1 \cdot 0,34 \text{ V} + 1 \cdot (-0,27 \text{ V}) &= 3 \cdot x & x &= 0,36 \text{ V}
 \end{aligned}$$

- b) Die Standardpotenziale sind so normiert, dass sie für Halbzellenreaktionen mit der Standardkonzentration 1 mol/L gelten  $\Rightarrow E^\circ_1 = E^\circ_2$

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= -z \cdot F \cdot E^\circ_1 & K_1 &= e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ_1}{R \cdot T}} \\
 \Delta G_2 &= -2 \cdot z \cdot F \cdot E^\circ_1 & K_2 &= e^{\frac{2 \cdot z \cdot F \cdot E^\circ_1}{R \cdot T}} = (e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ_1}{R \cdot T}})^2 \Rightarrow K_2 = K_1^2
 \end{aligned}$$

oder

$$K_1 = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad K_2 = \frac{[C]^2 \cdot [D]^2}{[A]^2 \cdot [B]^2} \quad \Rightarrow K_2 = K_1^2$$

- c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ_5 = 1,33 \text{ V} \quad \Delta G^\circ_5 = -6 \cdot F \cdot 1,33 \text{ V}$   
 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E^\circ_6 = 0,770 \text{ V} \quad \Delta G^\circ_6 = -F \cdot 0,770 \text{ V}$

$$\begin{aligned}
 6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ &\rightleftharpoons 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} & \Delta G^\circ_R \\
 \Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_5 - 6 \cdot \Delta G^\circ_6 & \Delta G^\circ_R &= -6 \cdot F \cdot 0,56 \text{ V} & \Delta G^\circ_R &\approx -324 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta G^\circ_R &= -R \cdot T \cdot \ln K & \ln K &= \frac{324000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} & \ln K &\approx 130,8
 \end{aligned}$$

$$K \approx 6,39 \cdot 10^{56}$$

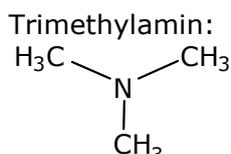
**Lösung Aufgabe 3-08**

- a) 0,172 g H<sub>2</sub>O entsprechen  $0,172 \cdot 2/18 \text{ mol H} = 19,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}$ ,  
das sind  $19,3 \cdot 10^{-3} \text{ g H}$ ,  
0,279 g CO<sub>2</sub> entsprechen  $0,279/44 \text{ mol C} = 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}$ ,  
das sind  $76,1 \cdot 10^{-3} \text{ g C}$ ,  
 $m(\text{N}) = (125 - 19,3 - 76,1) \cdot 10^{-3} \text{ g} = 29,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$   
 $29,6 \cdot 10^{-3} \text{ g N}$  entsprechen  $29,6 \cdot 10^{-3}/14 \text{ mol} = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol N}$   
 $n_{\text{C}}:n_{\text{H}}:n_{\text{N}} = 6,34 : 19,1 : 2,11 = 3,00 : 9,05 : 1 \approx 3 : 9 : 1$

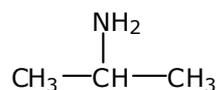
- b) Die Summenformel lautet (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>n</sub> mit einer molaren Masse von n·59 g/mol.  
Für n>1 müsste im Massenspektrum ein Fragment mit einem m/z-Verhältnis > 59 auftreten. Da das nicht der Fall ist, ist m/z = 59 der Molekülpeak und damit n = 1.  
Formel: C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N

- c) 1-Aminopropan: Ethylmethylamin:  
H<sub>3</sub>C - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>                      H<sub>3</sub>C - NH - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1



2-Aminopropan:



- d) Trimethylamin, denn nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegen nur äquivalente Protonen vor (drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen), die auch nicht (bzw. nur sehr geringfügig) miteinander koppeln (nur 1 Signalett), weil sie durch das Stickstoffatom voneinander getrennt sind.
- e) Niedrigste Siedetemperatur: Trimethylamin (kleinste Oberfläche, geringste van der Waalsche Kräfte, keine Wasserstoffbrückenbindungen)  
 Höchste Siedetemperatur: 1-Aminopropan (ähnlich wie Ethylmethylamin größere Oberfläche als die beiden anderen Verbindungen und damit größere zwischenmolekulare Kräfte, dazu aber mehr und erheblich bessere Möglichkeit als Ethylmethylamin, Wasserstoffbrücken auszubilden.)

Anmerkung zu Siedetemperaturen:

Trimethylamin	2,87 °C	2-Aminopropan	32,4 °C
Ethylmethylamin	36,6 °C	1-Aminopropan	47,8 °C

### Lösung zu Aufgabe 3-09

a)

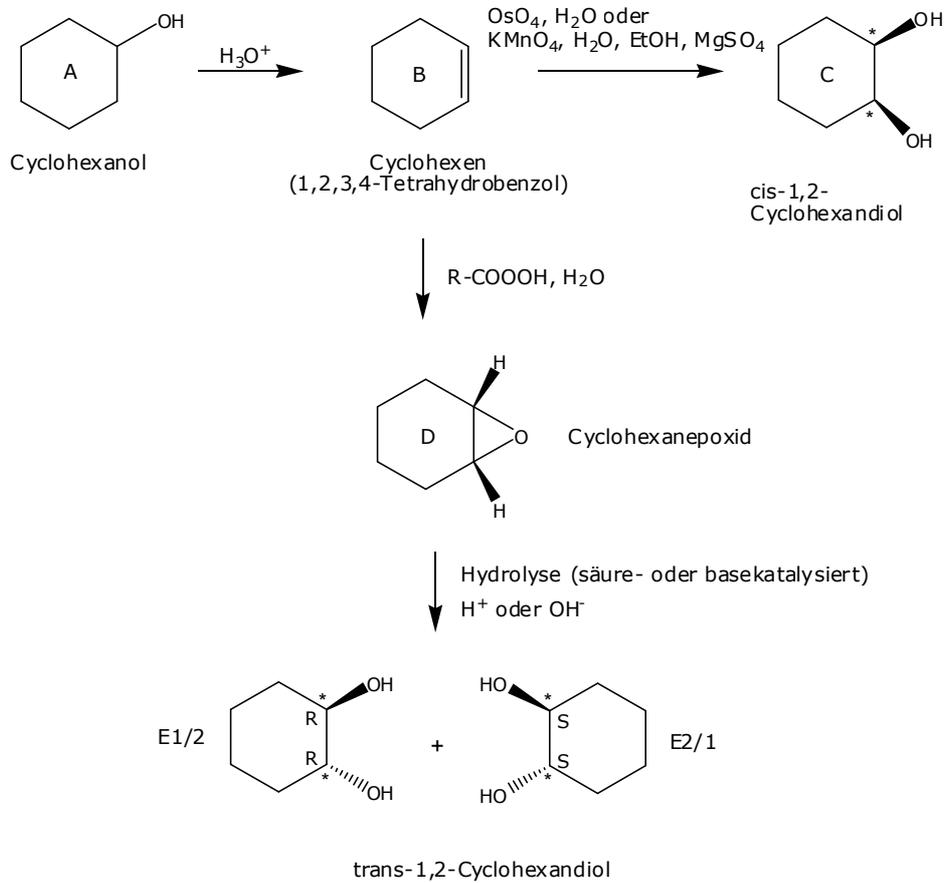
<b>Aussage</b>	ja	nein
Benzol ist bei RT* inert gegenüber $\text{Br}_2$ , $\text{H}_2$ , Säuren und $\text{KMnO}_4$	x	
Planare, cyclische Systeme mit $4n$ ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) Elektronen werden als antiaromatisch bezeichnet		x
Nichtaromatische cyclische Polyene können aromatische Dianionen und Diakationen bilden	x	
Aromatische Kohlenwasserstoffe werden auch Arene genannt	x	
Nukleophile aromatische Substitutionen laufen in einem Dreistufenmechanismus ab		x
Benzol geht unter Normalbedingungen Substitutions-, aber eher keine Additionsreaktionen ein	x	
Planare, cyclisch konjugierte Systeme mit $4n + 2$ ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) delokalisierten Elektronen werden als aromatisch bezeichnet	x	
Dearomatisierung bezeichnet den Verlust des charakteristischen aromatischen Geruchs einer Substanz durch Verflüchtigung		x

- |            |               |           |
|------------|---------------|-----------|
| b) A: nein | B: Antiaromat | C: Aromat |
| D: nein    | E: nein       | F: Aromat |
| G: Aromat  | H: nein       | I: Aromat |
| J: Aromat  | K: Antiaromat | L: Aromat |

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

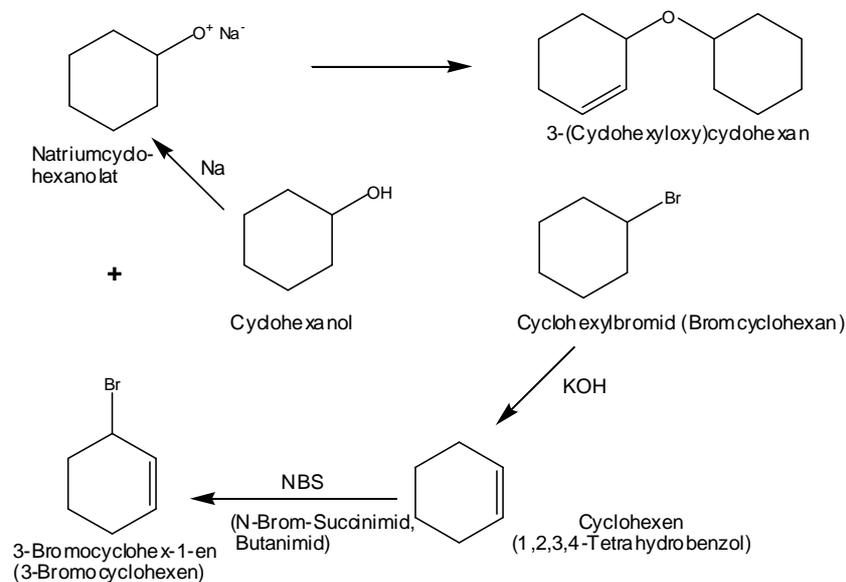
**Lösung Aufgabe 3-10**

a)



b) Ein solches Gemisch wird als Racemat bezeichnet. Die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren von E1 und E2 sind in a) angegeben.

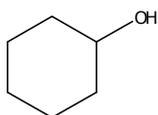
c)



### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

d)

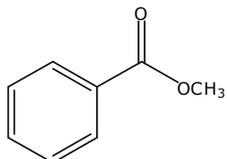
**1**



Cyclohexanol,  
Sdp.: 161 °C

**100,16 g/mol**

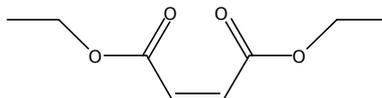
**2/3**



Methylbenzoat,  
Sdp.: 199 °C

**136,15 g/mol**

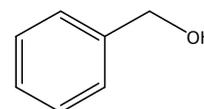
**4**



Maleinsäurediethylester,  
Sdp.: 226 °C

**172,18 g/mol**

**3/2**



Benzylalkohol,  
Sdp.: 206 °C

**108,14 g/mol**

Je größer die molare Masse ist, desto höher ist der Siedepunkt. Damit liegen höchster und tiefster Siedepunkt fest.

Die Positionen 2 und 3 sind nicht vorhersagbar. Methylbenzoat hat zwar eine höher molare Masse als Benzylalkohol, letzterer kann aber Wasserstoffbrücken ausbilden, was auch zur Erhöhung des Siedepunkts beiträgt. Eine einfache Abschätzung ist da nicht möglich.

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

### Lösung Aufgabe 3-11

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

### Lösung Aufgabe 3-12

- a) Die Nobelpreis-Medaillen wurden in Königswasser aufgelöst. Die genaue Zusammensetzung lautet: drei Raumteile konz. Salzsäure und ein Raumteil konz. Salpetersäure.

- b) Entstehung Königswasser:  $\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + 2 \text{Cl}^-$   
 Löseprozesses des Goldes:  $2 \text{Au} + 6 \text{Cl}^+ + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow 2 [\text{AuCl}_4]^-$

Anmerkung:

Die Mischung aus einer oxidierenden Säure (Salpetersäure) und einer nicht-oxidierenden Säure (Salzsäure) ist für die Aggressivität von Königswasser verantwortlich. Es entsteht aktiviertes Chlor (naszierendes Chlor) und Nitrosylchlorid.

- c) Die Gründe für die Begünstigung liegen in der Bildung des stabilen Komplexions  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Dies führt zur Herabsetzung von  $c_{\text{Au}^{3+}}$  und demnach auch des Redoxpotenzials ( $\text{Au}/\text{Au}^{3+}$ ).

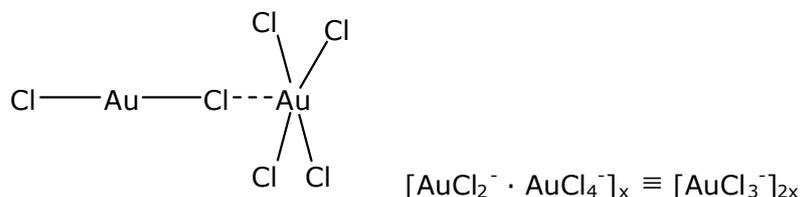
- d) Zugabe von Kaliumcyanidlösung:  
 $2 \text{Au} + \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 + 4 \text{KCN} \longrightarrow 2 \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2 \text{KOH}$

Versetzung mit Zinkstaub:



- e) Die Gold(II)-Verbindungen liegen in Wirklichkeit als Doppelverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes vor z. B.  $\text{CsAuCl}_3 \equiv \text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$

- f)



### Lösung Aufgabe 3-13

- a)  $n(\text{HCl}) = p \cdot V / (R \cdot T)$

$$c(\text{HCl}) = n/V \qquad c(\text{HCl}) = p / (R \cdot T)$$

$$[1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Nm/m}^3 = 1 \text{ J/m}^3]$$

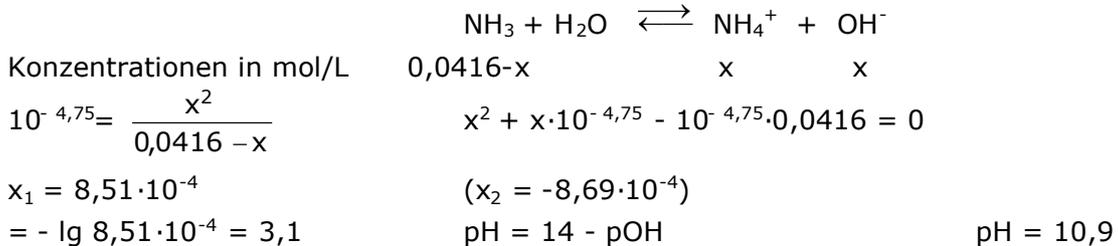
$$c(\text{HCl}) = \frac{1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 295 \text{ K}} = \frac{1,020 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot 295}$$

$$c(\text{HCl}) = 41,6 \text{ mol/m}^3 \qquad c(\text{HCl}) = 0,0416 \text{ mol/L} \qquad \text{pH} = -\log 0,0416 \qquad \text{pH} = 1,4$$

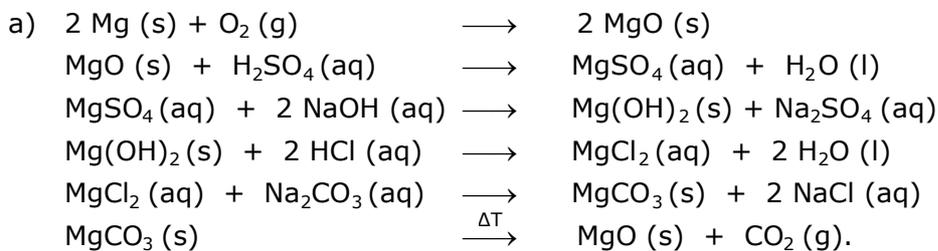
### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

Anmerkung: Man kann auch ein bestimmtes Volumen für den Kolben (z.B. 1 L) annehmen, die Stoffmenge von HCl über die Gasgleichung ausrechnen und dann über  $c(\text{HCl})$  zum gleichen pH-Wert kommen.

b)  $c_0(\text{NH}_3) = 0,0416 \text{ mol/L}$



### Lösung Aufgabe 3-14



(auch ohne Angabe der Aggregatzustände richtig)

b)  $\text{pH} = 1,2 \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,063 \text{ mol/L}$

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,063 \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ L/m}^3 \cdot 90000 \text{ m}^3$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 5,68 \cdot 10^6 \text{ mol}$
$n(\text{CaCO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n(\text{CaCO}_3) = 2,84 \cdot 10^6 \text{ mol}$
$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3)$	
$m(\text{CaCO}_3) = 2,84 \cdot 10^6 \cdot 100,09 \text{ g}$	$m(\text{CaCO}_3) = 284 \text{ t}$
$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3)$	
$V(\text{CO}_2) = \frac{2,84 \cdot 10^6 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5}$	$V(\text{CO}_2) \approx 69,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$

### Lösung Aufgabe 3-15

- a) Die Reaktionsgeschwindigkeit
- i vergrößert sich um den Faktor 4,
  - ii vergrößert sich um den Faktor 16,
  - iii verringert sich auf  $\frac{1}{4}$ ,
  - iv vergrößert sich um den Faktor 8,
  - v bleibt unverändert.
- b) Werden die Anfangskonzentrationen halbiert, geht die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur auf  $\frac{1}{8}$  zurück. Bleibt sie nun bei Temperaturerhöhung gleich, muss  $k$  um den Faktor 8 größer werden.

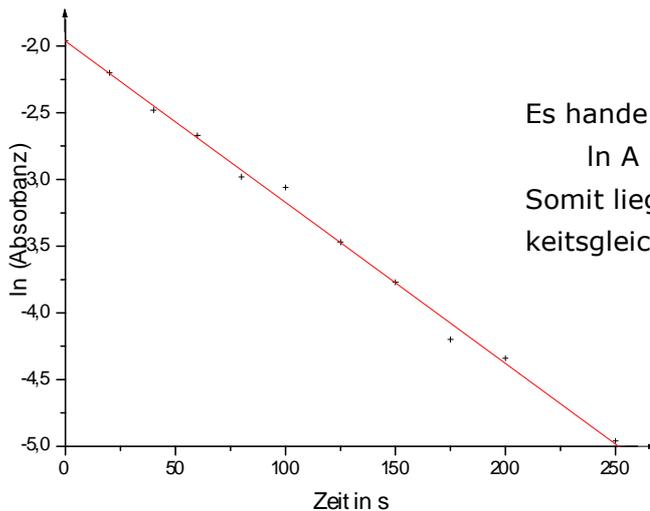
$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} \quad \ln k = \ln A - E_a/(R \cdot T)$$

$$E_a = -R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \quad E_a = -R \cdot \ln 8 \cdot \left( \frac{1}{873} - \frac{1}{733} \right)^{-1} \quad E_a \approx 79 \text{ kJ/mol}$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

- c) Für eine Reaktion 1. Ordnung ist  $\ln c = f(t)$  eine Gerade. Da die Absorbanz proportional zur Konzentration ist, kann man auch  $\ln A = f(t)$  auftragen und prüfen, ob es sich um eine Gerade handelt.

t in s	0	20	40	60	80	100	125	150	175	200	250
A	0,141	0,111	0,084	0,069	0,051	0,047	0,031	0,023	0,015	0,013	0,007
ln A	- 1,96	- 2,20	-2,48	- 2,67	- 2,98	- 3,06	- 3,47	- 3,77	- 4,20	- 4,34	- 4,96



Es handelt sich um eine Gerade:

$$\ln A = - 0,0121 \cdot t - 1,96.$$

Somit liegt eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung vor.

d)  $A = \epsilon \cdot c \cdot d$        $t = 0 \text{ s}, c = 0,0150 \text{ mol/L}, A = 0,141, d = 1 \text{ cm}$   
 $\Rightarrow \epsilon = \frac{0,141}{0,0150 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ cm}}$        $\epsilon = 9,40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

e)  $c_{20} = A_{20} / (\epsilon \cdot d)$        $c_{20} = 0,111 / (9,40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm})$        $c_{20} = 0,0118 \text{ mol/L}$   
 $c_{20} = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$        $\Rightarrow k = - \ln(0,0118 / 0,0150) / 20 \text{ s}$        $k = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann  $c(t) = 0,0150 \text{ mol/L} \cdot e^{-12,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot t}$ .

$$v = -dc/dt = -0,015 \text{ mol/L} \cdot (-12,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \cdot e^{-12,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot t}$$

$$v_{\text{Anfang}} = -dc/dt \text{ für } t = 0 \quad v_{\text{Anfang}} = 0,015 \text{ mol/L} \cdot 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot e^0$$

$$v_{\text{Anfang}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

**Anmerkung:** Nimmt man die ersten beiden Messwerte, ergibt sich ein ungenauerer Wert, da sich in dieser Zeit die Anfangsgeschwindigkeit schon verringert hat. Aber auch für diese Rechnung gibt es die volle Punktzahl:

$$v_{\text{Anfang}} = - \frac{c_{20} - c_0}{20 \text{ s}} \quad c_{20} = A_{20} / (\epsilon \cdot d) \quad c_{20} = 0,111 / (9,40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm})$$

$$c_{20} = 0,0118 \text{ mol/L} \quad v_{\text{Anfang}} = - \frac{(0,0118 - 0,0150) \text{ mol/L}}{20 \text{ s}}$$

$$v_{\text{Anfang}} = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

f) Aus  $0,5 \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$  folgt:  $t_{1/2} = (\ln 2) / k$        $t_{1/2} \approx 58 \text{ s}$

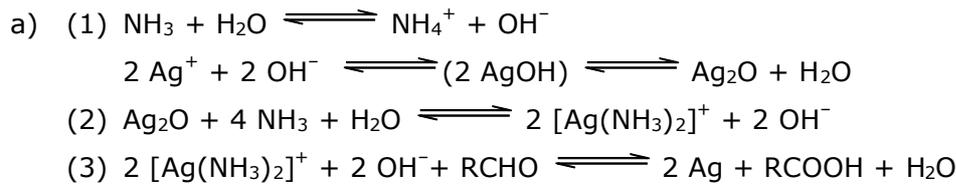
g)  $c_{99\%} = c_0 \cdot e^{-k \cdot t_{99}}$        $t_{99} = - \ln 0,01 / k$        $t_{99} = 384 \text{ s}$   
 $t_{99,99} = - \ln 0,0001 / k$        $t_{99,99} = 768 \text{ s}$

### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

Mit  $k = 9,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ergeben sich:

f) Aus $0,5 \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$	folgt: $t_{1/2} = (\ln 2)/k$	$t_{1/2} \approx 73 \text{ s}$
g) $c_{99\%} = c_0 \cdot e^{-k \cdot t_{99}}$	$t_{99} = -\ln 0,01 / k$	$t_{99} = 485 \text{ s}$
	$t_{99,99} = -\ln 0,0001 / k$	$t_{99,99} = 970 \text{ s}$

### Lösung Aufgabe 3-16



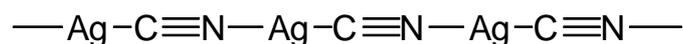
b) Es bildet sich hoch explosives Silbernitrid



c) Nicht geeignet sind Kupfersulfat und Aluminiumchlorid. Kupfersulfat würde die Ammoniakkonzentration senken (Gleichgewichtsverschiebung) und somit die Bildung von Silbernitrid noch begünstigen. Aluminiumchlorid würde Silberchlorid bilden, dieses löst sich aber als Ammin-Komplex wieder auf.

Geeignet sind Kupferspäne, Glucose, Ascorbinsäure und Kaliumiodid. Die ersten drei reduzieren die Silberkationen. Iodid-Ionen bilden unter den Bedingungen schwerlösliches Silberiodid.

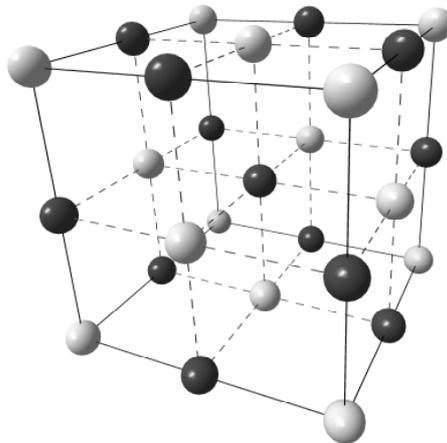
d) Die Cyanid-Ionen verbrücken die Metallzentren, binden also mit Kohlenstoff und Stickstoff an Silber; es bildet sich eine kettenförmige Struktur aus:



Auch andere sinnvolle Lösungen mit verbrückenden Liganden werden akzeptiert.

e) Die Natriumchlorid-Struktur lässt sich ausgehend von einer kubisch-dichtesten Kugelpackung in einfacher Weise herleiten: Die Chlorid-Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, die Natrium-Kationen besetzen alle Oktaeder-Lücken oder umgekehrt. Auf diese Weise hat jedes Ion sechs Nachbarn. Die Koordination im Kristall wird daher als 6,6-Koordination bezeichnet.

### Lösungen 3. Runde, Klausur 2



- f) Ausgehend von der obigen Darstellung wird zunächst  $Z$  für beide Ionensorten berechnet. Für die hell dargestellte Ionensorte folgt:  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ . Für die dunkel dargestellte Ionensorte folgt:  $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ . (Alternativ kann man auch nur ein Viertel des Würfels betrachten.)

Die Dichte beträgt  $\rho = 5,85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

$$\rho = \frac{Z \cdot M(\text{Ag}) + Z \cdot M(\text{F})}{N_A \cdot a^3}$$

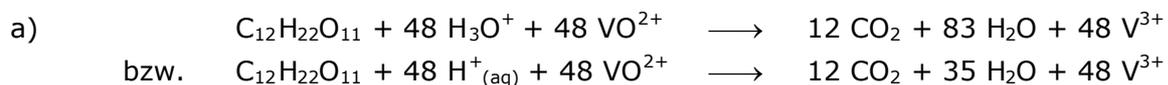
$a^3$  muss ermittelt werden und aus diesem lässt sich dann die Kantenlänge  $a$  des betrachteten Würfels berechnen.

$$a^3 = \frac{Z \cdot M(\text{Ag}) + Z \cdot M(\text{F})}{N_A \cdot \rho} = \frac{4 \cdot 107,9 \text{ g mol}^{-1} + 4 \cdot 19,00 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,851 \text{ g cm}^{-3}} = 1,441 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{1,441 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3} \quad a = 5,243 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Auf einer Kante befinden sich  $2 \times$  Radius Silberionen und  $2 \times$  Radius Fluoridionen,  
 $\Rightarrow r = a/4 \quad r = 131,1 \text{ pm}$

### Lösung Aufgabe 3-17



- b) 1 mol Rohrzucker liefert 48 mol Elektronen, 1 mol  $\text{O}_2$  nimmt 4 mol Elektronen auf:  
 $\Rightarrow n(\text{O}_2) = 12 \cdot 10 \text{ g} / (342,3 \text{ g/mol}) \quad n(\text{O}_2) = 0,351 \text{ mol}$   
 $V(\text{O}_2) = 0,351 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 288 \text{ K} / (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = 8,321 \text{ L O}_2$ .  
 das sind 39,72 L Luft.

- c) Unter diesen Bedingungen liegen alle beteiligten Spezies in der Konzentration 1 mol/L vor, so dass die gegebenen Standardpotenziale herangezogen werden können.

### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

$$E^\circ(\text{Zelle}) = E^\circ_2 - E^\circ_1 \quad E^\circ(\text{Zelle}) = + 0,66 \text{ V} \quad \Rightarrow \Delta G^\circ(\text{Zelle}) = - 63,7 \text{ kJ/mol}$$

Für die Zellreaktion  $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{VO}^{2+}$  ist

$$E_1 = 0,34 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}^{2+})}{c(\text{V}^{3+})} \quad \text{und} \quad E_2 = 1,00 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+)}{c(\text{VO}^{2+})}$$

$$E(\text{Zelle}) = E_2 - E_1 = E^\circ(\text{Zelle}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})} \quad / \cdot (-F) \quad (1)$$

$$\text{mit } \Delta G = - 1 \cdot F \cdot \Delta E \quad \Delta G(\text{Zelle}) = \Delta G^\circ(\text{Zelle}) - R \cdot T \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})}$$

$$\text{mit } T = 288 \text{ K} \quad \Delta G(\text{Zelle}) = - 63,7 \text{ kJ/mol} - 2,39 \text{ kJ/mol} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})}$$

$$\text{d) } E(\text{Zelle}) = E^\circ(\text{Zelle}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})} \quad (1)$$

Es seien  $c(\text{VO}_2^+) = c(\text{V}^{3+}) = x$  und  $c(\text{VO}^{2+}) = 2,00 \text{ mol/L} - x$ .

Dann gilt

$$E(\text{Zelle}) = E^\circ(\text{Zelle}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{x^2}{(2 \text{ mol/L} - x)^2}$$

$$\ln \frac{x^2}{(2 \text{ mol/L} - x)^2} = \frac{(E(\text{Zelle}) - E^\circ(\text{Zelle})) \cdot F}{R \cdot T} = \frac{(0,32 \text{ V} - 0,66 \text{ V}) \cdot 96485 \text{ Cmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 288 \text{ K}} = - 13,7$$

$$\frac{x^2}{(2 \text{ mol/L} - x)^2} = 1,12 \cdot 10^{-6} \quad \frac{x}{(2 \text{ mol/L} - x)} = \sqrt{1,12 \cdot 10^{-6}} = 1,058 \cdot 10^{-3}$$

$$x = c(\text{VO}_2^+) = c(\text{V}^{3+}) = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Mit  $E^\circ(\text{Zelle}) = 0,65 \text{ V}$

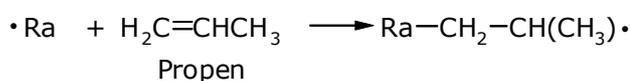
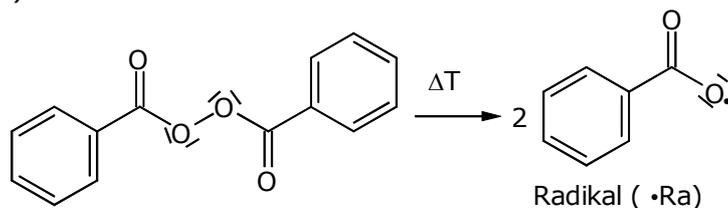
$$\ln \frac{x^2}{(2 \text{ mol/L} - x)^2} = - 13,3 \quad \frac{x^2}{(2 \text{ mol/L} - x)^2} = 1,67 \cdot 10^{-6} \quad \frac{x}{(2 \text{ mol/L} - x)} = 1,292 \cdot 10^{-3}$$

$$x = c(\text{VO}_2^+) = c(\text{V}^{3+}) = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

### Lösung Aufgabe 3-18

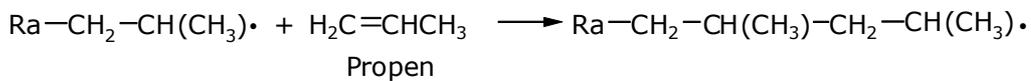
a)

i) Startreaktionen:

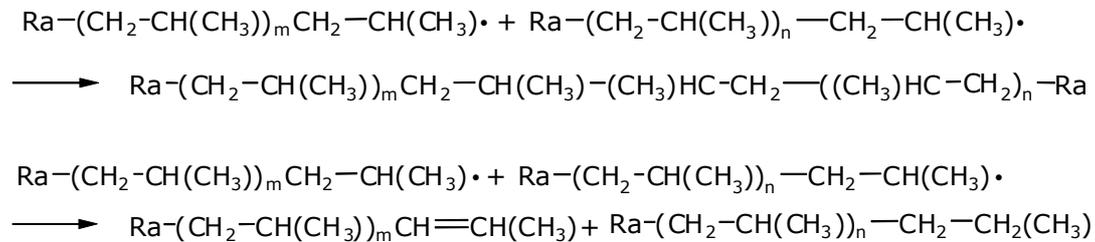


### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

ii) Kettenfortpflanzung:

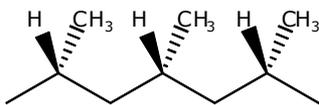


iii) Kettenabbruch:

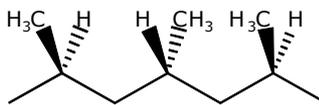


b)

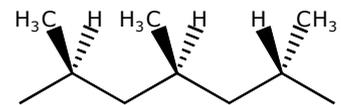
substituiert (CH<sub>3</sub>-Gruppe) auf einer Seite (isotaktisch):



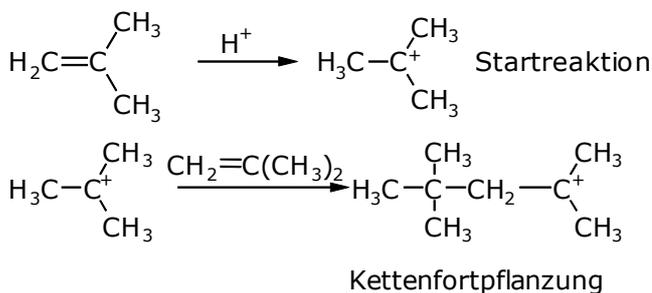
substituiert alternierend (syndiotaktisch):



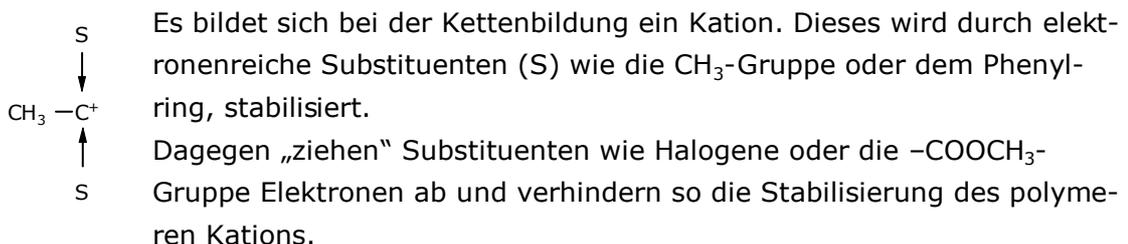
zufällig substituiert (ataktisch):



- c) 1. Ziegler-Natta-Katalysatoren führen zu Polymeren, die keine Kettenverzweigung aufweisen.  
 2. Je nach Einsatz eines entsprechenden Ziegler-Natta-Katalysators bilden sich einheitlich entweder isotaktische, syndiotaktischen oder ataktische Polymersationsprodukte.
- d) Nein, keines der drei Verbindungstypen kann das polarisierte Licht drehen. Es bilden sich jeweils Enantiomere, so dass das Polymer wie ein Racemat wirkt.
- e) Polymerisation von Isobuten

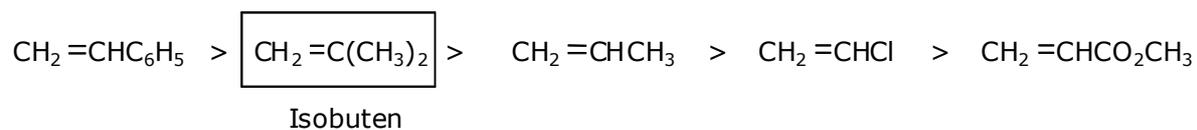


f) Begründungen für die Reaktivität (Beispiel Polyisobuten):



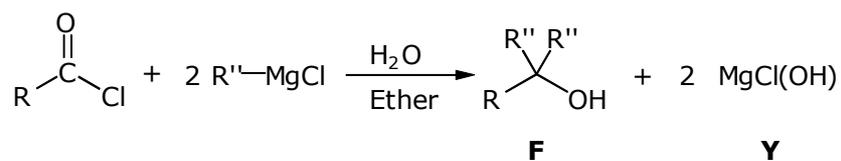
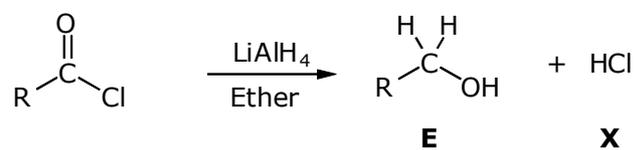
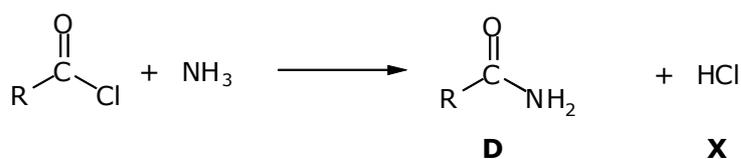
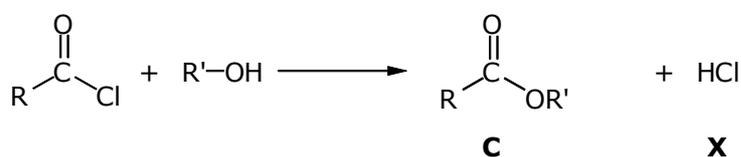
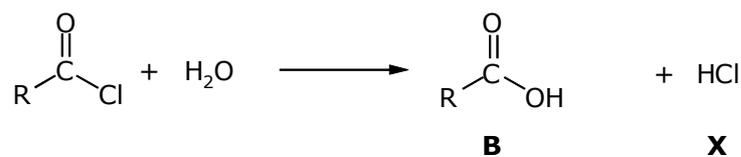
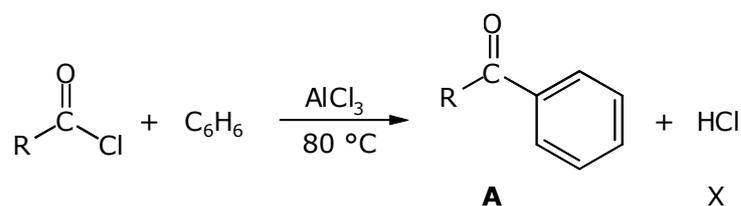
Lösungen 3. Runde, Klausur 2

g) Einordnung von Isobuten



**Lösung Aufgabe 3-19**

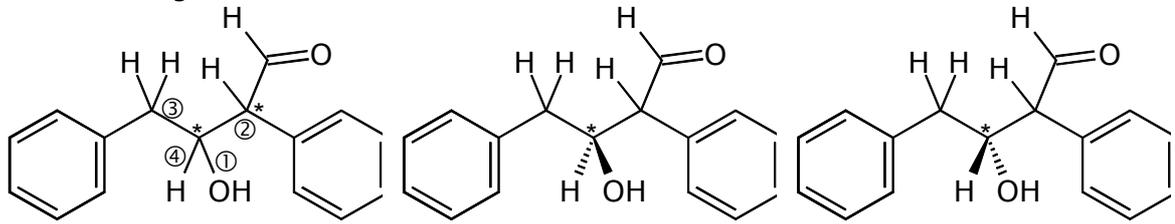
a)





Lösungen 3. Runde, Klausur 2

b) Enantiomere von Z  
linkes stereogenes Zentrum

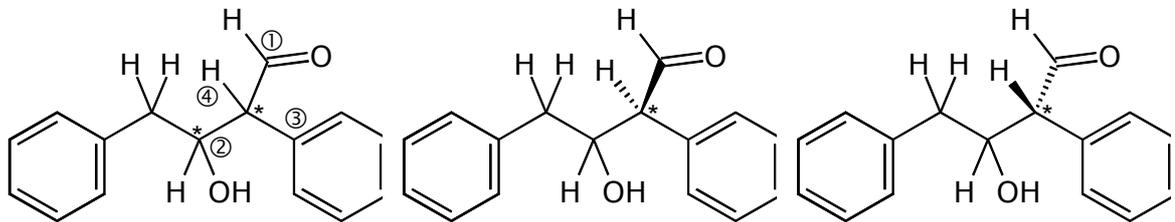


Prioritäten

S-Konfiguration

R-Konfiguration

oder rechtes stereogenes Zentrum



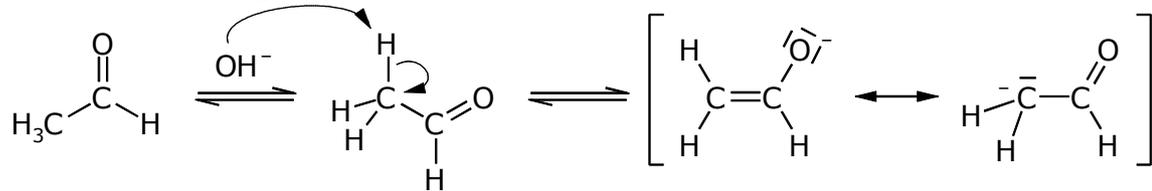
Prioritäten

S-Konfiguration

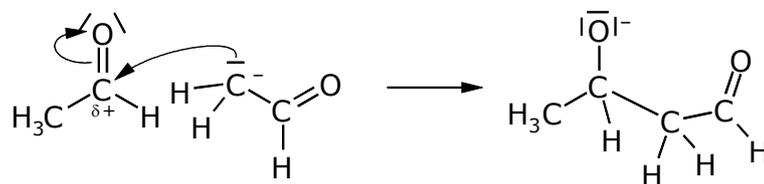
R-Konfiguration

c) Mechanismen Aldolreaktion

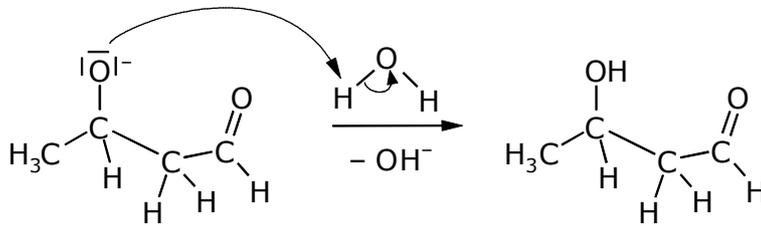
1. Schritt: Bildung eines Enolat-Ions



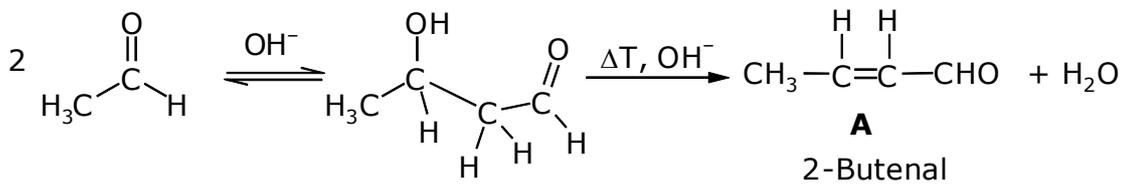
2. Schritt: Nukleophile Addition



3. Schritt: Bildung eines neutralen Aldols

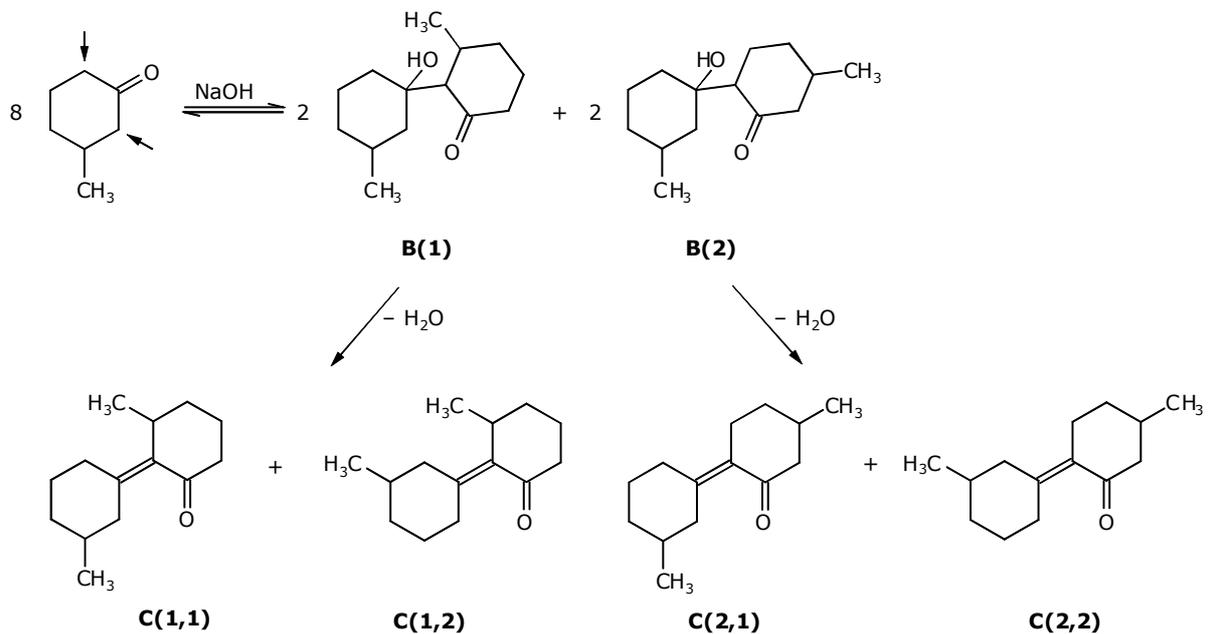


d) Strukturformel und Name



Stabilität durch konjugierte Doppelbindungen ( $\alpha, \beta$ -ungesättigt).

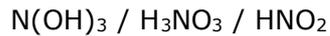
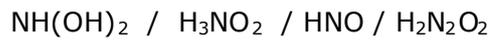
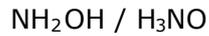
e) Reaktionsschema (  $\longrightarrow$  zeigt auf  $\alpha$ -H-Atome)



## Die Lösungen der vierten Runde (Theorie)

### Lösung Aufgabe 4-1

a) + b) **NH<sub>3</sub>**



AsH <sub>3</sub>	Name	Strukturformel	Molekülstruktur
	H <sub>3</sub> AsO		(verzerrt) tetraedrisch
	AsH <sub>2</sub> OH		trigonal pyramidal
	AsH(OH) <sub>2</sub>		trigonal pyramidal
	H <sub>2</sub> AsO(OH)		(verzerrt) tetraedrisch
	As(OH) <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>		trigonal pyramidal
	AsH(OH) <sub>2</sub> O		(verzerrt) tetraedrisch

c) mögliche Verbindungen: ① H<sub>3</sub>NO, ② H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, ③ H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

mögliche Kombinationen:			
① + ①	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	.	.
① + ②	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.
① + ③	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	
② + ②	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	
② + ③	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NO)
③ + ③	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NO <sub>2</sub> / NO, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )

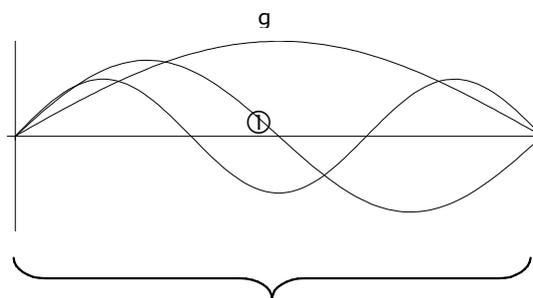
## Lösungen 4. Runde

### Lösung Aufgabe 4-2

- a) Die Löslichkeit von AgBr liegt zwischen der von AgCl und AgI:  
 $K_L(\text{AgCl}) > K_L(\text{AgBr}) > K_L(\text{AgI})$ .  
 Für eine gesättigte Lösung über AgI ist  $c(\text{Ag}^+) \approx \sqrt{8 \cdot 10^{-17}} \text{ mol/L} = 8,94 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$   
 und für die entsprechende Halbzelle ist dann  $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln \sqrt{K_L(\text{AgI})}$ ,  
 $E \approx 0,800 \text{ V} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot (96485 \text{ C/mol})^{-1} \cdot \ln 8,94 \cdot 10^{-9}$   
 $E \approx 0,324 \text{ V}$   
 $c(\text{Ag}^+) \text{ über AgBr(s)} > c(\text{Ag}^+) \text{ über AgI(s)}$   
 $\Rightarrow E(\text{AgBr-Halbzelle}) > E(\text{AgI-Halbzelle}) > E(\text{Referenzelektrode})$   
 Die Elektrode mit dem höheren Potenzial ist die Kathode, also die Silberelektrode.
- b)  $\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \Rightarrow E(\text{Kathode}) = \Delta E + E(\text{Anode})$   
 $E(\text{AgBr-Halbzelle}) = 0,199 \text{ V} + 0,241 \text{ V} = 0,440 \text{ V}$   
 $0,440 \text{ V} = 0,800 \text{ V} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln c(\text{Ag}^+)/c^\circ \quad (c^\circ = 1 \text{ mol/L})$   
 $c(\text{Ag}^+) = e^{-0,360 \text{ V} \cdot F^{-1} \cdot F^{-1} \cdot 1,5} \text{ mol/L} \quad c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = 8,21 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$   
 $K_L(\text{AgBr}) = (8,21 \cdot 10^{-7})^2 = 6,74 \cdot 10^{-13}$
- c)  $\text{AgBr(s)} + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E_1^\circ = 0,071 \text{ V} \quad (1)$   
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)} \quad E_2^\circ = 0,800 \text{ V} \quad (2)$   
 $(1) - (2): \text{AgBr(s)} \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -0,729 \text{ V}$   
 $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad \Delta G^\circ = -96485 \text{ C/mol} \cdot (-0,729 \text{ V}) \quad \Delta G^\circ = 70,3 \text{ kJ}$
- d) Gesucht ist das Potenzial der Halbzelle mit  $\text{AgI(s)} + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{I}^-(\text{aq})$  unter Standardbedingungen, d.h. mit  $c(\text{I}^-) = 1 \text{ mol/L}$ .  
 $E^\circ(\text{AgI/Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln (c(\text{Ag}^+)/c^\circ)$   
 $c(\text{I}^-) = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow c(\text{Ag}^+) = K_L(\text{AgI}) \text{ mol/L}$   
 $E^\circ(\text{AgI/Ag}) = 0,800 \text{ V} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln 8,12 \cdot 10^{-17} \quad E^\circ(\text{AgI/Ag}) = -0,152 \text{ V}$

### Lösung Aufgabe 4-3

a)



**L**

b)  $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$  bzw.  $\lambda = \frac{2L}{n}$  für  $n = 1, 2, 3, \dots$

c)  $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$  und  $m \cdot v = h/\lambda \quad v^2 = \frac{h^2}{m^2 \cdot \lambda^2}$   
 $\Rightarrow E = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m \cdot \lambda^2}$  mit  $\lambda = \frac{2L}{n}$ :  $E = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$  q.e.d.

## Lösungen 4. Runde

d)  $z = \frac{1}{2} \cdot k$

e)  $k = 6$  \_\_\_\_\_  $n = 4$

\_\_\_\_\_  $\uparrow \downarrow$  \_\_\_\_\_

$n = 3$

\_\_\_\_\_  $\uparrow \downarrow$  \_\_\_\_\_

$n = 2$

\_\_\_\_\_  $\uparrow \downarrow$  \_\_\_\_\_

$n = 1$

f) Übergang mit der niedrigsten Energie:  $n = 3 \longrightarrow n = 4$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 m L^2} (4^2 - 3^2) = \frac{7 h^2}{8 m L^2} \quad \text{und} \quad \Delta E = \frac{h c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow L = \sqrt{\frac{7 h \lambda}{8 m c}} \quad \text{mit } \lambda = 231 \text{ nm:} \quad L =$$

$$\sqrt{\frac{7 \cdot 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 231 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{8 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}}$$

$$L = 7,00 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad L = 7 \text{ \AA} = (1,34 + 2 \cdot 1,35 + 2 \cdot 1,48) \text{ \AA}$$

Das ist die Summe der Bindungslängen zwischen den Atomen C7 und C12.

g) Der Winkel zwischen C5-C6 und der Ebene beträgt  $59^\circ$ , der zwischen C13-C14 und der Ebene  $39^\circ$ . Nur bei einem Wert von  $90^\circ$  kann man den Effekt der Doppelbindungen zwischen C5 und C6 bzw. C13 und C14 und C15 und O vollständig vernachlässigen. Die Überlappungen, die doch noch auftreten (da der Winkel  $\neq 90^\circ$  ist), führen zu einer Vergrößerung des Kastens und damit zu einer höheren Wellenlänge.

h)  $\lambda = \frac{h c}{\Delta E} \quad \lambda = \frac{8 m c}{h} \cdot \frac{L^2}{(0,5 k+1)^2 - (0,5 k)^2} \quad \lambda = 3,30 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} \cdot \frac{L^2}{k+1}$

C5 und C6 in die Ebene gezwungen:

$$L = (7,00 + 1,50 + 1,33) \text{ \AA} = 9,83 \text{ \AA} \quad k = 8 \quad \lambda = 354 \text{ nm}$$

$\Rightarrow$  ebenso wenig ausreichend wie ausschließlich C13 und C14 einzubeziehen.

C5, C6, C13 und C14 in die Ebene gezwungen:

$$L = (9,83 + 1,48 + 1,35) \text{ \AA} = 12,66 \text{ \AA} \quad k = 10 \quad \lambda = 481 \text{ nm}$$

$\Rightarrow$  ebenfalls nicht ausreichend

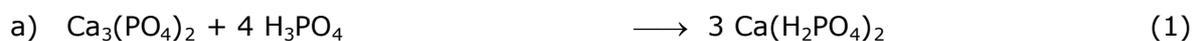
C5, C6, C13, C14, C15 und O in die Ebene gezwungen:

$$L = (12,66 + 1,48 + 1,20) \text{ \AA} = 15,34 \text{ \AA} \quad k = 12 \quad \lambda = 597 \text{ nm}$$

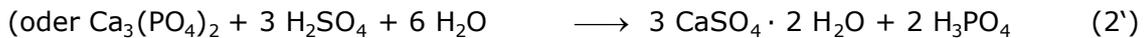
Experimentell findet man 602 nm.

In Übereinstimmung mit der Theorie werden die Atome C5 bis einschließlich O in die Ebene gezwungen.

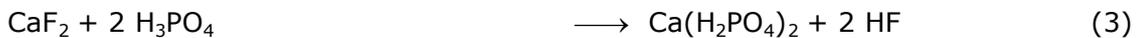
### Lösung Aufgabe 4-4



## Lösungen 4. Runde



und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reagiert nach (1) oder (5) weiter)



Es wird unter dem Abzug gearbeitet, da Fluorwasserstoff als giftiges Gas entsteht.

Dampft man bei höheren Temperaturen ein, so entsteht das Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ).

b) 1 g Apatit enthält:

$$0,3913 \text{ g P}_2\text{O}_5 \Rightarrow 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol PO}_4^{3-} \text{ das entspricht } 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$0,0179 \text{ g F} \Rightarrow 9,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol F}^- \text{ das entspricht } 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaF}_2$$

$$0,0118 \text{ g CO}_2 \Rightarrow 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_3^{2-} \text{ das entspricht } 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCO}_3$$

Säureverbrauch:

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :

$\text{H}_2\text{SO}_4$

$$11,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol nach Rkt.} \quad (1) \qquad 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol nach Rkt.} \quad (2)$$

$$9,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol nach Rkt.} \quad (3) \qquad 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol nach Rkt.} \quad (4)$$

$$\underline{5,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol nach Rkt.}} \quad (5) \qquad \underline{2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol nach Rkt.}} \quad (6)$$

$12,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol für 1 g Apatit}$

$6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol für 1 g Apatit}$

$50,0 \text{ mL Lösung: } c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,500 \text{ mol/L;}$

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,100 \text{ mol/L}$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{Apatit}} = 1,998 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow \underline{m_{\text{Apatit}} = 0,800 \text{ g}}$$

$$m_{\text{Apatit}} = 2,798 \text{ g} \approx 2,80 \text{ g Apatit reagieren}$$

c) 1)  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

$$2,80 \text{ g Apatit enthalten } 2,80 \cdot 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 15,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol PO}_4^{3-}$$

$$\text{aus der zugegebenen Säure kommen } \underline{25,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol PO}_4^{3-}}$$

$$\text{insgesamt } 40,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol PO}_4^{3-}$$

$$\text{das entspricht } 20,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

$$\text{das entspricht } 4,730 \text{ g Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

2)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$$2,80 \text{ g Apatit enthalten } 2,80 \cdot \frac{0,0323}{80,07} \text{ mol} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$\text{aus der zugegebenen Säure kommen } \underline{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_4^{2-}}$$

$$\text{insgesamt } 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$\text{das entspricht } 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{das entspricht } 1,055 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$$

3)  $\text{SiO}_2$   $2,80 \text{ g Apatit enthalten } 2,80 \cdot 0,0274 \text{ g} = 0,0767 \text{ g SiO}_2.$

Damit ergibt sich für  $m_1 = 4,730 \text{ g} + 1,055 \text{ g} + 0,0767 \text{ g} \approx 5,862 \text{ g}$

(Durch unterschiedliches Runden können die Ergebnisse leicht voneinander abweichen.)

Lösungen 4. Runde

**Lösung Aufgabe 4-5**

a) 4 signifikante Ziffern in den Ergebnissen, Zwischenwerte können mehr davon haben.

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

$$\Delta H^0 = -8,314 \cdot \ln(1,450 \cdot 10^{-25} / 26640) \cdot (298,15^{-1} - 1580^{-1})^{-1} \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^0 = 205,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{Es gilt } \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow \Delta G^0_{1580 \text{ K}} = -8,314 \cdot 1580 \cdot \ln 26640 \text{ J}$$

$$\Delta G^0_{1580 \text{ K}} = -133,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Es gilt } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \Rightarrow \Delta S^0 = (205,9 + 133,9) \text{ kJmol}^{-1} / 1580 \text{ K}$$

$$\Delta S^0 = 215,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{1000 \text{ K}} = 205,9 \text{ kJmol}^{-1} - 1000 \text{ K} \cdot 215,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{1000 \text{ K}} = -9,200 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\ln K_{p, 1000 \text{ K}} = -9200 \text{ Jmol}^{-1} / (-8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}) \quad \ln K_{p, 1000 \text{ K}} = 1,107$$

$$K_{p, 1000 \text{ K}} = 3,025$$

c) Es gilt bei konstantem Volumen  $p_1/T_1 = p_2/T_2 \Rightarrow p_2 = T_2 \cdot p_1/T_1$

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO
Beginn bei 400 K	0,800 bar	0,800 bar	0 bar	0 bar
Beginn bei 1100 K	2,200 bar	2,200 bar	0 bar	0 bar
Gleichgewicht bei 1100 K	(2,200-x) bar	(2,200-x) bar	3·x bar	x bar

$$K_p = \frac{x \cdot (3x)^3}{(2,200-x)^2} \Rightarrow \frac{\sqrt{27} \cdot x^2}{(2,200-x)} = \sqrt{28,50}$$

(und ... =  $-\sqrt{28,50}$ , liefert aber keine reellen Lösungen)

$$x^2 + \sqrt{28,50/27} \cdot x - 2,200 \cdot \sqrt{28,50/27} = 0 \quad x_1 = 1,075 \quad (x_2 = -2,102)$$

$$\text{Gesamtdruck im Gleichgewicht} = (4,400 + 2 \cdot x) \text{ bar} \quad p_{\text{gesamt, 1100 K}} = 6,550 \text{ bar}$$

$$\text{Stoffmengenverhältnis} = \text{Partialdruckverhältnis} \Rightarrow$$

$$\text{Umsatz(Methan)} = x/2,200 \cdot 100\%$$

$$\text{Umsatz(Methan)} \approx 49 \%$$

d) Der Umsatz wird größer. Da es sich um eine Reaktion mit Stoffmengen Zunahme handelt, weicht das System einem vermindertem Druck (1,6 bar gegenüber 6,550 bar) durch Verschiebung des Gleichgewichts zur Seite der größeren Stoffmenge aus, es wird also mehr Methan reagieren (Prinzip von Le Chatelier).

e)

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	Σ
Beginn bei 1100 K	1 mol	1 mol	0	0	2 mol
Gleichgewicht bei 1100 K	(1-a) mol	(1-a) mol	3·a mol	a mol	2·(1+a) mol

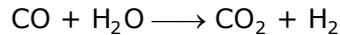
Stoffmenge und Volumen sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur proportional  $\Rightarrow 2 \cdot (1+a) = 2 \cdot 1,750 \quad a = 0,750$

$$\text{Umsatz(Methan)} = a/1 \cdot 100\%$$

$$\text{Umsatz(Methan)} = 75 \%$$

## Lösungen 4. Runde

- f) Konvertierung von CO zu CO<sub>2</sub> mit zusätzlichem Wasserdampf:

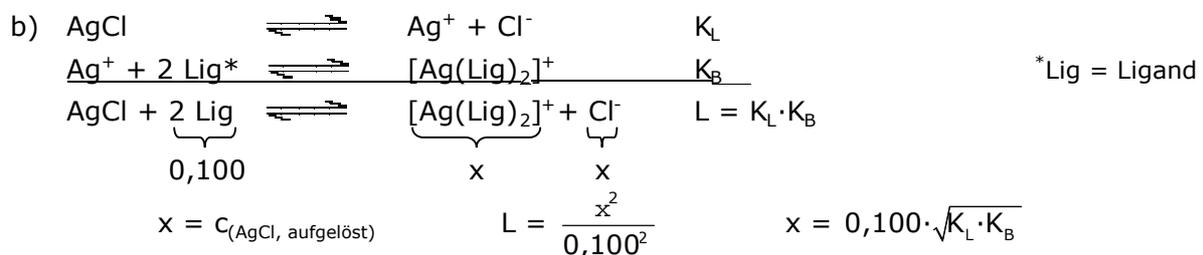
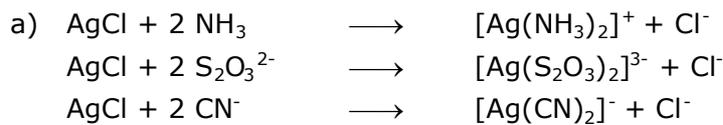


CO<sub>2</sub> lässt sich unter Druck leicht mit Wasser herauswaschen.

CO<sub>2</sub> kann auch durch Absorption mit Methanol oder durch Reaktion mit Basen (konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder organische Amine) abgetrennt werden:



### Lösung Aufgabe 4-6



Ligand	x (mol/L)
NH <sub>3</sub>	4,73 · 10 <sup>-3</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,15
CN <sup>-</sup>	2,26 · 10 <sup>4</sup>

- c) Es wird Thiosulfat verwendet. Ammoniak bildet einen zu schwachen Komplex und Cyanid ist in der Praxis zu giftig.

- d) Zur Lösung des Problems kann man sich folgendes Gedankenexperiment vorstellen:

1. Zuerst wird zu den 20 mL der Ag<sup>+</sup>-Lösung so viel HCl gegeben, dass praktisch alles Ag<sup>+</sup> als AgCl ausfällt.

2. Danach wird die restliche Menge HCl hinzugegeben. Ein Teil des AgCl wird sich sicher auflösen. Man berechnet dann, wie groß die aufgelöste Menge AgCl höchstens sein wird. Ist diese Menge kleiner als die in 1. berechnete AgCl-Menge, so bleibt ein Niederschlag erhalten, bzw. es bildet sich beim Zusammengeben der beiden Lösungen ein Niederschlag.

Zu 1.: 20 mL Ag<sup>+</sup>-Lösung enthalten 0,100 mol/L · 0,020 L = 0,002 mol Ag<sup>+</sup>. Es bilden sich also 0,002 mol AgCl.

Ursprünglich waren 6,00 mol/L · 0,100 L = 0,600 mol Cl<sup>-</sup> vorhanden. Durch die Bildung von AgCl verbleiben noch 0,600 mol - 0,002 mol = 0,598 mol Cl<sup>-</sup>.

Zu 2.: Ohne weitere Reaktion ergeben diese 0,598 mol Cl<sup>-</sup> in den nach dem Zusammen gießen vorhandenen 120 mL eine Konzentration von c<sub>0</sub>(Cl<sup>-</sup>) = 0,598 mol/0,120 L. Da ein Teil davon zu [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> reagiert, wird im Gleichgewicht

## Lösungen 4. Runde

$c(\text{Cl}^-) < 0,598/0,120 \text{ mol/L} < 5 \text{ mol/L}$  sein.

Nun ist  $K_{\text{Gl}} = \frac{c([\text{AgCl}_2]^-)}{c(\text{Cl}^-)} \Rightarrow c([\text{AgCl}_2]^-) = K_{\text{Gl}} \cdot c(\text{Cl}^-) < 1,00 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \text{ mol/L}$ .

Dann ist die Stoffmenge  $[\text{AgCl}_2]^-$  in 120 mL:  $n([\text{AgCl}_2]^-) < 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,120 \text{ L}$   
 $n([\text{AgCl}_2]^-) < 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ .

Es lösen sich also höchstens  $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  der vorhandenen  $0,002 (= 2000 \cdot 10^{-6}) \text{ mol}$  AgCl auf, d.h. die überwiegende Menge des  $\text{Ag}^+$  wird beim Zusammengießen der Lösungen ausfallen.

### Lösung Aufgabe 4-7

a)  $\frac{d[\text{NO}_2]/2}{dt} = 1/2 \cdot k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2]$

$K_{\text{Gleichgewicht}} = k_1/k_{-1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = [\text{NO}]^2 \cdot k_1/k_{-1}$

$\Rightarrow \frac{d[\text{NO}_2]/2}{dt} = 1/2 \cdot k_2 \cdot k_1/k_{-1} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

$\Rightarrow a = 2 \quad b = 1 \quad c = 0 \quad k = 1/2 \cdot k_2 \cdot k_1/k_{-1}$

b) Zu Beginn:  $p(\text{O}_2) = p_0(\text{O}_2)$ ,  $p(\text{NO}) = 2 \cdot p_0(\text{O}_2)$ ,  $p(\text{NO}_2) = 0$

$\Rightarrow p_{\text{o,gesamt}} = 3 \cdot p_0(\text{O}_2)$

Gesamtdruck  $p_{\text{gesamt}} = \underbrace{2 \cdot p_0(\text{O}_2) - 2\Delta p}_{\text{NO}} + \underbrace{p_0(\text{O}_2) - \Delta p}_{\text{O}_2} + \underbrace{2\Delta p}_{\text{NO}_2}$

$p_{\text{gesamt}} = 3 \cdot p_0(\text{O}_2) - \Delta p$

$p(\text{O}_2) = p_0(\text{O}_2) - \Delta p \Rightarrow p(\text{O}_2) = p_0(\text{O}_2) - (3 \cdot p_0(\text{O}_2) - p_{\text{gesamt}})$

mit  $p_0(\text{O}_2) = 1/3 \cdot p_{\text{o,gesamt}}$   $p(\text{O}_2) = 1/3 \cdot p_{\text{o,gesamt}} - (p_{\text{o,gesamt}} - p_{\text{gesamt}})$

$p(\text{O}_2) = p_{\text{gesamt}} - 2/3 \cdot p_{\text{o,gesamt}} \quad \text{q.e.d}$

c)  $[\text{NO}] = 2 \cdot [\text{O}_2] \Rightarrow \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3 \cdot (2 \cdot [\text{O}_2])^2 \cdot [\text{O}_2] = -k_3' \cdot [\text{O}_2]^3$

$x = 3 \quad k_3' = 4 \cdot k_3$

d)  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3' \cdot [\text{O}_2]^3 \quad d[\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2]^{-3} = -k_3' \cdot dt$

$\int_{[\text{O}_2]_0}^{[\text{O}_2]} [\text{O}_2]^{-3} \cdot d[\text{O}_2] = - \int_0^t k_3' \cdot dt$

$-1/2 \cdot ([\text{O}_2]^{-2} - [\text{O}_2]_0^{-2}) = -k_3' \cdot t \Rightarrow \frac{1}{[\text{O}_2]^2} = \frac{1}{[\text{O}_2]_0^2} + 2 \cdot k_3' \cdot t$

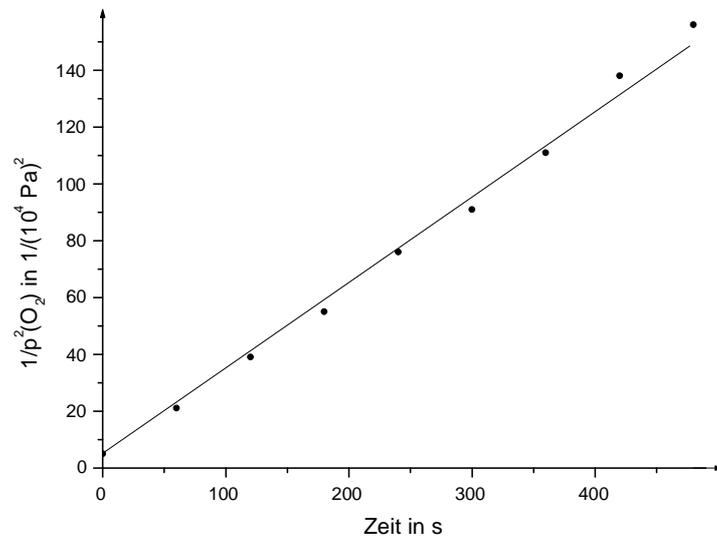
e) Wegen  $\frac{1}{[\text{O}_2]^2} = \frac{1}{[\text{O}_2]_0^2} + 2 \cdot k_3' \cdot t$  müsste die Auftragung von  $\frac{1}{[\text{O}_2]^2}$  als

Funktion der Zeit eine Gerade mit der Steigung  $2 \cdot k_3'$  ergeben. Da Druck und Konzentration sich nur um einen Faktor unterscheiden, wird hier  $p$  als Einheit für die Konzentration benutzt. Mit Hilfe der Formel aus b) kann

$p(\text{O}_2) = p_{\text{gesamt}} - 2/3 \cdot p_{\text{o,gesamt}}$  ermittelt werden.

### Lösungen 4. Runde

t / s	0	60	120	180	240	300	360	420	480
$p_{\text{gesamt}} / 10^4 \text{ Pa}$	1,350	1,120	1,060	1,035	1,015	1,005	0,995	0,985	0,980
$p(\text{O}_2) / 10^4 \text{ Pa}$	0,450	0,220	0,160	0,135	0,115	0,105	0,095	0,085	0,080
$1/p^2(\text{O}_2) / 1/(10^4 \text{ Pa})^2$	4,94	20,66	39,06	54,87	75,61	90,70	110,80	138,41	156,25
gerundet	5	21	39	55	76	91	111	138	156



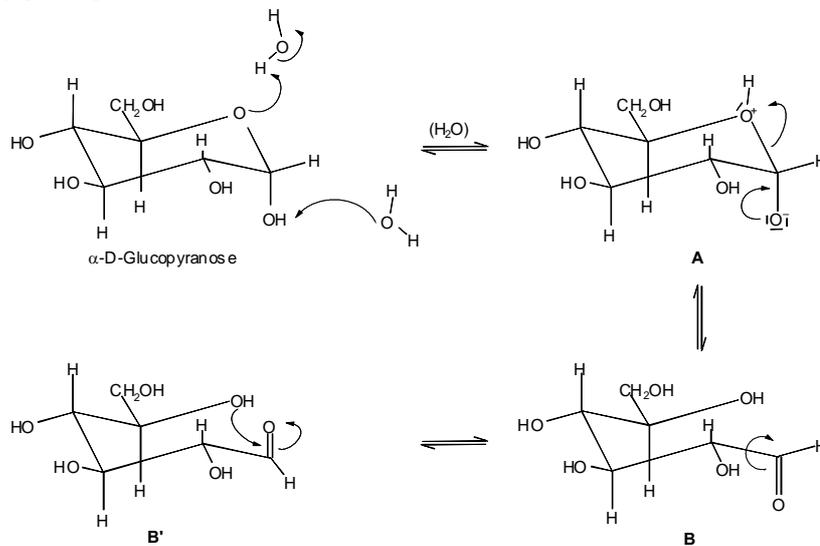
Die Werte ergeben näherungsweise eine Gerade mit einer Steigung von  $\approx 0,3$

$$\Rightarrow 2 \cdot k_3' \approx 0,3 \text{ (s} \cdot (10^4 \text{ Pa})^2)^{-1}$$

$$k_3' \approx 0,15 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-2}$$

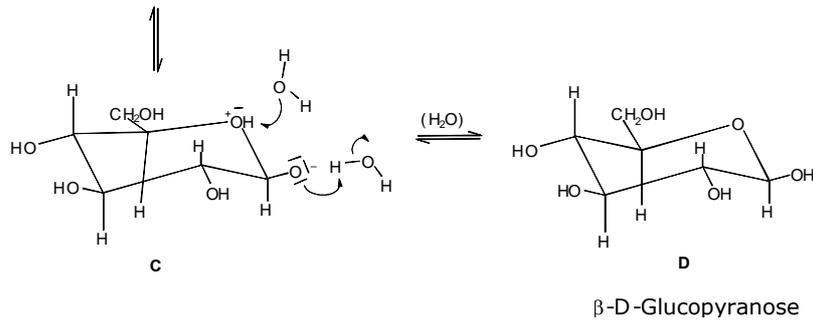
### Lösung Aufgabe 4–8

a)

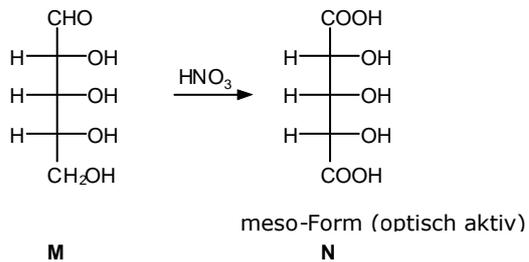


Ring geöffnet, Rotation möglich

## Lösungen 4. Runde

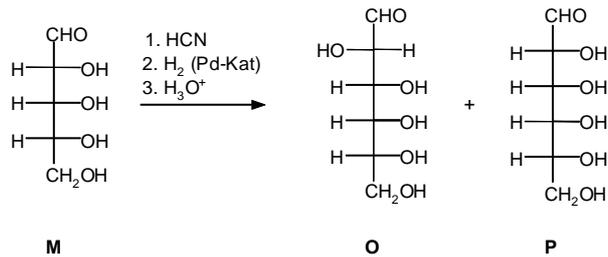


### b) Mögliche D-Aldopentosen



Auch die Aldopentose mit der OH-Gruppe an C3 auf der linken Seite erfüllt die geforderte Bedingung.

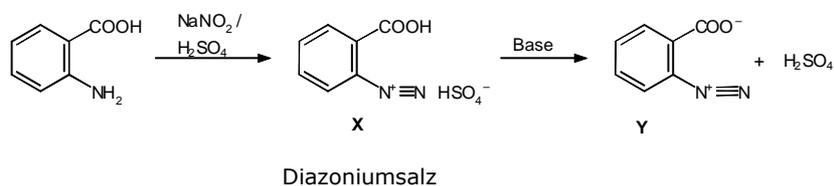
### c) Reaktion führt zur Kettenverlängerung



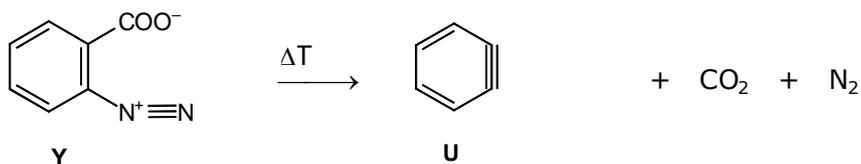
Oxidation mit Salpetersäure führt zu den jeweiligen D-Carbonsäuren O' und P'. Die Oxidation von O führt zu einer optisch aktiven Verbindung O', die von P zur optisch inaktiven P'.

Die zweite Möglichkeit für M führt zu einer analogen Lösung.

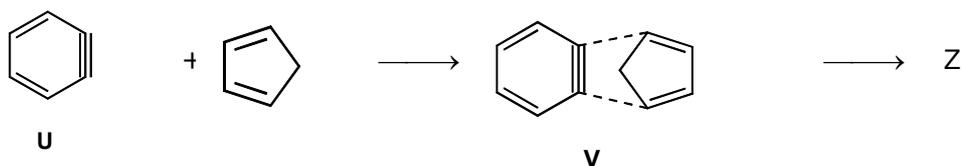
### d)



### e)



## Lösungen 4. Runde

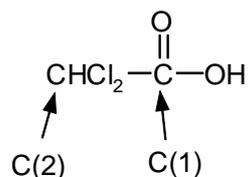


Diels-Alder-Reaktion

### Lösung Aufgabe 4-9

a)  $\delta_2 \sim 65 \text{ ppm} \rightarrow \text{C}(2)$

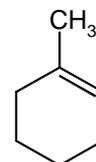
$\delta_1 \sim 175 \text{ ppm} \rightarrow \text{C}(1)$



b) Spin-Spin-Kopplung von Dichloressigsäure  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$

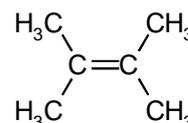
Beobachtet wird die Aufspaltung der chemischen Verschiebung  $\delta_2$  in zwei Signale. Grund ist eine Spin-Spin-Kopplung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns mit dem Proton der  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe. Die Wechselwirkung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns mit dem  $^1\text{H}$ -Kern erzeugt zwei unterschiedliche Signale: Je nach Ausrichtung im Magnetfeld (Kern gedacht als Magnet) wird das äußere Feld durch den  $^1\text{H}$ -Kern erhöht bzw. erniedrigt. Dies führt entweder zu einer Verstärkung bzw. Verringerung der effektiven Feldstärke am  $^{13}\text{C}$ -Kern und damit zu einer Aufspaltung in zwei Signale, die zu niedriger bzw. höherer Feldstärke verschoben sind.

c) Es entsteht Produkt 1, da es 7 C-Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen hat. Dagegen nur 5 unterschiedliche C-Atome.



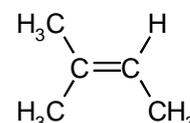
d) 1. 2,3-Dimethyl-2-buten

Alle  $\text{CH}_3$ -Gruppen (damit alle 12 Protonen) sind chemisch äquivalent  $\Rightarrow$  1 Signal.



2. 2-Methyl-2-buten

Alle drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben unterschiedliche chemische Umgebungen. Es ergeben sich insgesamt 4 Signale, 3 Signale durch die Protonen der 3  $\text{CH}_3$ -Gruppen und 1 Signal des Protons der  $=\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Gruppe.



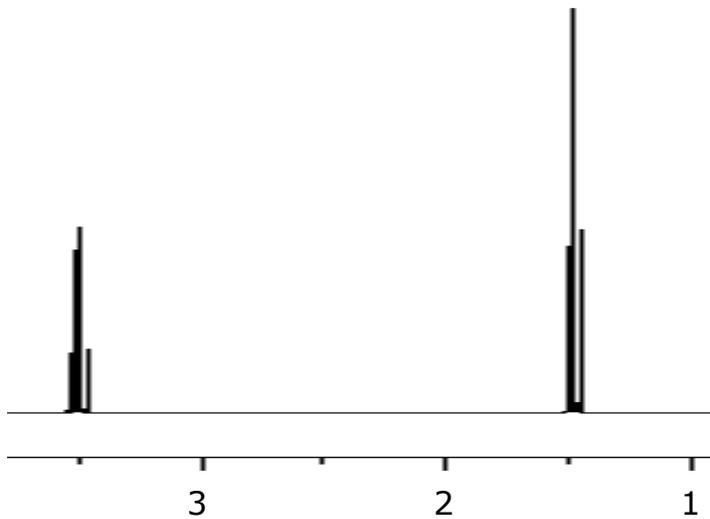
e) Aufspaltungen in hoch aufgelösten Spektren

(1)  $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  Alle vier Protonen sind chemisch äquivalent. Keine Aufspaltung durch Spin-Spin-Kopplung. Erwartet: 1 Signal.

(2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  Spin-Spin-Kopplung durch benachbarte Gruppen: Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe spaltet in ein Triplett durch die benachbarten 2 Protonen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe spaltet in ein Quartett durch 3 benachbarte Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Insgesamt werden also 7 Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet.

## Lösungen 4. Runde

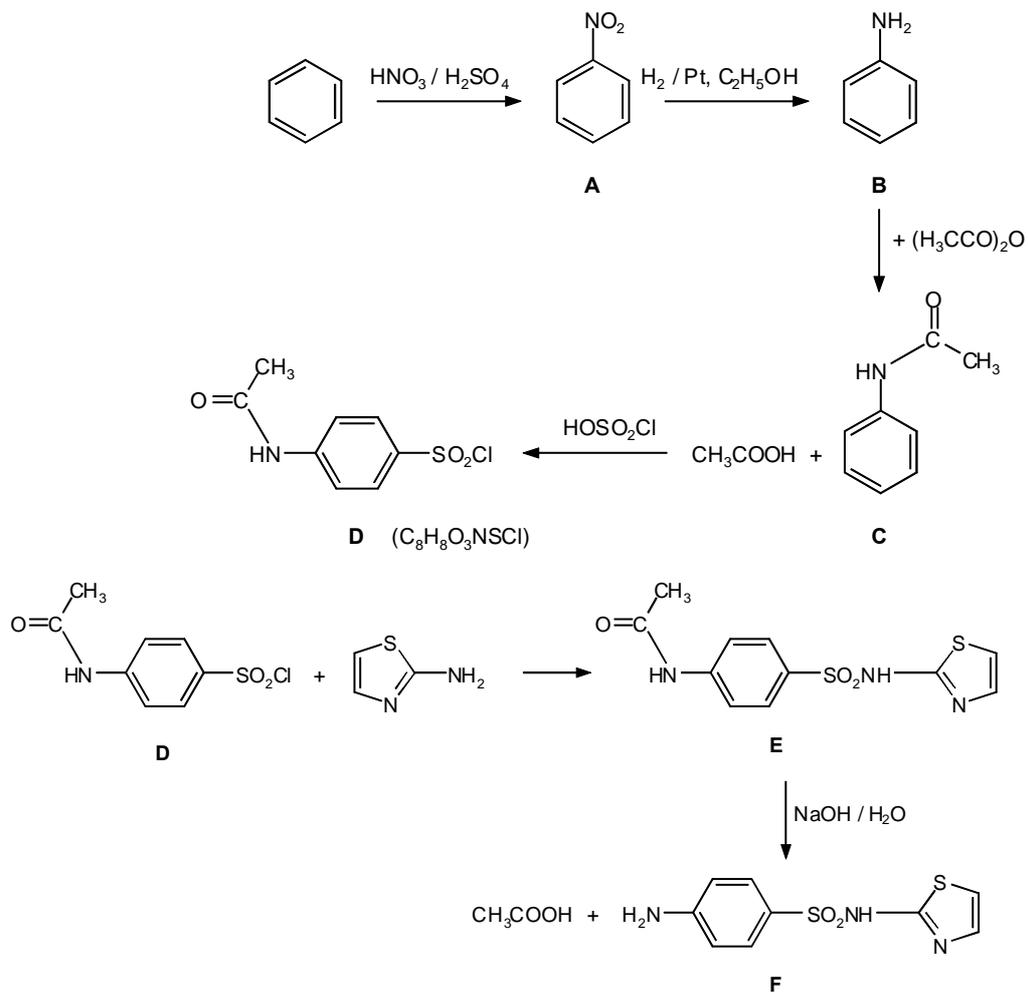
Zur Information:



Hz	ppm	Int.
1062,42	3,541	159
1055,20	3,517	486
1047,96	3,493	496
1040,74	3,469	172
453,60	1,512	506
446,38	1,488	1000
439,14	1,464	482

### Lösung Aufgabe 4-10

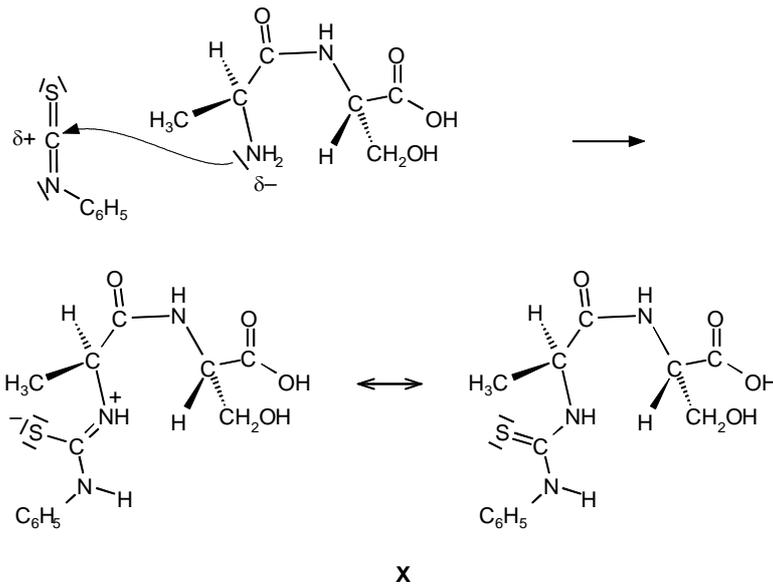
a)



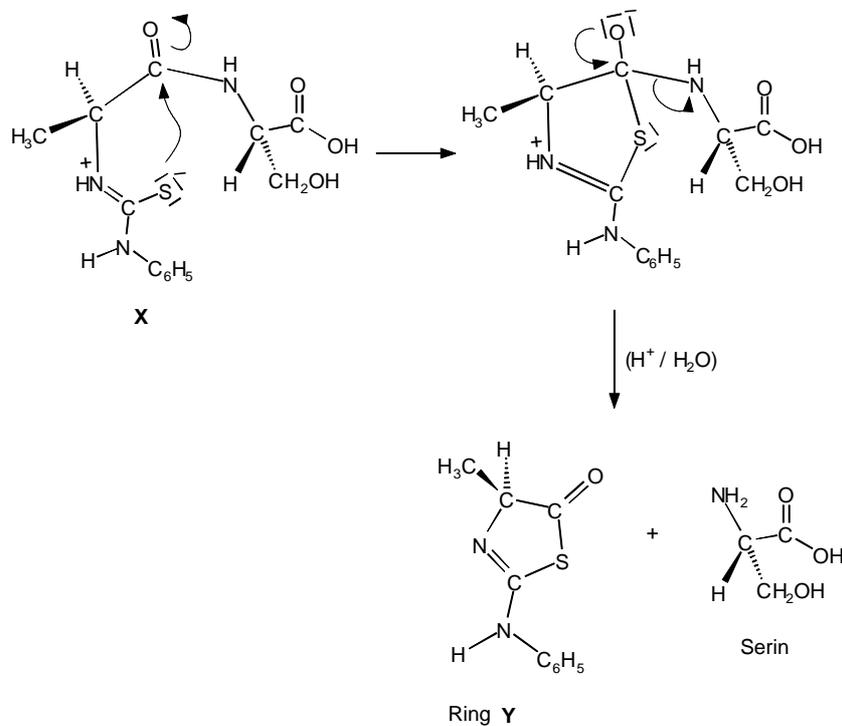
## Lösungen 4. Runde

Reaktionsschritt B +  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  führt zu einer Umsetzung mit der freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe und damit zu ihrer Blockierung in den weiteren Reaktionen (Schützung). In Schritt E  $\rightarrow$  F wird diese Blockierung wieder aufgehoben.

- b) 1. Schritt: Nukleophile Addition des Phenylisothiocyanats mit der endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Peptids:



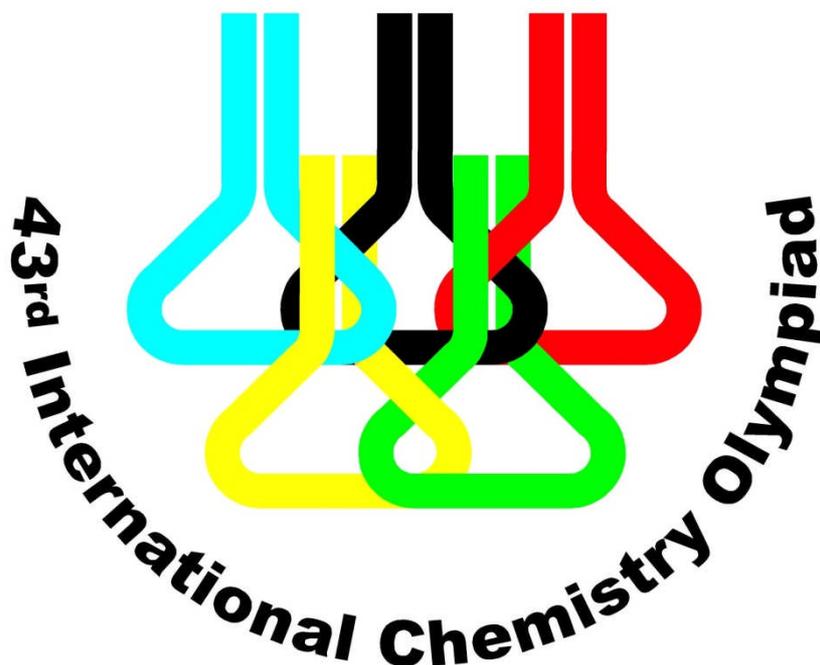
- c) 2. Schritt: Ringbildung und Abspaltung von Serin



- d) Die Reaktion ermöglicht den schrittweisen Abbau endständiger Aminosäuren aus Peptiden und damit zu deren Sequenzierung (auch bekannt als „Edman-Abbau“).

# Teil 3

2011 Ankara, TURKEY



**Theoretische und praktische Klausur**  
14. + 12. Juli 2011

# Theoretische Klausur

## Konstanten und Formeln

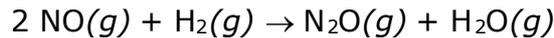
Avogadrokonstante: $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gesetz für ideale Gase: $pV = nRT$
Gaskonstante: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Energie eines Photons: $E = \frac{h \cdot \nu}{\lambda}$
Faradaykonstante: $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Gibbs-Energie: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Planckkonstante: $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$\Delta_r G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K = - n \cdot F \cdot E^0_{\text{Zelle}}$ $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$
Lichtgeschwindigkeit: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Faradaygleichung: $Q = I \cdot t$
Nullpunkt der Celsiusskala: 273,15 K	Arrheniusgleichung: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
1 N = 1 kg m s <sup>-1</sup> 1 eV = 1,602 · 10 <sup>-19</sup> J	$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ bei 25 °C
1 atm = 760 Torr = 1,01325 · 10 <sup>5</sup> Pa	
Integriertes Zeitgesetz für Reaktionen 0. Ordnung:	$[A] = [A]_0 - kt$
Integriertes Zeitgesetz für Reaktionen 1. Ordnung:	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

## Periodensystem der Elemente mit den relativen Atommassen

1																	18																												
1 H 1.008	2 He 4.003											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3 B 10.81	4 C 12.01	5 N 14.01	6 O 16.00	7 F 19.00	8 Ne 20.18	9 Na 22.99	10 Mg 24.31	11 Al 26.98	12 Si 28.09	13 P 30.97	14 S 32.07	15 Cl 35.45	16 Ar 39.95																														
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																												
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97																																
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																

**Aufgabe 1**

Stickstoffoxid, NO, und Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>, sind Luftverschmutzer. Sie werden hauptsächlich durch Gewitter und Verbrennungsmotoren erzeugt. NO reagiert bei hohen Temperaturen mit H<sub>2</sub> zu Distickstoffoxid, N<sub>2</sub>O, einem Treibhausgas.



Um die Kinetik dieser Reaktion bei 820 °C zu untersuchen, werden die Anfangsgeschwindigkeiten der N<sub>2</sub>O-Bildung bei unterschiedlichen Anfangsdrücken von NO und H<sub>2</sub> gemessen.

Exp.	Anfangsdruck in Torr		Anfangsgeschwindigkeit der N <sub>2</sub> O-Bildung in Torr·s <sup>-1</sup>
	P <sub>NO</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	
1	120,0	60,0	8,66×10 <sup>-2</sup>
2	60,0	60,0	2,17×10 <sup>-2</sup>
3	60,0	180,0	6,62×10 <sup>-2</sup>

**Verwenden Sie im gesamten Problem 1 keine Konzentrationen sondern Drücke in Torr und Zeit in Sekunden.**

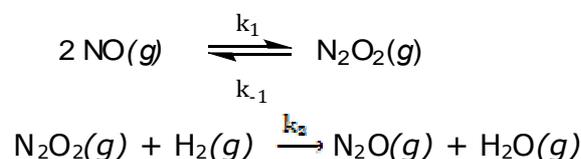
- a) Bestimmen Sie das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit der Abnahme von NO, wenn NO mit 2,00×10<sup>2</sup> Torr und H<sub>2</sub> mit 1,00×10<sup>2</sup> Torr bei 820 °C gemischt werden.

*(Wenn sie keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie 2×10<sup>-7</sup> mit den passenden Einheiten.)*

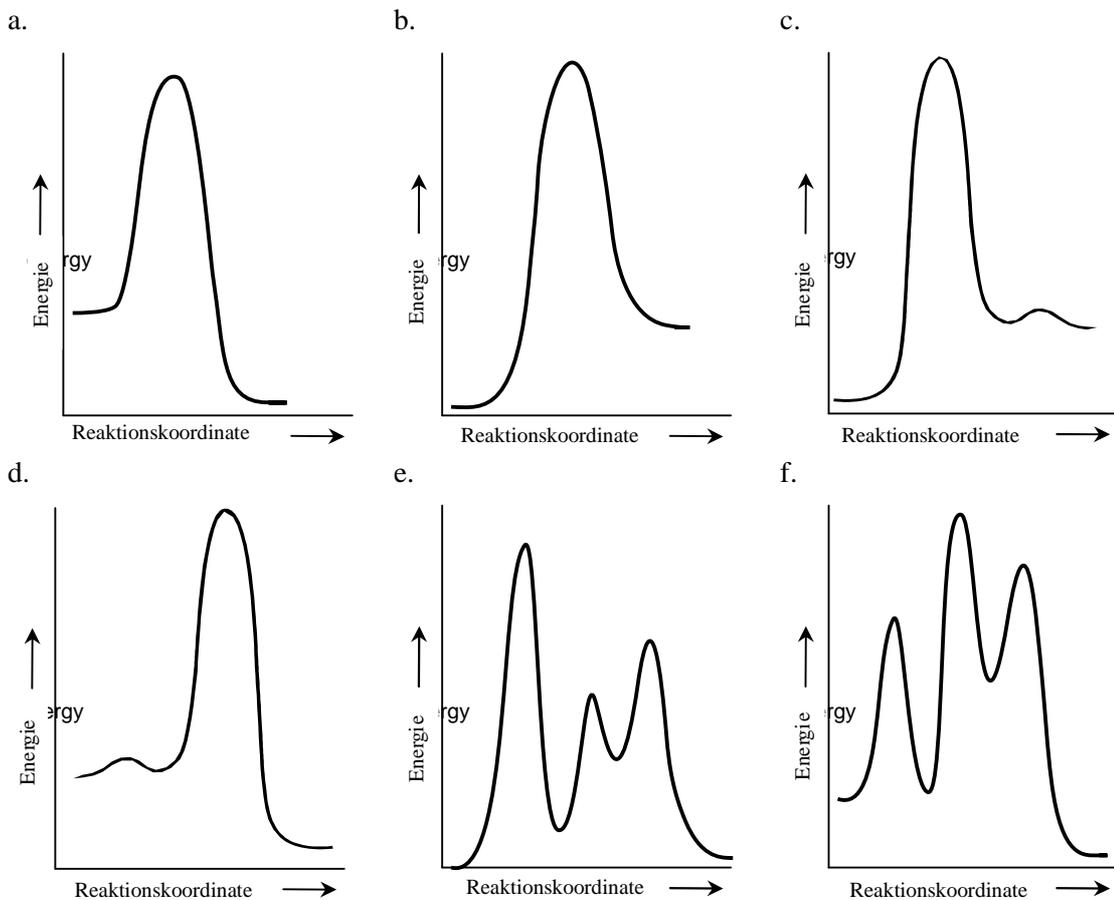
- c) Berechnen Sie die Zeit, die nötig ist, um den Partialdruck von H<sub>2</sub> auf die Hälfte des Anfangswertes zu reduzieren, wenn NO mit 8,00×10<sup>2</sup> Torr und H<sub>2</sub> mit 1,0 Torr bei 820 °C gemischt werden.

*(Wenn sie keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie 2×10<sup>-7</sup> mit den passenden Einheiten.)*

- d) Für die Reaktion von NO mit H<sub>2</sub> wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



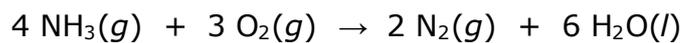
- i. Leiten Sie für den vorgeschlagenen Mechanismus ein Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von  $N_2O$  her. Verwenden Sie dazu die Theorie des quasi-stationären Zustands (steady state approximation) für das Zwischenprodukt.
- ii. Unter welchen Bedingungen geht dieses hergeleitete Gesetz in das experimentell bestimmte Gesetz aus Teil a. über? Kreuzen Sie 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  $k_1$ ,  $k_{-1}$  and  $k_2$  aus.
- e) Wählen Sie das schematische Energiediagramm aus, das dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz entspricht. Kreuzen Sie im Kästchen an.



## Aufgabe 2

Wasserfreier Ammoniak ist ein sauberer, alternativer flüssiger Treibstoff mit hoher Energiedichte. Er erzeugt bei der Verbrennung keine Treibhausgase.

In einem Experiment wird gasförmiger  $\text{NH}_3$  mit  $\text{O}_2$  in einem Behälter mit konstantem Volumen nach folgender Gleichung verbrannt:



Anfangs- und Endtemperatur sind 298 K. Nach der Verbrennung mit 14,40 g  $\text{O}_2$  bleibt etwas  $\text{NH}_3$  übrig.

a) Berechnen Sie die Reaktionswärme des Prozesses.

Gegeben:  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) Um die Menge des  $\text{NH}_3$ -Gases, das in dem durch die Verbrennung gebildeten Wasser gelöst wurde, zu bestimmen, wurden dem Reaktionsgefäß 10,00 mL der wässrigen Lösung entnommen und 15,0 mL 0,0100 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung zugesetzt. Die entstandene Lösung wurde mit 0,0200 M NaOH titriert. Der Endpunkt wurde bei 10,64 mL erreicht.

( $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ ;  $K_s(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \times 10^{-2}$ )

- i. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung im Gefäß nach der Verbrennung.
- ii. Am Endpunkt der Titration sind die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in der Lösung vorhanden. Schreiben Sie die Gleichungen für relevante Gleichgewichte auf, die zeigen, wie die Anwesenheit dieser beiden Ionen den pH-Wert beeinflusst.

Geben Sie auch die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen an.

iii. Kreuzen Sie die korrekte Aussage für den pH-Wert am Äquivalenzpunkt an.

pH > 7,0

pH = 7,0

pH < 7,0

## Aufgabe 3

Die Gesamtenergie eines zweiatomigen Moleküls AB eines Gases ist bei 0 K durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

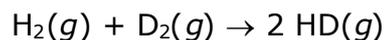
wobei  $E_0$  die Elektronenenergie im Grundzustand und  $E_{\text{vib}}$  die Schwingungsenergie sind.

Die erlaubten Werte der Schwingungsenergien (Vibrationsenergien) sind durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

wobei  $h$  die Planckkonstante,  $v$  die Schwingungsquantenzahl,  $k$  die Kraftkonstante und  $\mu$  die reduzierte Masse des Moleküls sind. Bei 0 K kann angenommen werden, dass  $v$  gleich 0 ist sowie  $E_0$  und  $k$  unabhängig von einer Substitution durch Isotope im Molekül sind.

- a) Berechnen Sie die Enthalpiänderung  $\Delta H$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die folgende Reaktion bei 0 K:



Deuterium D ist ein Isotop von Wasserstoff mit der Massenzahl 2. Für das  $\text{H}_2$ -Molekül ist  $k = 575,11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Die molaren Massen von H und D betragen  $1,0078$  bzw.  $2,0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Gegeben:  $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1,1546 \cdot \varepsilon_{\text{HD}}$  und  $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0,8167 \cdot \varepsilon_{\text{HD}}$  bei 0 K.

- b) Berechnen Sie für ein Infrarot-Photon, das von einem HD-Molekül absorbiert werden kann, die Frequenz in  $\text{s}^{-1}$ .

(Wenn Sie keinen Wert für  $\varepsilon_{\text{HD}}$  erhalten haben, verwenden Sie  $8,000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für Ihre Berechnung.)

- c) Die erlaubten Elektronenenergien eines H-Atoms sind durch folgenden Ausdruck gegeben:

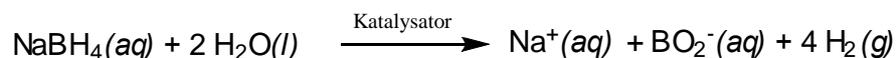
$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{wobei } R_H = 13,5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- i. Die Gesamtenergie eines  $\text{H}_2$ -Moleküls im Grundzustand beträgt  $31,675 \text{ eV}$ . Berechnen Sie die Dissoziationsenergie eines Wasserstoffmoleküls im Grundzustand in eV. Beide entstehenden H-Atome liegen dann auch im Grundzustand vor.
- ii. Ein  $\text{H}_2$ -Molekül im Grundzustand dissoziiert durch Absorption eines Photons mit der Wellenlänge  $77,0 \text{ nm}$ . Bestimmen Sie alle möglichen Elektronenzustände der erzeugten H-Atome.  
Berechnen Sie in jedem Fall die gesamte kinetische Energie der entstandenen H-Atome in eV.

- d) Berechnen Sie die Elektronenaffinität EA des  $\text{H}_2^+$ -Ions in eV, wenn seine Dissoziationsenergie 2,650 eV beträgt. (Wenn Sie keinen Wert für die Dissoziationsenergie für  $\text{H}_2$  erhalten haben, verwenden Sie 4,500 eV für Ihre Berechnung.)

#### Aufgabe 4

Wasserstoff gilt als einer der besten Energieträger für eine nachhaltige Energiewirtschaft. Einer der effizientesten Wege zur Erzeugung elektrischen Stroms aus Wasserstoff stellt die Umsetzung in einer Brennstoffzelle dar. Dabei stellt die Lagerung von Wasserstoff in größeren Mengen bis heute eine der größten Herausforderungen dar. Unter den Hydridverbindungen ist Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) aufgrund seiner Ungiftigkeit, Stabilität und Umweltfreundlichkeit einer der vielversprechendsten in Frage kommenden Wasserstoffspeicher. Die unter  $\text{H}_2$ -Freisetzung ablaufende Hydrolyse von Natriumborhydrid ist bei Zimmertemperatur eine langsame Reaktion und muss deshalb katalysiert werden.

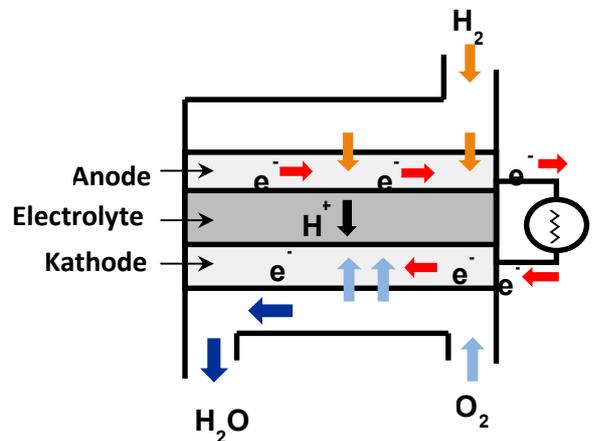
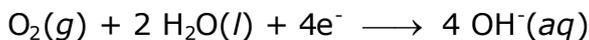


Kolloidale Ruthenium(0)-Nanocluster stellen die aktivsten Katalysatoren für diese Hydrolyse dar und ermöglichen selbst bei Raumtemperatur eine vollständige Freisetzung von  $\text{H}_2$  aus Natriumborhydrid. Kinetische Experimente zeigen, dass die katalysierte Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  in Bezug auf den Katalysator eine Reaktion erster Ordnung ist. Bezogen auf das Substrat findet man eine Abhängigkeit nullter Ordnung. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffherzeugung pro mol Ruthenium beträgt bei 25 °C  $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

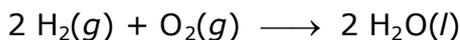
- a) Berechnen Sie die Masse an Rutheniumkatalysator (in mg), die einem Volumen von 0,100 L einer  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$ -Lösung zugegeben werden muss, um Wasserstoffgas mit einer Geschwindigkeit von  $0,100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  bei 25 °C und 1,0 atm für eine tragbare Brennstoffzelle zu produzieren.
- b) Für wie viele Minuten kann bei dieser Reaktionsgeschwindigkeit bei den gegebenen Reaktionsbedingungen Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden?
- c) Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius für die katalytische Hydrolyse von Natriumborhydrid beträgt  $E_a = 42,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Berechnen Sie die Temperatur, die benötigt wird, um mit der halben Menge an Rutheniumkatalysator die

gleiche Erzeugungsgeschwindigkeit an Wasserstoff zu erreichen wie bei Teilaufgabe a).

- d) Eine Brennstoffzelle besteht aus drei übereinander geschichteten Segmenten: der Anode, dem Elektrolyten und der Kathode. Wasserstoff wird als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt. An den Grenzschichten der drei verschiedenen Segmente finden zwei verschiedene chemische Reaktionen statt:



Daraus erhält man folgende Gesamtreaktion:



Der zum Betrieb der Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff wird durch die Hydrolyse von Natriumborhydrid zur Verfügung gestellt.

Berechnen Sie das Standardpotenzial für die Halbreaktion an der Kathode für den Fall, dass das Standardpotenzial an der Anode  $-0,83 \text{ V}$  und  $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) -237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  betragen.

- e) Berechnen Sie das Luftvolumen bei  $25^\circ\text{C}$  und  $1,0 \text{ atm}$ , das gebraucht wird, um einen konstanten Strom von  $2,5 \text{ A}$  für  $3,0 \text{ h}$  zu garantieren. Gehen Sie dazu von einem  $\text{O}_2$ -Anteil der Luft von  $20\%$  aus.
- f) Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist gegeben durch das Verhältnis von erzeugter Arbeit zur abgegebenen Wärme. Daraus ergibt sich ein maximaler Wirkungsgrad für eine Brennstoffzelle von:

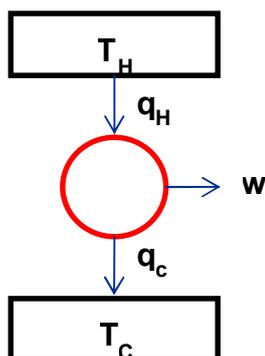
$$\eta_{\text{Brennstoffzelle}} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Wärme}}$$

Berechnen Sie den maximalen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle unter Einbeziehung der unten angegebenen Werte bei  $25^\circ\text{C}$  und Standarddruck.

	$\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	130,7	205,2	70,0

- g) Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass es unmöglich ist, die gesamte Wärme  $q_H$  eines Wärmereservoirs hoher Temperatur  $T_H$  in Arbeit

umzusetzen. Ein gewisser Mindestanteil der Energie  $q_c$  muss zu einem Wärmereservoir tieferer Temperatur  $T_c$  fließen. Das macht eine Wärmekraftmaschine mit einem Wirkungsgrad von 100% unmöglich. Arbeitet eine Wärmekraftmaschine reversibel wie etwa im Fall eines Carnot-Kreisprozesses, maximiert sich der Wirkungsgrad.



Für eine Wärmekraftmaschine die einem reversiblen Prozess folgt, gelten die folgenden Beziehungen zwischen zwei Wärmereservoirs

$$q_H = w + q_c$$

und

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_c}{T_C}$$

Die Temperatur  $T_c$  des kälteren Behälters beträgt  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Welche Temperatur muss dann das Wärmereservoir mit der höheren Temperatur  $T_H$  im Fall eines Carnot-Kreisprozesses haben, um dem Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle, wie in Teilaufgabe (f) berechnet, zu entsprechen? (Falls Sie den Wert für den Wirkungsgrad nicht berechnet haben, rechnen Sie mit einem Wirkungsgrad von  $0,80$ )

## Aufgabe 5

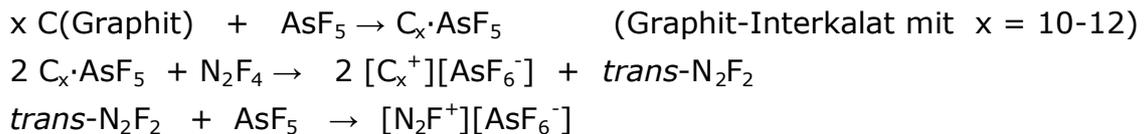
Polystickstoffverbindungen haben große Bedeutung als Materialien mit hoher Energiedichte. Sie sind thermodynamisch instabil. Bei der Zersetzung in stabilere Produkte wird eine sehr große Menge an Energie frei. Die einzigen bekannten Polystickstoffverbindungen sind  $N_2$ ,  $N_3^-$  und  $N_5^+$ , die in den Jahren 1772, 1890 und 1999 isoliert wurden, sowie das kürzlich beschriebene cyclische Anion  $N_5^-$ .

a) (i) Zeichnen Sie für  $N_5^+$  die Lewis-Strukturen der drei energetisch bevorzugten Resonanzformen mit den freien Elektronenpaaren und den formalen Ladungen. Zeichnen Sie die Molekülgestalt von  $N_5^+$ .

(ii) Zeichnen Sie für das cyclische  $N_5^-$  die Lewis-Strukturen der fünf energetisch bevorzugten Resonanzformen mit den freien Elektronenpaaren und den formalen Ladungen. Zeichnen Sie die Molekülgestalt des cyclischen  $N_5^-$ .

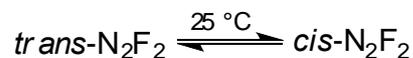
- b)  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ , ein weißer ionischer Feststoff, wurde durch die Reaktion von  $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$  mit Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) in flüssigem HF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung.

Die Darstellung von  $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$  erfordert die Reaktion von  $\text{N}_2\text{F}_2$  mit der starken Lewis-Säure  $\text{AsF}_5$ , wie folgend beschrieben:



In der Synthese von  $\text{N}_2\text{F}_2$  wird das *trans*-Isomer gebildet, welches thermodynamisch weniger stabil ist als das *cis*- $\text{N}_2\text{F}_2$ . Die Umwandlung von *trans*- $\text{N}_2\text{F}_2$  zu *cis*- $\text{N}_2\text{F}_2$  findet jedoch unter Überwindung der hohen Energiebarriere von  $251\text{ kJ/mol}$  statt. Die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen der *cis*- und *trans*-Form findet ohne einen geeigneten Katalysator nur in vernachlässigbarem Ausmaß statt.

Wird *trans*- $\text{N}_2\text{F}_2$  für 6 Tage bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Behälter gelagert, stellt sich bei Vorhandensein einer kleinen Menge von  $\text{SbF}_5$  als Katalysator das thermische Gleichgewicht zwischen der *cis*- und der *trans*-Form ein.



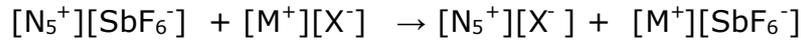
Die Standardbildungsenthalpien von *trans*- und *cis*- $\text{N}_2\text{F}_2$  betragen  $67,31$  bzw.  $62,03\text{ kJ/mol}$ . Die Standardentropien bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  betragen  $262,10$  bzw.  $266,50\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- c) Bestimmen Sie das Verhältnis der Anzahl der *cis*- $\text{N}_2\text{F}_2$ - zu der Anzahl der *trans*- $\text{N}_2\text{F}_2$ -Moleküle im Gleichgewicht bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .
- d) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturen der *trans*- und *cis*-Isomeren von  $\text{N}_2\text{F}_2$  sowie die des  $\text{N}_2\text{F}^+$ -Ions mit der geometrischen Anordnung, der freien Elektronenpaare und der formalen Ladungen. Geben Sie die Hybridisierung für jedes Stickstoffatom in  $\text{N}_2\text{F}_2$  and  $\text{N}_2\text{F}^+$  an.

Festes  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$  ist bei Raumtemperatur kaum stabil. Es reagiert jedoch mit Wasser explosionsartig unter Bildung von Arsenpentafluorid, Fluorwasserstoff, molekularem Stickstoff und molekularem Sauerstoff.

- e) Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reaktion von  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$  und Wasser.

Eine Umwandlung von  $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$  in andere  $\text{N}_5^+$ -Salze findet durch eine Metathesereaktion statt:



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{X}^- =$  großes Anion wie  $\text{SnF}_6^{2-}$  und  $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ .

Da  $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$  eine niedrige Löslichkeit in wasserfreier HF besitzt und  $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$  eine niedrige Löslichkeit in  $\text{SO}_2$  aufweist, werden diese beiden Lösungsmittel häufig für die Durchführung der Metathesereaktionen bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $-64\text{ }^\circ\text{C}$  verwendet.

f) Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die Darstellung von  $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  bzw.  $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$  in Lösung an, ausgehend von  $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  bzw.  $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ . Nennen Sie hierbei auch die jeweiligen Lösungsmittel.

Bei der Zersetzung von  $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  unter kontrollierten Bedingungen bei  $25\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$  werden  $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$  und  $\text{N}_5\text{F}$  gebildet.  $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$  ist ein weißer Feststoff mit einer zu  $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$  ( $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ ) vergleichbaren Stabilität. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum hat gezeigt, dass das  $\text{SnF}_5^-$ -Anion in dieser Verbindung ein Gemisch aus dimeren und tetrameren Polyanionen ist. In beiden dieser Polyanionen ist die Koordinationszahl des Sn-Atoms 6. Fluoratome können dabei auch Brücken bilden.

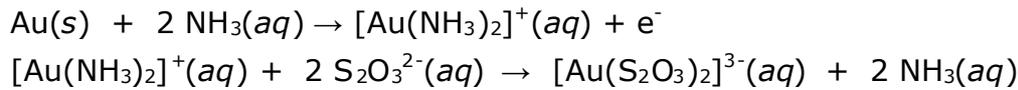
g) Zeichnen Sie die Strukturen der dimeren und tetrameren Polyanionen.

## Aufgabe 6

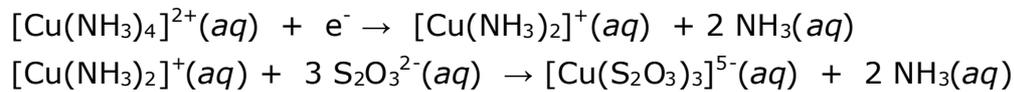
Die Gewinnung von Gold mittels Natriumcyanid, einer sehr giftigen Chemikalie, verursacht Umweltprobleme und ruft Bedenken in der Öffentlichkeit über diesen sogenannten "Cyanidprozess" hervor. Das Auswaschverfahren mit Thiosulfat wird als mögliche Alternative angesehen. In diesem Prozess ist das relativ ungiftige Ammoniumthiosulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  das Hauptreagenz. Obwohl dieser Prozess umweltfreundlich erscheint, ist die damit verbundene Chemie sehr komplex und muss sorgfältig untersucht werden. Die Lösung, die für das Auswaschen von Gold verwendet wird, beinhaltet  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$  und gelöstes  $\text{O}_2$ . Für die Anwesenheit von freiem Ammoniak muss der pH-Wert über 8,5 liegen.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus wird während des Auswaschprozesses auf der Oberfläche des Goldes eine galvanische Mikrozelle gebildet, in der folgende Reaktionen ablaufen:

Anode:



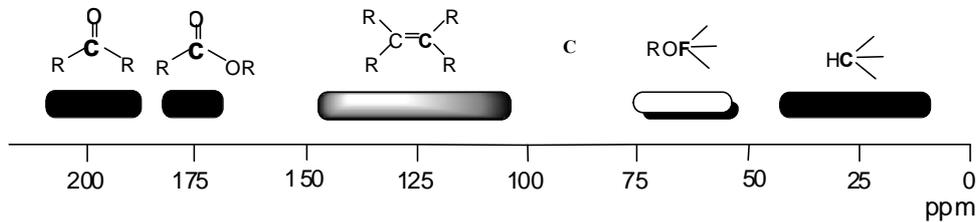
**Kathode:**



- a) Schreiben Sie die Gesamtgleichung der Zellreaktion.
- b) In der Gegenwart von Ammoniak oxidiert  $\text{O}_2$  den Komplex  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  zurück zu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Redoxreaktion in basischer Lösung.
- c) Im Auswaschprozess wirkt das  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexion als Katalysator und beschleunigt das Auflösen des Goldes. Schreiben Sie die Gesamtgleichung der Redoxreaktion für den Lösevorgang des Goldes, der durch das  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexion katalysiert ist.
- d) Zeichnen Sie die Koordinationsgeometrie der Zentralatome in den  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ - und  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ -Komplexionen. In der Zeichnung müssen die koordinierenden Atome klar erkennbar sein.
- e) Die Bildungskonstanten ( $K_f$ ) der Komplexe  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  bzw.  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  betragen  $1,00 \times 10^{26}$  bzw.  $1,00 \times 10^{28}$ . Nehmen Sie für die Auswaschlösung folgende Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies an:  
 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}$ ; Gesamtkonzentration an Gold(I) =  $5,50 \times 10^{-5} \text{ M}$ .  
 Berechnen Sie, wieviel Prozent der Stoffmenge Gold(I) als Thiosulfatkomplex vorliegt.
- f) Falls die Konzentration an  $\text{O}_2$  nicht hoch genug und der  $\text{pH} > 10$  ist, reduziert  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  das  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  zu  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  unter Bildung von Tetrathionat  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :  

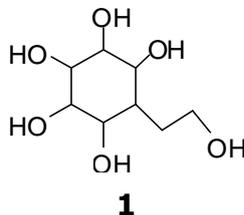
$$2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(aq) + 8 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \longrightarrow$$

$$2 [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}(aq) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq) + 8 \text{NH}_3(aq)$$
 Tetrathionat disproportioniert in basischer Lösung zu Trithionat ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ) und Thiosulfat. Formulieren Sie die abgestimmte Gleichung für die Disproportionsreaktion.
- g) Wenn die  $\text{O}_2$ -Konzentration zu hoch ist, oxidiert der Sauerstoff das  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  zu Trithionat- und Sulfat-Ionen. Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung.

**Aufgabe 7**<sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen für ausgewählte funktionelle Gruppen**Synthese eines Carbozuckers**

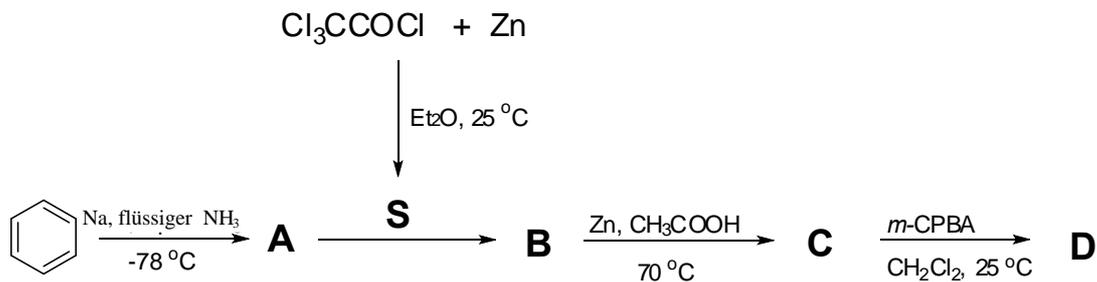
Kohlenhydrate sind essentielle Verbindungen lebender Zellen und eine Energiequelle für Lebewesen. Diese Stoffgruppe enthält neben einfachen Zuckern mit kleinen Molekülen auch makromolekulare Substanzen. Wird das Sauerstoffatom im Ring des Zucker (endocyclischer Sauerstoff) durch eine Methylengruppe ersetzt, nennt man die resultierende Verbindung **Pseudozucker** oder auch **Carbozucker**. Aufgrund der Stabilität der Carbozucker gegenüber Säuren oder Enzymen werden sie im Bereich der Glycosidase-Hemmung eingesetzt.

Unten stehend werden die Totalsynthesen von zwei isomeren Carbozuckern mit dem Molekülgerüst **1** beschrieben.



Die Totalsynthese von **1** beginnt mit einer Reduktion von Benzen mit Natrium in flüssigem Ammoniak mit der Bildung von **A**. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **A** zeigt zwei Signale bei 124.0 und 26.0 ppm.

Trichloracetylchlorid liefert in Gegenwart von Zink eine reaktive Spezies **S**. Ein Äquivalent von **S** reagiert mit **A** in einer [2+2]-Cycloaddition zum racemischen Produkt **B**. Wird Verbindung **B** mit Zink in Essigsäure umgesetzt, entsteht Verbindung **C**. Verbindung **C** enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **C** zeigt Signale von drei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen bei 210.0, 126.5 sowie 125.3 ppm.



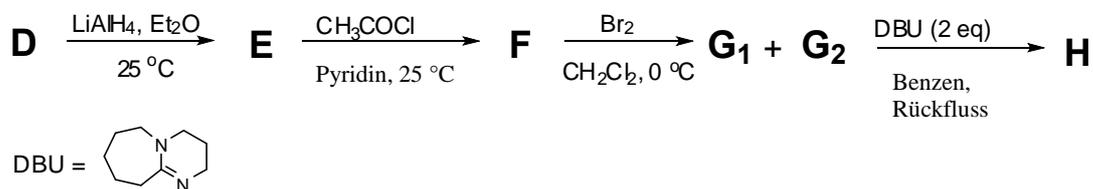
Die Reaktion von **C** mit einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) in Methylenchlorid liefert als Hauptprodukt **D**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **D** zeigt auch drei Signale von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatomen bei 177.0, 125.8 und 124.0 ppm.

Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C**, **D** und des Zwischenproduktes **S**.

Die Reduktion von **D** mit  $\text{LiAlH}_4$  liefert **E**, welches mit überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin **F** bildet. Zeichnen Sie die Strukturformeln von **E** und **F** (jeweils von nur einem Enantiomer). Verwenden Sie dafür die Keilstrich-Schreibweise. Bestimmen Sie die Konfigurationen (*R* oder *S*) der asymmetrischen Kohlenstoffatome in **E**.

Die Verbindung **F** (gehen Sie von den von Ihnen gezeichneten Enantiomeren aus) reagiert mit Brom zu den Stereoisomeren **G**<sub>1</sub> und **G**<sub>2</sub>. Zeichnen Sie die Strukturformeln von **G**<sub>1</sub> und **G**<sub>2</sub> in Keilstrich-Schreibweise.

Eine Mischung von **G**<sub>1</sub> und **G**<sub>2</sub> reagiert mit zwei Äquivalenten 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), einer starken Aminbase, zur Verbindung **H**. Zeichnen Sie die Strukturformel von **H** unter Verwendung der Keilstrich-Schreibweise.

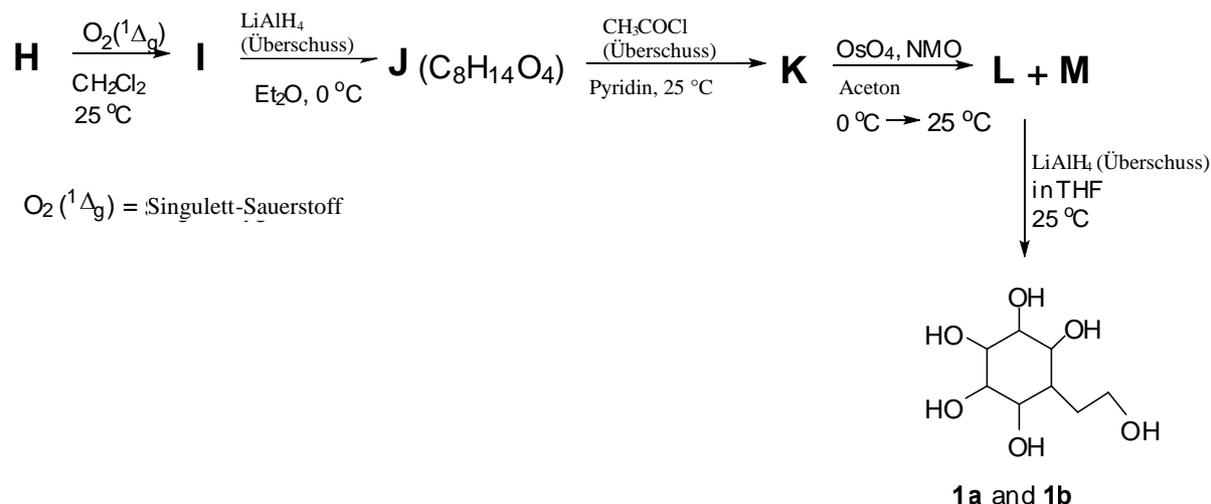


Die Reaktion von **H** mit in situ erzeugtem Singulett-Sauerstoff führt zu **I**. Obwohl theoretisch zwei Isomere möglich sind, entsteht aufgrund von sterischer Hinderung und elektronischer Abstoßung nur ein einziges Isomer von **I**.

Wird **I** mit  $\text{LiAlH}_4$  im Überschuss umgesetzt, bildet sich Verbindung **J**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **J** zeigt 8 Signale, zwei davon liegen im  $\text{sp}^2$ -Bereich.

Die Reaktion von **J** mit überschüssigem Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin liefert **K**. Nachfolgende Umsetzung von **K** mit OsO<sub>4</sub> in Anwesenheit von 4-Methylmorpholin-4-oxid (NMO) führt zu den Stereoisomeren **L** und **M**.

Bei der Reaktion mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> entstehen aus **L** bzw. **M** die Stereoisomeren **1a** bzw. **1b**.

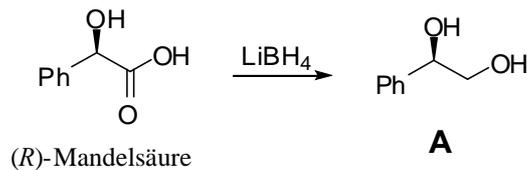


Zeichnen Sie die Strukturformeln von **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** und **1b** in Keilstrich-Schreibweise.

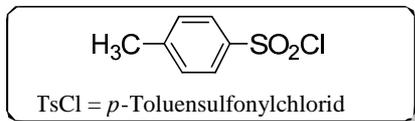
## Aufgabe 8

Klick-Chemie ist ein von K. B. Sharpless im Jahre 2001 eingeführtes chemisches Konzept. Hierbei handelt es sich um eine Reihe von chemischen Reaktionen, die es ermöglichen, Substanzen rasch, zuverlässig und in quantitativer Ausbeute herzustellen. Ausgangsstoffe sind kleine Moleküle, die unter milden Bedingungen zusammengefügt („zusammengeklickt“) werden. Diese Methode wurde kürzlich als Schlüsselreaktion in der unten beschriebenen Synthese von bicyclischen Verbindungen eingesetzt.

Mandelsäure ist ein vielfach verwendeter Naturstoff und dient bei Synthesen häufig als chirales Ausgangsmaterial („chiral pool“). Die Reduktion von R-Mandelsäure mit LiBH<sub>4</sub> liefert **A**.

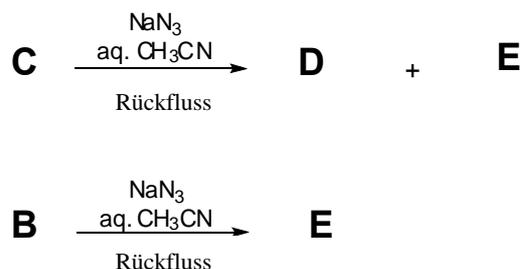


Die Reaktion von **A** mit einem Äquivalent *p*-Toluensulfonylchlorid liefert **B**. Beim Erhitzen von **B** in Pyridin erhält man **C**. Während dieser Umsetzungen bleiben die absoluten Konfigurationen von **B** und **C** erhalten.



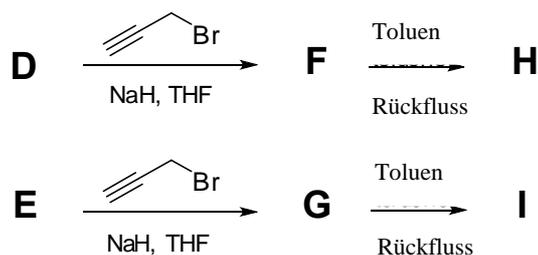
Zeichnen Sie die Strukturformeln von **B** und **C** mit der korrekten stereochemischen Anordnung. Verwenden Sie hier sowie in der gesamten Aufgabe die Keilstrich-Schreibweise.

Setzt man **C** mit Natriumazid in wässrigem Acetonitril um, so entsteht eine Mischung von enantiomerenreinen Regioisomeren **D** und **E** im Verhältnis 3:1. Andererseits liefert die Verbindung **B** unter den gleichen Bedingungen ausschließlich **E**.



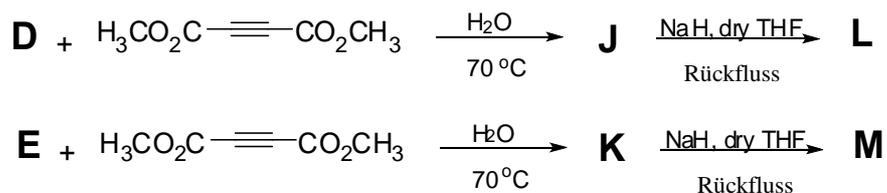
Zeichnen Sie die Strukturformeln von **D** und **E** mit der korrekten stereochemischen Anordnung.

**Teil I:** Werden die Verbindungen **D** bzw. **E** jeweils mit 3-Bromprop-1-in in Gegenwart von NaH umgesetzt, so entstehen **F** bzw. **G**. Erhitzen von **F** bzw. **G** in Toluol liefert jeweils das bicyclische Produkt **H** bzw. **I**.



Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F**, **G**, **H** und **I** mit der korrekten stereochemischen Anordnung.

**Teil II:** Werden die Verbindungen **D** und **E** jeweils mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 70 °C in Wasser umgesetzt, werden die optisch aktiven monocyclischen Regioisomeren **J** bzw. **K** gebildet. Die nachfolgende Reaktion von **J** bzw. **K** mit NaH ergibt die bicyclischen Endprodukte **L** bzw. **M**, die beide die Summenformel  $C_{13}H_{11}N_3O_4$  haben.



Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **J**, **K**, **L** und **M** mit der korrekten stereochemischen Anordnung.

## Praktische Klausur

Gegeben waren eine Liste der Chemikalien, Materialien und Apparaturen, eine Liste der R- und S-Sätze, ein Periodensystem

### Aufgabe 1

#### Analyse einer Mischung von Chloridsalzen

Die genaue Zusammensetzung einer Mischung aus  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  kann mittels zweier Titrations bestimmt werden. Dabei bestimmt man durch eine Fällungstiteration zunächst die Gesamtmenge an Chlorid-Ionen. Eine darauffolgend durchgeführte komplexometrische Titration liefert die Information über die Menge an Magnesium-Ionen. Eine verbreitete Methode zur Bestimmung der Menge an Chlorid-Ionen in Lösung ist die Fajans-Methode. In dieser Variante der argentometrischen Titration wird eine Silbernitratlösung als Titer eingesetzt, um die Chlorid-Ionen in Lösung zu fällen. Dabei wird der Umschlagspunkt durch einen Adsorptionsindikator sichtbar gemacht, üblicherweise Dichlorofluorescein, eine schwache organische Säure. Vor dem Umschlagspunkt sind die Silberchloridpartikel, aufgrund der Adsorption überschüssiger Chlorid-Ionen in Lösung, negativ geladen. Die Indikator-Anionen werden von der negativ geladenen Oberfläche der Silberchloridpartikel abgestoßen und färben die Lösung gelb-grün. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes werden die nun im Überschuss vorhandenen Silber-Kationen von den Silberchloridpartikeln adsorbiert. Die dadurch entstehende positiv geladene Schicht um die Partikel übt eine Anziehung auf die Dichlorofluoresceinat-Ionen aus, was zu einer pink-roten Färbung der Lösung führt.

Die Konzentration an Magnesium-Kationen kann durch eine komplexometrische Titration mit Ethylendiamintetraacetat, EDTA, bestimmt werden. Als sechszähliger Ligand ist EDTA in der Lage Chelatkomplexe mit allen Metall-Ionen, außer den Alkalimetall-Ionen, zu bilden. Das Mengenverhältnis von Metall-Kationen zu Ligand ist 1:1, unabhängig von der Ladung des Kations. Eriochrom Schwarz T (EBT) ist ein gängiger Indikator für Titrations mit EDTA. Bei einem  $\text{pH} > 7$  färbt EBT die Lösung blau, sofern keine freien Metall-Ionen vorhanden sind. Bei Koordination an Metall-Ionen ändert sich die Farbe zu rot.

In diesem Versuch soll der Chlorid-Ionengehalt einer Lösung von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  mit der Fajans-Methode bestimmt werden. Des Weiteren soll die Konzentration an Magnesium-Ionen mittels komplexometrischer Titration mit EDTA bestimmt werden.

Die gegebenen 100 mL einer unbekanntes Lösung ("unknown sample"), wurden durch Lösen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  in Wasser hergestellt. Bestimmen Sie die Konzentration an  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  in g/100 mL.

### **A. Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Chlorid-Ionen mit der Fajans-Methode**

1. Transferieren Sie mit der 10 mL Messpipette 10,0 mL der Probe aus der Flasche mit der Aufschrift „**unknown sample**“ in einen 250 mL Erlenmeyerkolben. Verdünnen Sie die entnommene Probe mit destilliertem Wasser auf etwa 100 mL.
2. Entnehmen Sie ein Eppendorf-Gefäß aus dem Druckverschlussbeutel mit der Aufschrift „**dextrin**“ und transferieren Sie den gesamten Inhalt in den Erlenmeyerkolben.
3. Geben Sie 5 Tropfen Dichlorofluorescein-Indikatorlösung („dichlorofluorescein“) dazu.
4. Notieren Sie die genaue Konzentration der Silbernitratlösung ( $\text{AgNO}_3$ ).
5. Füllen Sie eine der Büretten mit der Silbernitratlösung ( $\text{AgNO}_3$ ).
6. Titrieren Sie die unbekanntes Lösung, bis sich diese pink-rot färbt.
7. Notieren Sie das verbrauchte Volumen an Silbernitratlösung ( $\text{AgNO}_3$ ) in mL.
8. Benutzen Sie den gleichen Erlenmeyerkolben, wenn Sie die Titration wiederholen. Dazu entleeren Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens in den Kanister mit der Aufschrift „**Aqueous Waste**“. Danach spülen Sie den Erlenmeyerkolben zweimal mit dest. Wasser.

### **B. Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen durch Titration mit EDTA**

1. Füllen Sie die zweite Bürette mit der Standard-EDTA-Lösung.
2. Notieren Sie die exakte Konzentration der Standard-EDTA-Lösung.
3. Transferieren Sie mit der 25 mL Messpipette 25,0 mL der Probe aus der Flasche mit der Aufschrift „**unknown sample**“ in einen 250 mL Erlenmeyerkolben. Verdünnen Sie die entnommene Probe mit destilliertem Wasser auf etwa 100 mL.
4. Transferieren Sie mit der 1 mL Messpipette 1,0 mL der Pufferlösung („pH 10 buffer“).
5. Geben Sie 3-4 Tropfen EBT-Indikator zu.
6. Titrieren Sie die unbekanntes Lösung mit der Standard-EDTA-Lösung bis zu einer deutlichen Blaufärbung der Lösung.
7. Notieren Sie das verbrauchte Volumen an Standard-EDTA-Lösung in mL.

- Benutzen Sie den gleichen Erlenmeyerkolben, wenn Sie die Titration wiederholen. Dazu entleeren Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens in den Kanister mit der Aufschrift „**Aqueous Waste**“. Danach spülen Sie den Erlenmeyerkolben zweimal mit dest. Wasser.

### Auswertung der Daten

- Bestimmen Sie die Stoffmenge an  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Millimol in 100 mL der unbekanntes Lösung („unknown solution“)
- Bestimmen Sie die Stoffmenge an  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in Millimol in 100 mL der unbekanntes Lösung („unknown solution“).
- Berechnen Sie die  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Massenkonzentrationen in der unbekanntes Lösung („unknown solution“) in g/100 mL.

## Aufgabe 2

### Wasserstoff aus Ammoniakboran

Wasserstoff wird als sauberer und umweltfreundlicher Energieträger der Zukunft betrachtet. Die effektive und sichere Speicherung von Wasserstoff ist eine Schlüsselfrage der Wasserstoffwirtschaft. Unter den Hydriden, die als leistungsfähige, feste Speicher für Wasserstoff betrachtet werden, hat Ammoniakboran ( $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ ) große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die Verbindung besitzt einen hohen Wasserstoffgehalt und ist unter den Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle besonders stabil.



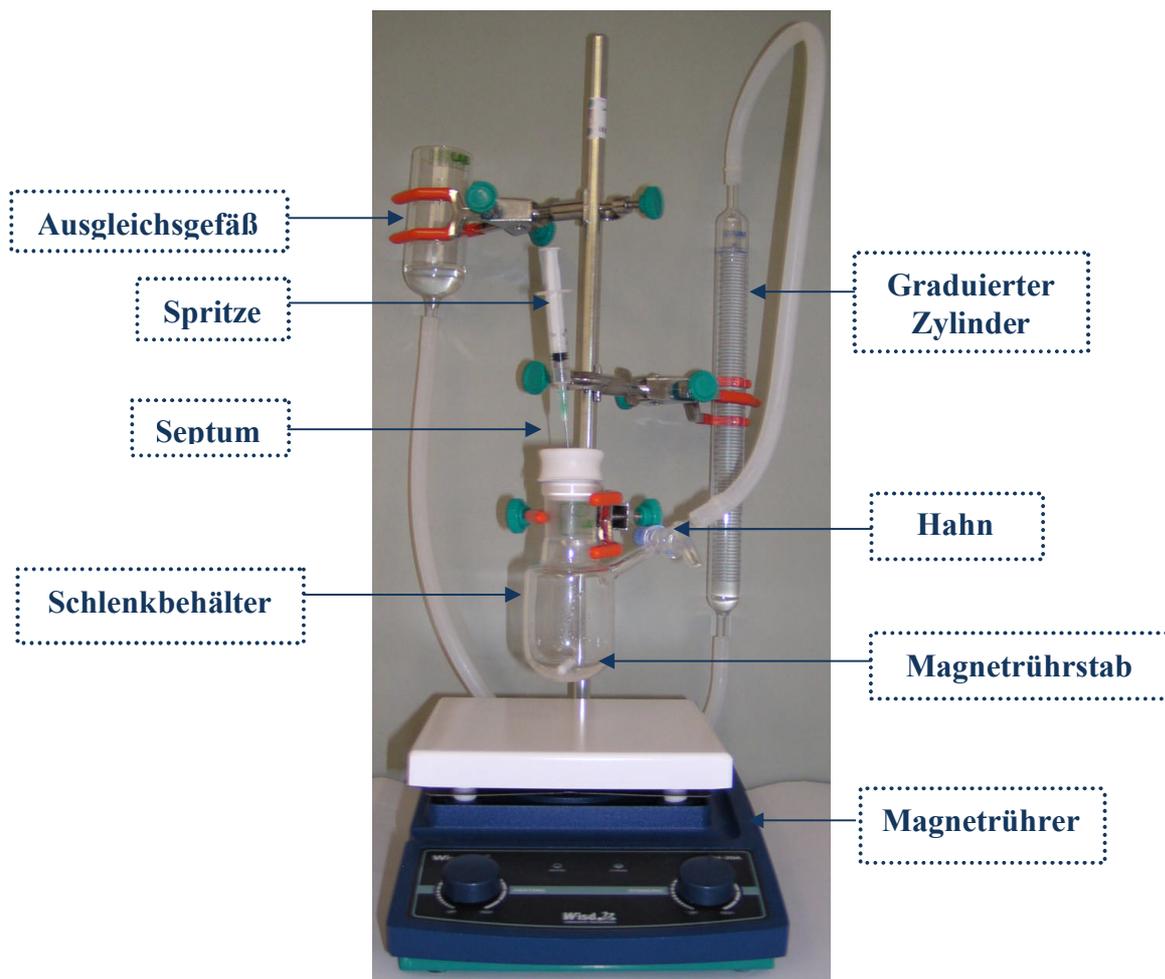
Die wässrige Lösung von Ammoniakboran ist stabil, die Hydrolyse findet nur in Gegenwart eines passenden Katalysators statt. Kürzlich durchgeführte Studien zeigen, dass Palladium(0)-Nanocluster, die durch wasserlösliche Polymere stabilisiert sind, hoch aktive Katalysatoren für die Hydrolyse von Ammoniakboran sind. Palladium(0)-Nanocluster werden in situ durch die Reaktion von Kaliumtetrachloropalladat(II) mit Ammoniakboran in der Gegenwart von Poly-(4-styrenesulfonsäure-co-maleinsäure) erzeugt.

In diesem Experiment wird die katalytische Hydrolyse von Ammoniakboran durchgeführt. Dabei beginnt man mit Kaliumtetrachloropalladat(II) in einer Lösung, die als Vorstufe des eigentlichen Katalysators Poly-(4-styrenesulfonsäure-co-maleinsäure) enthält. Kaliumtetrachloropalladat(II) wird durch Ammoniakboran zu Palladium(0)-Nanoclustern reduziert und durch Poly-(4-styrenesulfon-

säure-co-maleinsäure) stabilisiert. Diese Nanocluster katalysieren dann die Hydrolyse des Ammoniakborans.

### I. Vorbereitung der Versuchsanordnung

1. Überprüfen Sie, ob die Versuchsanordnung entsprechend der auf der nächsten Seite gezeigten Abbildung aufgebaut ist. Sie muss entsprechend befestigt sein, der graduierte Zylinder muss mit dem Schlenkbehälter durch einen Silikonschlauch verbunden sein und ein Magnetrührstab muss sich im Schlenkbehälter befinden.
2. Stellen Sie sicher, dass das Septum abgenommen ist und der Hahn geöffnet ist.
3. Durch Verändern der Höhe des Ausgleichsgefäßes muss der Wasserspiegel im graduierten Zylinder auf null eingestellt werden.
4. Schließen Sie den Hahn am Schlenkbehälter.



## II. Hydrolyse von Ammoniakboran

### A. Ohne Katalysator

1. Überführen Sie die gesamte Ammoniakboran-Lösung (**Solution-A**) vom Glasgefäß mit Hilfe des Trichters in den Schlenkbehälter.
2. Geben Sie die Polymerlösung (**Solution-B**) vom Glasgefäß mit Hilfe des Trichters in den Schlenkbehälter.
3. Verschließen Sie den Schlenkbehälter mit dem Septum, rühren Sie mit 600 rpm (schon am Rührer markiert) und öffnen Sie den Hahn zum graduierten Zylinder. Notieren Sie den Wasserstand als  $V_0$  zur Zeit null. Starten Sie die Stoppuhr.
4. Lesen Sie jede Minute das produzierte Gesamtvolumen an Gas ab und schreiben Sie dieses in die Tabelle auf dem Antwortbogen. Lesen Sie 10 Minuten lang ab und notieren Sie. Danach schalten Sie die Stoppuhr ab.

### B. Mit Katalysator

1. Überführen Sie bei laufendem Rührer die gesamte Kaliumtetrachloropalladat(II)-Lösung (**Solution-C**) vom Glasgefäß in den Schlenkbehälter, indem Sie die Lösung durch das Septum injizieren. Verwenden Sie dazu eine 2,0 mL-Spritze mit Nadel. Lassen Sie die Spritze samt Nadel während des gesamten Experimentes im Septum stecken. Starten Sie die Stoppuhr.
2. Lesen Sie jede Minute das produzierte Gesamtvolumen an Gas ab und schreiben Sie dieses in die Tabelle auf dem Antwortbogen. Lesen Sie 10 Minuten lang ab und notieren Sie. Danach schalten Sie die Stoppuhr ab.

## Auswertung der Daten

### A. Reaktion des Ammoniakborans ohne Katalysator

1. Zeichnen Sie einen Graph: Gasvolumen gegen Zeit im Diagramm 1.
2. Schreiben Sie das Volumen des entstandenen Gases als  $V_{\text{ohne Kat}}$  auf.

### B. Reaktion des Ammoniakborans mit Katalysator

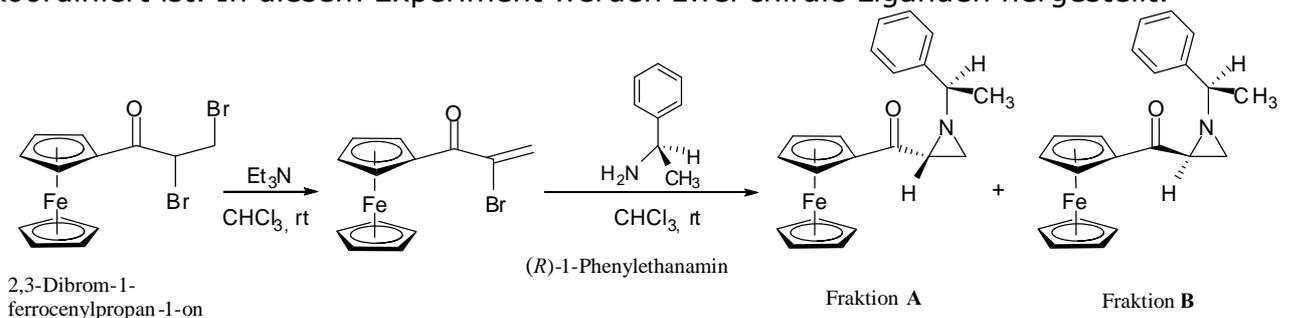
1. Zeichnen Sie einen Graph: Gasvolumen gegen Zeit im Diagramm 2.
2. Berechnen Sie die maximale Stoffmenge (in mol) und das maximale Volumen (in mL) an Wasserstoffgas, das theoretisch durch die Hydrolyse von 29,5 mg Ammoniakboran mit einer Reinheit von 97% w/w bei 25 °C entstehen kann. Der Luftdruck beträgt 690 Torr.

- Berechnen Sie die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung in Ihrem Experiment
  - in mL H<sub>2</sub>/min.
  - in mmol H<sub>2</sub>/min, unter der Annahme von 25 °C. Der Luftdruck beträgt 690 Torr.
- Berechnen Sie die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung pro Mol Palladium in der Einheit (mol H<sub>2</sub>)·(mol Pd)<sup>-1</sup>·(min)<sup>-1</sup> in Ihrem Experiment. Die Reinheit von Kaliumtetrachloropalladat(II) ist 98% w/w.

### Aufgabe 3

#### Synthese, Reinigung und Trennung eines Gemisches von Diastereomeren

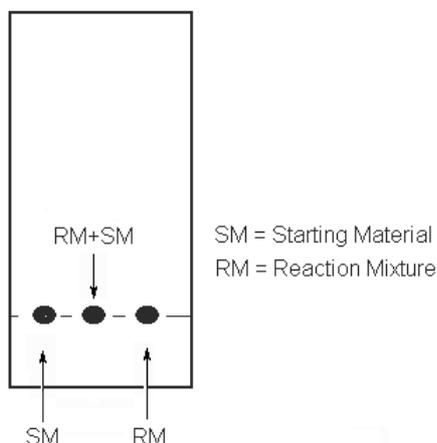
In der Natur finden sich viele Verbindungen in der Form von einzelnen Enantiomeren oder Diastereomeren, wie beispielsweise Zucker, Aminosäuren, Steroide usw. Einige dieser Verbindungen sind biologisch aktiv und werden als Arzneimittel eingesetzt. Daher sind asymmetrische Synthesen von organischen Verbindungen wichtig. Eine Methode für asymmetrische Synthesen von organischen Verbindungen verwendet einen Metallkatalysator, in welchem das Metall an ein chirales organisches Molekül, einen sogenannten chiralen Liganden, koordiniert ist. In diesem Experiment werden zwei chirale Liganden hergestellt.



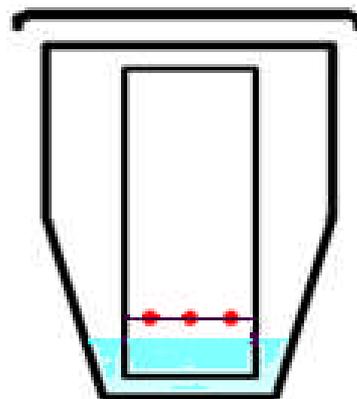
#### A. Synthese

- Die Triethylamin-Lösung in Fläschchen 1 (**V1**) wird mit Hilfe der Spritze durch das Septum in den 10 mL Rundkolben (**Rxn RB**) injiziert. Der Rundkolben enthält bereits 0,50 mmol 2,3-Dibrom-1-ferrocenylpropan-1-on.
- Die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Hilfe des Magnetrührers gerührt (Einstellung 600 rpm, wie am Rührer markiert).

3. Danach wird mit Hilfe der im 1. Schritt verwendeten Spritze die (*R*)-1-Phenylethanamin-Lösung aus Fläschchen 2 (V2) durch das Septum in die Reaktionsmischung injiziert.
4. Die Reaktionsmischung wird für weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.
5. Nach Ende der Reaktionszeit wird der Rührer abgestellt und eine Dünnschichtchromatographie, TLC, wie folgt durchgeführt:
  - i) Überprüfen Sie ihre TLC-Platte auf Beschädigungen, bevor Sie diese gebrauchen. Ungebrauchte, beschädigte Platten werden auf Nachfrage ohne Strafpunkte ersetzt.
  - ii) Zeichnen Sie die Startlinie im unteren Bereich der Platte mit einem Bleistift ein (Abb. 2.1).
  - iii) Tragen Sie links und in der Mitte auf der Startlinie der TLC-Platte jeweils zweimal das Ausgangsmaterial („Starting Material“ SM) aus dem Fläschchen SM auf. Die Reaktionsmischung („Reaction Mixture“ RM) wird auf die gleiche Platte jeweils einmal in der Mitte und einmal rechts aufgebracht (siehe Abb. 2.1). Verwenden Sie für jede Probe eine neue Kapillare!
  - iv) Entwickeln Sie die TLC-Platte in der Laufkammer mit dem Laufmittel („eluent“). Kennzeichnen Sie die Laufmittelfront mit dem Bleistift.
  - v) Wenn die TLC-Platte getrocknet ist wird sie in den Druckverschlussbeutel TLC1 gegeben.



**Abb. 2.1.** TLC-Platte



**Abb. 2.2** TLC-Platte in der Laufkammer



- Schließen Sie den Hahn und geben Sie etwa 1,0 mL Laufmittel mit der Pasteurpipette auf die Säule. Öffnen Sie den Hahn. Wenn das Laufmittel sich knapp oberhalb des Silica-Gels befindet, geben Sie langsam 2 – 3 mL Laufmittel auf die Säule, ohne den Hahn zu schließen.
- Füllen Sie die Säule mit dem Laufmittel auf. **ACHTUNG: Beim Auffüllen darf das Silica-Gel auf keinen Fall aufgewirbelt werden!**
- Um die Chromatographie zu beschleunigen, können Sie durch Aufsetzen der Vorrichtung zur Druckerzeugung (Klammer!) etwas Druck auf die Säule geben. **ACHTUNG: Geben Sie nicht zu viel Druck auf die Säule. Füllen Sie von Zeit zu Zeit Laufmittel nach, damit die Säule nicht trocken läuft!**
- Sie sollen zwei Hauptfraktionen **A** und **B** sammeln. Verwerfen Sie jede Teilfraktion vor der Hauptfraktion **A** und zwischen den Hauptfraktionen **A** und **B**. Geben Sie diese in den Abfallbehälter **Organic Waste**.
- Die erste Hauptfraktion wird im 100 mL Erlenmeyerkolben gesammelt und mit Fraktion **A** bezeichnet.
- Die zweite Hauptfraktion wird im 250 mL Erlenmeyerkolben gesammelt und mit Fraktion **B** bezeichnet.
- Nach Auffangen der Fraktion **B** ist die Chromatographie beendet und der Hahn kann geschlossen werden.

### **C. Analyse**

- Führen Sie eine weitere Dünnschichtchromatographie durch. Tragen Sie dafür das Ausgangsmaterial (**SM**) zweimal auf dem Startpunkt links auf die TLC-Platte auf. Auf den Punkt in der Mitte wird zweimal die Fraktion **A** aufgetragen. Auf den rechten Punkt wird fünfmal die Fraktion **B** getupft. Die Platte wird entwickelt und nach dem Trocknen in den Druckverschlussbeutel **TLC2** gesteckt.
- Mit Hilfe des 50 mL Messzylinders wird das Volumen der Fraktion **A** bestimmt und der Wert im Antwortbogen eingetragen.
- Mit Hilfe des 250 mL Messzylinders wird das Volumen der Fraktion **B** bestimmt und der Wert im Antwortbogen eingetragen.

4. Mit einer 2 mL Messpipette werden 2,0 mL der Fraktion **A** in den 10 mL Messkolben gefüllt und mit dem Laufmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt. Der Kolben wird geschüttelt. Mit einer Pasteurpipette wird die UV/Vis-Küvette mindestens zu  $\frac{3}{4}$  mit der verdünnten Fraktion **A** aus dem Messkolben gefüllt. Bitten Sie die/den Assistentin/en um die spektrophotometrische Messung der Absorption bei 450 nm und tragen Sie das Ergebnis im Antwortbogen ein.
5. Fraktion **B** wird direkt ohne Verdünnung mit einer Pasteurpipette in die UV/Vis-Küvette gefüllt. Auch hier sollte die Füllhöhe mindestens  $\frac{3}{4}$  des Volumens betragen. Bitten Sie die/den Assistentin/en um die spektrophotometrische Messung der Absorption bei 450 nm und tragen Sie das Ergebnis im Antwortbogen ein.

### Auswertung der Daten

1. Zeichnen Sie die TLC-Platte **TLC1** in das entsprechende Feld im Antwortbogen ab.
2. Zeichnen Sie die TLC-Platte **TLC2** in das entsprechende Feld im Antwortbogen ab.
3. Berechnen Sie die  $R_f$ -Werte der aufgetrennten Substanzen (Punkte) auf der TLC2-Platte (Fraktion **A**, Fraktion **B** und Ausgangsmaterial **SM**) und tragen Sie die Werte im Antwortbogen ein.
4. Der molare Extinktionskoeffizient,  $\epsilon$ , beträgt  $404 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  für **A** und  $400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  für **B** bei 450 nm. Berechnen Sie:
  - i) die Ausbeute der Fraktion **A** in Prozent bezogen auf das Startmaterial
  - ii) die Ausbeute der Fraktion **B** in Prozent bezogen auf das Startmaterial

## Die Lösungen der theoretischen Klausur

### Lösung Aufgabe 1

a) Geschwindigkeit  $R = k \cdot p(\text{NO})^a \cdot p(\text{H}_2)^b$       $a = 2$       $b = 1$

$$k = \frac{8,66 \cdot 10^{-2} \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1}}{(100 \text{ Torr})^2 \cdot 60 \text{ Torr}} \quad k = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

b)  $R = \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = -1/2 \cdot \frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (200 \text{ Torr})^2 \cdot 100 \text{ Torr}$

$$R = 0,40 \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1} \quad - \frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 0,80 \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1}$$

c)  $p(\text{NO}) \gg p(\text{H}_2) \Rightarrow R = k' \cdot p(\text{H}_2)$  mit  $k' = k \cdot p(\text{NO})^2$   
 $k' = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (8,00 \cdot 10^2 \text{ Torr})^2 = 0,064 \text{ s}^{-1}$   
 $t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad t_{1/2} = 10,8 \text{ s}$

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  $\text{N}_2\text{O}_2$ :

$$\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = k_1 \cdot p(\text{NO})^2 - k_{-1} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2) = 0$$

$$\Rightarrow p(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + p(\text{H}_2)} \quad \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{H}_2) \cdot \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)}$$

$$\text{Geschwindigkeitsgesetz } \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_1 \cdot k_2 \cdot p(\text{H}_2) \cdot \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)}$$

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 2

a)  $q_v = \Delta E = \Delta H - \Delta n_g \cdot R \cdot T$

für 1 mol  $\text{NH}_3$  gilt:  $\Delta H = 1,5 \cdot (-285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -382,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta n_g = -1,25 \text{ mol}$$

$$\Delta E = -382,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1,25 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta E = -379,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{O}_2) = 14,40 \text{ g} / (32 \text{ g/mol}) = 0,450 \text{ mol}$$

es reagierten  $(4/3) \cdot 0,450 \text{ mol} = 0,600 \text{ mol NH}_3$

$$q_v = \Delta E = 0,600 \text{ mol} \cdot (-379,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -228 \text{ kJ}$$

b) i.  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15,0 \text{ mL} \cdot 0,0100 \text{ mol/L} = 0,150 \text{ mmol}$

es reagierten mit Natronlauge:  $1/2 \cdot \text{Verbrauch}(\text{NaOH})$

$$= 1/2 \cdot 10,64 \text{ mL} \cdot 0,0200 \text{ mol/L} = 0,1064 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

es reagierten mit Ammoniak:  $0,150 \text{ mmol} - 0,1064 \text{ mmol} = 0,0436 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$

$$n(\text{NH}_3) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,0436 \text{ mmol} = 8,72 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{8,72 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{10 \text{ mL}} = 8,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



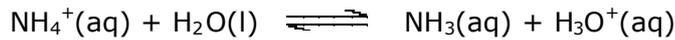
$$c_0(\text{NH}_3) - x \quad x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,00872 - x} \Leftrightarrow x^2 + 1,8 \times 10^{-5} \cdot x - 1,584 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = 3,96 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}(\text{OH}) = 14 - \log 3,96 \cdot 10^{-4} = 10,59$$



$$K_b = K_w/K_s = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,1 \cdot 10^{-2} = 9,1 \cdot 10^{-13}$$



$$K_s = K_w/K_b = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 8,6 \cdot 10^{-10}$$

iii.  $\text{pH} > 7$

### Lösung Aufgabe 3



$$\Delta E = 2 \cdot E(\text{HD}) - E(\text{H}_2) - E(\text{D}_2)$$

$$v = 0 \text{ bei } 0 \text{ K} \Rightarrow E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon$$

$$\Delta E = 2 \cdot (E_0 + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\text{HD}}) - (E_0 + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\text{H}_2}) - (E_0 + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\text{D}_2}) = \varepsilon_{\text{HD}} - \frac{1}{2} \cdot (\varepsilon_{\text{H}_2} + \varepsilon_{\text{D}_2})$$

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{HD}} \cdot (1 - \frac{1}{2} \cdot (1,1546 + 0,8167)) = 0,01435 \cdot \varepsilon_{\text{HD}}$$

$$\mu(\text{HD}) = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{D}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}}} = \frac{1,0078 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 2,0141 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} / N_A^2}{(1,0078 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} + 2,0141 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / N_A} = 1,1154 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{575,11 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1,1154 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 7,5724 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = 7,5724 \cdot 10^{-20} \text{ J} \cdot N_A = 45600 \text{ kJ/mol}$$

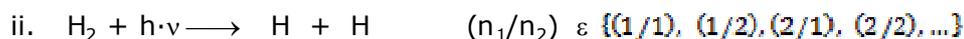
$$\Delta E = 0,01435 \cdot \varepsilon_{\text{HD}} = 0,6544 \text{ kJ/mol}$$



$$v = \frac{7,5724 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 1,1428 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$



$$\Delta E = 4,478 \text{ eV}$$



Die Energie von  $\text{H}_2$  im Grundzustand beträgt  $-31,675 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 77,0 \text{ nm}$

$$E/\text{Photon} = h \cdot v/c = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{77 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 2,58 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 16,105 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E(n_1) + E(n_2) - E(\text{H}_2) = -\frac{E_{\text{H}}}{n_1^2} - \frac{E_{\text{H}}}{n_2^2} - (-31,675 \text{ eV}) < 16,105 \text{ eV}$$

$$(n_1/n_2) = (1/1):$$

$$\Delta E = -\frac{13,5984 \text{ eV}}{1^2} - \frac{13,5984 \text{ eV}}{1^2} + 31,675 \text{ eV} = 4,448 \text{ eV}$$

$$\text{kinetische Energie} = 16,105 \text{ eV} - 4,448 \text{ eV} \approx 11,7 \text{ eV}$$

$$(n_1/n_2) = (2/1) \text{ oder } (n_1/n_2) = (1/2):$$

$$\Delta E = -\frac{13,5984 \text{ eV}}{1^2} - \frac{13,5984 \text{ eV}}{2^2} + 31,675 \text{ eV} = 14,677 \text{ eV}$$

$$\text{kinetische Energie} = 16,105 \text{ eV} - 14,677 \text{ eV} \approx 1,43 \text{ eV}$$

$$(n_1/n_2) = (2/2):$$

$$\Delta E = -\frac{13,5984 \text{ eV}}{2^2} - \frac{13,5984 \text{ eV}}{2^2} + 31,675 \text{ eV} = 24,880 \text{ eV} > 16,105 \text{ eV}$$

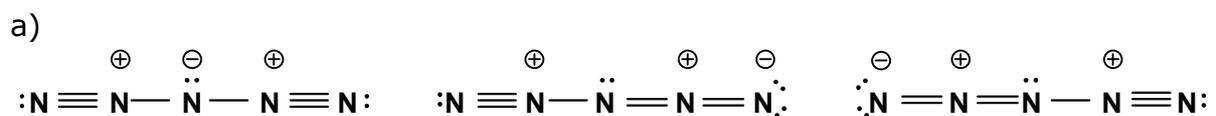
Möglichkeiten:  $(n_1/n_2) \in \{(1/1), (1/2), (2/1)\}$

- d) Ionisierungsenergie von H:  $IE(H) = -\frac{13,5984 \text{ eV}}{1^2} - \frac{-13,5984 \text{ eV}}{1^2} = 13,598 \text{ eV}$
- $H_2^+ + e^- \longrightarrow H_2$                        $EA(H_2^+) = -IE(H_2)$   
 $H_2^+ \longrightarrow H^+ + H$                        $DE(H_2^+) = 2,650 \text{ eV}$   
 $H \longrightarrow H^+ + e^-$                        $IE(H) = 13,598 \text{ eV}$   
 $H_2 \longrightarrow H + H$                        $DE(H_2) = 4,478 \text{ eV}$   
 $EA(H_2^+) = DE(H_2^+) - IE(H) - DE(H_2) = (2,650 - 13,598 - 4,478) \text{ eV} = -15,426 \text{ eV}$

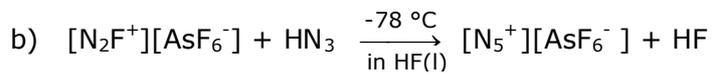
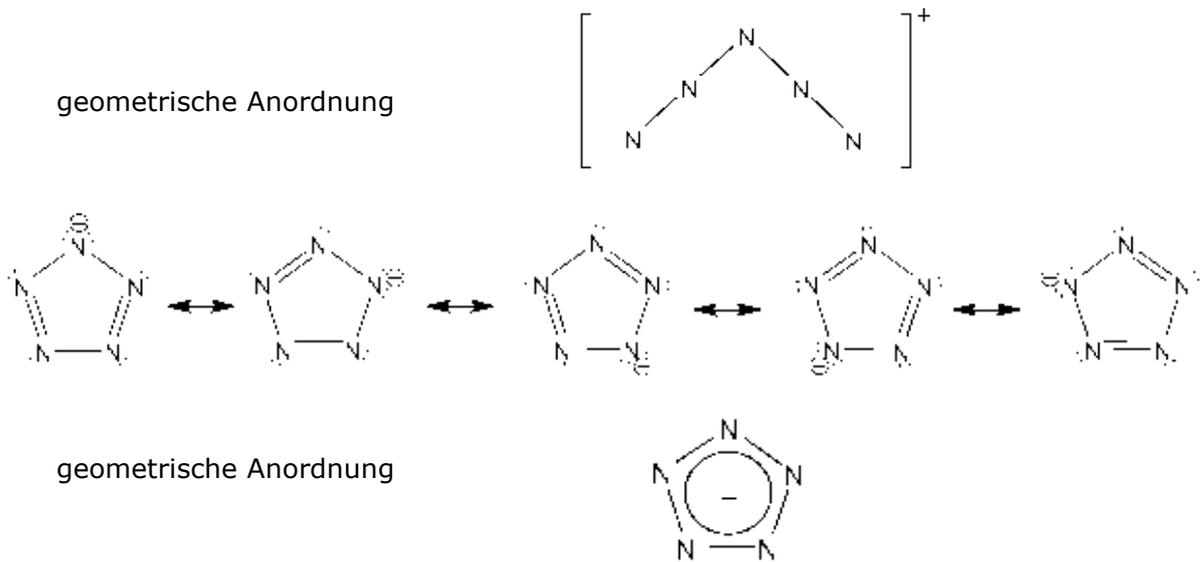
### Lösung Aufgabe 4

- a)  $n(H_2) = \frac{100 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 1,0 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2/\text{min}$   
 $\frac{4,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2/\text{min}}{92 \text{ mol } H_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ru}$   
 $4,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ru} \cdot 101,07 \text{ g/mol} = 4,50 \text{ mg Ru}$
- b)  $n(NaBH_4) = 0,10 \text{ mol}$   
 $n(H_2, \text{ freigesetzt}) = 4 \cdot n(NaBH_4) = 0,40 \text{ mol}$                        $t = \frac{0,40 \text{ mol } H_2}{4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2/\text{min}} = 98 \text{ min}$
- c)  $v = k \cdot c(Ru) = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot c(Ru)$                        $\frac{e^{-E_a/RT_{298}}}{e^{-E_a/RT}} = 1/2$   
 $\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) = \ln 1/2$                        $\frac{42,0 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) = \ln 2$   
 $T = 311 \text{ K}$  entsprechend  $38 \text{ }^\circ\text{C}$
- d)  $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$                        $2 \cdot -2,37 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = -4 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot E^\circ$   
 $E^\circ = 1,23 \text{ V}$                        $1,23 \text{ V} = E^\circ_{\text{Kathode}} - (-8,83 \text{ V})$                        $E^\circ_{\text{Kathode}} = 0,40 \text{ V}$
- e)  $2,5 \text{ A} \cdot 3,0 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 27000 \text{ C}$   
 $n(O_2) = 27000 \text{ C} / (4 \cdot 96485 \text{ C}) = 0,0700 \text{ mol}$   
 $V(O_2) = \frac{0,070 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = 1,71 \text{ L}$                        $V_{\text{Luft}} = 8,55 \text{ L}$
- f)  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E^\circ$                        $\Delta G = -4 \cdot 96485 \cdot 1,23 \text{ J/mol} = 474,7 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$                        $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$   
 $\Delta S^\circ = -326,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$                        $\Delta H^\circ = -474 \text{ kJ/mol} + 298 \text{ K} \cdot 326,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta H^\circ = -571,4 \text{ kJ/mol}$                        $w_{\text{max}} = \Delta G^\circ = -474,7 \text{ kJ/mol}$   
 $\eta = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Wärme}}$                        $\eta = \frac{-474,7 \text{ kJ/mol}}{-571,4 \text{ kJ/mol}} = 0,83$
- g)  $\eta = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}$  mit  $\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$  ergibt sich  $\frac{T_C}{T_H} = \frac{q_C}{q_H}$   
 $\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$                        $0,83 = 1 - \frac{313 \text{ K}}{T_H}$                        $T_H = 1841 \text{ K}$  oder  $1568 \text{ }^\circ\text{C}$

### Lösung Aufgabe 5



IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur



c) Das gesuchte Verhältnis ist die Gleichgewichtskonstante der  $\text{trans} \rightleftharpoons \text{cis}$  Reaktion

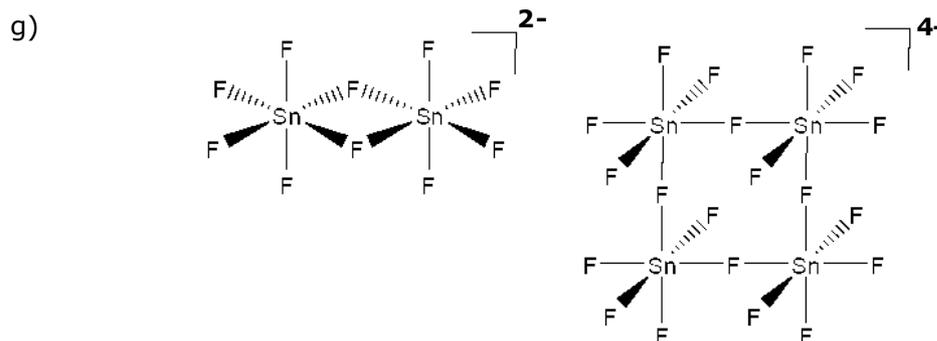
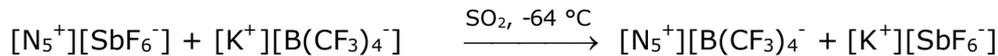
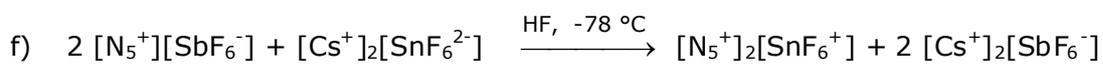
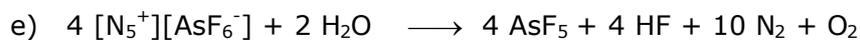
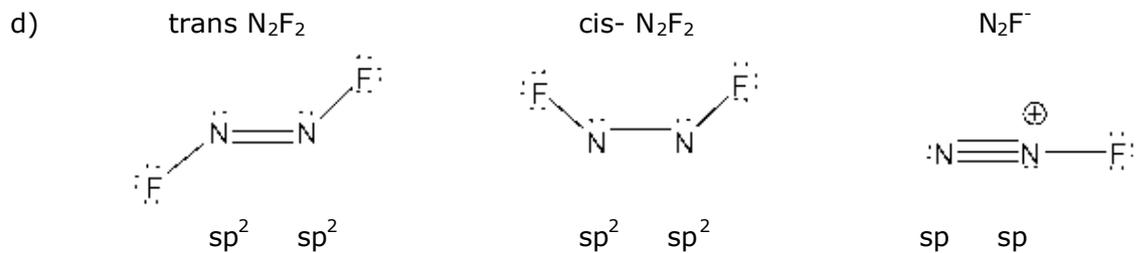
$$K = \text{cis/trans} \quad \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = (62,03 - 67,31) \text{ kJ/mol} = -5,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

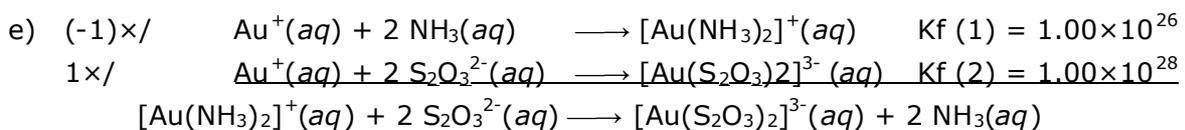
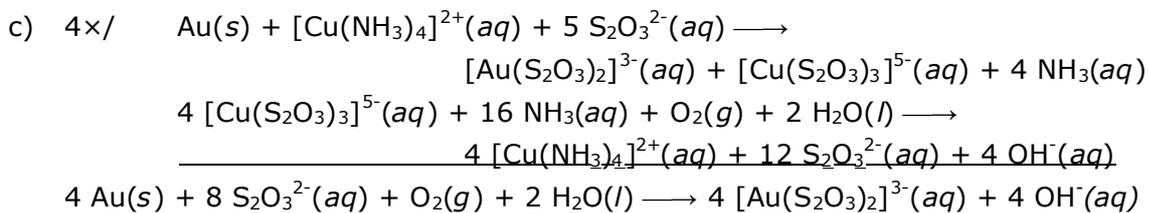
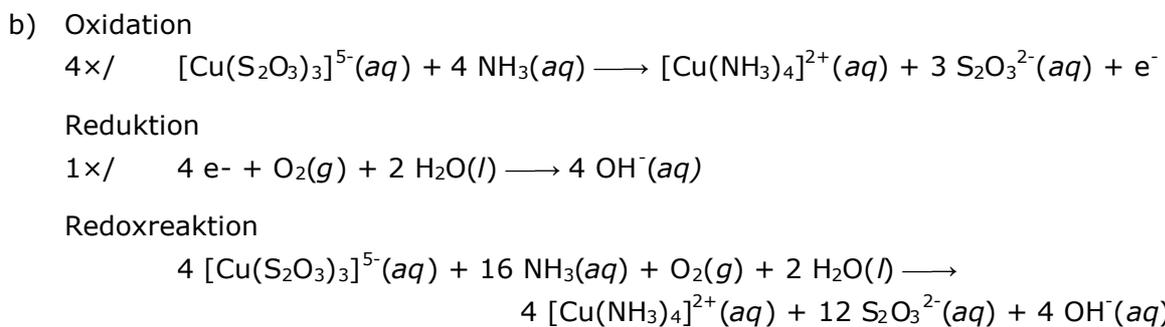
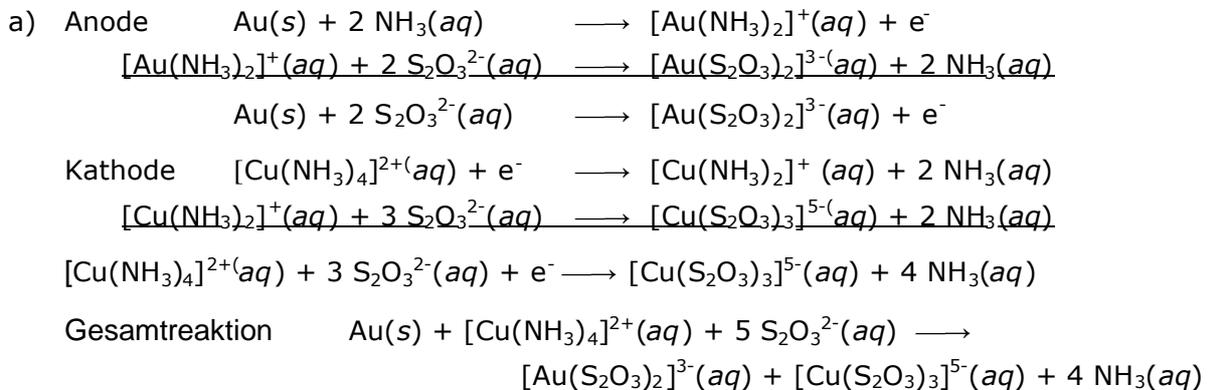
$$\Delta S^\circ = (266,50 - 262,10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -5,28 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 4,40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -6,59 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(-6590 \text{ J/mol})/(8,314 \cdot 298 \text{ J/mol})} = 14,3$$



**Lösung Aufgabe 6**

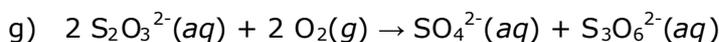
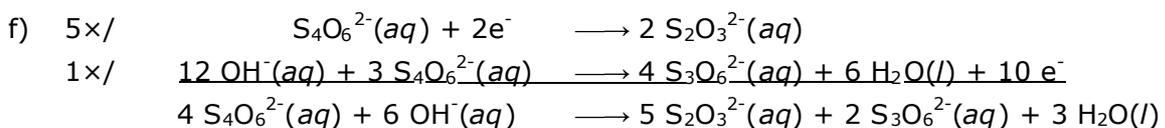


$$K_{\text{eq}} = K_f(2)/K_f(1) = 1.00 \times 10^2$$

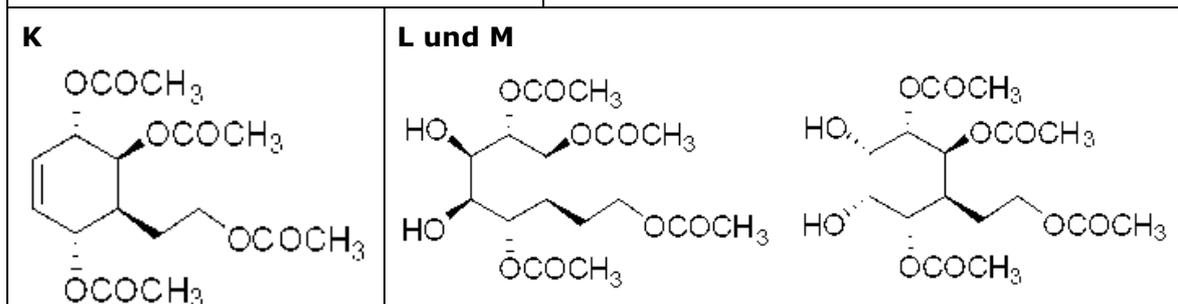
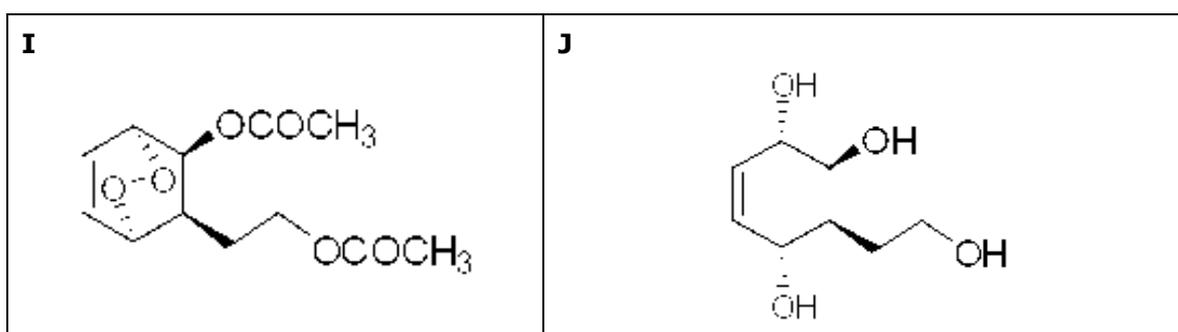
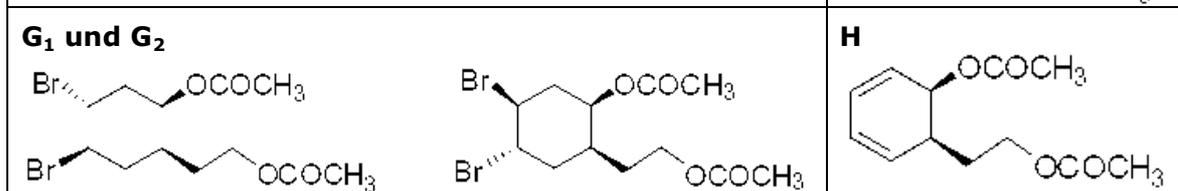
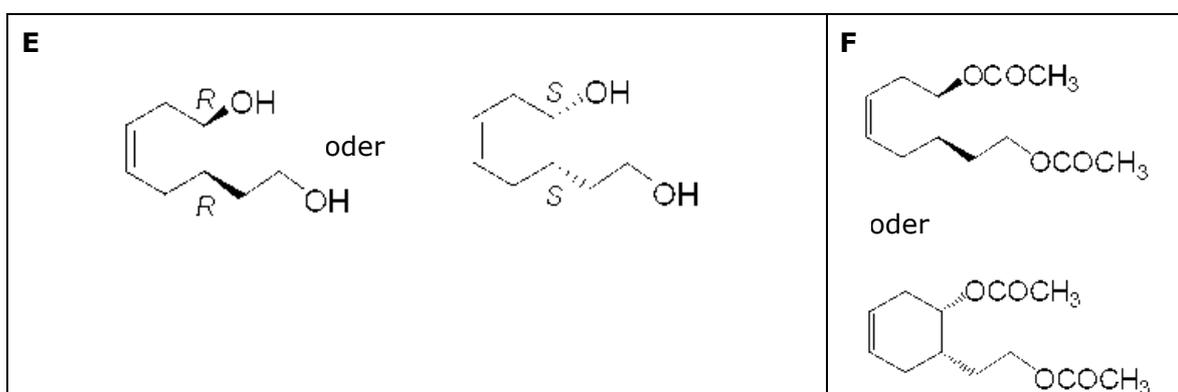
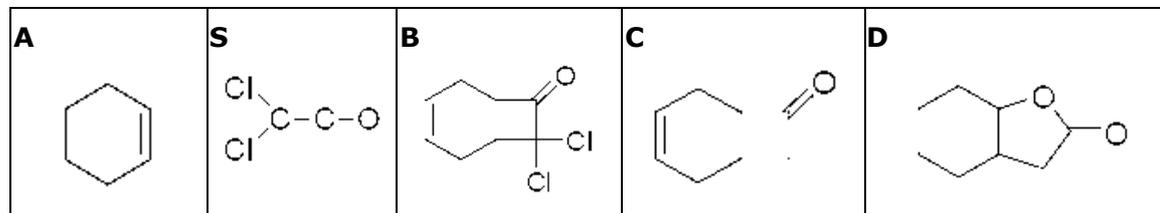
$$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 5.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

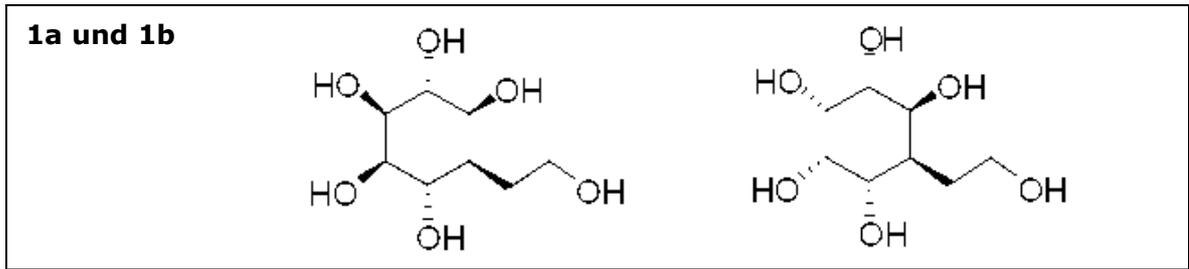
$$K_{\text{eq}} = \frac{0,100^2 \cdot x}{(5,50 \cdot 10^{-5} - x) \cdot 0,100^2} = 1.00 \cdot 10^2 \quad x = 5,445 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{5,445 \cdot 10^{-5}}{5,50 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 \% = 99,0 \% \text{ liegen als } [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(aq) \text{ vor.}$$

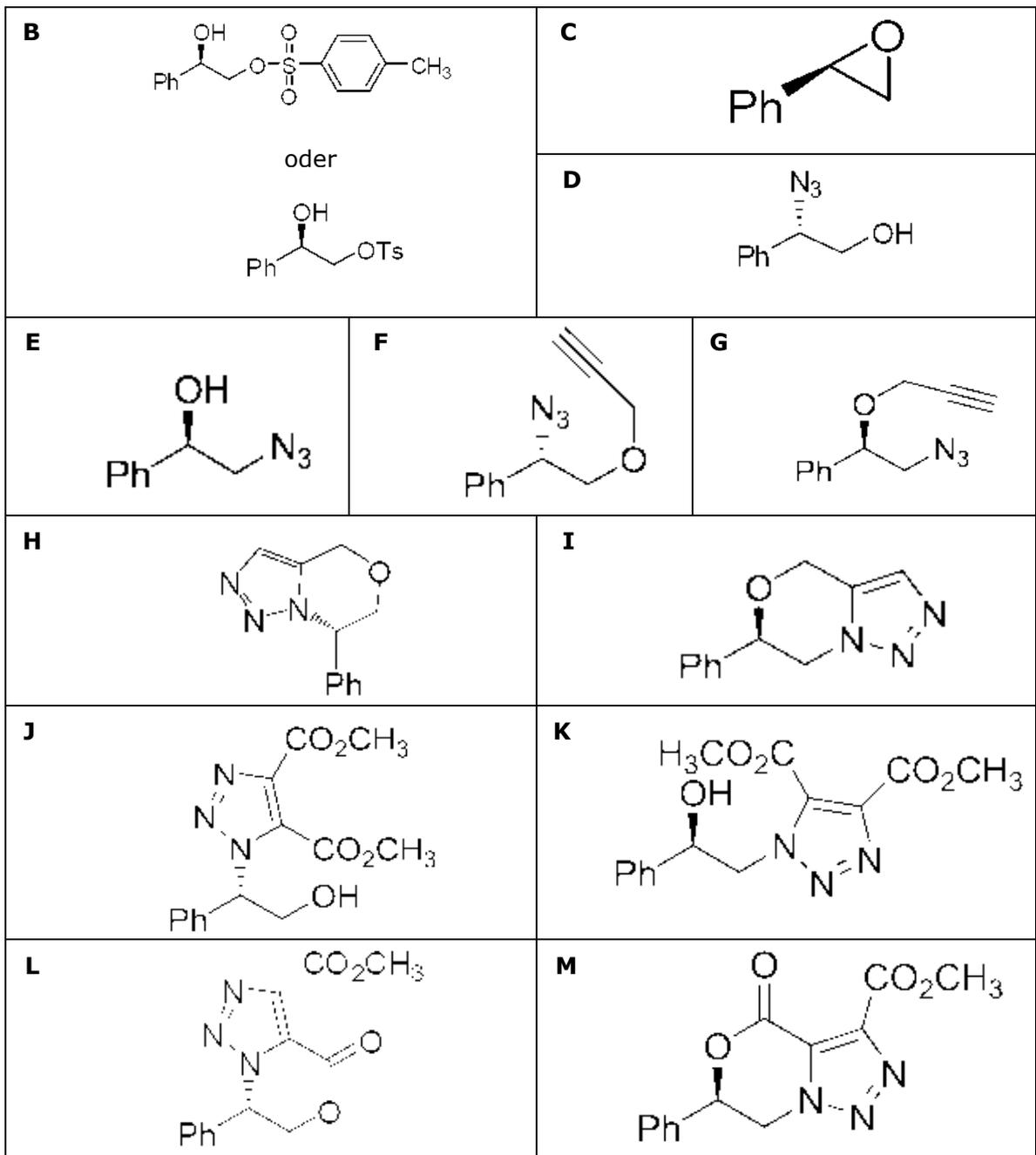


**Lösung Aufgabe 7**





**Lösung Aufgabe 8**



## Die deutsche Mannschaft

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

Florian Berger	Haus Overbach, Jülich	11 NRW
Nina Biber	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium, Heidelberg	12 Ba.-Wü.
Daniel Bitterlich	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	12 Sachs.
Philipp Borken	Kreisgymnasium St. Ursula, Haselünne	11 N.-S.
Jakob Dahl	Internatsschule Schloss Hansenberg, Geisenheim	13 Hessen
Toshiki Ishii	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	12 Brand.
Georg Krause	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	11 Sachs.
Henryk Laqua	Alexander-von-Humboldt-Gymnasium, Greifswald	11 M.-V.
Alexander Neef	Werner-von-Siemens-Gymnasium, Regensburg	12 Bayern
Andreas Ohligschläger	Freiherr-vom-Stein-Gymnasium, Betzdorf	13 Rh.-Pf.
Erik Paternoga	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	11 Thü.
Martin Peschel	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thü.
Sven Richter	Städtisches Gymnasium, Löhne	13 NRW
Eike Jan Schön	Marion-Dönhoff-Gymnasium, Nienburg	13 N.-S.
Georg Späth	Gymnasium Vogelsang, Solingen	12 NRW
Conrad Szczuka	Erftgymnasium, Bergheim	11 NRW

An der **43. Internationalen ChemieOlympiade 2011 in Ankara** nahmen 70 Länder mit insgesamt 273 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 17.

Florian Berger	(93 % Rang 14)	Goldmedaille
Toshiki Ishii	(82 % Rang 74)	Silbermedaille
Georg Krause	(83 % Rang 72)	Silbermedaille
Andreas Ohligschläger	(73 % Rang 111)	Bronzemedaille

Betreuer:

Pd Dr. Sabine Nick	(Headmentor)
Wolfgang Hampe	(Mentor)
Dr. Stefan Schwarzer	(Scientific observer)



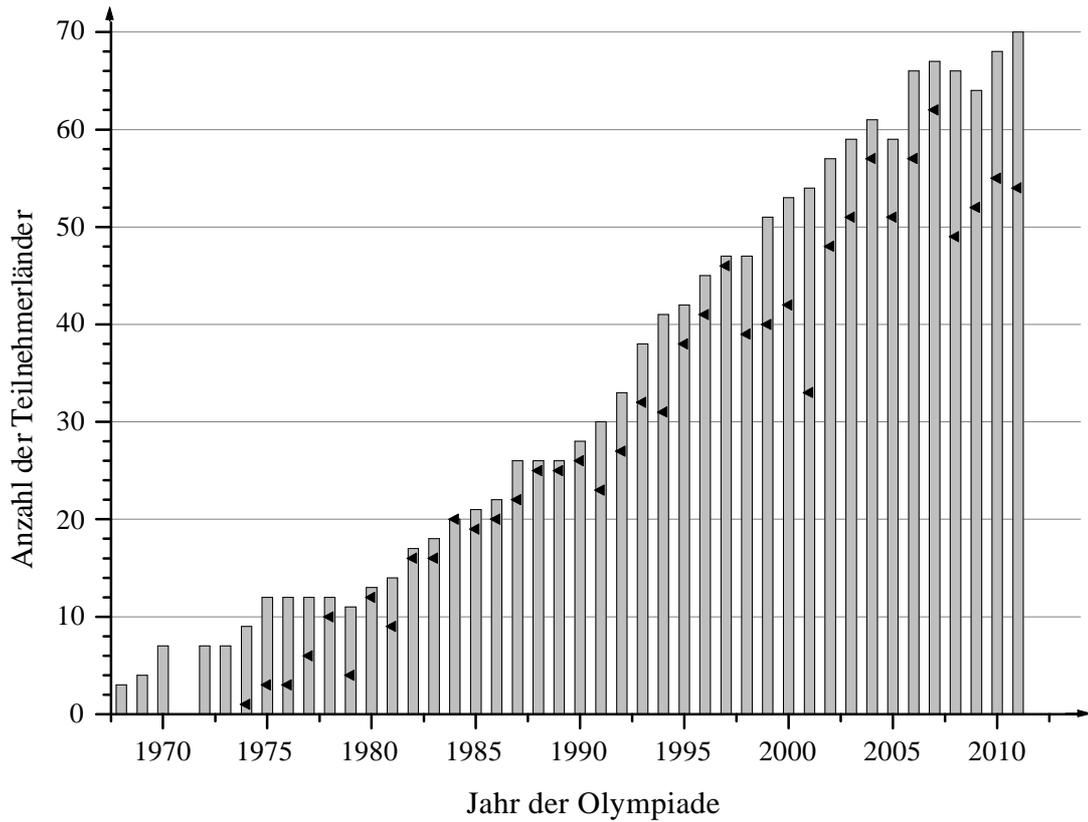








## Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



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

## Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

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

Austragung in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	
1.	SU	SU	<b>DDR</b>	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	<b>D</b>	SU	NL	SU	RC	
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	<b>D</b>	CS	<b>D</b>	SU	CS	CS	PL	RC	<b>D</b>	
.	CS	PL	H	H	<b>D</b>	RO	<b>DDR</b>	PL	PL	<b>D</b>	SU	<b>D</b>	<b>D</b>	RO	USA	
.	H	BG	PL	PL	<b>DDR</b>	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL	
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	<b>D</b>	GB	
.	<b>DDR</b>	<b>DDR</b>	RO	A	H	S	RO	<b>D</b>	SU	A	GB	H	USA	F	<b>DDR</b>	
.	BG	S	BG	<b>D</b>	A	H	BG	<b>DDR</b>	H	F	PL	<b>DDR</b>	H	GB	N	
.	YU	CS	CS	<b>DDR</b>	RO	<b>D</b>	CS	RO	BG	<b>DDR</b>	USA	PL	BG	PL	RO	
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	<b>DDR</b>	PL	RO	USA	F	H	H	
10	<b>D*</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	<b>DDR</b>	SU	
.		YU	YU	YU	TR	<b>DDR</b>	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I	
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL	
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG	
.								I	RO	DK	F	N	<b>DDR</b>	A	CS	
15		* Teilnahme außer Konkurrenz								DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP	
.									I	I	I	YU	DK	N	F	
.										YU	GR	B	B	DK	A	
.											YU	GR	FIN	I	FIN	
20											B	DK	GR	GR	CDN	
.												C	KWT	C	DK	
.													YU	B	C	
.														YU	S	
.														CDN	B	
25														CH	CH	
.														KWT	KWT	

(Liste der Abkürzungen siehe Seite154)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	<b>DDR</b>	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	<b>D</b>	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	<b>D</b>	USA	ROK	RUS
.	RC	<b>D</b>	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	<b>D</b>	<b>D</b>	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	<b>D</b>	<b>D</b>	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	<b>D</b>	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	<b>DDR</b>	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	<b>D</b>	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	<b>D</b>	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	<b>D</b>	<b>D</b>
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35				CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40					C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 154)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 154)

## Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
ARM	Armenien	LV	Lettland
AUS	Australien	LT	Litauen
AZ	Aserbeidschan	MAL	Malaysia
B	Belgien	MD	Republik Moldau
BG	Bulgarien	MEX	Mexiko
BR	Brasilien	MGL	Mongolei
BY	Weißrußland	N	Norwegen
C	Kuba	NL	Niederlande
CDN	Kanada	NZ	Neuseeland
CH	Schweiz	P	Portugal
CR	Costa Rica	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PK	Pakistan
CY	Zypern	PL	Polen
CZ	Tschechische Republik	RA	Argentinien
D	Bundesrepublik Deutschland	RI	Indonesien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RC	China
DK	Dänemark	RO	Rumänien
E	Spanien	ROK	Südkorea
EAK	Kenia	ROU	Uruguay
EST	Estland	RUS	Russische Föderation
ET	Ägypten	S	Schweden
F	Frankreich	SGP	Singapur
FIN	Finnland	SK	Slowakische Republik
GB	Großbritannien	SLO	Slowenien
GR	Griechenland	SU	Sowjetunion
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	T	Thailand
H	Ungarn	TJ	Tadschikistan
HR	Kroatien	TM	Turkmenistan
I	Italien	TPE	Chinese Taipei
IL	Israel	TR	Türkei
IND	Indien	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
IS	Island	WAN	Nigeria
J	Japan	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YVA	Venezuela
KWT	Kuwait		

## Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung)  (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	  (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt Andreas
1984	Andreas Poredda Roland Püschel	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

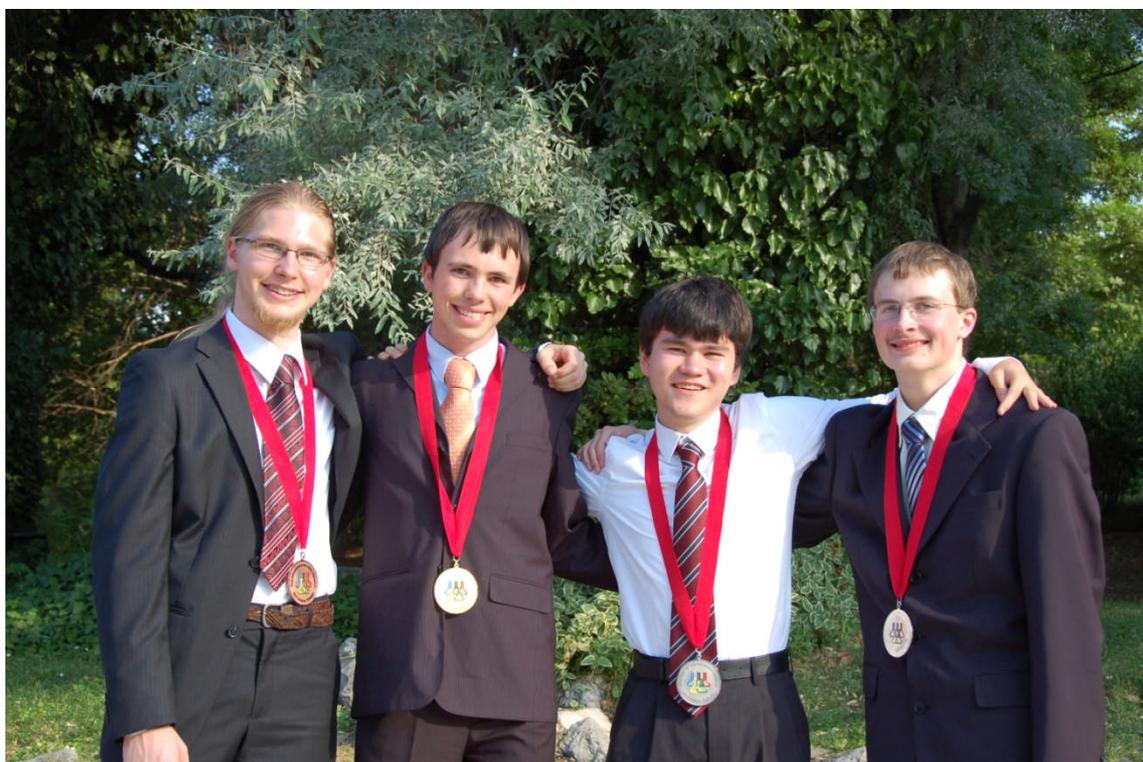
	Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönenheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	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
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	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

	Thoralf Krahl	(Silber, Platz 38)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Ulf Peters	(Silber, Platz 49)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann	(Gold, Platz 17)	Karls gymnasium, Stuttgart
	Erich Goll	(Bronze, Platz 65)	Albert-Einstein-Gym., Böblingen
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 21)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Jörg Wagler	(Silber, Platz 38)	Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob	(Bronze, Platz 90)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 4)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Felix Plamper	(Gold, Platz 11)	Kepler-Gymnasium, Weiden
	Dmitrij Rappoport	(Gold, Platz 18)	Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand	(Gold, Platz 16)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lutz Dittrich	(Bronze, Platz 64)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder
	Mark Sevecka	(Gold, Platz 20)	Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut
	Hans Jakob Wörner	(Bronze, Platz 66)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka	(Bronze, Platz 96)	Gymnasium Athenäum, Stade
	Michael Müller	(Silber, Platz 60)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 10)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
	Matthias Zimmer	(Silber, Platz 53)	Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte	(Silber, Platz 62)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz
	Alexander Bunge	(Silber, Platz 65)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Michael Müller	(Silber, Platz 32)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Johannes Rauh	(Silber, Platz 37)	Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge	(Silber, Platz 58 )	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Dominik Ehni	(Bronze, Platz 92)	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach
	Ulrich Lüßmann	(Platz 137 )	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Robert Totzauer	(Bronze, Platz 71)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel	(Silber, Platz 37)	Gymnasium Ernestinum, Coburg
	Peter Ledochowitsch	(Silber, Platz 73)	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin
	Lars Plate	(Silber, Platz 60)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Alexander Rodenberg	(Gold, Platz 27)	Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig	(Gold, Platz 18)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Richard Wendler	(Gold, Platz 22)	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld
	Vladislav Kulikov	(Silber, Platz 61)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth
	Martin Dietterle	(Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell	(Gold, Platz 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm	(Gold, Platz 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck	(Silber, Platz 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann	(Silber, Platz 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns	(Silber, Platz 46)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden
	Malte M. Gersch	(Silber, Platz 41)	Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer
	David Pöllmann	(Silber, Platz 50)	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth
	Martin Thomas	(Silber, Platz 43)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch	(Silber, Rang 42)	Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer
	Marcel Haft	(Bronze, Rang 91)	Goetheschule Ilmenau

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

	Philipp Steininger Martin Thomas	(Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	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 Mittnenezweig 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



Andreas

Florian

Toshiki

Georg