

IChO

**44. Internationale
Chemie-Olympiade
Washington 2012**

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

Band 18

Vorwort

Die Chemie-Olympiade 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 Chemie-Olympiade 2012 in den USA 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 Washington und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Wolfgang Hampe

Weitere Informationen über die Chemie-Olympiade erhalten Sie über die folgenden Kontaktadressen:

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

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

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

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

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
www.fcho.de

Dieses Heft mit den Aufgaben und Statistiken der 44. IChO kann ab September 2012 aus dem Internet herunter geladen werden:

<http://www.icho.de> ("Aufgaben")

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	6
Zweite Runde.....	Seite	10
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	19
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	27
Vierte Runde (Theorie)	Seite	39
Vierte Runde (Praxis)	Seite	52

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	58
Zweite Runde.....	Seite	63
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	71
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	78
Vierte Runde (Theorie)	Seite	87

Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur.....	Seite	102
Praktische Klausur	Seite	121
Lösungen.....	Seite	132

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Washington	Seite	140
---	-------	-----

Chemie-Olympiade 2012

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Luft – Am Anfang war die Suppe

Die uns umgebende Luft ist ein Gemisch verschiedener Gase, das in der Entstehungsgeschichte der Erde starke Veränderungen erfahren hat.

- Geben Sie die heutige Zusammensetzung wasserfreier Luft in der Höhe von Normalnull als prozentuale Volumenanteile an. Berücksichtigen Sie die Bestandteile Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlenstoffdioxid und nennen Sie jeweils eine natürliche Hauptquelle der vier Gase.*
- Ein zusätzlicher fünfter gasförmiger Bestandteil in wasserfreier Luft variiert stark nach Jahreszeit, Standort und Höhe. Einerseits schützt er das Leben auf der Erde, andererseits führt er bei direktem Kontakt zu Schädigungen. Nennen Sie den Namen des Moleküls und zeichnen Sie, wenn möglich die Lewis-Strukturformeln aller fünf Gase in ihrer auftretenden Form.*

Einige Bestandteile der Luft deuten mit ihrem Namen ihre chemische Reaktionsfähigkeit an.

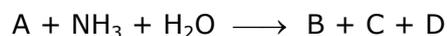
- Nennen Sie mindestens zwei Stoffe und erläutern Sie die Namenszusammenhänge.*

Die Evolution der Erdatmosphäre kann in drei Etappen eingeteilt werden: eine vermutlich sauerstofffreie reduzierende erste Atmosphäre, eine zweite stickstoffhaltige Atmosphäre und eine oxidierend wirkende dritte Atmosphäre.

- Geben Sie für die erste und dritte Atmosphäre den namensgebenden Bestandteil an und erläutern Sie die Begriffe reduzierende und oxidierende Atmosphäre jeweils anhand einer chemischen Gleichung, die zu dieser Zeit wahrscheinlich gewesen ist. Geben Sie die Oxidationszahlen aller Atome in den an der Reaktion beteiligten Stoffen an. Hinweis: In der Literatur existieren widersprüchliche Angaben zur Zusammensetzung der ersten Atmosphäre. Nehmen Sie die Bestandteile an, die im größtmöglichen Einklang mit der Reaktionsgleichung unter Aufgabenteil e) stehen.*

Die Theorie der Ursuppe liefert eine mögliche Erklärung für die Entstehung unserer heutigen Luft, deren Hauptbestandteil Stickstoff ist.

Aus dem Hauptbestandteil **A** der ersten Atmosphäre und den Verbindungen Ammoniak und Wasser, lässt sich die zweite Atmosphäre mit ihrem gasförmigen Hauptbestandteil **B** und zwei gasförmigen Nebenprodukten **C** und **D** erzeugen:



- Geben Sie die Verbindungen **A**, **B**, **C** und **D** an und stimmen Sie die obige Reaktionsgleichung ab.*

Aufgaben Runde 1

In unserer heutigen Atmosphäre sind Stickstoff und Sauerstoff die Hauptbestandteile. Werden die Volumina dieser Gase betrachtet, ergeben sich Anteile von 78,08% (N_2) und 20,94% (O_2). Die Betrachtung der Massen der einzelnen Komponenten führt dagegen zu einer anderen prozentualen Zusammensetzung.

f) Berechnen Sie den Massenanteil dieser Elemente in Prozent bei einer Temperatur von 20 °C ($d(\text{Luft}_{20\text{°C}}) = 1,204\text{ kg/m}^3$, $p = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$).

Viele Elemente reagieren, wenn sie Luft ausgesetzt werden. Wird beispielsweise Magnesium an der Luft verbrannt, entsteht in einer heftigen, lichtintensiven Reaktion ein grau-gelbes Pulver (Experiment A). Wird dieses grau-gelbe Pulver mit Wasser versetzt (Experiment B), so färbt sich ein angefeuchtetes pH-Papier blau, wenn es über die Mischung gehalten wird. Die Mischung wird für einige Minuten zum Sieden erhitzt und ein pH-Papier in die Lösung gehalten. Auch hier färbt sich das pH-Papier blau.

g) Formulieren und erläutern Sie alle Reaktionsgleichungen für die Experimente A und B.

h) Beschreiben Sie, welche Funktion das Sieden hat. Erklären Sie, warum auch nach dem Sieden die Blaufärbung des pH-Papiers zu beobachten ist.

Aufgabe 1-2 Brause

Zur Veranschaulichung der Aufgabe 1.3 soll in einem praktischen Versuch die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser untersucht werden. Der Versuch kann sowohl in der Schule als auch zu Hause durchgeführt werden.

Benötigtes Material: sechs Brausetabletten aus dem Lebensmittelhandel, eine pneumatische Wanne (Kristallisierschale) und ein Messzylinder.

Im Rahmen einer Hausarbeit kann für die Kristallisierschale eine Plastikwanne und für den Messzylinder ein großes langes Glas oder eine Weithalsflasche verwendet werden. Um trotz fehlender Skalierung der Weithalsflasche das Volumen des entstehenden Gases zu ermitteln, markieren Sie am Glas den Wasserstand mit einem wasserfesten Stift und messen die Wassermenge mit einem haushaltüblichen Messbecher ab.

Vorbereitung: Es bietet sich an, den folgenden Versuch auf einer saugfähigen Unterlage oder im Freien durchzuführen! Zunächst wird der Messzylinder luftfrei mit kaltem Leitungswasser befüllt und kopfüber in die ebenfalls wasserbefüllte pneumatische Wanne gestellt, s. Abb. 1

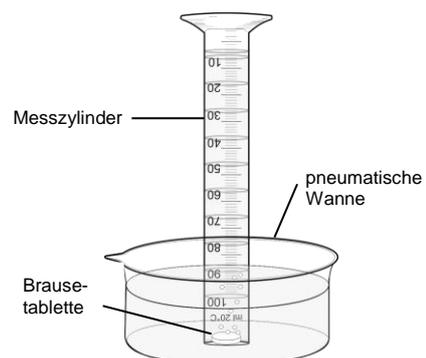


Abb. 1: Versuchsaufbau

Aufgaben Runde 1

Die Wanne ist soweit mit Wasser gefüllt, dass der Messzylinderinhalt noch hinein passt.

Durchführung: So schnell wie möglich wird nun eine Brausetablette unter den Zylinder gelegt, dieser wieder abgesenkt und der Auflösevorgang abgewartet. Es ist darauf zu achten, dass der Messzylinder nicht umfällt und ihn ggf. mit Hilfe eines Stativs zu sichern. Beobachten Sie die Blasen beim Aufsteigen. Nach dem Ablesen des Wasserstands und der daraus resultierenden Volumen-verdrängung des Wassers (V_1) wird die zweite Brausetablette unter den Zylinder gegeben und wieder die Verdrängung notiert (V_2). Der gesamte Versuch wird folgend mit eiskühlem und lauwarmem Wasser noch einmal durchgeführt.

- Geben Sie an, wie sich die Blasen beim Aufsteigen verhalten und erklären Sie Ihre Beobachtung. Erklären Sie die Differenz zwischen V_1 und V_2 . Geben Sie an, welche Gleichgewichte zwischen Wasser und Kohlenstoffdioxid herrschen (Reaktionsgleichungen) und welches dieser Gleichgewichte für die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid das wichtigste ist.*
- Wie wirkt sich unterschiedlich temperiertes Wasser auf den Lösevorgang des durch die Brausetabletten freigesetzten Kohlenstoffdioxids aus und welche Folgerung können Sie daraus ziehen?*

Aufgabe 1-3 Wasser auf dem Mars?

Ein See ist ein offenes System, das sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet. Der pH-Wert eines Sees wird, neben anderen Faktoren, durch die Menge gelösten Kohlenstoffdioxids bestimmt.

Für die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser gilt näherungsweise das Henrysche Gesetz^{1,2}:

$$K_H = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}))}{p(\text{CO}_2(\text{g}))}$$
$$K_H = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \text{ bei } 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Die Atmosphären von Erde und Mars unterscheiden sich erheblich. Während auf der Erde ein Normaldruck von 1013 mbar mit einem prozentualen Volumenanteil an CO_2 von 0,038% herrscht, hat die Marsatmosphäre einen Druck von nur 6,36 mbar mit einem prozentualen Volumenanteil von 95,32% CO_2 .

- Berechnen Sie den pH-Wert eines möglichen Sees auf dem Mars bei 0 °C, der sich ausschließlich durch den CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre ergeben würde.*

¹ Das Henrysche Gesetz sollte nur für Drücke bis etwa 10^5 Pa angewendet werden. Es gilt nur für verdünnte Lösungen und kleine Partialdrücke.

² Im Zähler ist die Summe der Konzentrationen beider CO_2 -Spezies zu berücksichtigen, da zur Anwendung des Henryschen Gesetzes das gelöste Teilchen eigentlich nicht mit dem Lösungsmittel reagieren darf.

Aufgaben Runde 1

Der pH-Wert von Gewässern wird durch viele Faktoren beeinflusst. Zumeist zeigen unsere Gewässer eher eine basische als saure Reaktion.

- b) Berechnen Sie den prozentualen Volumenanteil von CO_2 in der Erdatmosphäre, der zu einer sauren Reaktion in Gewässern ($\text{pH} = 6$) führen würde. (Andere den pH-Wert beeinflussende Faktoren werden nicht berücksichtigt!)
- c) Welchen pH-Wert erwarten Sie, wenn Sie eine verschlossene Wasserprobe vom Mars auf der Erde öffnen, kräftig umrühren und den pH-Wert messen (bei 0°C)? Führen Sie diese Rechnung einmal mit, einmal ohne die Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers durch und vergleichen Sie die Ergebnisse.

Konstanten bei 273,15 K: Ionenprodukt des Wassers: $K_W = 0,12 \cdot 10^{-14}$

$$\text{p}K_{S1}(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3) = 6,59 \quad \text{p}K_{S2}(\text{HCO}_3^-) = 10,27$$

Aufgabe 1-4 Ozon als Reaktionspartner

Bei der Einwirkung von Ozon auf Moleküle mit C=C-Doppelbindungen und anschließender reduktiver Aufarbeitung erhält man die entsprechenden Aldehyde und Ketone.

Ozon ist ein elektrophil reagierender Stoff, dessen Moleküle sich in einem ersten Schritt unter Ausbildung eines sogenannten Primärozonids an die Doppelbindung addieren. Das Primärozonid lagert sich sofort in das eigentliche Ozonid um. Die Umsetzung mit Wasserstoff führt zu Aldehyden und Ketonen.

- a) Zeichnen Sie den Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von 1-Buten, die zu zwei Aldehyden führt. Zeichnen Sie hierzu die einzelnen Reaktionsschritte zu dem Primärozonid, dem Ozonid und zu den Aldehyden.
- b) Zeichnen Sie alle Produkte, die bei der erschöpfenden Ozonolyse und der anschließenden reduktiven Aufarbeitung aus Lycopin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ entstehen könnten. In welchem Stoffmengenverhältnis treten die Produkte auf, wenn man eine vollständige Umsetzung annimmt?

Eine aromatische Verbindung **A** reagiert mit Ozon. Die reduktive Aufarbeitung führt zu zwei Verbindungen **B** und **C**.

- **B** hat die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$
 - **C** hat die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 - **B** reagiert sowohl mit Tollens-Reagenz als auch mit Fehlingscher Lösung
 - **C** reagiert mit keinem dieser Reagenzien
 - In Anwesenheit eines Katalysators reagiert 1 mol **A** mit 1 mol H_2 und ergibt **D**
 - 1 mol **A** reagiert gleichfalls mit 1 mol Brom zu Verbindung **E**
- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln **A** bis **E** und die entsprechenden Schemata der Ozonolyse, Hydrierung und Bromierung (stereochemische Aspekte sollen nicht berücksichtigt werden).

Zweite Runde

Aufgabe 2–1

Wer bin ich?

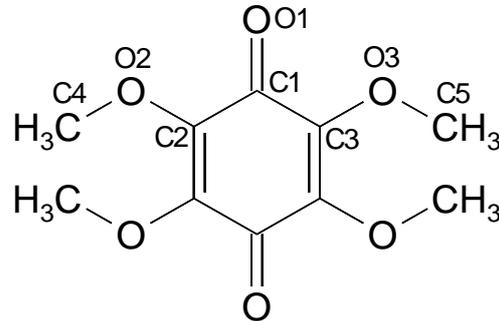
- i) Das gesuchte Element wird aus seinen Oxiden oder Sulfiden gewonnen.
 - ii) An der Luft verbrennt es zum Oxid.
 - iii) In verdünnten, nicht oxidierenden Säuren ist es unlöslich. Beim Erstarren dehnt sich das Element aus.
 - iv) Wird eine Lösung seiner Ionen mit einer wässrigen Iodid-Lösung versetzt, bildet sich ein Niederschlag, der sich im Überschuss wieder löst.
 - v) Wird eine klare, salz- oder salpetersaure Lösung seiner Ionen mit Wasser behandelt, trübt sich die Lösung.
 - vi) Wird eine binäre Verbindung, in der der prozentuale Massenanteil des gesuchten Elementes 85,15% beträgt, mit Salzsäure versetzt, entsteht eine gasförmige Verbindung, die bei thermischer Zersetzung und anschließendem Kühlen einen schwarzen Niederschlag erzeugt.
 - vii) Ein Eisennagel färbt sich schwarz, wenn er in eine wässrige Lösung von Ionen des Elements gelegt wird.
- a) Welches ist das gesuchte Element?
 - b) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Gewinnung des Elementes (zu i).
 - c) Welche Farbe hat das unter ii) gebildete Oxid? Kann eine Farbigkeit dieser Verbindung durch d-d-Übergänge zustande kommen? Geben Sie eine kurze Begründung!
 - d) Nennen Sie drei Beispiele für Substanzen, die sich ebenfalls beim Erstarren ausdehnen.
 - e) Formulieren Sie die Gleichungen zu iv). Welche Struktur ist für die im Überschuss gebildete Komponente nach dem VSEPR-Konzept zu erwarten? Begründen Sie anhand einer Lewisformel!
 - f) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die v) verdeutlicht.
 - g) Um welche binäre Verbindung handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der unter vi) beschriebenen Reaktionen!
 - h) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung zu vii).

Aufgabe 2-2 Struktur gesucht!

Die Verbindung Tetramethoxy-p-benzochinon kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Gitterparameter der Elementarzelle lauten:

$$\begin{aligned} a &= 4,021 \text{ \AA} \\ b &= 7,778 \text{ \AA} \\ c &= 16,792 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90,0^\circ \\ \beta &= 94,1^\circ \\ \gamma &= 90,0^\circ \end{aligned}$$



Die Lage der Gitterbausteine (Atome, Ionen) in der Elementarzelle wird durch ihre relativen Lagekoordinaten xyz (Fraktionelle Koordinaten) beschrieben. Diese nehmen normalerweise Werte zwischen 0 und 1 an. Für die obige Verbindung wurden folgende fraktionelle Atomkoordinaten gefunden:

	x_c	y_c	z_c
O1	0,8626	-0,1766	0,6089
O2	0,7315	-0,3311	0,4746
O3	0,6714	0,1432	0,6519
C1	0,6890	-0,0953	0,5593
C2	0,6062	-0,1720	0,4781
C3	0,5703	0,0786	0,5778
C4	0,7038	-0,4314	0,4031
C5	0,5224	0,0631	0,7182

- Skizzieren Sie die Elementarzelle und geben Sie an, zu welchem Kristallsystem sie gehört. Berechnen Sie das Volumen der Elementarzelle in \AA^3 .
- Welche Symmetrieeoperatoren gibt es in dieser Raumgruppe?
- Welche dieser Symmetrieeoperationen ist/sind mit der Molekülsymmetrie vereinbar?

Für ein Nichtwasserstoff-Atom wird ein Volumen von etwa 18 \AA^3 angenommen.

- Wie viele Moleküle (Anzahl Z) gibt es in der Elementarzelle? (Sollten Sie Aufgabenteil a) nicht gelöst haben, nehmen Sie ein Zellvolumen von 525 \AA^3 an.)
- Bezeichnen Sie die restlichen Nichtwasserstoff-Atome des Moleküls mit einem zusätzlichen „ ' ", z.B. O1', und deren Koordinaten mit x_c' , y_c' und z_c' .

Berechnen Sie die fraktionellen Koordinaten von O1' und C3' unter Anwendung des Inversionszentrums in ($x_i=0,5$; $y_i=0$; $z_i=0,5$).

Aufgaben Runde 2

Um aus den fraktionellen Koordinaten die Bindungslängen und Bindungswinkel zu ermitteln, müssen die fraktionellen Koordinaten (x_c, y_c, z_c) in orthogonale Koordinaten (x_o, y_o, z_o) transformiert werden. Die Transformation erfolgt in diesem Fall mit den folgenden Gleichungen:

$$\begin{pmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \cdot \cos \gamma & c \cdot \cos \beta \\ 0 & b \cdot \sin \gamma & \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma)}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{c \cdot \sin \beta}{\sin \gamma} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_c \\ y_c \\ z_c \end{pmatrix}$$

Die Multiplikation von Matrizen erfolgt nach der Regel:

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{ik} \cdot b_{kj}$$

Beispiel:

$$\begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{21} \\ c_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ b_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} \cdot b_{11} + a_{12} \cdot b_{21} + a_{13} \cdot b_{31} \\ a_{21} \cdot b_{11} + a_{22} \cdot b_{21} + a_{23} \cdot b_{31} \\ a_{31} \cdot b_{11} + a_{32} \cdot b_{21} + a_{33} \cdot b_{31} \end{pmatrix}$$

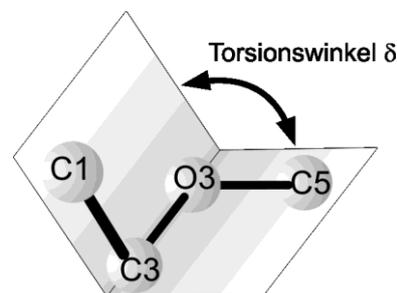
f) Berechnen Sie die orthogonalen Koordinaten von C1, C3, C5 und O3.

Berechnen Sie daraus die Längen der Bindungen (in Å)

$d(C1-C3)$, $d(C3-O3)$, $d(O3-C5)$.

g) Berechnen Sie die Winkel $\theta = \angle C1-C3-O3$ und $\omega = \angle C3-O3-C5$.

Die Atome C1, C3, C5 und O3 werden aus sterischen Gründen sicher nicht in einer Ebene liegen. Das C5-Atom wird sich aus der durch C1, C3 und O3 gebildeten Ebene herausdrehen.



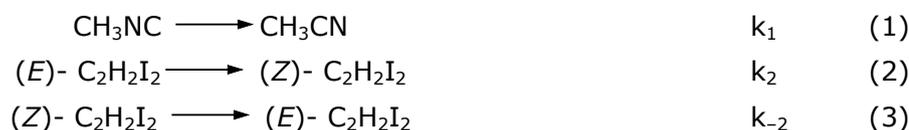
h) Berechnen Sie den Winkel δ um den es sich herausdreht (Torsionswinkel).

Für die gesamte Aufgabe gilt: Winkel und Volumen sollen mit einer, sonstige Zahlen mit 4 Stellen nach dem Komma angegeben werden.

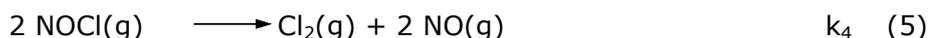
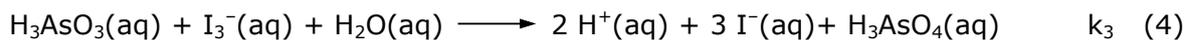
Aufgabe2-3

Kinetik

Die Reaktionen (1), (2), (3) und (5) sind Elementarreaktionen, Reaktion (4) ist komplexer und keine Elementarreaktion.



Aufgaben Runde 2



- a) Stellen Sie, wenn möglich, für die oben gezeigten Reaktionen (1-5) jeweils ein theoretisch gerechtfertigtes Geschwindigkeitsgesetz auf. Machen Sie Aussagen über die Molekularität und die Reaktionsordnung (bzgl. der einzelnen Stoffe und der gesamten Reaktion).

Hinweis: Für die Aufstellung der Geschwindigkeitsgesetze stehen Ihnen hier keine weiteren Daten, bis auf die oben gezeigten Reaktionsgleichungen zur Verfügung.

Für die Isomerisierungsreaktion (1) wurden bei 202 °C folgende Daten gemessen:

Tab. 1. Konzentration von CH_3NC in Abhängigkeit der Zeit ($\vartheta = 202 \text{ °C}$)

t/min	0	50	75	100	125	150	200	300
c(CH_3NC)/mol·L ⁻¹	0,5000	0,4145	0,3774	0,3436	0,3129	0,2849	0,2362	0,1623

- b) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Reaktion (1). Geben Sie k_1 in der Einheit s⁻¹ an. Berechnen Sie die Halbwertszeit der Reaktion!

Analog wurden Geschwindigkeitskonstanten für weitere Temperaturen bestimmt.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1)

$\vartheta / \text{°C}$	227	252	277	302
k_1 / s^{-1}	$4,71 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$

- c) Bestimmen Sie die Arrheniusparameter A und E_A .

Die Elementarreaktionen (2) und (3) stellen zusammengefasst eine Gleichgewichtsreaktion dar. Für die weiteren Betrachtungen soll Reaktion (3) als Rückreaktion von Reaktion (2) angesehen werden.

- d) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion bei 806 K. (Die Änderung der Gibbs-Energie für die Reaktion beträgt $\Delta_R G(806 \text{ K}) = -2,167 \text{ kJ/mol}$).

- e) Stellen Sie für die Gesamtreaktion $(E)\text{-C}_2\text{H}_2\text{I}_2 \rightleftharpoons (Z)\text{-C}_2\text{H}_2\text{I}_2$ das kombinierte Geschwindigkeitsgesetz auf. Machen Sie gerechtfertigte Annahmen für das Gleichgewicht und leiten Sie so eine Formel her, die die Gleichgewichtskonstante K mit dem Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_{-2} verknüpft.

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten können mittels Relaxationsmethoden bestimmt werden. Dabei befindet sich das System bereits im Gleichgewicht, welches anschließend durch äußere Einflüsse (z. B. ein plötzlicher Temperatursprung) gestört wird. Beobachtet man die Einstellung in das neue Gleichgewicht, so lassen sich daraus die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Man definiert die Auslenkung aus dem Gleichge-

Aufgaben Runde 2

wicht als $\Delta x = c_E - c_E^{\text{eq}} = c_Z^{\text{eq}} - c_Z$, wobei c die Konzentration zur Zeit t und c^{eq} die Konzentration im Gleichgewicht ist (jeweils für das (E)- und (Z)-Isomer). Für kleine Auslenkungen erhält man in guter Näherung

$$\Delta x = \Delta x_0 \cdot e^{-(k_2+k_{-2}) \cdot (t-t_0)}$$

wobei Δx_0 die Auslenkung kurz nach der Störung zum Zeitpunkt t_0 ist. Als Relaxationszeit $\tau = t - t_0$ bezeichnet man die Zeit, in der die Auslenkung Δx auf $1/e$ ($\sim 37\%$) der Anfangsauslenkung Δx_0 abgesunken ist.

f) Finden Sie den Ausdruck für die Relaxationszeit τ .

Die Relaxationszeit bei 806 K wurde in einem Experiment bestimmt und beträgt $\tau = 115,3$ s.

g) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_{-2} . Hinweis: Verwenden Sie hierfür $K = 1,400$.

Eine weitere Möglichkeit Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen ist die sogenannte Isolationsmethode, verknüpft mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten. Für Reaktion (4) wurden bei Raumtemperatur die in Tab. 3 angegebenen Daten gemessen.

Tab. 3. Anfangsgeschwindigkeiten und Konzentrationen für Reaktion (4) verschiedener Messungen.

	$c(\text{H}_3\text{AsO}_3)$ / mol · L ⁻¹	$c(\text{I}_3^-)$ / mol · L ⁻¹	$c(\text{I}^-)$ / mol · L ⁻¹	$c(\text{H}^+)$ / mol · L ⁻¹	v_0 / mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
1	0,150	$3,45 \cdot 10^{-5}$	0,0250	0,150	1,882
2	0,113	$2,08 \cdot 10^{-5}$	0,0450	0,150	0,2639
3	0,0750	$6,90 \cdot 10^{-5}$	0,0250	0,150	1,882
4	0,150	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,0250	0,150	5,674
5	0,100	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,0200	0,100	2,558

Es wird angenommen, dass die Reaktion bezüglich $c(\text{H}_3\text{AsO}_4)$ 0. Ordnung ist.

h) Bestimmen Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion.

i) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur.

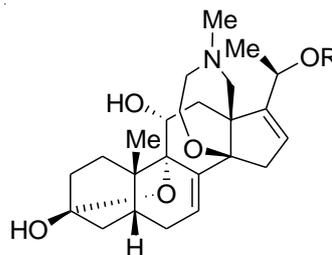
2-4 Naturstoffsynthese

Die unten abgebildete Verbindung ist Teil einer natürlich vorkommenden Substanz und als Leitstruktur für Pharmazeutika interessant.

a) Welches, in der Natur häufig vorkommende Strukturelement, ist in der Molekülstruktur enthalten?

Aufgaben Runde 2

- b) Kennzeichnen Sie die stereogenen Zentren des Naturstoffes und klassifizieren Sie zwei beliebige Ihrer Wahl nach dem CIP (Cahn-Ingold-Prelog-System) (mit Begründung)!



- c) Wie viele Stereoisomere dieser Verbindung können theoretisch vorliegen?

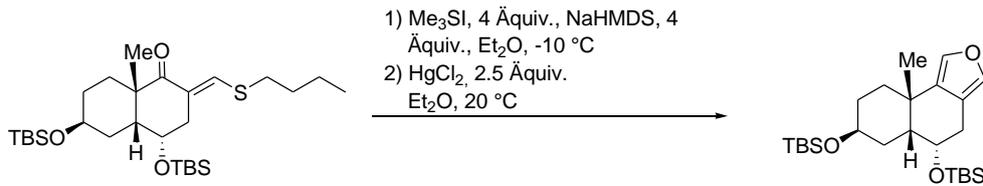
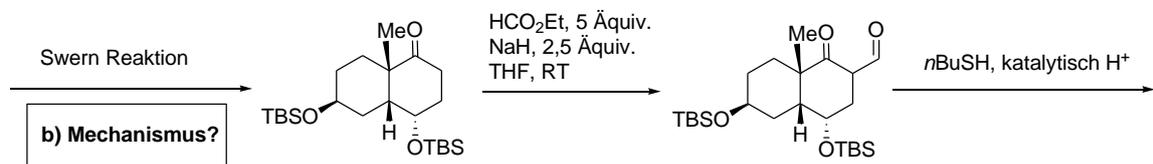
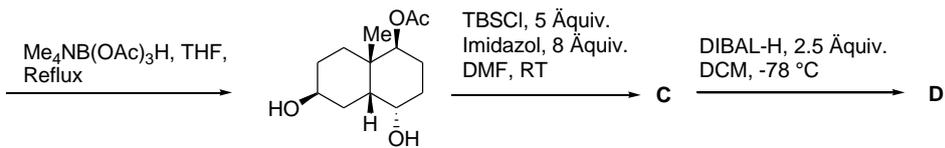
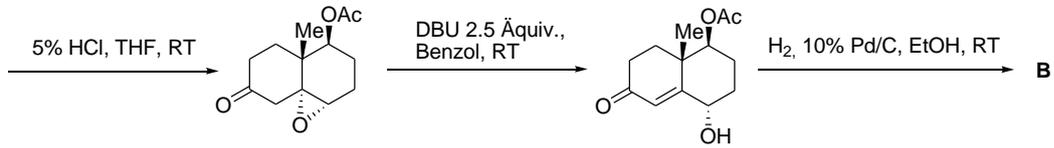
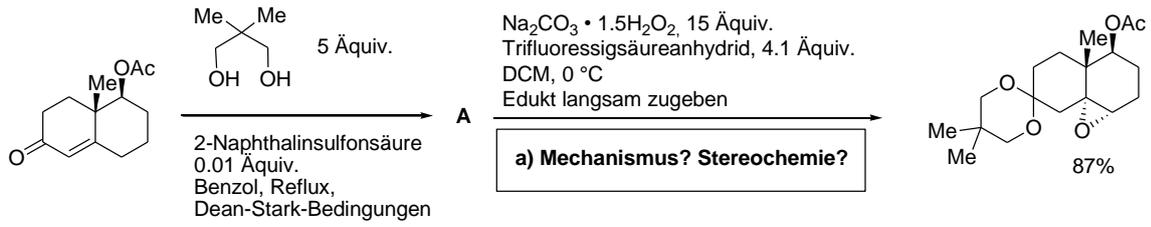
Ein Intermediat der Synthese dieser Verbindung kann in 12 Schritten dargestellt werden, die im unten stehenden Reaktionsschema aufgeführt sind.

- d) i) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **C** und **D** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie an.
- ii) Zwei der drei Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **A** bei 1.14 (3H, s), 1.02 (3H, s) und 0.88 (3H, s) ppm, sind den Methylgruppen der Schutzgruppe zugeordnet. Weshalb sind die Signale für die beiden Methylgruppen unterschiedlich?
- iii) Bitte geben Sie einen plausiblen Mechanismus für die im Reaktionsschema mit **a)** und **b)** bezeichneten Reaktionen an. (Beim Mechanismus der Reaktion **b** kann das nicht involvierte Molekülfragment mit R abgekürzt werden.)
- iv) Aus welchem Grund wird zur Einführung der Doppelbindung im linken Kohlenstoffsechsring eine große, nicht-nukleophile Base (DBU) eingesetzt? Geben Sie eine kurze Erklärung.

Hinweis zu i): Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von **A** zeigt folgende Signale in ppm (besonders wichtig ist das fett gedruckte Signal):

5.33	(1H, m)	2.32-2.20	(2H, m)	1.50	(1H, dd)
4.78	(1H, dd)	2.07-2.03	(1H, m)	1.42-1.35	(1H, m)
3.53	(2H, q)	2.06	(3H, s)	1.14	(3H, s)
3.43	(2H, s)	1.76-1.70	(2H, m)	1.02	(3H, s)
2.58	(1H)	, 1.60-1.55	(2H, m)	0.88	(3H, s)

Aufgaben Runde 2



Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

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

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

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

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

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

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

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

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

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

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

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 $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancksches Wirkungsquantum)

$p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

(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 mehrere Antworten richtig sein.

a) Welche der folgenden Bindungen hat den stärksten ionischen Charakter?

A Br-Br	B Be-F	C C-F	D Mg-F	E Na-F
----------------	---------------	--------------	---------------	---------------

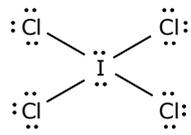
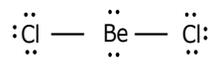
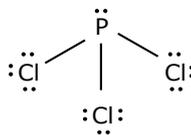
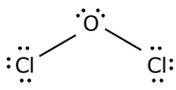
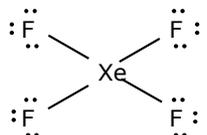
b) In welcher der folgenden Gruppen können die Ionen weitgehend nebeneinander in einer wässrigen Lösung existieren?

A Ag^+ , Pb^{2+} , H_3O^+	B I^- , IO_3^- , H_3O^+	C NH_4^+ , HCO_3^- , OH^-	D Fe^{3+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-}	E Na^+ , Ca^{2+} , CO_3^{2-}
--	--	---	---	--

c) Welche der folgenden Lösungen haben einen pH-Wert > 7?

A NaF (1 mol/L)	B NH_3 (1 mol/L) + NH_4Cl (2 mol/L)	C HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L)	D Na_2S (1 mol/L)	E CH_3COOH (1 mol/L)
------------------------	---	---	--	---

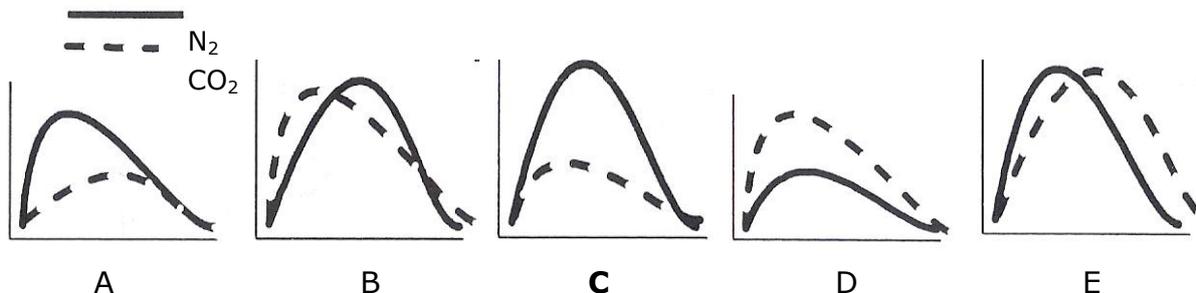
d) Welche dieser Lewisformeln ist korrekt?

A 	B 	C 	D 	E 
--	--	--	---	--

e) Welche der folgenden Lösungen hat die größte elektrische Leitfähigkeit?

A HCl (0,1 mol/L)	B NH_3 (0,1 mol/L)	C H_3BO_3 (0,1 mol/L)	D CH_3COOH (0,5 mol/L)	E NaOH (0,05 mol/L)
--------------------------	------------------------------------	--	---	----------------------------

f) Ein Gefäß enthält eine Mischung von N_2 und CO_2 . Der Partialdruck von CO_2 beträgt 130 hPa, der Gesamtdruck 450 hPa. Welcher der unten gezeigten Graphen repräsentiert die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle am besten?
(x-Achse: Geschwindigkeit, y-Achse Anzahl der Moleküle)



g) Welche der folgenden Aussagen zur Reaktion von Kupfer mit Säure ist **falsch**?

- A** Bei der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht SO_2 .
- B** Bei der Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure entsteht H_2 .
- C** Bei der Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure entsteht NO_2 .
- D** Bei der Reaktion mit verdünnter Salpetersäure entsteht NO.
- E** Kupfer reagiert nicht mit verdünnter Salzsäure.

Aufgabe 3-02

„Es war einmal ...“

1968 begann die 1. Internationale Chemieolympiade mit 3 Teilnehmerländern in Prag. Es waren Polen, Tschechoslowakei und Ungarn. Die erste und die zweite Aufgabe von damals sind hier leicht verändert zu einer Aufgabe zusammen gefasst:

Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor wird in einem geschlossenen Gefäß bei konstanter Temperatur mit Streulicht bestrahlt.

Nach einer bestimmten Zeit zeigte die gesamte Mischung die Zusammensetzung 60% Chlor, 10% Wasserstoff und 30% Chlorwasserstoff (Angaben in Volumenprozent). Dabei hatte sich der Chlorgehalt um 20% seines Anfangsgehalts vermindert.

- a) *Bestimmen Sie die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches.*
- b) *Geben Sie an, welche der gemachten Angaben überflüssig ist/sind.*

Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die folgenden Reaktionen an.

- c) *Oxidation von Chrom(III)-chlorid mit Brom in alkalischer Lösung (KOH).*
- d) *Oxidation von Kaliumnitrit mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (H_2SO_4).*
- e) *Reaktion von Chlor mit Kalkmilch (Suspension von Calciumhydroxid in Wasser) bei 0 °C.*

Aufgabe 3-03

Stickstoff rauf und runter

Stickstoff kann alle Oxidationsstufen von -III bis zu +V annehmen.

- a) *Nennen Sie zu jeder Oxidationsstufe ein Beispiel. Benennen Sie die Verbindung. Zeichnen Sie die Lewisformel (bei mesomeren Grenzstrukturen reicht die Angabe einer Grenzstruktur).*

Stickstoff kann auch nicht ganzzahlige Oxidationsstufen aufweisen.

- b) *Nennen Sie eine Verbindung/ein Teilchen wo dies der Fall ist!*

Aufgabe 3-04

Eine Legierung

Für experimentelle Zwecke wurde eine Legierung aus Aluminium, Zink, Silicium und Kupfer hergestellt.

Lässt man 1000 mg dieser Legierung mit einem Überschuss an Salzsäure reagieren, entstehen 899 mL Wasserstoff (21°C, 102,25 kPa). Allerdings bleiben dabei 170 mg unlöslicher Rückstand übrig.

Lässt man 500 mg dieser Legierung mit einem Überschuss an Natronlauge reagieren, entstehen 552 mL Wasserstoff (21°C, 102,25 kPa). Auch hierbei bleibt ein Rückstand übrig.

- a) Geben Sie an, welche Elemente der Legierung mit Salzsäure reagieren, indem Sie die Reaktionsgleichungen aufschreiben. Woraus besteht der Rückstand?
- b) Geben Sie an, welche Elemente der Legierung mit Natronlauge reagieren, indem Sie die Reaktionsgleichungen aufschreiben. Woraus besteht der Rückstand?
- c) Bestimmen Sie die Zusammensetzung der Legierung in Massenprozent (Angaben mit 2 Dezimalstellen).

Aufgabe 3-05 **Energetik**

Für die Dehydrierung von Ethan sind die folgenden Daten gegeben:

ΔG°_{900}	= 22,39 kJ/mol
$S^\circ_{900}(\text{H}_2)$	= 163,0 J/(mol·K)
$S^\circ_{900}(\text{Ethan})$	= 319,7 J/(mol·K)
$S^\circ_{900}(\text{Ethen})$	= 291,7 J/(mol·K)

- a) Geben Sie Reaktionsgleichung für die Dehydrierung an.
- b) Bestimmen Sie K_p für die Reaktion bei 900 K.
- c) Ermitteln Sie die Hydrierungswärme von Ethen bei 900 K.
- d) Welche Zusammensetzung (in Volumenprozent) hat das Reaktionsgemisch im Gleichgewicht über einem Hydrierungskatalysator bei 900 K? Der Gesamtdruck im Gleichgewicht beträgt 1020 hPa.
(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, wählen Sie $K_p = 50,0 \cdot 10^{-3}$)
- e) Berechnen Sie K_p bei 600 K. Setzen Sie dabei voraus, dass die Enthalpie und die Entropie hier temperaturunabhängig sind.
(Sollten Sie c) nicht gelöst haben, nehmen Sie $|\Delta H^\circ| = 150 \text{ kJ/mol}$. Das Vorzeichen müssen Sie selbst finden.)
- f) Vergleichen Sie K_{p600} und K_{p900} und interpretieren Sie den Unterschied kurz.

Aufgabe 3-06 **Ein Bo(h)rendes Problem!**

1808 wurde Bor erstmals als Element identifiziert, bevor 1909 der Amerikaner E. Weintraub es in reiner, kristalliner Form isolierte. Im Englischen als „boron“ bezeichnet, wird dem Vorkommen des Elements im Mineral Borax und seiner chemischen Ähnlichkeit mit seinem Periodennachbarn Kohlenstoff Rechnung getragen.

Ein Forschungszweig der heutigen anorganischen Chemie befasst sich mit Boranen. Dies sind Verbindungen des Bors mit Wasserstoff. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse weist, entsprechend der Außenelektronenzahl des Boratoms, die Zusam-

mensetzung BH_3 auf. In Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, dass die monomere Form BH_3 instabil ist und nicht der tatsächlichen Molekülmasse entspricht. Stattdessen wurde das Dimer $(\text{BH}_3)_2 = \text{B}_2\text{H}_6$ beobachtet.

- Begründen Sie die Dimerisierung!
- Zeichnen Sie eine räumliche Struktur des Diborans!
- Welche Koordination weisen die beiden Borzentren mit ihren unmittelbaren Nachbaratomen nach dem VSEPR Modell im Dimer auf?

Borazin (Cyclotriborazan, $M = 80,5 \text{ g/mol}$) setzt sich neben Bor und Wasserstoff aus dem Element Stickstoff zusammen und wurde von dem deutschen Chemienobelpreisträger Alfred Stock um 1926 synthetisiert.

- Welche Summenformel besitzt Borazin und mit welchem bekannten Kohlenwasserstoff ist es isoelektronisch?
(Hinweis: Als isoelektronisch bezeichnet man zwei Atome, Ionen oder Moleküle, wenn sie dieselbe Elektronenzahl und eine sehr ähnliche Elektronenkonfiguration besitzen, obwohl sie aus anderen Elementen bestehen.)
- Zeichnen Sie alle möglichen mesomeren Grenzstrukturen des Borazins!
- Welche Faktoren begünstigen die Delokalisation von Elektronen (beschrieben durch mesomere Grenzstrukturen des Borazins?) Es können mehrere Antworten richtig sein!

A	B	C	D	E
Elektronegativitäts- Unterschied der Ringatome	Induktiver Effekt des Wasserstoff- atoms	Freies Elektronen- paar am Stickstoff- atom	Wasserstoff- Brücken- bindungen	Elektronen- mangel am Boratom

- Es ist ungeklärt, ob Borazin ein Aromat ist. Nennen Sie drei Gründe, die dafür sprechen könnten!

Aufgabe 3-07

Spektroskopie

Mangan und Chrom können in Stahl gleichzeitig spektroskopisch bestimmt werden. Permanganat- und Dichromationen in schwefelsaurer Lösung ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) absorbieren bei 440 nm und bei 545 nm. Bei diesen Wellenlängen betragen die Extinktionskoeffizienten von MnO_4^- $\epsilon_1 = 95 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_2 = 2350 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, die von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\epsilon_3 = 370 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_4 = 11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1,374 g Stahl wurden gelöst und Mangan und Chrom in der entstandenen Lösung zu MnO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidiert. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) auf 100,0 mL verdünnt. Die Transmission T dieser Lösung wurde in einer Zelle mit der

Länge 1 cm gegenüber einer Blindprobe mit Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) gemessen: bei 440 nm 0,355 (bzw. 35,5 %), bei 545 nm 0,166 (bzw. 16,6 %).

Nehmen Sie an, dass das Lambert-Beersche Gesetz für jedes der Ionen gilt und dass die Absorption eines der Ionen unabhängig von der Anwesenheit des anderen ist. Vorhandene Fe^{3+} -Ionen wurden so behandelt, dass sie die Messungen nicht stören.

- a) Berechnen Sie die prozentualen Massenanteile von Chrom und Mangan in der Stahlprobe. (Ergebnis mit 2 signifikanten Stellen.)

Kobalt(II) bildet mit einem organischen Liganden L nur einen Komplex $[\text{CoL}_3]^{2+}$, der bei 560 nm stark absorbiert. Weder Co(II) noch L absorbieren bei dieser Wellenlänge.

Es werden zwei Lösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Lösung 1 $c(\text{Co(II)}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ und $c(\text{L}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Lösung 2 $c(\text{Co(II)}) = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ und $c(\text{L}) = 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Die Absorbanz gemessen in einer Zelle der Länge 1 cm ergab sich zu 0,305 bzw. 0,630.

Es kann angenommen werden, dass in Lösung 1 praktisch alles Co(II) zur Komplexbildung verbraucht wurde.

- b) Bestimmen Sie die Komplexbildungskonstante für $[\text{CoL}_3]^{2+}$.

Aufgabe 3-8 Grundlagen der Organik

- a) Zeichnen Sie für die sechs angegebenen Summenformeln jeweils alle möglichen Strukturformeln.

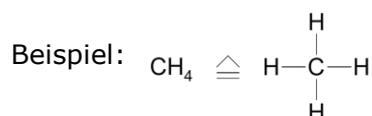
C_3H_8 , CH_5N ,

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2 Isomere),

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (3 Isomere),

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (2 Isomere),

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ (4 Isomere).



- b) Zeichnen Sie jeweils die Strukturformeln von 2,6-Dimethyloctan und 3-Isopropyl-2-methylhexan.

- c) Nachfolgende Namen sind nicht korrekt. Formulieren Sie jeweils den richtigen Namen nach IUPAC und zeichnen Sie die entsprechende Strukturformel.

i) 3-Meythyl-2-propylhexan

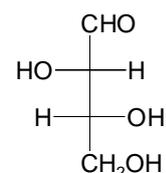
ii) 4,4-Dimethyl-3-ethylpentan

- d) Zeichnen Sie räumliche Darstellungen von R- und S-Milchsäure ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) mit Hilfe der Keilstrich-Schreibweise. Beachten Sie:

Bindung hinter ($\cdots\text{||||}$), Bindung vor (\blacktriangleleft) der Zeichenebene.

- e) Welche Art von Stereoisomerie liegt bei den beiden Verbindungen vor?

f) Zeichnen Sie für die rechtsstehende Fischer-Projektion eine räumliche Darstellung.



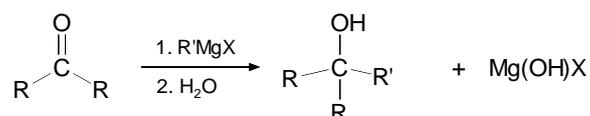
g) Wie heißt der vollständige Name (CIP-Regeln) der Verbindung?

Aufgabe 3-9 Grignard-Reaktionen

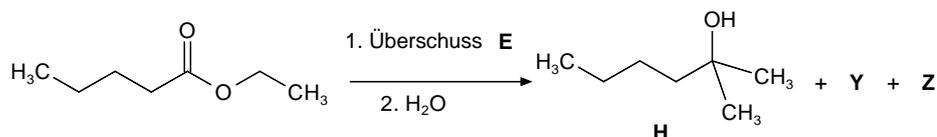
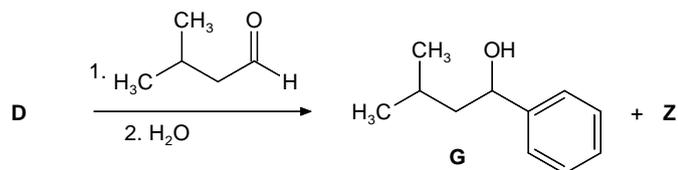
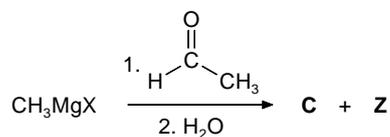
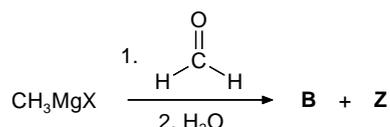
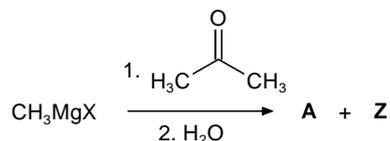
Grignard-Reagenzien, RMgX , entstehen aus Kohlenstoffhalogenverbindungen RX und metallischem Magnesium in wasserfreiem Ether oder Tetrahydrofuran.

Grignard-Verbindungen RMgX sind sehr reaktionsfähig und bilden mit Carbonylverbindungen Alkohole.

Reaktionsschema:



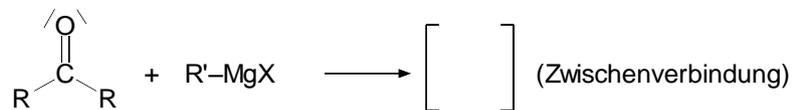
a) Bestimmen Sie in den nachfolgenden Reaktionsschemata die Verbindungen **A** bis **E** und die Verbindungen **Y** und **Z**.



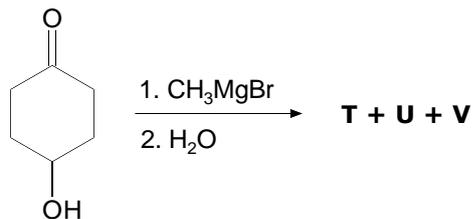
b) Wie viele primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole können Sie in der Aufgabe unterscheiden? Ordnen Sie die Kennzeichnung (Buchstaben) entsprechend zu!

Der Mechanismus der Grignard-Reaktionen wird als eine nucleophile Reaktion erklärt.

- c) Geben Sie im nachfolgenden Reaktionsschema mit einem δ^+ / δ^- -jeweils die Ladungsverteilung in den Edukten an und formulieren Sie den Mechanismus des nucleophilen Teilschritts bis zur Zwischenverbindung.

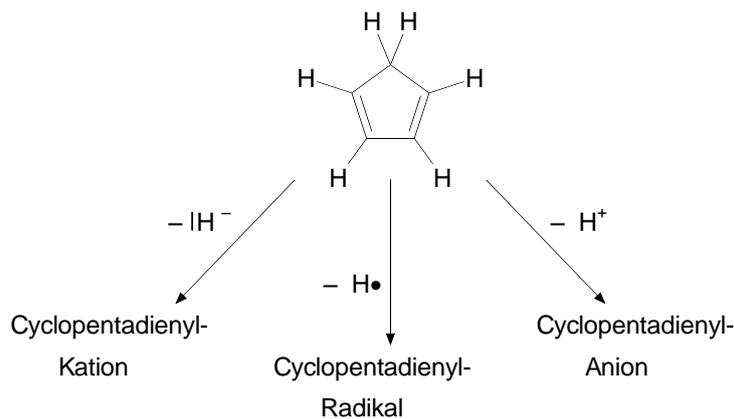


- d) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema und bestimmen Sie die Verbindungen **T** bis **V**.



Aufgabe 3-10 Stabilität von 5- und 7-Ringen

Für Cyclopentadien C_5H_6 lassen sich theoretisch folgende Reaktionen annehmen:

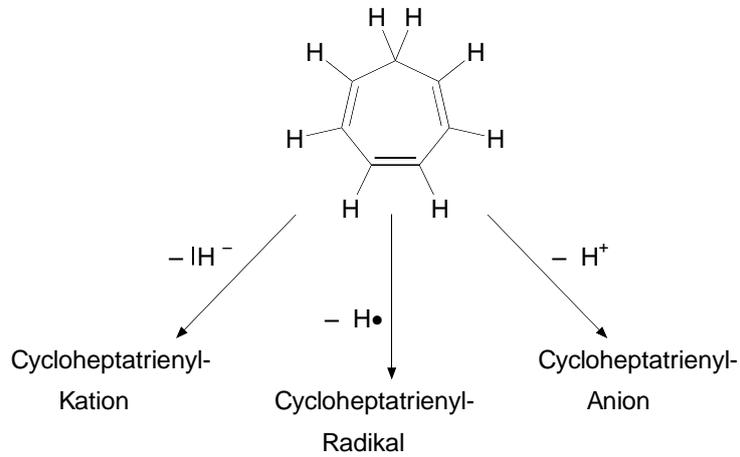


Sowohl das Cyclopentadienyl-Kation als auch das Cyclopentadienyl-Radikal sind sehr instabil. Dagegen ist das Cyclopentadienyl-Anion äußerst stabil.

- a) Begründen Sie die Stabilität des Cyclopentadienyl-Anions. Skizzieren Sie dazu das Kohlenstoffgerüst des Ringes und markieren Sie im Ring die sp^2 -Orbitale, die p_z -Orbitale und die freien Elektronen (Orbitalansicht). Woraus ergibt sich die Stabilität des Anions?
- b) Machen Sie einen Vorschlag, wie das Cyclopentadienyl-Anion hergestellt werden könnte.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Für das Cycloheptatrien lässt sich ein analoges Reaktionsschema aufstellen:



- c) *Wie stabil sind das Cycloheptatrienyl-Kation, das Cycloheptatrienyl-Radikal und das Cycloheptatrienyl-Anion? Begründen Sie Ihre Einschätzungen für die stabile Spezies durch eine erneute Zeichnung der Orbitalstruktur und der Elektronen im Ring.*

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

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

- a) Welche der folgenden Verbindungen lösen sich höchstwahrscheinlich in Wasser:

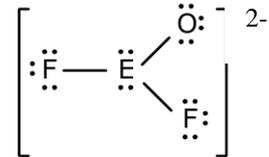
$\text{Ni}(\text{OH})_2$, ZnCl_2 , CuS , BaSO_4 , AgCl und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

A nur ZnCl_2	B ZnCl_2 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	C CuS und AgCl	D BaSO_4 und $\text{Ni}(\text{OH})_2$	E nur BaSO_4
------------------------------	---	---	---	------------------------------

- b) Eine Gasmischung enthält NO_2 , NH_3 und O_2 . Dieses Gemisch reagiert vollständig zu N_2 und H_2O . Welches Volumenverhältnis $V(\text{NO}_2):V(\text{NH}_3):V(\text{O}_2)$ hatte die ursprüngliche Mischung?

A 2 : 4 : 1	B 2 : 1 : 2	C 1 : 2 : 1	D 1 : 4 : 3	E 1 : 3 : 4
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

- c) Das Bild rechts zeigt eine Lewis-Struktur.
Um welches Zentralatom E handelt es sich?



A B	B Si	C P	D Se	E I
------------	-------------	------------	-------------	------------

- d) Wie viele Elektronen werden von 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aufgenommen, wenn es in saurer Lösung vollständig mit einem primären Alkohol reagiert?

A 1 mol	B 3 mol	C 6 mol	D $6,022 \cdot 10^{23}$	E $36,132 \cdot 10^{23}$
----------------	----------------	----------------	--------------------------------	---------------------------------

- e) Xenon ist ein Edelgas. Welche der folgenden Aussagen ist korrekt?

- A** Xe geht keine Verbindung ein.
- B** Seit dem "Hindenburg"- Unfall 1937 hat Xe Wasserstoff als Gasfüllung von Zeppelinen und Ballons ersetzt.
- C** Xe geht Verbindungen mit stark elektronegativen Atomen ein.
- D** Xe reagiert mit Supersäuren (Säuren stärker als 100% reine H_2SO_4).
- E** Xe hat in seiner Periode die höchste 1. Ionisierungsenergie.

- f) Betrachten Sie das folgende Gleichgewicht: $\text{XYZ}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XY}(\text{g}) + \text{Z}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$.
Welche der folgenden Aussagen über die Gleichgewichtskonstante K ist richtig?

- A** Eine Verringerung von $c(\text{XY})$ vergrößert K.
- B** Eine Erhöhung von $c(\text{Z}_2)$ vergrößert K.
- C** Eine Erhöhung der Temperatur erniedrigt K.
- D** Eine Erniedrigung der Temperatur erniedrigt K.

- g) Die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 beträgt $3,00 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

A $3,00 \cdot 10^{-4}$	B $1,80 \cdot 10^{-7}$	C $9,00 \cdot 10^{-8}$	D $1,08 \cdot 10^{-10}$	E $27,0 \cdot 10^{-12}$
-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

Aufgabe 3-12 Verschiedene Säuren

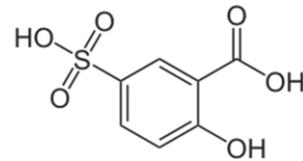
- a) Welchen pH-Wert hat Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 0,0200 \text{ mol/L}$?
- b) Welchen pH-Wert hat Schwefelsäure mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02000 \text{ mol/L}$ ($pK_{s2} = 1,92$)?

1 L Schwefelsäure ($c = 0,0500 \text{ mol/L}$) und 1 L Salzsäure ($c = 0,0250 \text{ mol/L}$) werden gemischt.

- c) Welchen pH-Wert hat die Mischung dieser beiden Säuren?

Geben Sie die Ergebnisse von a) bis c) mit 3 signifikanten Ziffern an.

Sulfosalicylsäure ist eine dreiprotonige Säure, die im 1. Protolyseschritt eine starke Säure ist. Für den 2. und 3. Protolyseschritt sind die pK_s -Werte 2,60 bzw. 11,70.



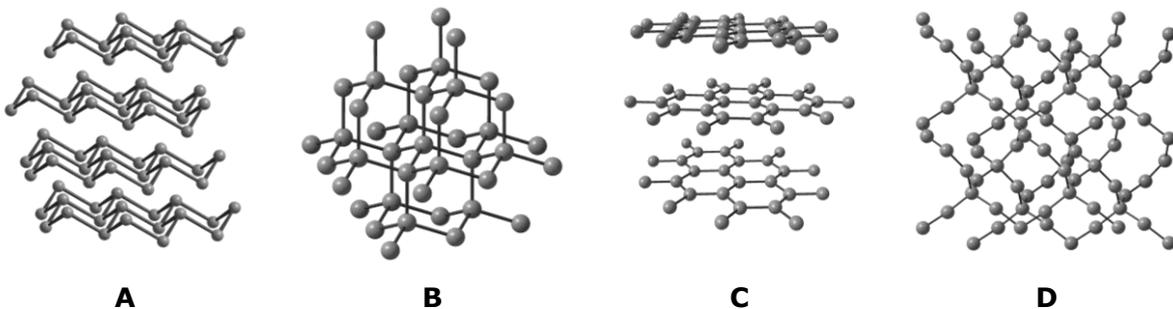
- d) Geben Sie an, welche H-Atome zu welchem Protolyseschritt gehören.

Aufgabe 3-13 Zinn und seine Verbindungen

Zinn besitzt elementar und auch in Form seiner Verbindungen eine große Bedeutung. Als Metall findet es beispielsweise in Weißblechdosen oder in Legierungen Verwendung, seine Salze werden oftmals in der Analytik zum Nachweis anderer Metalle eingesetzt.

- a) Welche Elektronenkonfiguration besitzt Zinn?

Zinn ist ein Halbmetall und kommt in einer metallischen (β -Zinn) und einer grauen nichtmetallischen (α -Zinn) Modifikation vor. α -Zinn hat eine dem (kubischen) Diamanten entsprechende Kristallstruktur.



- b) Welche der abgebildeten Kristallstrukturausschnitte zeigt die Struktur von α -Zinn? Welche Koordinationszahl haben die Zinn-Atome im α -Zinn?

Elementares Zinn wird wegen seiner Lebensmittelverträglichkeit häufig im Verpackungsbereich zum Schutz von Eisen eingesetzt. Bereits eine Schicht von etwa $0,3 \mu\text{m}$ Zinn, das entspricht etwa 2 g/m^2 , genügt, um den Stahl vor Korrosion zu schützen. Eine andere Methode zum Schutz von Stahl ist der Überzug mit Zink ("feuerverzinkter Stahl").



Bildquelle:
<http://www.gemeinde.ritten.bz.it/u/pictures/Umweltmappe/dosen.jpg>

Ausschnitt aus der elektrochemischen Spannungsreihe:



- c) Was passiert, wenn die jeweilige Schutzschicht verletzt ist und das Eisen freiliegt? Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, die die dann ablaufenden Redoxprozesse verdeutlichen. Welcher Überzug schützt Eisen nachhaltiger und warum?

Werden Zinnspäne in Salzsäure gelöst, bildet sich in klaren Kristallen $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sogenanntes *Zinnsalz*.

- d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung dieses Lösungsprozesses!

Zinnsalz ist sehr gut in Wasser löslich. Wird aber eine klare konzentrierte Lösung dieses Salzes mit Wasser versetzt, tritt eine Trübung durch die Bildung eines basischen Salzes auf. Dieses hat die exakte Summenformel $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}\text{O}_6(\text{OH})_{14}$ und besteht formal aus drei Komponenten. (vgl. Fe_3O_4 lässt sich beispielsweise als $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ formulieren).

- e) Aus welchen Komponenten besteht das basische Salz? In welchen Anteilen sind sie jeweils in der Summenformel enthalten?

Wasserfreies Zinnchlorid besteht ab einer Temperatur von 1100°C aus diskreten Molekülen. Die Lewisformel deutet auf einen Elektronenunterschuss am Zinn hin.

Im Festkörper bildet Zinnchlorid daher eine Kettenstruktur aus, in der $\text{|\underline{Cl}-\underline{Sn}-\underline{Cl}|}$ alle Atome ein Elektronenoktett aufweisen.

- f) Wie könnte diese Kettenstruktur aussehen? Zeichnen Sie die Lewisformel!

Zinnchlorid kann als Lewis-Säure Chlorid-Ionen unter Ausbildung von SnCl_3^- -Ionen anlagern.

- g) Zeichnen Sie die Lewis-Formel von SnCl_3^- . Welche Struktur sollte dieses Anion nach dem VSEPR-Modell aufweisen?

Manfred, ein mittelmäßiger Chemiestudent, hat eine Analysenprobe erhalten, in der $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und BaCO_3 enthalten sind. Seine Analysenprobe löst sich in verdünnter Salzsäure nur schlecht und er versucht sie, so wie es im Buch steht, durch Zugabe von etwas konz. Salpetersäure und Kochen in Lösung zu bringen. Es bleibt ein weißer unlöslicher Niederschlag in seinem Reagenzglas. "Oh, Mist, das darf doch nicht wahr sein!" Er beschwert sich bei der Assistentin Liesbeth, seine Analyse solle doch keine schwerlöslichen Verbindungen enthalten. Liesbeth meint nur "... tut sie auch nicht!"

h) Um welche schwerlösliche Verbindung handelt es sich in der Analyse von Manfred? Was hat er nicht bedacht? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung.

Wird eine wässrige Lösung von SnCl_2 mit Natronlauge versetzt bildet sich ein weißer Niederschlag (1), der sich im Überschuss wieder löst (2, Tipp: vgl. Aufgabenteil g). Diese alkalische Lösung führt in der Kälte zu einem schwarzen Niederschlag, wenn Bismut-Kationen vorhanden sind (3). Wird gekocht, ist der Nachweis jedoch auch positiv, auch wenn gar keine Bismut-Verbindung zugegen ist (4).

i) Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, die die Beobachtungen (1)bis (4) erklären können!

Aufgabe 3-14: Kinetik des Peroxodisulfations

Das Peroxodisulfation ist eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel, obwohl die Oxidationsreaktion relativ langsam abläuft.

Peroxodisulfationen sind in der Lage, alle Halogenidionen außer Fluoridionen zu Halogenen zu oxidieren.

Die Anfangsgeschwindigkeit (v_0) der Iodbildung nach der Gleichung



wurde als Funktion der Anfangskonzentrationen (c_0) der Edukte bei 25 °C bestimmt:

	$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_0(\text{I}^-) [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$v_0 [10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$
(1)	0,00010	0,010	1,10
(2)	0,00014	0,010	1,54
(3)	0,00018	0,015	2,97

a) Zeichnen Sie die Strukturformel des Peroxodisulfations und bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome darin sowie die ganzzahligen Werte u , v , w und x .

b) Bestimmen Sie das Geschwindigkeitsgesetz, die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante.

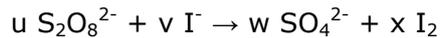
Die Aktivierungsenergie für die obige Reaktion beträgt $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- c) Welche Temperatur muss gewählt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verzehnfachen?

Iod reagiert sehr schnell mit Thiosulfationen ($S_2O_3^{2-}$).

- d) Geben Sie die Gleichung für diese Reaktion an.

- e) Geben Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die obige Reaktion



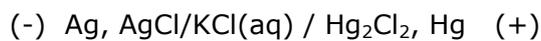
unter der Voraussetzung an, dass im Verhältnis zu den Peroxodisulfat- und den Iodidionen in der Lösung ein relativ großer Überschuss an Thiosulfationen vorliegt.

Aufgabe 3-15 Elektroden 2. Art

Elektroden 2. Art sind folgendermaßen aufgebaut:

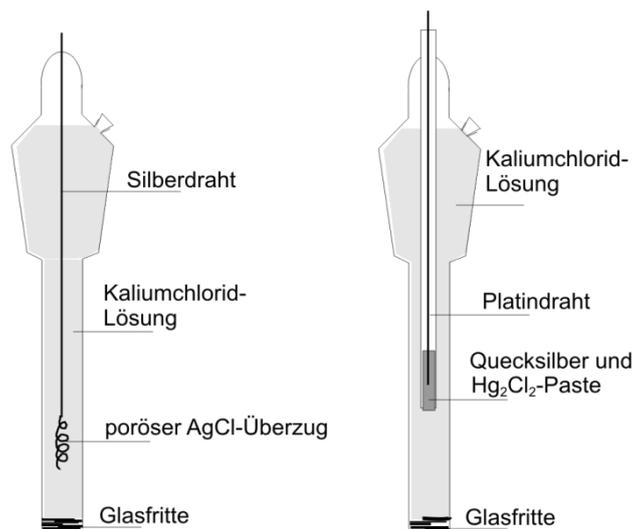
Ein Metallstück ist mit einem schwerlöslichen Salz dieses Metalls überzogen und taucht in eine Lösung mit dem Anion des schwerlöslichen Salzes. Beispiele dafür sind die Silber-Silberchlorid-Elektrode, Ag, AgCl/Cl⁻, und die Kalomelektrode, Hg, Hg₂Cl₂/Cl⁻.

Das Standardpotenzial einer aus diesen beiden Elektroden aufgebauten Zelle



beträgt bei 298 K $E^\circ = 0,0452$ V.

(In den Aufgabenteilen a) bis f) sollen zur Vereinfachung Konzentrationen als Aktivitäten angenommen werden.)



- a) Geben Sie an, an welcher Elektrode einer aus solchen Standardzellen aufgebauten Zelle eine Oxidation, an welcher eine Reduktion abläuft und schreiben Sie die Gleichungen für diese Reaktionen auf.

Geben Sie eine Gleichung für die Gesamtreaktion in der Zelle an.

Treffen Sie eine Aussage, welches der Standardpotenziale $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ und $E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ größer ist und begründen Sie sie.

b) Berechnen Sie ΔG° für den Prozess, der in der Zelle bei 298 K abläuft.

Welche Bedeutung hat das auftretende Vorzeichen des Wertes von ΔG° ?

Der Temperaturkoeffizient dieser Zelle ist $\frac{dE^\circ}{dT} = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$ und es gilt $n \cdot F \cdot \frac{dE^\circ}{dT} = \Delta S^\circ$.

c) Geben Sie an, was der Temperaturkoeffizient angibt.

d) Berechnen Sie die Änderungen von Entropie und Enthalpie für den Prozess, der in der Zelle bei 298 K abläuft.

(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, wählen Sie $\Delta G^\circ = -4,40 \text{ kJmol}^{-1}$ (für $n(e^-) = 1$.)

e) Geben Sie den Zusammenhang von $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ und $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ an.

Berechnen Sie das Standardelektrodenpotenzial einer $(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ -Elektrode.

f) Berechnen Sie $E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$.

(Sollten Sie e) nicht gelöst haben, nehmen Sie $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,219 \text{ V}$ an.)

Korrekterweise muss im logarithmischen Teil der Nernstschen Gleichung an Stelle der Konzentration c mit der Aktivität a gerechnet werden.

g) Geben Sie an, wie groß die Aktivität $a(\text{Cl}^-)$ in einer Kalomelektrode mit $E = E^\circ$ sein muss.

(Sollten Sie f) nicht gelöst haben, wählen Sie $E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,2682 \text{ V}$.)

Das Potenzial einer Kalomelektrode mit $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ beträgt $0,3337 \text{ V}$ bei 298 K.

h) Berechnen Sie die Aktivität $a(\text{Cl}^-)$ in einer KCl-Lösung ($c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$) bei 298 K.

Standardpotenziale $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,7986 \text{ V}$

Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ (bei 298 K)

Aufgabe 3-16 Ein unbekannter Stoff

Der wasserfreie Stoff A kann unter Aufnahme von Wasser den kristallwasserhaltigen Stoff Z bilden, der in der analytischen Chemie Anwendung findet. $0,392 \text{ g}$ von Z wurden in Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit einem Überschuss an Bariumchloridlösung behandelt. Dabei bildete sich ein Niederschlag von $0,466 \text{ g}$ eines weißen, in Wasser nicht löslichen Stoffes B. Dem nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltenen Filtrat wurde ein Überschuss an Natronlauge zugesetzt. Es wurde zum Sieden erhitzt. Dabei entstanden $46,7 \text{ mL}$ eines Gases C (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $104,3 \text{ kPa}$) und ein graugrüner Nieder-

schlag eines Hydroxids des Metalls X. Dieses Hydroxid wandelte sich beim Aufbewahren an der Luft in einen braunen Stoff um. Das Gas C hat einen typisch strengen Geruch und wird von Schwefelsäure vollständig absorbiert.

Der Student Manfred synthetisierte eine Portion Z und entschied sich aus unbekanntem Gründen, es im Vakuum zu trocknen, bevor er es weiter verwenden wollte. Dabei trat ein gewisser Wasserverlust auf. Um die Zusammensetzung des "getrockneten" Stoffes zu bestimmen, wurden 0,3796 g davon in Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/L}$) gelöst und potentiometrisch mit einer Lösung von Cer(IV)-sulfat ($c = 0,0500 \text{ mol/L}$) titriert:

V/mL	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E/mV	771	830	889	1110	1332	1391	1453

V: zugefügtes Volumen an Cer(IV)-sulfatlösung

E: gemessenes Potenzial der galvanischen Zelle

Bei der Titration findet nur eine Oxidation des Metallions X statt.

- Bestimmen Sie die Formeln von A, B, C, X und Z.
Geben Sie die Gleichungen für die fünf genannten Reaktionen an.
- Wie kann der Endpunkt einer cerimetrischen Reaktion bestimmt werden?
- Zeichnen Sie die Titrationskurve, markieren Sie den Endpunkt und geben Sie das für die Oxidation benötigte Volumen V_{eq} an. Geben Sie eine Gleichung für die bei der Titration ablaufende Reaktion an.
- Bestimmen Sie die Zusammensetzung nach dem Trocknen.

Aufgabe 3-17 Stoffkenntnisse

Es seien sechs verdünnte Lösungen der folgenden Stoffe gegeben:

Chrom(III)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Nickel(II)-chlorid, Wasserstoffperoxid, Natriumhydroxid, Ammoniak.

Die Beobachtungen der Reaktionen der Lösungen untereinander sind in dem Schema auf der nächsten Seite angegeben.

Dabei bedeutet Nd: Es bildet sich ein Niederschlag.

ü.Lsg: Der Niederschlag löst sich im Überschuss der zugegebenen Lösung auf.

Ordnen Sie den Buchstaben die in Frage kommenden Stoffe zu. Geben Sie die Gleichungen der ablaufenden Reaktionen an.

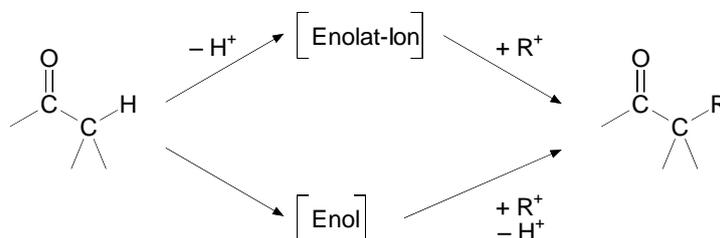
Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

vorgelegt zugegeben	A	B	C	D	E	F
A		-	-	grau-grüner Nd. ü.Lsg.	grau-grüner Nd. ü.Lsg.	-
B			-	grüner Nd.	grüner Nd. ü.Lsg.	-
C				Gasentwicklung	Gasentwicklung	-
D					-	brauner Nd.
E						brauner Nd.
F						

Aufgabe 3-18 α -Substitutions-Reaktionen

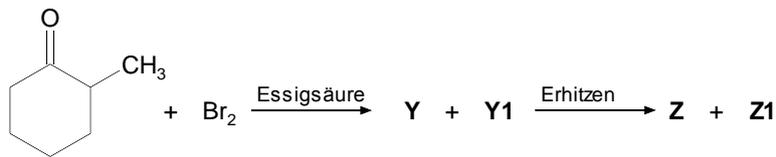
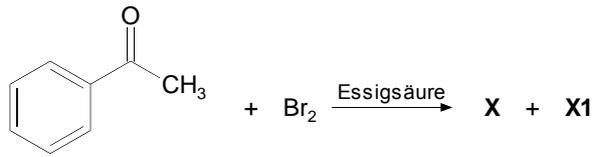
α -Substitutionsreaktionen ermöglichen eine Reihe von wichtigen organischen Synthesen. Ausgangspunkt für diese Reaktionen ist eine Carbonylgruppe. Ersetzt werden Wasserstoffatome in α -Positionen zur Carbonylgruppe. Die Reaktion ist säure- oder basekatalysiert. Es bilden sich entweder ein Enol oder ein Enolat als Zwischenverbindung.

Schema:

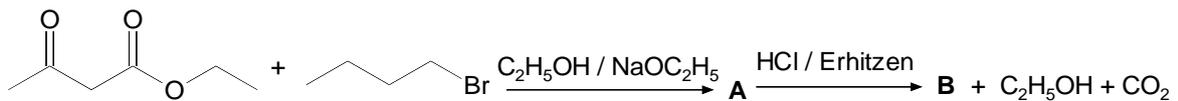


- a) Zeichnen Sie das Enolat-Ion und das Enol im obigen Schema. Beachten Sie ggf. mögliche mesomere Grenzstrukturen.
- b) Kennzeichnen Sie in den nachfolgenden Verbindungen die Reaktivität (starke und/oder schwache Säureprotonen) der α -Wasserstoffatome mit "sehr reaktiv" und "schwach reaktiv".
 CH_3COOH ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; 1,3-Cyclohexandion
- c) Bestimmen Sie im nachfolgenden Schema die Verbindungen X, X1, Y, Y1, Z und Z1 der nachfolgenden zwei α -Halogenisierungen von Ketonen:

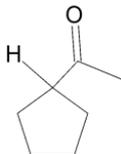
Aufgaben 3. Runde, Klausur 2



- d) Geben Sie die Namen der Verbindungen X, Y und Z wieder.
- e) Formal kann Br_2 in Br^+ und Br^- aufgespalten werden. Welche der beiden Spezies reagiert mit dem gebildeten Enol? Was entsteht als Zwischenprodukt? Zeichnen Sie den Reaktionsmechanismus.
- f) Welches Produkt bildet sich aus Acetessigester und 1-Brombutan? Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.



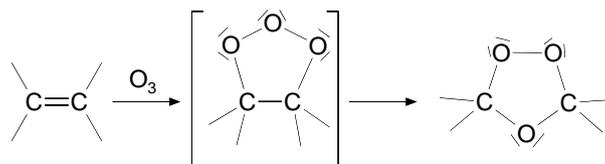
- g) Schlagen Sie einen Syntheseweg für die Verbindung Methyl-cyclopentyl-keton vor:



Wählen Sie Acetessigester als eine der Ausgangsverbindungen. Eine 5-Ring-Komponente steht nicht zur Verfügung!

Aufgabe 3-19 Cycloadditionen an Alkenen 11 Punkte

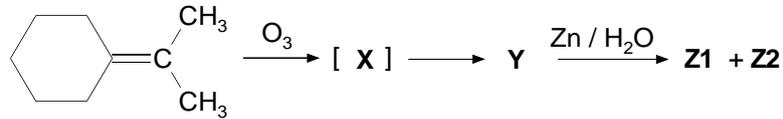
Das bekannteste Beispiel für eine Cycloaddition an Doppelbindungen ist die Umsetzung mit Ozon (O_3):



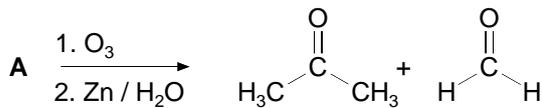
Diese Ringe sind instabil, explosiv und werden nicht isoliert, sondern mit Reduktionsmitteln weiter zu Ketonen oder Aldehyden umgesetzt (Ozonolyse).

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

- a) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema durch Angabe der Strukturformeln von **X**, **Y**, **Z1** und **Z2**. Geben Sie auch die Namen von **Z1** und **Z2** an.

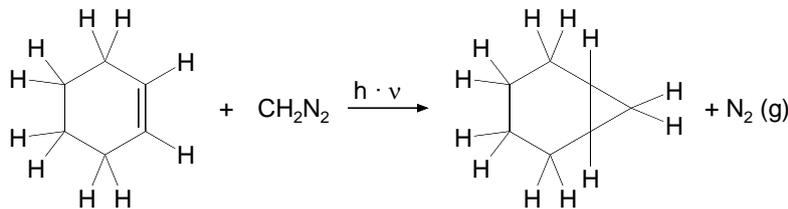


- b) Welche Verbindungen führen zu den nachfolgenden Ozonolyseprodukten. Geben Sie die Namen und die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B** an.



Im Gegensatz zu Ozon ermöglichen die nachfolgenden Reaktionen stabilere Cycloadditionsprodukte.

Beispiel:



Bei dieser Reaktion wird das Diazomethan gespalten und es entstehen Stickstoff und ein äußerst reaktives Gas **M**. Das Gas **M** reagiert im obigen Beispiel unmittelbar mit der Doppelbindung des Cyclohexens.

- c) Geben Sie die Strukturformel der reaktiven Verbindung **M** wieder. Zeichnen Sie die Orbitalstruktur der Verbindung **M** (Hybridisierung, freie Orbitale, Ladungen und Elektronen).
- d) Charakterisieren Sie die Addition des Gases **M** an die Doppelbindung. Liegt für diese Reaktion eine nucleophile oder elektrophile Addition vor?

Die folgende Umsetzung führt unter Einsatz einer starken Base zu einer Verbindung **D**.



- e) Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **D**.

- f) Geben Sie die Strukturformel und die Orbitalstruktur der zwischenzeitlich entstehenden reaktiven Verbindung wieder.

Die obige Umsetzung des 2-Pentens mit Chloroform wird mit cis-2-Penten durchgeführt.

- g) Zeichnen Sie die cis-Form des 2-Pentens und die räumliche Struktur(en) der entstandenen Verbindung(en) mit Hilfe der Keilstrich-Schreibweise.

Beachten Sie:

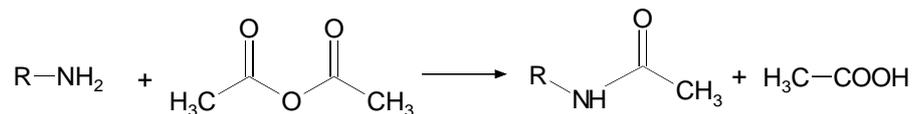
Bindung hinter (.....), Bindung vor (◀) der Zeichenebene.

Aufgabe 3-20 Peptidsynthese

Reaktionen von Säuren, Aminen und Aminosäuren.

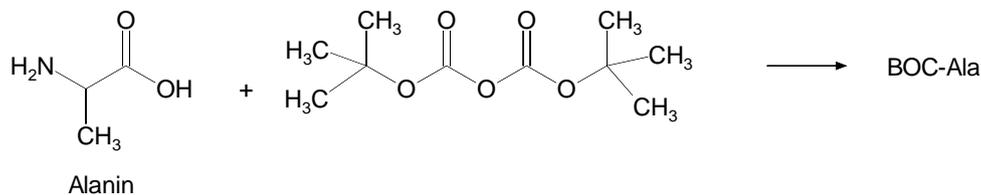
- a) Welches Produkt erwarten Sie bei der Reaktion von Butansäure und Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäure? Formulieren Sie das Reaktionsschema. Geben Sie den Namen des Reaktionsproduktes an. (Die Reaktion ist säurekatalysiert.)
- b) Zeichnen Sie den entscheidenden Schritt des Angriffs des Alkohols: Liegt ein nucleophiler oder elektrophiler Angriff vor? Zeichnen Sie das dabei zwischenzeitlich entstehende instabile Molekül.
- c) Welches (Haupt)Produkt erwarten Sie beim Ansäuern einer 5-Hydroxy-pentansäure?

Die Umsetzung von Aminen RNH_2 zu Amiden RCONH_2 gelingt mit Anhydriden, wie beispielsweise Essigsäureanhydrid:



Für die Peptidsynthese benutzt man häufig Di-tert-butyldicarbonat. Es bildet sich ein tert-Butoxycarbonylamid, abgekürzt BOC-Amid.

- d) Zeichnen Sie im nachfolgenden Reaktionsschema das BOC-Ala als Strukturformel.



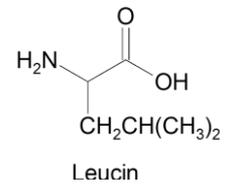
Die Bildung von tert-Butoxycarbonylamiden kann mit starken Säuren (CF_3COOH) wieder vollständig rückgängig gemacht werden.

- e) Entwickeln Sie einen Plan, um das Peptid H-Leu-Ala-OH zu synthetisieren. Formulieren Sie dazu verschiedene Arbeitsanweisungen,

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

wie Sie vorgehen würden. d.h. noch keine Formulierungen von Reaktionsgleichungen.

Beachten Sie dabei auch, dass nur über den Schutz reaktiver Gruppen der Aminosäuren eine hohe spezifische Ausbeute erreichbar ist.



f) Zeichnen Sie die einzelnen Reaktionsgleichungen ihrer Arbeitsanweisungen.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-01 Löslichkeit und Gleichgewichte

Quecksilber(II)-sulfid ist eines der in Wasser am wenigsten löslichen Salze mit dem Löslichkeitsprodukt $K_L = 1,58 \cdot 10^{-52}$.

a) Berechnen Sie die Löslichkeit L von HgS in mol/L. Gehen Sie dabei davon aus, dass keine Hydrolyse von Hg^{2+} und S^{2-} stattfindet.

Die unter a) berechnete Löslichkeit weicht stark von der tatsächlich festgestellten ab. Berücksichtigt man die Hydrolyse, so erhält man nach einiger Rechenarbeit für den Zusammenhang der Konzentrationen von H_3O^+ und S^{2-} die folgende Gleichung:

$$c(S^{2-})^2 \cdot \left(1 + \frac{c(H_3O^+)}{K_{S2}} + \frac{c(H_3O^+)^2}{K_{S1} \cdot K_{S2}}\right) = K_L \cdot \left(1 + \beta_1 \cdot \frac{K_W}{c(H_3O^+)} + \beta_2 \cdot \frac{K_W^2}{c(H_3O^+)^2}\right) \quad (1)$$

Gegeben seien weiterhin:

- die Säurekonstanten für H_2S : $K_{S1} = 7,94 \cdot 10^{-8}$ $K_{S2} = 1,26 \cdot 10^{-13}$
- die Konstanten für die Bildung der Komplexe aus Hg^{2+} und OH^- :
 für $[Hg(OH)]^+$: $\beta_1 = 2,00 \cdot 10^{10}$
 für $[Hg(OH)_2]$: $\beta_2 = 5,01 \cdot 10^{21}$
- $K_W = 1,00 \cdot 10^{-14}$
- das Löslichkeitsprodukt von HgS $K_L = 1,58 \cdot 10^{-52}$

b) Geben Sie den Satz von Gleichungen an, der die Konzentrationen aller Ionen und Moleküle, die in der Lösung präsent sind, bestimmt. Aus diesem Satz von Gleichungen kann man die Gleichung (1) herleiten. (Das sollen Sie aber nicht tun!)

Im Lösungsgleichgewicht ist $pH = 7$.

- c) Berechnen Sie die Konzentrationen freier Hg^{2+} - und S^{2-} -Ionen.
- d) Berechnen Sie, ausgehend von den Daten und Gleichungen in b) und c) die tatsächliche Löslichkeit L von HgS in Wasser. Um welchen Faktor weicht sie vom Ergebnis in a) ab?
- e) Erklären Sie anhand einer rechnerischen Abschätzung der Veränderungen der OH^- - und der H_3O^+ - Ionenkonzentrationen, warum die Hydrolyse von Hg^{2+} und S^{2-} den pH-Wert von reinem Wasser praktisch nicht verändert.

Aufgabe 4-02 Isomerie von Komplexverbindungen

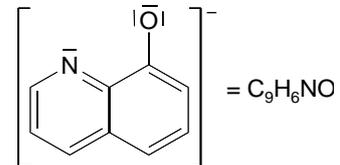
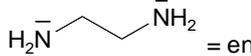
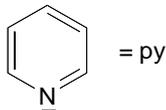
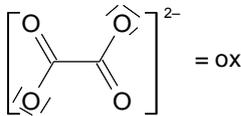
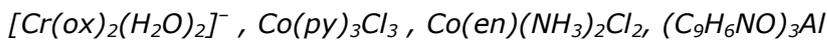
Komplexverbindungen können verschiedene Arten von Isomerie aufweisen. Eine wichtige ist die geometrische Isomerie (Stereoisomerie), bei der die gleichen Liganden im Kom-

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

plex unterschiedlich um das Zentrum angeordnet sind. Entscheidend sind hierbei die Koordinationszahl des Zentrums sowie die Liganden selbst.

a) Zeichnen Sie jeweils alle möglichen Stereoisomere für die jeweiligen Komplexe in die Koordinationspolyeder des Antwortbogens! Verwenden Sie für identische Liganden jeweils gleiche Symbole (s. Beispiele im Antwortbogen!). Sollten Enantiomere möglich sein, soll nur eines davon gezeichnet werden!

b) Wie viele Stereoisomere sind für folgende Komplexverbindungen jeweils zu erwarten? Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortbogen!



Aufgabe 4-03

Thermodynamik

Hydrazin (N_2H_4) kann in Gegenwart bestimmter Katalysatoren in Ammoniak und Stickstoff zerfallen.

a) Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung an.

Gegeben seien die folgenden Daten bei 298 K:

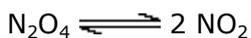
	N_2H_4 (fl)	N_2H_4 (g)
$\Delta_f H^\circ$ in kJ/mol	50,6	95,4

	N-N
durchschn. Bindungsenergien B in kJ/mol	159

Beim Zerfall von 1 mol N_2H_4 (fl) werden 112,2 kJ/mol frei.

b) Berechnen Sie die durchschnittliche Bindungsenergie $B(N\equiv N)$ und die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ(NH_3)$.

5,00 g festes N_2O_4 werden in einen evakuierten Kolben ($V = 4,00$ L) gegeben. Der Kolben wird auf $90,0$ °C erwärmt. Für die Reaktion



gilt bei dieser Temperatur $\Delta_R H = 57,7$ kJ/mol $\Delta_R S = 177$ J·K⁻¹·mol⁻¹.

(Diese Werte sollen für 293 K < T < 393 K als konstant angenommen werden.)

c) Geben Sie an, wie viele signifikante Ziffern die Ergebnisse der folgenden Rechnungen haben müssen.

d) Berechnen Sie den Druck, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

e) Geben Sie den Zersetzungsgrad α von N_2O_4 an.

Befinden sich 5,00 g N_2O_4 bei 70 °C in einem 2,00 L-Container, haben sich davon 60,6 % zu NO_2 umgesetzt ($\alpha = 0,606$). Der Umsatz soll bei der gleichen Temperatur durch Veränderung des Volumens des Containers halbiert werden.

f) Welches Volumen muss dann der Kolben haben?

Aufgabe 4-04 Elektronenmangel - Hilfe?

Bor und Aluminium besitzen jeweils nur 3 Valenzelektronen. Ihre Verbindungen zählen daher zu den Elektronenmangelverbindungen. Bor und Aluminium gleichen in ihren Verbindungen den Elektronenmangel auf unterschiedliche Weise aus.

Die Analyse der Bindungen von Bortrifluorid findet einen Bindungsabstand $d_{B-F} = 130$ pm für alle Bindungen. Eine B-F-Einfachbindung besitzt eine Bindungslänge von 145 pm, eine B=F-Doppelbindung ist 125 pm lang.

a) Erklären Sie anhand der Bindungsverhältnisse im BF_3 wie dieses seinen Elektronenmangel am Borzentrum ausgleicht.

Neben der in der Natur vorkommenden ortho-Borsäure (H_3BO_3 bzw. $B(OH)_3$) gibt es auch die wasserärmere α -Borsäure (HBO_2), die ein trimeres Oligomer ausbildet.

Wird die schwach sauer reagierende Borsäure in Wasser gelöst, bilden sich abhängig vom pH unterschiedliche Bor-Sauerstoff-Spezies, unter anderen:



b) Auf welcher Reaktion beruht die saure Reaktion von ortho-Borsäure haltigen wässrigen Lösungen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

c) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln der α -Borsäure sowie der oben aufgeführten drei Bor-Sauerstoff-Spezies i), ii) und iii).

$AlCl_3$ besitzt einen Schmelzpunkt von 192 °C, $AlBr_3$ einen von 98 °C. AlF_3 schmilzt bei 1291 °C und löst sich nicht in Wasser, Säuren oder Alkalilaugen.

d) Erklären Sie die Unterschiede im Schmelzverhalten anhand der Festkörperstrukturen.

Festes Aluminiumtrichlorid leitet den elektrischen Strom. Die Leitfähigkeit findet sich nicht in der Schmelze, da Aluminiumtrichlorid in dieser als Dimer vorliegt.

e) Zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel dieses Dimers.

Zu Dimeren assoziierte Monomere finden sich auch bei Aluminiumalkylverbindungen. Diese Assoziation kann durch NMR-Messungen bestätigt werden: So liefert Trimethylalu-

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

minium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) im $^1\text{H-NMR}$ bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Signale ($0,50\text{ ppm}$ und $0,65\text{ ppm}$) im Verhältnis $1 : 2$. Wird die Temperatur erhöht, so wachsen ab einer Temperatur von $-25\text{ }^\circ\text{C}$ die Signale zusammen und bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ ist nur noch ein einziges scharfes Signal bei $-0,30\text{ ppm}$ zu sehen.

f) Erklären Sie diese Beobachtung!

g) Aus welchem Grund lassen sich keine reinen Aluminiumalkyle $\text{AlRR}'\text{R}''$ mit verschiedenen Substituenten isolieren?

Viele Aluminium- und Borverbindungen sind Lewis-Säuren. Die Stärke von Lewis-Säuren und Lewis-Basen wird u. a. durch elektronische und sterische Effekte beeinflusst.

h) Ordnen Sie jeweils die drei Basen und Säuren in Richtung ansteigender Stärke ($>$) und begründen Sie kurz die gewählte Reihenfolge.

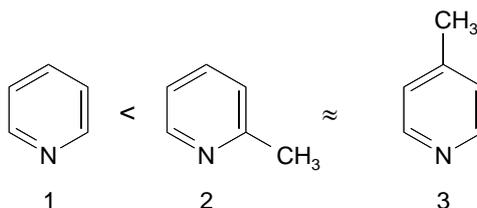
i) NH_3 , NF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

ii) BH_3 , BF_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

Für die Borhalogenide würde man aufgrund der Elektronegativität folgende Reihenfolge vorhersagen: $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$. Experimentell wird aber die umgekehrte Reihenfolge gefunden.

i) Warum ist Bortrichlorid eine stärkere Lewis-Säure als Bortrifluorid? Erklären Sie!

Gegenüber Protonen ergibt sich für Pyridin und seine Methylderivate folgende Lewis-Basizität:



Gegenüber $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ hingegen, ist die Basizität der Verbindungen 1 und 3 etwa gleich groß und viel größer als von Verbindung 2.

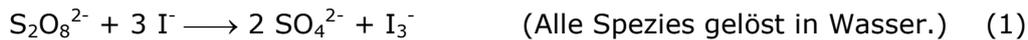
j) Geben Sie eine kurze Erklärung!

k) Aus welchem Grund führen sterisch anspruchsvolle Substituenten am Borzentrum zu einer Abnahme der Lewis-Acidität von BR_3 -Verbindungen ($\text{R} = \text{Alkyl}$)? Erklären Sie kurz!

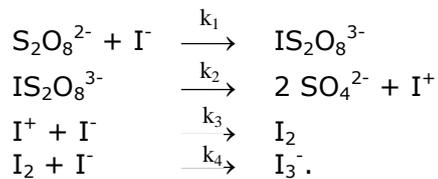
Aufgabe 4-05

Kinetik

Das sogenannte Joduhr-Experiment zeigt in klassischer Weise die Kinetik einer Reaktion. Zwei farblose Flüssigkeiten werden gemischt und nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung schlagartig blau. Es gibt verschiedene Ausführungen dieses Experiments. In einer von ihnen spielt die folgende Reaktion eine Rolle:



Für diese Reaktion wurde der folgende Mechanismus vorgeschlagen:



- a) Leiten Sie eine Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von I_3^- ab. Nehmen Sie dabei für alle Zwischenprodukte ein quasistationären Zustand (steady state approximation) an.

Betrachten Sie zwei aufeinander folgende Reaktionen erster Ordnung:



Wird die Reaktion ausgehend von A ausgeführt, ist es offensichtlich, wie sich die Konzentrationen von A, B und C im Laufe der Zeit bei gegebenen Konstanten k_1 und k_2 ändern. Diese Reaktion soll unter drei verschiedenen Bedingungen betrachtet werden:

- i) $k_1 > k_2$ etwa $k_1 \approx 10 \cdot k_2$
 - ii) $k_1 \approx k_2$
 - iii) $k_1 < k_2$ etwa $k_1 \approx 0,1 \cdot k_2$
- b) Fertigen Sie sorgfältig drei Skizzen an, in die Sie den Verlauf der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit einzeichnen. Begründen Sie Ihre Darstellung für die Fälle i) und iii) jeweils kurz.

Im Wasser eines Sees beträgt die Zerfallsgeschwindigkeit des gelösten ^{222}Rn $4,2 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}}$.

Das gesamte ^{222}Rn entstand durch Zerfall von gelöstem ^{226}Ra , das eine Zerfallsgeschwindigkeit von $6,7 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}}$ aufweist. Diese Aktivitäten ändern sich im Laufe der Zeit nicht. Da ein ^{226}Ra -Atom in ein ^{222}Rn -Atom zerfällt, bedeutet das Defizit an ^{222}Rn -Aktivität, dass ein Teil der ^{222}Rn -Atome durch einen unbekanntem Prozess aus dem See verschwindet.

Halbwertszeiten: $t_{1/2}(^{222}\text{Rn}) = 3,8 \text{ Tage}$ $t_{1/2}(^{226}\text{Ra}) = 1600 \text{ Jahre}$.

- c) Berechnen Sie die Konzentration von ^{222}Rn sowohl in Atome/100L als auch in mol/L. Achten Sie im Ergebnis auf signifikante Stellen.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Nehmen Sie an, der unbekannte Prozess gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

d) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozess in min^{-1} .

^{222}Rn zerfällt ausschließlich durch Emission von α -Teilchen.

e) Bestimmen Sie das Zerfallsprodukt einschließlich der Massenzahl.

Aufgabe 4-06 Silicium

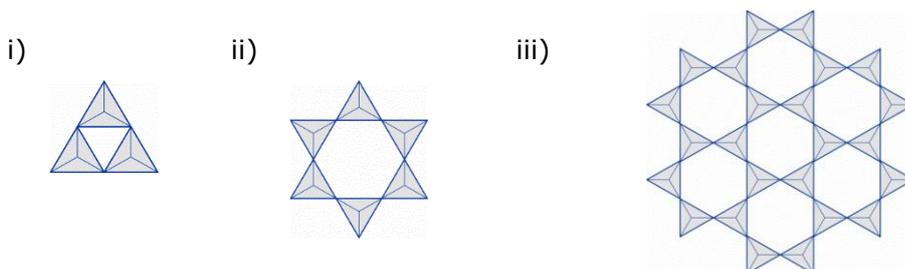
Silicate leiten sich vom Anhydrid SiO_2 der Kieselsäuren $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ab. Kieselsäuren zeigen eine große Tendenz intermolekular Wasser abzuspalten und Oligo- oder Polykieselsäuren und letztendlich Siliciumdioxid zu bilden.

a) Geben Sie die Gleichung für die Kondensationsreaktion von zwei Kieselsäuremolekülen H_4SiO_4 zur Dikieselsäure an. Zeichnen Sie die Reaktionspartner als Strukturformeln.

Durch weitere Kondensationsreaktion können Insel-, Gruppen-, Ketten-, Ring-, Band-, Schicht- oder Gerüstsilicate (Zeolithe) entstehen. Bei allen finden sich eckenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder:



b) Ermitteln Sie für die dargestellten Silikatstrukturen i) – iii) jeweils die Summenformel des Silikat-Anions.



Wird Quarzsand mit Alkalicarbonaten zusammengeschmolzen entstehen Alkalisilicate $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$, die in Wasser löslich sind. In Form ihrer wässrigen Lösung kommen sie als sogenannte Wassergläser in den Handel. Wassergläser dienen als mineralische Klebstoffe und härten an der Luft aus. Ein Zusatz von Säure lässt das Wasserglas sofort erstarren.

c) Erklären Sie, worauf die Aushärtung von Wasserglas $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{aq})$ bei Zusatz von Säure beruht.

Formulieren Sie auch eine Reaktionsgleichung für den Aushärteprozess an der Luft!

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Kondensieren teilalkylierte Kieselsäuren, so lassen sich Silicone erhalten. In Abhängigkeit von den Edukten lässt sich der Kondensationsgrad steuern und es können gezielt charakteristische Produkteigenschaften "eingestellt" werden.

Ausgangsmaterial sind Methylchlorsilane, die im Verfahren von Müller-Rochow aus Methylchlorid (CH_3Cl) und Silicium unter Kupferkatalyse gewonnen werden.

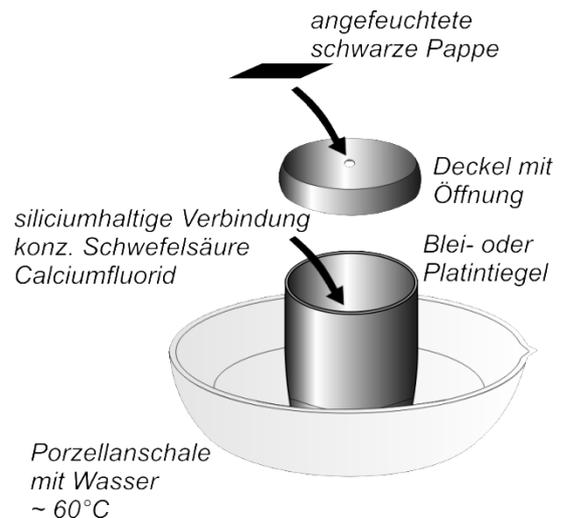
d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Dimethyldichlorsilan aus Methylchlorid und Silicium.

Neben Dimethyldichlorsilan werden als weitere Hauptprodukte auch Trimethylchlorsilan und Methyltrichlorsilan isoliert.

e) Wie entstehen diese Produkte? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung(en)!

f) Welchen Aufbau sollte ein Silicon besitzen, das durch Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan erhalten wird? Zeichnen Sie die Strukturformel!

Silikate lassen sich sehr leicht mit der sogenannten Wassertropfenprobe nachweisen. Hierfür wird in einem Bleitiegel die zu analysierende Probe mit Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure gemischt und in einem Wasserbad erwärmt. Es kommt ein Deckel mit kleinem Loch auf den Bleitiegel. Auf das kleine Loch wird eine angefeuchtete schwarze Pappe gelegt. Bei einem positiven Nachweis entsteht ein weißer Fleck.



g) Auf welchen Reaktionen beruht dieser Nachweis? Formulieren Sie alle nötigen Gleichungen! Verwenden Sie in Ihren Gleichungen SiO_2 als Silicium haltige Verbindung.

Aufgabe 4-07 Rechnen im Reich der Atome und Moleküle

A Immer wieder: Das Elektron im Kasten

In der Quantenmechanik beschreibt das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten ein Teilchen, das sich zwischen zwei undurchdringlichen Wänden mit dem Abstand L bewegt. Die erlaubten Energien eines solchen Teilchens sind gegeben mit

$$E = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2},$$

h = Planck'sche Konstante,

n = Quantenzahl,

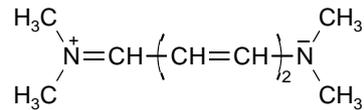
m = Masse des Teilchens,

L = Länge des Kastens.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

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 π -Elektronen der Fall ist.

Das folgende Molekül aus der Reihe der Cyanine enthält solche konjugierten Doppelbindungen.



- Zeichnen Sie die Resonanzstrukturen dieses Moleküls und bestimmen Sie die Anzahl der delokalisierten Elektronen in diesem Molekül.
- Geben Sie den Energieunterschied zweier aufeinander folgender Orbitale ($n, n+1$) an.

Die Wellenlänge des absorbierten Lichts des oben gezeichneten Moleküls wurde experimentell mit $\lambda = 605 \text{ nm}$ bestimmt.

- Bestimmen Sie die Kastenlänge, innerhalb der sich die Elektronen frei bewegen können.

In einem Polyen beträgt die durchschnittliche C-C – Bindungslänge für alternierende Einfach- und Doppelbindungen ungefähr 140 nm .

- Schätzen Sie die Wellenlänge des energetisch niedrigsten Elektronenübergangs bei 1,3-Pentadien ab.

B Struktur von Wüstit

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall. Bei der Erzeugung von Roheisen in Hochöfen werden oxidische Eisenerze durch Kohlenstoffmonoxid reduziert. Das benötigte Kohlenstoffmonoxid entsteht u.a. im unteren Teil des Hochofens nach dem sogenannten Boudouard-Gleichgewicht. Das gebildete Kohlenstoffmonoxid reduziert in der Reduktionszone Eisenoxide, die an dieser Stelle aus Hämatit, Magnetit, hauptsächlich aber aus Wüstit (Fe_xO) bestehen.

Die Struktur des idealen stöchiometrischen Eisen(II)-oxids entspricht der NaCl-Struktur: kubisch dichteste Packung der O^{2-} -Ionen mit Fe^{2+} -Ionen in den Oktaederlücken.

- Zeichnen Sie diese Struktur und machen Sie eine Oktaederlücke kenntlich.

In dieser Struktur gibt es auch Tetraederlücken.

- Machen Sie eine Tetraederlücke in der Zeichnung kenntlich und geben Sie an, wie viele solcher Tetraederlücken in einer Elementarzelle existieren.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Eisen(II)-oxid kommt unter normalen Bedingungen nicht in reinem Zustand vor. Bei der Reduktion von Eisen(III)-oxid entsteht ein schwarzes Produkt (Fe_xO), Wüstit. Es kristallisiert wie FeO in einem Gitter vom NaCl-Typ. Die Dichte einer Wüstitprobe beträgt $\rho = 5,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Zur Röntgenstrukturanalyse wurde die K_α -Röntgenlinie von Molybdän ($\lambda = 71,41 \text{ pm}$) verwendet. Die Beugung 1. Ordnung an einem Wüstitkristall erfolgte bei einem Winkel $2\cdot\Theta = 19,42^\circ$.

- g) Berechnen Sie die Gitterkonstante a der Wüstit-Elementarzelle.
h) Ermitteln Sie x .

Den Ladungsausgleich im Wüstit erklärt man sich dadurch, dass nicht nur Fe^{2+} - sondern auch Fe^{3+} -Ionen vorliegen.

- i) Berechnen Sie, wie viel Prozent der Ionen theoretisch als Fe^{2+} bzw. als Fe^{3+} vorliegen müssten. Geben Sie eine Formel des Typs $\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_y\text{O}$ an.

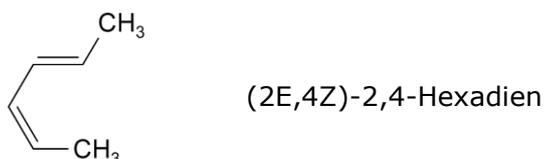
Aufgabe 4-08 Stereochemie electrocyclischer Reaktionen

Der Ringschluss von 2,4,6-Oktatrien führt bei Erwärmung zu Dimethylcyclohexadienen.

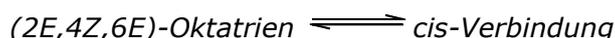
- a) Geben Sie ohne Berücksichtigung der Stereochemie das Reaktionsschema der Reaktion von 2,4,6-Oktatrien zum Dimethylcyclohexadien wieder. Benennen Sie das Produkt mit vollständigem IUPAC-Namen.

Der Ringschluss zu Dimethylcyclohexadien führt zu einer ganz bestimmten stereospezifischen Verbindung. So bildet (2E,4Z,6E)-Oktatrien beim Erwärmen allein das cis-Produkt.

Beispiel zur E/Z-Nomenklatur:



- b) Zeichnen Sie im unten stehenden Reaktionsschema die Strukturformeln von (2E,4Z,6E)-Oktatrien und der entstandenen cis-Verbindung: In der cis-Verbindung soll die räumliche Anordnung sichtbar gemacht werden.



(Hinweis für die Zeichnung:

◀ vor der Zeichenebene, ⋯ hinter der Zeichenebene)

Nachfolgend soll die stereoselektive Reaktion über die Symmetrie der Molekülorbitale (MOs) erklärt werden.

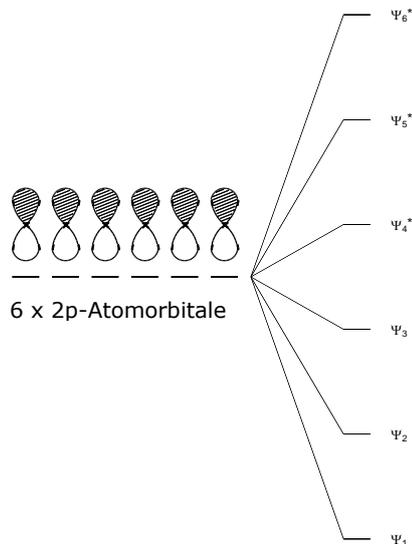
Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Nach der MO-Theorie bildet sich eine Molekülbindung durch die Überlappung von zwei Atomorbitalen zu Molekülorbitalen (MOs). Diese MOs enthalten jeweils 2 Elektronen. Die Überlappung zweier Atomorbitale führt zu zwei unterschiedlichen Molekülorbitalen: Einem bindenden MO(Ψ) und einem antibindendem MO(Ψ^*).

Aus quantenmechanischen Rechnungen ergeben sich bei der Kombination der Atomorbitale algebraische Vorzeichen (+) und (-) für die jeweiligen Orbitallappen der MO-Orbitale. Bindungen resultieren aus der Überlappung von Orbitallappen mit gleichen Vorzeichen.

c) Zeichnen Sie die Molekülorbitale Ψ_1 bis Ψ_6^* von 2,4,6-Oktatrien in das nachfolgende Energieschema ein. Markieren Sie in Ihrer Zeichnung die vorhandenen Knotenebenen auf den verschiedenen Energieniveaus Ψ_1 bis Ψ_6^* !

(Hinweis: Ψ_1 besitzt keine Knotenebene, die Vorzeichen (+,-) der Orbital-lappen dürfen auch durch unterschiedliche Färbung angedeutet werden)



π -Molekülorbitale von 2,4,6-Oktatrien

d) Füllen Sie das π -MO-Energieschema von 2,4,6-Oktatrien im Antwortbogen mit den verfügbaren π -Elektronen auf. Berücksichtigen Sie hierbei

- i) den Grundzustand
- ii) den ersten angeregten Zustand

Die stereoselektive Reaktion beim Ringschluss von Polyenen wird durch das höchste besetzte Molekülorbital im MO-Schema (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) bestimmt. Dabei sind für den Ringschluss die beiden äußersten Orbitallappen im HOMO mit ihren Vorzeichen für die Ausbildung der Bindung entscheidend.

e) Geben Sie mit Hilfe einer Zeichnung den thermisch verursachten Ringschluss von (2E,4Z,6E)-Oktatrien zur cis-Verbindung wieder. Zeichnen Sie dabei die für den

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Ringschluss verantwortlichen äußersten Orbitallappen des HOMOs mit den entsprechenden Vorzeichen + und - mit ein (die Vorzeichen (+,-) bzw. Färbungen).

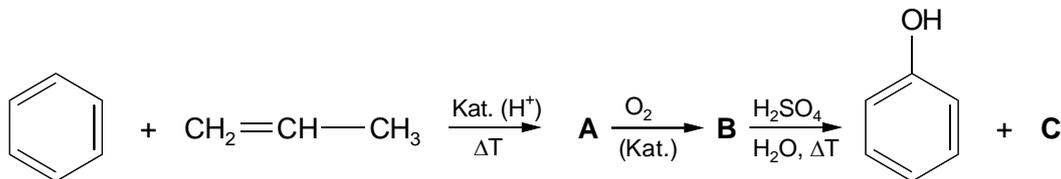
In welche Richtung müssen die jeweiligen Orbitallappen sich drehen, um den Ringschluss zu ermöglichen?

Aufgabe 4-09 Phenol und Verbindungen

Phenol wird heute industriell aus Benzol, Propen und Sauerstoff hergestellt. Dabei entsteht als Nebenprodukt ein Keton.

- a) Ergänzen Sie für die einzelnen Reaktionsschritte der industriellen Herstellung von Phenol die Strukturformeln und Namen der Verbindungen A, B und C.

Um welche Reaktion handelt es sich bei der Bildung von A?



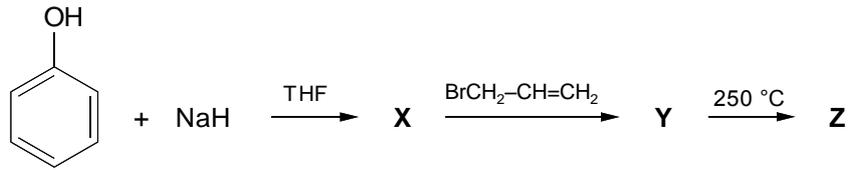
- b) Vergleichen Sie die Säurestärke von Phenol und Ethanol. Welche Verbindung ist saurer? Begründen Sie Ihre Entscheidung.
- c) Wie verändert sich die Säurestärke von Phenol, wenn in para- oder ortho-Stellung eine Nitrogruppe substituiert wurde. Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Die Oxidation von Phenol mit starken Oxidationsmitteln führt zu p-Benzochinon (2,5-Cyclohexadien-1,4-Dion), das leicht zu Hydrochinon reduziert werden kann.

In der lebenden Zelle dienen Chinonverbindungen (sogenannte Ubichinone) als Elektronenvermittler für die Produktion von Energie im NADH/NAD⁺-Prozess. Bei diesem Prozess ist auch der Sauerstoff beteiligt. Ubichinon (Coenzym Q) besteht aus einem Benzochinon-Ring, der in 2, 3, 5, 6-Stellung durch die Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ substituiert ist.

- d) Formulieren Sie die Oxidationsgleichung von NADH unter Mitwirkung von Ubichinon (1. Schritt). Formulieren Sie dann in einer zweiten Reaktionsgleichung die Rückgewinnung des Ubichinons durch Sauerstoff.
- e) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema und bestimmen Sie X, Y und Z.
(Hilfe: Verbindung Z hat im Gegensatz zu Verbindung Y saure Eigenschaften)

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

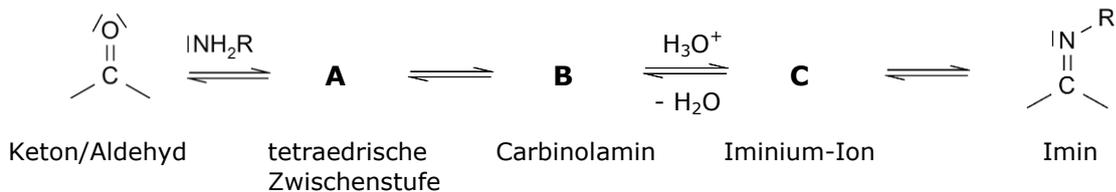


f) Formulieren Sie den Mechanismus für die Reaktion $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$.

Aufgabe 4-10 Imine und Iminreaktionen

Aldehyde und Ketone bilden mit primären Aminen Imine, mit sekundären Aminen Enamine.

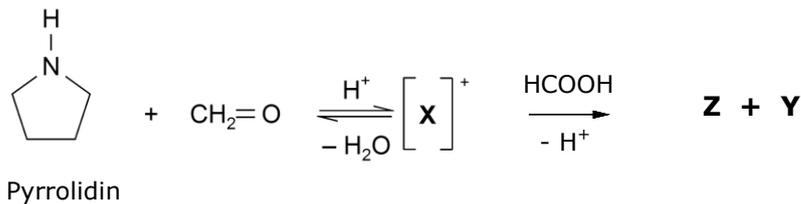
a) Formulieren Sie die einzelnen Zwischenschritte **A** bis **C** im Reaktionsmechanismus zur Bildung eines Imins:



b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Aceton mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Wofür lässt sich die Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Ketonen oder Aldehyden verwenden?

Die Methylierung eines primären oder sekundären Amins wird mit einer Mischung aus Formaldehyd und Ameisensäure durchgeführt.

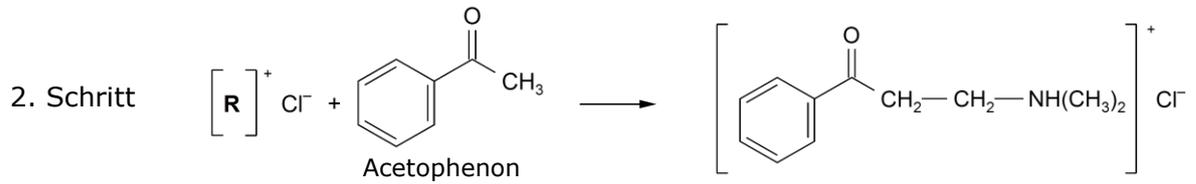
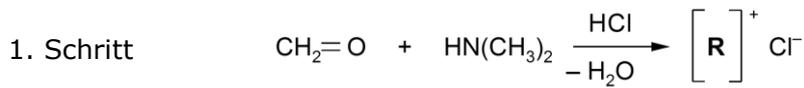
c) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema. Geben Sie die Strukturformeln von **X**, **Y** und **Z** an. Benennen Sie die entstehende Pyrrolidinverbindung.



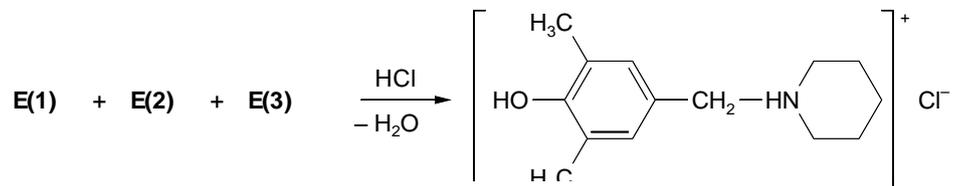
Eine besondere Imin-Reaktion ist die Mannich-Reaktion: Sie lässt sich als Addition eines nucleophilen C-Atoms an ein intermediär gebildetes Iminium-Ion beschreiben. Besonders reaktionsfähig sind die Aldehyd- und Aminkomponenten Formaldehyd und Dimethylamin.

d) Geben Sie die Strukturformel des entstehenden Kations \mathbf{R}^+ der Iminiumchlorid-Verbindung wieder. Geben Sie einen Mechanismus an, wie das Iminium-Kation \mathbf{R}^+ mit Acetophenon reagiert.

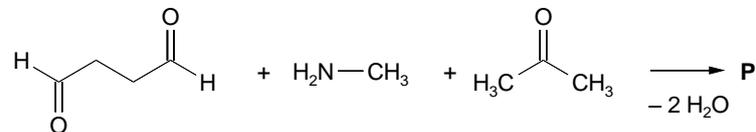
Aufgaben 4. Runde, (Theorie)



e) Mit welchen Ausgangssubstanzen **E(1)** bis **E(3)** lässt sich nachfolgende Verbindung über eine Mannich-Reaktion darstellen?



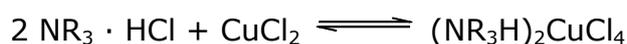
f) Welche Verbindung **I** ... enden Mannich-Reaktion? (**P** ist eine bicyclische Verbindung und eine Vorstufe von Kokain).



Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11 Synthese und Analyse einer Kupfer- verbindung

In dieser Aufgabe werden Sie eine Diammonium-tetrachlorocuprat-Verbindung herstellen. Anhand einer iodometrischen Bestimmung des Kupfergehaltes wird im Anschluss ermittelt, welche Verbindung synthetisiert wurde:



Folgende drei Ammoniumchloride kommen in Frage (geordnet nach steigender Atommasse):



Arbeitsmaterialien:

Geräte:

2 100-mL-Erlenmeyerkolben, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, 25-mL-Messzylinder, 5-mL-Messpipette, 10-mL-Messpipette, Plastikschüssel, Glasstab, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, Papierfilter (2 passende Rundfilter), Exsikkator mit Trockenmittel (1 x pro Bank), 2 50-mL-Bechergläser zum Einwiegen, 100-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, Peleusball, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürettentrichter, kleiner Trichter

Chemikalien:

unbekanntes Ammoniumchlorid (bereits abgewogen im Erlenmeyerkolben, gekennzeichnet mit 1 und A - F)	
getrocknetes Kupfer(II)-chlorid · n H ₂ O (n ≤ 2), 1,70 g (bereits abgewogen im Erlenmeyerkolben, gekennzeichnet mit 2)	
Ethanol (am Ende der Laborbank)	
2-Propanol (am Ende der Laborbank)	
Ethylacetat	
Aceton (am Ende der Laborbank)	

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

verd. Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$	
Kaliumiodid	
Natriumthiosulfat-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$	
Stärkelösung (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	
Eis zum Kühlen	

Durchführung:

Herstellung der Kupferverbindung

Das Ammoniumchlorid wird mit 15 mL 2-Propanol versetzt und unter leichtem Erwärmen auf der Heizplatte des Magnetrührers in Lösung gebracht. In den Kolben mit dem Kupferchlorid wird ein Magnetrührstäbchen gegeben, das Kupferchlorid mit 3 mL Ethanol aufgeschlämmt und unter Rühren und leichtem Erwärmen ebenfalls in Lösung gebracht. Die Ammoniumchlorid-Lösung wird in die Kupferchlorid-Lösung gegeben und mit einer Mischung aus 2 mL 2-Propanol und 8 mL Ethylacetat versetzt. Die Mischung wird für 3 – 4 Minuten unter leichtem Erwärmen gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Kristallisation wird der Erlenmeyerkolben in eine Schüssel mit Eis gestellt.

Der ausgefallene Feststoff wird mit Hilfe eines Büchnertrichters abfiltriert, etwa dreimal mit maximal 10 mL Ethylacetat gewaschen bis der Feststoff einigermaßen homogen aussieht. Im Falle eines gelben Produktes kann zusätzlich mit wenig (!) Aceton gewaschen werden. **Vorsicht:** Ein grünes Produkt ist in Aceton sehr gut löslich und darf auf keinen Fall mit Aceton gewaschen werden. Das Oberteil des Büchnertrichters wird abgezogen und mit dem Produkt zum Trocken in den Exsikkator gestellt.

Die Ausbeute muss nicht bestimmt werden!

Iodometrische Bestimmung des Kupfergehaltes in der synthetisierten Kupferverbindung

Etwa 1 g der Kupferverbindung wird mit Hilfe eines kleinen Becherglases auf der Analysenwaage genau abgewogen und quantitativ in einen 100-mL-Messkolben überführt. Die Kupferverbindung ist sehr gut wasserlöslich!

Der Messkolben wird bis zur Eichmarke mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt, mit dem Stopfen verschlossen und zur Mischung umgeschwenkt.

Mit Hilfe einer Vollpipette werden 20 mL der kupferhaltigen Lösung entnommen und in einen Weithals-Erlenmeyerkolben überführt. Es werden 25 mL verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeits-

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

volumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Es wird mit einem gehäuften Spatel (etwa 2 g) Kaliumiodid versetzt, umgeschwenkt und sofort mit Natriumthiosulfat-Maßlösung bis zur hellen Gelbfärbung titriert. Kurz vor Ende werden etwa 2 mL Stärkelösung hinzugesetzt. Es wird bis zur Entfärbung der dunklen Lösung titriert.

Es empfiehlt sich, mehrere Bestimmungen zu machen.

Entsorgung:

Alle Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

Aufgaben:

- Tragen Sie in Ihrem Antwortbogen die Kennzeichnung des Ammoniumchlorid-Erlenmeyerkolbens ein.
- Auf welchen Reaktionen beruht die iodometrische Bestimmung von Kupfer? Formulieren Sie alle relevanten Reaktionsgleichungen!
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Kupfer in Ihrer Probelösung! Notieren Sie Ihre Einwaage!
- Ermitteln Sie, welches der drei Ammoniumchloride Sie eingesetzt haben.

Aufgabe 4-12 Komplexometrische Bestimmung von Nickel

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

100-mL-Messkolben mit Probelösung, Stopfen, 20-mL-Vollpipette, 50-mL-Messzylinder, Peleusball, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, kleiner Trichter

Chemikalien:

nickelhaltige Probelösung im Messkolben	 für NiSO_4 (s)
verd. Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
Murexid-Indikatorlösung (am Ende der Laborbank)	
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Maßlösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Der Messkolben mit der Probelösung wird mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt, mit dem Stopfen verschlossen und zur Mischung umgeschwenkt.

20 mL der Probelösung werden mit einer Vollpipette in einen Weithals-Erlenmeyerkolben überführt und mit 15 mL Ammoniak-Lösung versetzt. Es wird bis zur kräftigen Gelbfärbung Indikator-Lösung (etwa 8 Tropfen) hinzugesetzt. Sollte die Lösung orange gefärbt sein, ist der pH-Wert nicht hoch genug und es wird mit weiterer Ammoniak-Lösung versetzt.

Die Mischung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt und mit Na₂EDTA-Maßlösung titriert. Es erfolgt ein scharfer Farbwechsel von gelb nach blauviolett. Diese Färbung muss bestehen bleiben. Es empfiehlt sich, mehrere Bestimmungen zu machen.

Entsorgung:

Alle Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

Aufgaben:

Tragen Sie die Nummer Ihres Messkolbens auf dem Antwortblatt ein. Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na₂EDTA-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Nickel in Ihrer Probelösung!

Aufgabe 4-13 Qualitative Analyse

In den Gläsern finden Sie Einzelsubstanzen bzw. Gemische zweier Substanzen, die folgende Ionen enthalten:

Kationen: Ag⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, K⁺, NH₄⁺, Pb²⁺

Anionen: Cl⁻, I⁻, IO₃⁻, NO₃⁻, OAc⁻, SCN⁻, SO₄²⁻

Aufgaben:

- a) *Ermitteln Sie durch Reaktion untereinander oder durch Reaktion/Beobachtung mit den Hilfsmitteln, welche Substanzen sich in welchem der Gläser befinden und tragen Sie Ihre Ergebnisse entsprechend in den Antwortbogen ein.*
- b) *Formulieren Sie für jedes gefundene Ion die Reaktionsgleichung der Nachweisreaktion bzw. wie der Nachweis erfolgte.*

Folgende Hilfsmittel stehen Ihnen zur Verfügung:

verd. Ammoniak-Lösung, verd. Salzsäure, verd. Natronlauge, Kaliumpermanganat-Lösung, Natriumsulfit, pH-Papier, Kobalt-Glas

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen! Die zu analysierenden Feststoffe/Feststoffmischungen enthalten giftige Schwermetalle wie Blei und Barium. Bitte entsprechend mit den unbekanntem Proben umgehen. Auf keinen Fall Proben in den Abguss geben!

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

10 Reagenzgläser, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer, 3 Pasteurpipetten, Pipettenhütchen, Magnesiastäbchen, Kobaltglas, pH-Papier, Spatel, Bunsenbrenner.

Chemikalien:

Acht Gläser mit Salzen/Salzgemischen (nummeriert von 1 - 8)	
verd. Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
verd. Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$	
konz. Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 36 \%$ (im Abzug)	
verd. Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$	
Kaliumpermanganat-Lösung $c(\text{KMnO}_4) \approx 0,02 \text{ mol/L}$ (am Ende der Laborbank)	
Natriumsulfit, Na_2SO_3 (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Entsorgung:

Alle Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

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

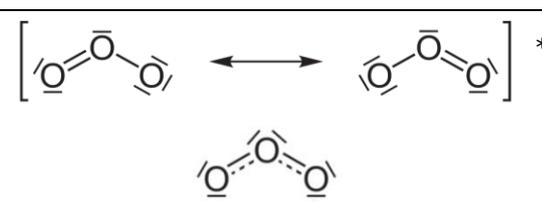
Lösung Aufgabe 1-1

a)

Bestandteile Erdatmosphäre	Volumenprozente	Natürliche Hauptquellen
Stickstoff	78,08	Vulkanismus
Sauerstoff	20,94	Photosynthese
Argon	0,93	Zerfall Kaliumisotop ⁴⁰ K
Kohlenstoffdioxid	$\sim 4 \times 10^{-2}$	Verbrennung, (Zell)Atmung

Oder andere sinnvolle Hauptquellen.

b) Fünfter Bestandteil: Ozon

Bestandteile	Lewis-Strukturformeln
Stickstoff	$ \text{N}\equiv\text{N} $
Sauerstoff	$\langle \text{O} \div \text{O} \rangle$ $\langle \text{O}=\text{O} \rangle$ ist ungenau, da angeregter Singulett-Sauerstoff, soll hier aber auch als richtig gewertet werden.
Argon	Keine oder $ \overline{\text{Ar}} $
Kohlenstoffdioxid	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$
Ozon	$\left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O}-\text{O} \\ \text{O}=\text{O}-\text{O} \end{array} \right]^*$  <p>*eine Darstellung mit Ladungsverteilung ist ebenfalls als richtig zu bewerten</p>

c) Stickstoff, Sauerstoff, Argon und weitere Edelgase

Stickstoff: „erstickende“ oder „verdorbene“ Verbindung bzw. „Luft“, die Leben oder eine Verbrennung nicht unterhält.

Sauerstoff: oxys (griech.) = scharf, sauer; geinomai (griech.) = ich stelle her, zusammen „Säure-Erzeuger“ oder „Säure-Bildner“

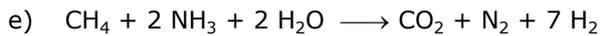
Argon: argos (griech.) = träge. In diesem Zusammenhang ist eine chemische Reaktionsträgheit gemeint.

Edelgase: „edel, unreaktiv“, generell keine hohe Reaktionsfähigkeit

Lösungen 1. Runde

d)

	Namensgebender Bestandteil	Mögliche Reaktionen
Erste Atmosphäre (reduzierend)	Methan	Bedingungen: Abwesenheit von Sauerstoff, Reduktionen z.B.: $\begin{array}{c} -IV +I \quad 0 \quad +IV -II \quad +I -II \\ CH_4 + \frac{1}{2} S_8 \longrightarrow CS_2 + H_2S \\ -IV +I \quad 0 \quad -II +I -I \quad +I -I \\ CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX \quad X = \text{Halogen} \\ -IV +I \quad 0 \quad 0 +I -I \quad +I -I \\ CH_4 + 2 Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + 2 HCl \end{array}$
Dritte Atmosphäre (oxidierend)	Sauerstoff	Bedingungen: Sauerstoffangebot, Oxidationen z.B.: $\begin{array}{c} +II -II \quad 0 \quad +III -II \quad +IV -II \\ 4 FeS + 7 O_2 \longrightarrow 2 Fe_2O_3 + 4 SO_2 \\ +II -I \quad 0 \quad +III -II \quad +IV -II \\ 4 FeS_2 + 11 O_2 \longrightarrow 2 Fe_2O_3 + 8 SO_2 \end{array}$ <p>Auch Oxidationen von Mn^{2+} zu MnO_2 und S^{2-} zu SO_4^{2-}.</p>



f) $V(100 \text{ g Luft}) = 0,1 \text{ kg} / 1,204 \text{ kg} \cdot m^{-3} = 0,08306 \text{ m}^3$

Damit ergeben sich für die Anteile der beiden Gase am Volumen:

$$N_2 = 0,7808 \cdot 0,08306 \text{ m}^3 = 0,06485 \text{ m}^3$$

$$O_2 = 0,2094 \cdot 0,08306 \text{ m}^3 = 0,01739 \text{ m}^3$$

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ergibt sich für die jeweilige Stoffmenge:

$$m(N_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,06485 \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot 2 \cdot 14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 75,52 \text{ g}$$

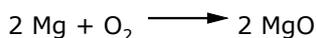
das entspricht 75,52 % (m/m) Stickstoff

$$m(O_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,01739 \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot 2 \cdot 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 23,13 \text{ g}$$

das entspricht 23,13 % (m/m) Sauerstoff

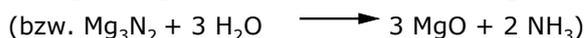
g) Experiment A:

Bei der Verbrennung entstehen Magnesiumoxid und Magnesiumnitrid



Experiment B:

Mit Wasser bilden sich Magnesiumhydroxid und Ammoniak



Lösungen 1. Runde

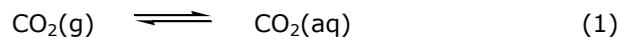
Das Ammoniak entweicht und färbt das pH-Papier auf Grund der basischen Wirkung blau.

- h) Durch das Sieden wird durch die Anwesenheit von MgO das Ammoniak quantitativ aus der Lösung vertrieben. Die alkalische Reaktion ist nach dem Sieden auf die Anwesenheit von Magnesiumhydroxid zurückzuführen.

Lösung Aufgabe 1-2 Brause

- a) Die Blasen werden beim Aufsteigen kleiner. Ursächlich hierfür ist, dass sich ein Teil des Kohlenstoffdioxids beim Aufsteigen im Wasser löst.
VV2 ist größer als VV1. Beide Brausetabletten entwickeln mit Wasser dasselbe Volumen an Kohlenstoffdioxid. Während sich bei der ersten Tablette noch sehr viel des Gases in Wasser lösen kann, ist danach das Wasser schon fast gesättigt und kann nur noch wenig vom Kohlenstoffdioxid der 2. Tablette aufnehmen.

Gleichgewichtsreaktionen:



Am wichtigsten ist das Gleichgewicht (1). Die beiden letztgenannten chemischen Reaktionen, (2) und (3), spielen keine entscheidende Rolle beim Lösungsvorgang, da 99,8% des Kohlenstoffdioxids in Form von CO_2 -Molekülen im Wasser vorliegen ($\text{CO}_2(\text{aq})$).

- b) Es ist zu beobachten, dass sich im Messzylinder ein Gasvolumen bildet, das umso größer ist, je wärmer das verwendete Wasser ist. Man kann daraus folgern, dass sich Kohlenstoffdioxid umso besser löst je kälter das Wasser ist.

Lösung Aufgabe 1-3 Wasser auf dem Mars?

Zur besseren Übersicht wird in den Lösungen anstelle von H_3O^+ mit H^+ gearbeitet.

- a) Partialdruck von CO_2 auf dem Mars: $p(\text{CO}_2) = 636 \text{ Pa} \cdot 0,9532 = 606,2 \text{ Pa}$

mit $K_H = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ergibt sich:

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})) = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 606,2 \text{ Pa} = 0,4547 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Dies entspricht $c_{\text{ges}} = 0,4547 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Wegen des großen Unterschiedes zwischen K_{S1} und K_{S2} spielt für den pH-Wert nur der erste Protolyseschritt eine Rolle:

$$K_{S1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_{\text{ges}}} \quad \text{mit } pK_S(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3) = 6,59 \text{ folgt: } c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{S1} \cdot c_{\text{ges}}}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{10^{-6,59} \cdot 0,4547 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,081 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,97$$

- b) $p(\text{Erde}_{\text{Atm}}) = 101300 \text{ Pa}$

$$c_{\text{ges}} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_{S1}} \Rightarrow c_{\text{ges}} = \frac{(10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{10^{-6,59} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,89 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{c_{\text{ges}}}{K_H} \Rightarrow p(\text{CO}_2) = \frac{3,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}} = 5,19 \text{ Pa}$$

Lösungen 1. Runde

prozentualer Volumenanteil $\text{CO}_2 = \frac{p(\text{CO}_2)}{101300 \text{ Pa}} \cdot 100 \% = 0,0051 \%$

c) Partialdruck von CO_2 auf der Erde:

$$p(\text{CO}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3,8 \cdot 10^{-4} = 38,49 \text{ Pa}$$

Beim Öffnen und Umrühren stellt sich ein Gleichgewicht mit der Erdatmosphäre ein. Nach dem Henryschen Gesetz gilt dann:

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})) = c_{\text{ges}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 38,49 \text{ Pa}$$

$$c_{\text{ges}} = 0,029 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

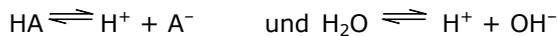
- ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers (analog zu a):

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{S1} \cdot c_{\text{ges}}} \Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{10^{-6,59} \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow \text{pH} = 5,56_{38}$$

- mit Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers:

Es sei $\text{HA} = \text{H}_2\text{CO}_3$

In der Lösung liegen folgende Gleichgewichte vor:



damit folgt:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+_{\text{Säure}}) + c(\text{H}^+_{\text{Wasser}}) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$$

$$K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot (c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-))}{c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3)} = \frac{c(\text{H}^+)^2 - K_W}{c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3)}$$

$$c(\text{H}^+)^2 = K_W + K_{S1} \cdot c_{\text{ges}} \Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{0,12 \cdot 10^{-14} + 10^{-6,39} \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

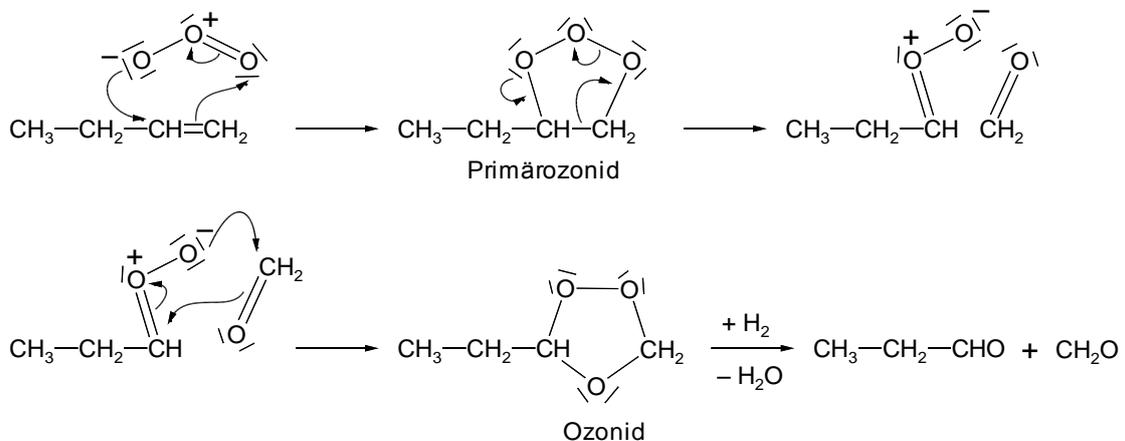
$$c(\text{H}^+) = 2,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,56_{37}$$

Der Unterschied ist zu vernachlässigen, die Autoprotolyse braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Lösung Aufgabe 1-4

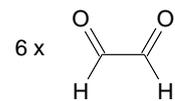
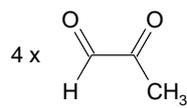
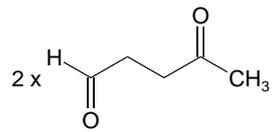
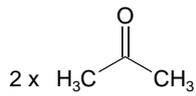
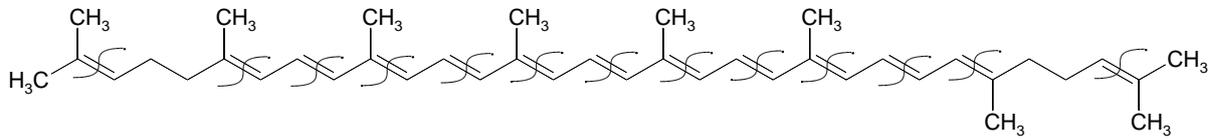
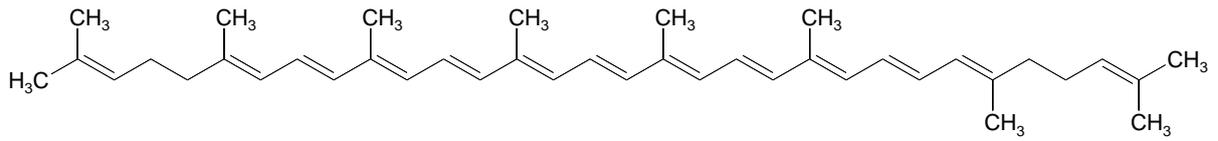
Ozon als Reaktionspartner

a)

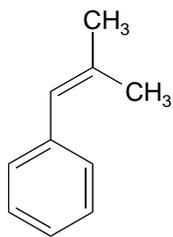


b)

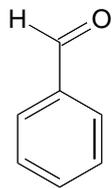
Lösungen 1. Runde



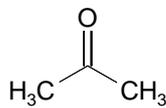
c)



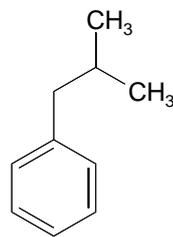
A



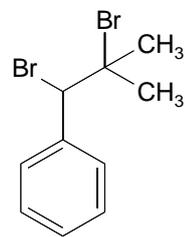
B



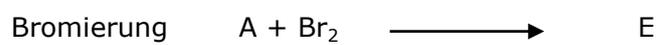
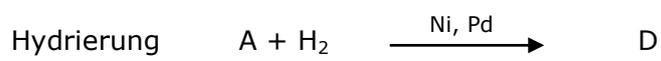
C



D



E

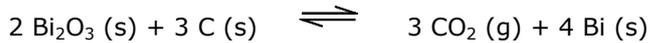
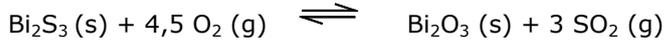
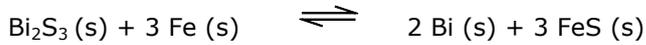


Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

a) Das gesuchte Element ist Bismut!

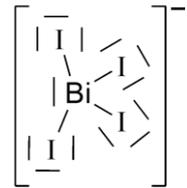
b) Mögliche Gleichungen sind (für die Lösung ist eine einzige erforderlich):



c) Das Oxid Bi_2O_3 ist (hell)gelb gefärbt. Die Farbe kann nicht durch einen d-d-Übergang zustande kommen, da das Bi^{3+} -Kation keine (energetisch in Frage kommenden) unbesetzten d-Orbitale besitzt.

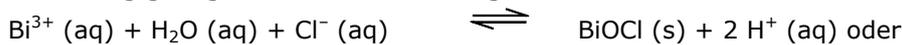
d) mögliche Substanzen:

Wasser, Antimon, Silicium, Germanium, Gallium

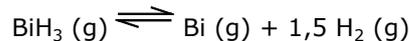
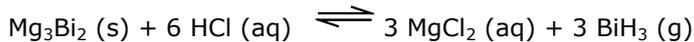


vier Bindungen, ein freies Elektronenpaar: erwartete Struktur verzerrter Tetraeder (abgeleitet von der trigonalen Bipyramide)

f) Als Lösung genügt eine beider Gleichungen



g) binäre Verbindung: $M(\text{Mg}_3\text{Bi}_2) = 490,88 \text{ g/mol}$

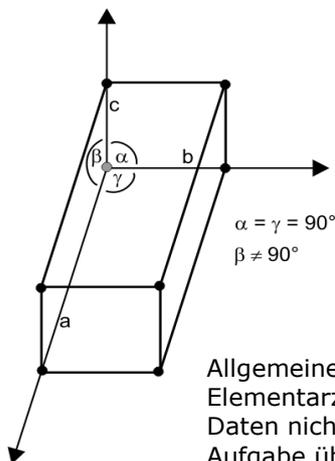


Das gasförmige Bi wird sich augenblicklich an kühler Fläche abscheiden.



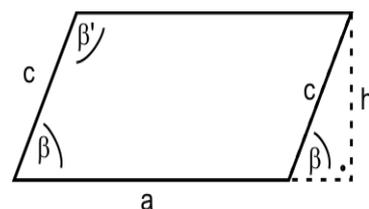
Lösung Aufgabe 2-2

a) monoklines Kristallsystem



Allgemeine monokline Elementarzelle, deren Daten nicht mit der Aufgabe übereinstimmen.

Berechnung der Höhe h:



$$\beta + \beta' = 180^\circ$$

$$h = c \cdot \sin \beta$$

$$V = a \cdot b \cdot h$$

$$V = 4,021 \text{ \AA} \cdot 7,778 \text{ \AA} \cdot 16,792 \text{ \AA} \cdot \sin 94,1^\circ$$

$$\mathbf{V = 523,8 \text{ \AA}^3}$$

Lösungen 2. Runde

In Kristallographie-Büchern findet man die nachstehende Formel, die zum gleichen Ergebnis führt.

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$$

- b) Symmetrieeoperatoren: 2_1 -Schraubenachse, n -Gleitspiegelebene, Inversionszentrum, Identität.
 c) Inversion an einem Inversionszentrum, identische Abbildung. d) $523,8 \text{ \AA}^3 : 18 \text{ \AA}^3 = 29,1$
 Nichtwasserstoff-Atome, ein Molekül enthält 16 Nichtwasserstoff-Atome, damit folgt für $Z = 2$, es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. (analog für ein Zellvolumen von 525 \AA^3).
 e) Die Abstände von x_c und x_c' , y_c und y_c' sowie z_c und z_c' zum Inversionszentrum müssen jeweils identisch sein. Für die Koordinaten x_i , y_i und z_i des Inversionszentrum gilt daher:

$$x_i = \frac{x_c + x_c'}{2} \quad y_i = \frac{y_c + y_c'}{2} \quad z_i = \frac{z_c + z_c'}{2}$$

damit ergeben sich für die durch Inversion erzeugten Atome folgende Koordinaten:

	x_c'	y_c'	z_c'
O1'	0,1374	0,1766	0,3911
C3'	0,4297	-0,0786	0,4222

- f) Beispiel: Berechnung der Koordinaten von C1:

$$\begin{pmatrix} x_{C1} \\ y_{C1} \\ z_{C1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,021 & 0 & -1,204 \\ 0 & 7,778 & 0 \\ 0 & 0 & 16,749 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0,6890 \\ -0,0953 \\ 0,5593 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,0971 \\ -0,7412 \\ 9,3677 \end{pmatrix}$$

Analog ergeben sich die anderen orthogonalen Koordinaten:

	x_o	y_o	z_o
C1	2,0971	-0,7412	9,3677
C3	1,5975	0,6114	9,6776
C5	1,2359	0,4908	12,0291
O3	1,9148	1,1138	10,9187

Die Berechnung der Bindungslängen erfolgt nach:

$$d(\text{Bindung}) = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

Beispiel für die Bindung zwischen C1 und C3:

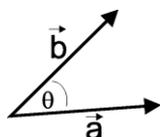
$$d(C1 - C3) = \sqrt{(2,0971 - 1,5975)^2 + ((-0,7412) - 0,6114)^2 + (9,3677 - 9,6776)^2} = 1,4748$$

Für die Bindungslängen ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} d(C1-C3) & 1,4748 \text{ \AA} \\ d(C3-O3) & 1,3760 \text{ \AA} \\ d(O3-C5) & 1,4430 \text{ \AA} \end{aligned}$$

- g) Stellt man die Bindungen als Vektoren dar, ergibt sich der Bindungswinkel folgendermaßen:

$$\cos \theta = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|}$$



Lösungen 2. Runde

Bindung(C3-C1): $d(C1-C3) = 1,4748 \text{ \AA}$ (aus f))

$$\vec{a} = \overline{C3-C1} = \begin{pmatrix} 1,5975 - 2,0971 \\ 0,6114 + 0,7412 \\ 9,6776 - 9,3677 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,4996 \\ 1,3526 \\ 0,3099 \end{pmatrix}$$

Bindung(C3-O3): $d(C3-O3) = 1,3760 \text{ \AA}$ (aus f))

$$\vec{b} = \overline{C3-O3} = \begin{pmatrix} 1,5975 - 1,9148 \\ 0,6114 - 1,1138 \\ 9,6776 - 10,9187 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,3173 \\ -0,5024 \\ -1,2411 \end{pmatrix}$$

Winkel θ zwischen den Vektoren \vec{a} und \vec{b} :

$$\cos \theta = \frac{a_x \cdot b_x + a_y \cdot b_y + a_z \cdot b_z}{\sqrt{(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)} \cdot \sqrt{(b_x^2 + b_y^2 + b_z^2)}}$$

Winkel θ (C1-C3-O3) zwischen den Vektoren $\overline{C3-C1}$ und $\overline{C3-O3}$:

$$\cos \theta = \frac{-0,4996 \cdot (-0,3173) + (1,3526) \cdot (-0,5024) + 0,3099 \cdot (-1,2411)}{\sqrt{(-0,4996)^2 + 1,3526^2 + 0,3099^2} \cdot \sqrt{(-0,3173)^2 + (-0,5024)^2 + (-1,2411)^2}} = -0,4463$$

$$\theta = \mathbf{116,5^\circ}$$

Für den Winkel ω (C3-O3-C5) ergibt sich durch eine analoge Rechnung:

Bindung(O3-C3): $d(O3-C3) = 1,3760 \text{ \AA}$ (aus f))

$$\vec{a} = \overline{O3-C3} = \begin{pmatrix} 1,9148 - 1,5975 \\ 1,1138 - 0,6114 \\ 10,9187 - 9,6776 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,3173 \\ 0,5024 \\ 1,2411 \end{pmatrix}$$

Bindung(O3-C5): $d(O3-C5) = 1,4430 \text{ \AA}$ (aus f))

$$\vec{b} = \overline{O3-C5} = \begin{pmatrix} 1,9148 - 1,2359 \\ 1,1138 - 0,4908 \\ 10,9187 - 12,0291 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,6789 \\ 0,6230 \\ -1,1104 \end{pmatrix}$$

Winkel ω zwischen den Vektoren $\overline{O3-C3}$ und $\overline{O3-C5}$:

$$\cos \omega = \frac{0,3173 \cdot 0,6789 + 0,5024 \cdot 0,6230 + 1,2411 \cdot (-1,1104)}{\sqrt{0,3173^2 + 0,5024^2 + 1,2411^2} \cdot \sqrt{0,6789^2 + 0,6230^2 + (-1,1104)^2}} = -0,4280$$

$$\omega = \mathbf{115,3^\circ}$$

- h) Der gesuchter Torsionswinkel δ ist der Winkel, zwischen den beiden in der Aufgabe gezeichneten Ebenen, deren Verlauf durch die jeweiligen Richtungsvektoren $\overline{C3-C1}$ und $\overline{C3-O3}$ bzw. $\overline{O3-C3}$ und $\overline{O3-C5}$ bestimmt wird.

Den Winkel zwischen zwei Ebenen kann man bestimmen, indem man den Winkel zwischen den Lotvektoren auf diesen Ebenen bestimmt.

Den Lotvektor zu zwei gegebenen Vektoren \vec{a} und \vec{b} kann man u.a. dadurch erhalten, indem man ihr Kreuzprodukt bildet.

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix} \quad (\text{das Ergebnis ist ein Vektor})$$

Länge von $\vec{a} \times \vec{b} = (\text{Länge}(\vec{a}) \cdot \text{Länge}(\vec{b}) \cdot \sin(\text{eingeschlossener Winkel}))$

Lösungen 2. Runde

Die nötigen Winkel und Längen sind im Verlauf der Aufgabe bereits berechnet worden.

$$\overrightarrow{C3 - C1} \times \overrightarrow{C3 - O3} = \vec{u} = \begin{pmatrix} -0,4996 \\ 1,3526 \\ 0,3099 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -0,3173 \\ -0,5024 \\ -1,2411 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 1,3526 \cdot (-1,2411) - 0,3099 \cdot (-0,5024) \\ 0,3099 \cdot (-0,3173) - (-0,4996) \cdot (-1,2411) \\ -0,4996 \cdot (-0,5024) - 1,3526 \cdot (-0,3173) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1,5230 \\ -0,7184 \\ 0,6802 \end{pmatrix}$$

$$\text{Länge von } \vec{u} = u = d(C3-C1) \cdot d(C3-O3) \cdot \sin \theta / \text{Å} =$$

$$1,4748 \cdot 1,3760 \text{ Å} \cdot \sin 116,5^\circ = 1,8161 \text{ Å}$$

Die analoge Berechnung für die 2. Ebene ergibt:

$$\overrightarrow{O3 - C3} \times \overrightarrow{O3 - C5} = \vec{v} = \begin{pmatrix} 0,3173 \\ 0,5024 \\ 1,2411 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0,6789 \\ 0,6230 \\ -1,1104 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 0,5024 \cdot (-1,1104) - 1,2411 \cdot 0,6230 \\ 1,2411 \cdot 0,6789 - 0,3173 \cdot (-1,1104) \\ 0,3173 \cdot 0,6230 - 0,5024 \cdot 0,6789 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1,3311 \\ 1,1950 \\ -0,1434 \end{pmatrix}$$

$$\text{Länge von } \vec{v} = v = d(O3-C3) \cdot d(O3-C5) \cdot \sin \omega / \text{Å} =$$

$$1,3760 \cdot 1,4430 \text{ Å} \cdot \sin 115,3^\circ = 1,7952 \text{ Å}$$

Damit ergibt sich für den gesuchten Torsionswinkel δ :

$$\cos \delta = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{u \cdot v} = \frac{\begin{pmatrix} -1,5230 \\ -0,7184 \\ 0,6802 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1,3311 \\ 1,1950 \\ -0,1434 \end{pmatrix}}{1,8161 \cdot 1,7952} =$$

$$\frac{(-1,5230 \cdot (-1,3311)) + ((-0,7184) \cdot 1,1950) + (0,6802 \cdot (-0,1434))}{1,8161 \cdot 1,7952} = \frac{1,0713}{3,2603} = 0,3286$$

$$\delta = 70,8^\circ$$

Ein Torsionswinkel von $180^\circ - 70,8^\circ = 109,2^\circ$ ist auch als richtig zu bewerten.

Lösung Aufgabe 2-3

a)

	Geschwindigkeitsgesetz	Molekularität	Reaktionsordnung
(1)	$v_c = k_1 c(\text{CH}_3\text{NC})$	unimolekular	1
(2)	$v_c = k_2 c((E)\text{-CH}_2\text{Cl}_2)$	unimolekular	1
(3)	$v_c = k_{-2} c((Z)\text{-CH}_2\text{Cl}_2)$	unimolekular	1
(4)	Nicht möglich, da es sich um keine Elementarreaktion handelt.		
(5)	$v_c = k_4 c(\text{NOCl})^2$	bimolekular	2

b) Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für unimolekulare Reaktionen lautet:

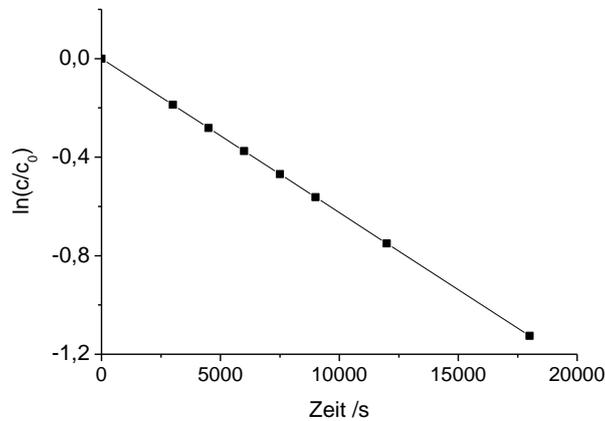
$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k_1 \int_{t_0=0}^t dt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t$$

Lösungen 2. Runde

Die Auftragung von $\ln(c/c_0)$ gegen t liefert die Geschwindigkeitskonstante als negative Steigung der Geraden $\ln(0,1623/0,5) = -k_1 \cdot 300 \cdot 60 \text{ s} \Rightarrow k_1 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Halbwertszeit: $t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 11090 \text{ s} \cong 185 \text{ min}$

(Dieses Ergebnis kann auch ohne Zeichnung gefunden werden, da die Reaktionsordnung 1 gegeben ist.)



c) Arrheniusgleichung: $k(T) = A \cdot e^{-E_A/(R \cdot T)} \Rightarrow \ln k(T) = \ln A - E_A/(R \cdot T)$

Einsetzen von 2 Wertepaaren:

$$\ln 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = \ln A - E_A/(R \cdot 500 \text{ K})$$

$$\ln 7,06 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} = \ln A - E_A/(R \cdot 575 \text{ K})$$

$$\Rightarrow R \cdot \ln \frac{7,06 \cdot 10^{-2}}{4,71 \cdot 10^{-4}} = E_A \cdot (500^{-1} - 575^{-1}) \text{ K}^{-1}$$

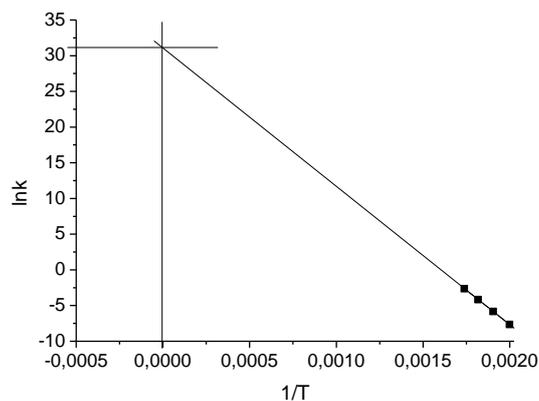
$$\Rightarrow E_A = -159,668 \text{ kJ/mol} \cong 160 \text{ kJ/mol}$$

Einsetzen von anderen Wertepaaren führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

$$A = k(T) / e^{-E_A/(R \cdot T)} \Rightarrow A = \frac{4,71 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{e^{-160000/(8,314 \cdot 500)}} = 2,45 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Es gibt auch eine zeichnerische Lösung:

Trägt man $\ln k(T)$ gegen $1/T$ auf, so erhält man E_A aus dem Anstieg und A aus dem Achsen-schnittpunkt.



Es ergeben sich $E_A = 160 \text{ kJ/mol}$ und $A = 2,29 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Lösungen 2. Runde

d) $\Delta_R G = -RT \cdot \ln K \quad K = e^{2167/(8,314 \cdot 806)} = 1,382$

e) $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}} \quad \text{bzw. } \vec{v} = \vec{v} \Rightarrow k_2 \cdot c(E) - k_{-2} \cdot c(Z) = 0 \Rightarrow K = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c(Z)}{c(E)}$

oder

$$v_c = -\frac{dc(E)}{dt} = \frac{dc(Z)}{dt} = k_2 c(E) - k_{-2} c(Z) = 0 \Rightarrow K = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c(Z)}{c(E)}$$

f) Nach der Zeit τ gilt für die Auslenkung aus dem Gleichgewicht $\Delta x(t - t_0) = \Delta x \cdot \tau = \frac{\Delta x_0}{e}$

Diesen Ausdruck setzt man in die gegebene Formel ein (analog der Bestimmung der Lebenszeit beim radioaktiven Zerfall).

$$\frac{1}{e} = e^{-(k_2 + k_{-2}) \cdot \tau} \Rightarrow \ln \frac{1}{e} = -1 = -(k_2 + k_{-2}) \cdot \tau \Rightarrow \ln e = 1 = (k_2 + k_{-2}) \cdot \tau \Rightarrow \tau = \frac{1}{k_2 + k_{-2}}$$

g) $115,3 \text{ s} = (k_2 + k_{-2})^{-1} \quad 115,3 \text{ s} \cdot (k_2 + k_{-2}) = 1 \quad (k_{-2})^{-1} = 115,3 \text{ s} + 115,3 \text{ s} \cdot K$

$$k_{-2} = (115,3 \text{ s} + 115,3 \text{ s} \cdot 1,4)^{-1} \quad k_{-2} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = K \cdot k_{-2} \quad k_2 = 1,4 \cdot 3,61 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 5,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

h) Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit: $v = k_4 \cdot c(\text{H}_3\text{AsO}_3)^a \cdot c(\text{I}_3^-)^b \cdot c(\text{H}^+)^c \cdot c(\text{I}^-)^d$
($c(\text{H}_3\text{AsO}_4)$ tritt hier nicht in Erscheinung, da $c(\text{H}_3\text{AsO}_4)^0 = 1$ ist.)

Messreihen 1 und 4: $b = 1$

Messreihen 1 und 3: $a = b$ und damit $a = 1$

$$\Rightarrow v = k_4 \cdot c(\text{H}_3\text{AsO}_3)^1 \cdot c(\text{I}_3^-)^1 \cdot c(\text{H}^+)^c \cdot (\text{I}^-)^d$$

Messreihe 1: $1,882 \text{ min}^{-1} = k_4 \cdot 0,150 \cdot 3,45 \cdot 10^{-5} \cdot 0,150^c \cdot 0,025^d$

$$1,882 \text{ min}^{-1} / (0,150 \cdot 3,45 \cdot 10^{-5}) = k_4 \cdot 0,150^c \cdot 0,025^d \quad (1)$$

Messreihe 2: $0,2639 \text{ min}^{-1} / (0,113 \cdot 2,08 \cdot 10^{-5}) = k_4 \cdot 0,150^c \cdot 0,045^d \quad (2)$

$$(1) / (2): \frac{1,882 \text{ min}^{-1} / (0,150 \cdot 3,45 \cdot 10^{-5})}{0,2639 \text{ min}^{-1} / (0,113 \cdot 2,08 \cdot 10^{-5})} = (0,25/0,45)^d$$

$$\ln 3,329 = d \cdot \ln (0,25/0,45) \Rightarrow d = -2$$

Durch Kombinationen irgendeiner Messreihe mit (5) erhält man auf analoge Weise $c = -1$.

$$\Rightarrow v = k_4 \cdot c(\text{H}_3\text{AsO}_3) \cdot c(\text{I}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)^{-1} \cdot c(\text{I}^-)^{-2}$$

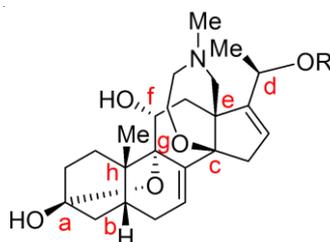
i) Man berechne für jede Messreihe k mit den gegebenen Werten und bildet dann den Mittelwert.

Nr.	1	2	3	4	5	\emptyset
$k / (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1

Lösung Aufgabe 2-4

a) Steroidgerüst

b) stereogene Zentren



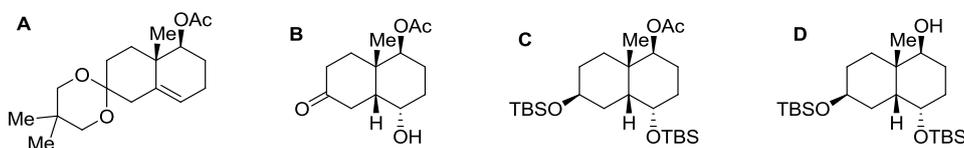
Lösungen 2. Runde

Stereozentrum	CIP	Begründung (absteigend, wenn Substituent mit niedrigster Priorität hinten bzw. nach hinten gestellt)
a	R	[CH ₂ -CH ₂]: O _{Ether} > O _{Hydroxyl} > CH ₂ CHCC
b	R	[H]: C(Me)(CH ₂)(CH ₂) > (CH ₂)C(CH ₂)(O)(O) > (CH ₂)CH(=C)
c	S	[CH ₂]: O > C _e > C _{Doppelbindung}
d	R	[H]: OCO > C(C)(=C) > CH ₃
e	S	[CH ₂ -CHOH]: C(O)(C)(C) > C(C)(C)(C) > CH ₂ -CH ₂ N
f	R	[H]: O > C(O)(C)(C) > CH ₂
g	R	[C-C=C]: O > CHO > C(C)(C)(C) = C(C)(C)(C) Da durch die Doppelbindung in der 3. Sphäre Leerstellen gerechnet werden müssen, ist diese am niedrigsten, also C mit Doppelbindung nach hinten.
h	S	[CH ₃]: C(OCC) > C(CCH) > CH ₂

In eckigen Klammern: niedrigster Substituent (nach hinten); in fett: ausschlaggebendes Atom

c) keine Symmetrieebene, daher $2^n = 2^8 = 256$.

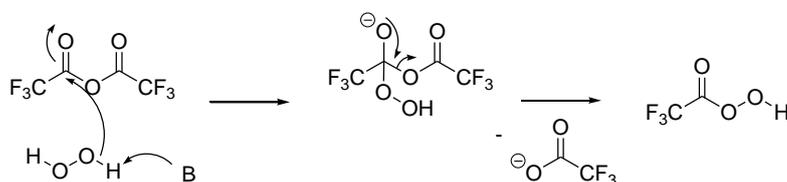
d) i)



Hinweis: Die Lage der Doppelbindung in **A** lässt sich aus den ¹H-NMR-Daten und der Folgeverbindung schließen.

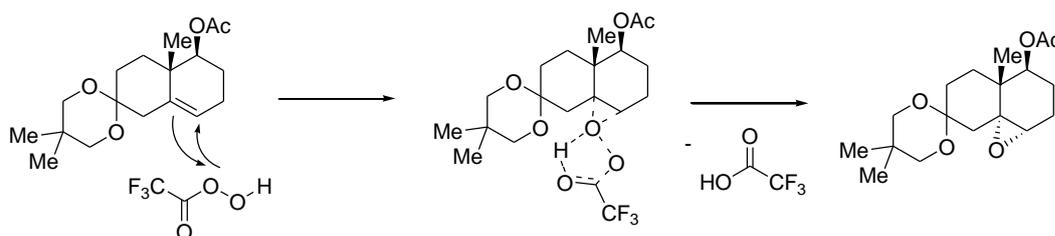
ii) Bei einer Spiroverbindung besteht keine freie Drehbarkeit am Acetal-Kohlenstoff: die Methylgruppen sind daher räumlich fixiert und magnetisch unterschiedlich.

iii) a) Mechanismus und Stereochemie der Peroxidbildung:



$pK_s = 11.6$

nur schwach sauer, aber deutlich stärker als Wasser



Angriff von der sterisch weniger gehinderten Seite

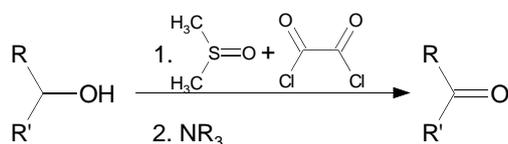
"Butterfly"-Intermediat

Lösungen 2. Runde

Hinweis: Die Bildung der Peroxoverbindung (obere Zeile) muss nicht in dieser Ausführlichkeit in der Lösung enthalten sein, um die Punkte zu erhalten. Wichtig ist der Angriff von der sterisch weniger gehinderten Seite, der zum erwünschten Produkt führt.

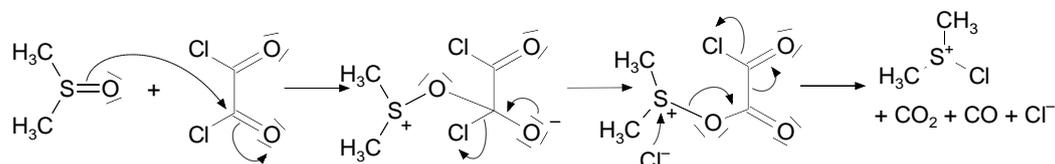
b) Mechanismus der Swern-Oxidation

Information: Die Swern-Oxidation wird eingesetzt um aus primären und sekundären Alkoholen Aldehyde und Ketone zu erzeugen, ohne dass diese zu Carbonsäuren weiter oxidiert werden. Die Swern-Oxidation ist eine umweltfreundliche Alternative zu einer Oxidation mit chromhaltigen Reagenzien.

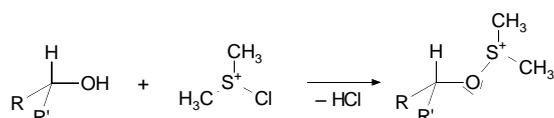


Mechanismus:

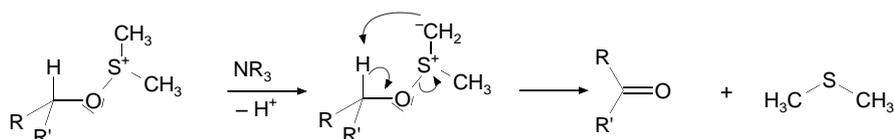
Zunächst bildet sich aus Dimethylsulfoxid und Oxalylchlorid ein Addukt, welches zu einem Dimethylchlorsulfonium-Salz, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid zerfällt:



Das Dimethylchlorsulfonium-Kation reagiert bei -78°C zu einem Alkoxysulfonium-Kation:



Durch eine Base (tertiäres Amin, Natronlauge) wird dieses Kation zu einem Schwefelzwitterion (Ylid) deprotoniert. Dieses lagert zu Dimethylsulfid und der Ziel-Carbonylverbindung um:



iv) Man benötigt eine große, nicht-nukleophile Base (DBU ist ein Beispiel) damit nicht auch das Epoxid angegriffen wird.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-01

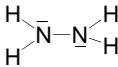
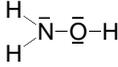
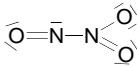
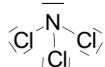
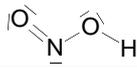
- a) E b) A, D c) A, B, D d) C, D e) A f) C g) B

Lösung Aufgabe 3-02

- a) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$
 30 Volumenteile HCl werden aus je 15 Volumenteilen H_2 und Cl_2 gebildet,
 $\Rightarrow \text{Gehalt}(\text{Cl}_2)_0 = 60\% + 15\% = 75\%$
 $\text{Gehalt}(\text{H}_2)_0 = 10\% + 15\% = 25\%$
- b) Eine der beiden folgenden Aussagen:
 "Verringerung des Chlorgehalts um 20%" oder "30% Chlorwasserstoff im resultierenden Gemisch".
- c) $2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{Br}_2 + 16 \text{KOH} \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{KBr} + 6 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$ oder
 $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Br}_2(\text{aq}) + 16 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 6 \text{Br}^- + 8 \text{H}_2\text{O}$
- d) $5 \text{KNO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{KNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ oder
 $5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{NO}_3^- + 9 \text{H}_2\text{O}$
- e) $2 \text{Cl}_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 oder $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{H}_2\text{O}$

Lösung Aufgabe 3-03

a)

Oxidationsstufe	Summenformel	Name	Lewisformel
-III	NH_3	Ammoniak	
	Li_3N	Lithiumnitrid	$[\text{N}]^{3-}$
	HCN	Cyanwasserstoff	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
-II	N_2H_4	Hydrazin	
-I	N_2H_2	Diimin	$\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$
	H_3NO	Hydroxylamin	
0	N_2	Stickstoff	$\text{N}\equiv\text{N}$
+I	N_2O	Distickstoffoxid	$\text{N}=\text{N}=\text{O} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{N}-\text{O}$
	HNO	Nitrosowasserstoff	$\text{H}-\text{N}=\text{O}$
+II	NO	Stickstoffmonooxid	$\cdot\text{N}=\text{O} \leftrightarrow \text{N}=\dot{\text{O}}$
+III	N_2O_3	Distickstofftrioxid	
	NCl_3	Stickstofftrichlorid	
	HNO_2	salpetrige Säure	

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

Oxidationsstufe	Summenformel	Name	Lewisformel
+IV	NO ₂	Stickstoffdioxid	$\langle \text{O}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}} \rangle \leftrightarrow \langle \text{O}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}} \rangle$
+V	N ₂ O ₅	Distickstoffpenta-oxid	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{O} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
	HNO ₃	Salpetersäure	$\text{H} - \text{O} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

b) Z.B. HN₃ Stickstoffwasserstoffsäure, N₃⁻ Azide, Oxidationsstufe von N: -1/3

Lösung Aufgabe 3-04

- a) $6 \text{ HCl} + 2 \text{ Al} + 12 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{ H}_2 + 2 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
 $2 \text{ HCl} + \text{ Zn} \longrightarrow \text{ H}_2 + \text{ ZnCl}_2$
 Rückstand Si und Cu
- b) $2 \text{ NaOH} + 2 \text{ Al} + 10 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + 3 \text{ H}_2$
 $2 \text{ NaOH} + \text{ Zn} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{ H}_2$
 $2 \text{ NaOH} + \text{ Si} + \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{ H}_2$
 Rückstand Cu

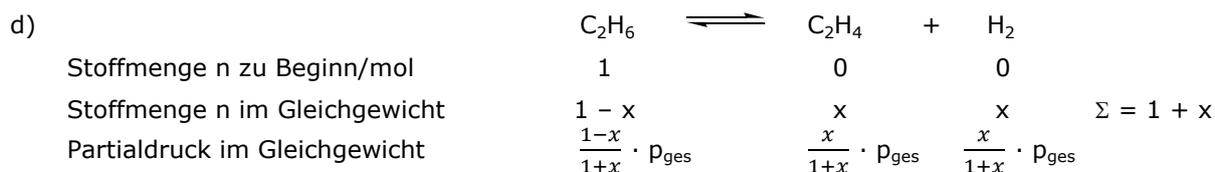
(In a) und b) werden auch Ionengleichungen und Gleichungen ohne komplex gebundenes Wasser als richtig bewertet.)

- c) $899 \text{ mL H}_2 \triangleq n_S = \frac{102,25 \cdot 10^3 \cdot 899 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 294} \text{ mol} = 37,61 \text{ mmol}$
 $2 \cdot 552 \text{ mL H}_2 \triangleq n_B = \frac{102,25 \cdot 10^3 \cdot 1104 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 294} \text{ mol} = 46,18 \text{ mmol}$
- Silicium: $\frac{1}{2} \cdot (n_S - n_B) = 2 n(\text{Si}) \quad n_S - n_B = 8,57 \text{ mmol} \Rightarrow n(\text{Si}) = 4,285 \text{ mmol}$
 $m(\text{Si}) = n(\text{Si}) \cdot M(\text{Si}) \quad m(\text{Si}) = 4,285 \text{ mmol} \cdot 28,09 \text{ g/mol} = 120,4 \text{ mg}$
 das sind **12,04 %**
- Kupfer: $m(\text{Si}) + m(\text{Cu}) = 170 \text{ mg} \Rightarrow m(\text{Cu}) = 49,6 \text{ mg}$ das sind **4,96 %**
- Aluminium: $m(\text{Al}) + m(\text{Zn}) = 1000 \text{ mg} - 170 \text{ mg} = 830 \text{ mg}$
 $x \text{ mg Al} \quad \text{liefere} \quad 3/2 \cdot x \text{ mg}/M(\text{Al}) = 3/2 \cdot x/26,98 \text{ mmol H}_2$
 $(830-x) \text{ mg Zn} \quad \text{liefere} \quad (830-x) \text{ mg}/M(\text{Zn}) = (830-x)/65,41 \text{ mmol H}_2$
 $3/2 \cdot x/26,98 + (830-x)/65,41 = 37,61 \Rightarrow x = 618,3 \quad 618,3 \text{ mg} \triangleq \mathbf{61,83 \%}$
- Zink: $m(\text{Zn}) = (830 - 618,3) \text{ mg} \quad m(\text{Zn}) = 211,7 \text{ mg}$ das sind **21,17 %**

Lösung Aufgabe 3-05

- a) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- b) $K_{p900} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}} \quad K_{p900} = e^{\frac{-22390 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 900 \text{ K}}} \quad K_{p900} = 50,2 \cdot 10^{-3}$
- c) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$
 $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta S^\circ = [319,7 - (291,7 + 163,0)] \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $\Delta H^\circ = -22390 \text{ kJ/mol} + 900 \text{ K} \cdot (-135,0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \quad \Delta H^\circ = -143,9 \text{ kJ/mol}$

Lösungen 3. Runde, Klausur 1



$$\Rightarrow K_{p900} = \left(\frac{x}{1+x} \cdot p_{\text{ges}}/p_0\right)^2 / \left(\frac{1-x}{1+x} \cdot p_{\text{ges}}/p_0\right) = \frac{x^2}{(1+x)(1-x)} \cdot p_{\text{ges}}/p_0 = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot p_{\text{ges}}/p_0$$

mit $K_{p900} = 50,2 \cdot 10^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und $p^\circ = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

ergibt sich $50,2 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot 1,02 \Rightarrow x^2 = 0,0469 \Rightarrow x = 0,217$

Anteil Wasserstoff $\frac{x}{1+x} \cdot 100 \% = 17,8 \%$

Anteil Ethen $\frac{x}{1+x} \cdot 100 \% = 17,8 \%$

Anteil Ethan $\frac{1-x}{1+x} \cdot 100 \% = 64,4 \%$

e) $\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ $\ln K_{p600} = \ln K_{p900} - \frac{143900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot \left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{900 \text{ K}}\right)$

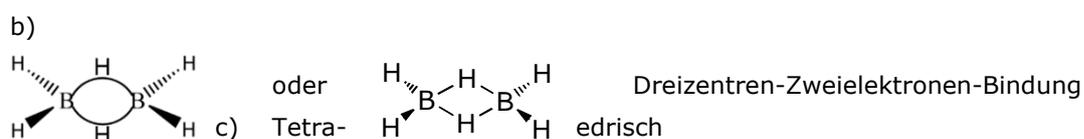
$\ln K_{p600} = -12,61$ $K_{p600} = 3,38 \cdot 10^{-6}$

f) $K_{p600} = 3,338 \cdot 10^{-6} < K_{p900} = 50,2 \cdot 10^{-3}$

Die Dehydrierung ist endotherm, deshalb verschiebt sich das Gleichgewicht bei tieferer Temperatur in die Richtung in der Wärme frei wird, also nach links $\Rightarrow K_p$ wird kleiner (Prinzip von Le Chatelier).

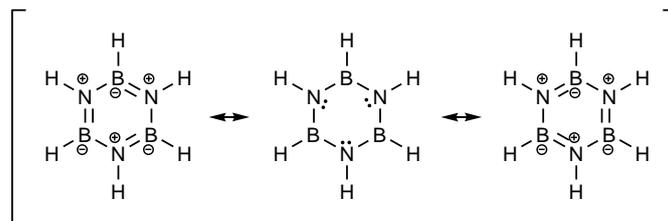
Lösung Aufgabe 3-06

a) Das Bor erreicht durch die Dimerisierung ein Elektronenoktett.



d) $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$, es ist isoelektronisch mit Benzol.

e)



f) C, E

g) Planares Ringsystem, Erfüllung der Hückel-Regel, konjugiertes und delokalisiertes Doppelbindungssystem.

Lösung Aufgabe 3-07

a) Es ist $T = \frac{I}{I_0} \Rightarrow A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T$

$A_{440 \text{ nm}} = -\lg 0,355 = 0,45 \quad A_{545 \text{ nm}} = -\lg 0,166 = 0,78$

$A_{440 \text{ nm}} = 0,45 = \epsilon_1 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot 1 \text{ cm} + \epsilon_3 \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 1 \text{ cm}$

$A_{545 \text{ nm}} = 0,78 = \epsilon_2 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot 1 \text{ cm} + \epsilon_4 \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 1 \text{ cm}$

$\Rightarrow c(\text{MnO}_4^-) = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/100 mL}$

$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 11,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 11,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/100 mL}$

das sind $(3,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 54,94 \text{ g/mol}) / 1,374 \text{ g} \cdot 100 \% = 0,13 \% \text{ (m/m) Mangan}$

und $(11,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 2 \cdot 52,00 \text{ g/mol}) / 1,374 \text{ g} \cdot 100 \% = 0,86 \% \text{ (m/m) Chrom.}$

b) Da in Lösung 1 praktisch alles Co(II) als Komplex vorliegt, kann aus der Messung von Lösung 1 der Extinktionskoeffizient von $[\text{CoL}_3]^{2+}$ bestimmt werden:

$c([\text{CoL}_3]^{2+}) = c_0(\text{Co(II)}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$\epsilon = \frac{0,305}{1,00 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ cm}} = 3,05 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Aus der Messung von Lösung 2 ergibt sich

$c([\text{CoL}_3]^{2+}) = \frac{0,630}{3,05 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$c(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Co}^{2+})_0 - c([\text{CoL}_3]^{2+}) \quad c(\text{Co}^{2+}) = (3,00 \cdot 10^{-5} - 2,07 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/L}$

$c(\text{Co}^{2+}) = 0,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$c(\text{L}) = c(\text{L})_0 - 3 \cdot c([\text{CoL}_3]^{2+}) \quad c(\text{L}) = (8,00 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 2,07 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/L}$

$c(\text{L}) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

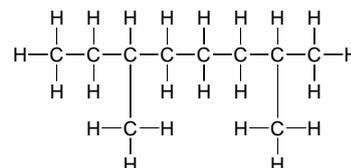
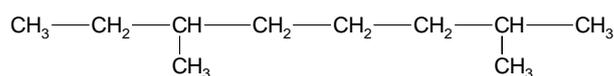
$$K = \frac{c([\text{CoL}_3]^{2+}) \cdot (\text{mol/L})^3}{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c(\text{L})^3} \quad K = \frac{2,07 \cdot 10^{-5}}{0,93 \cdot 10^{-5} \cdot (1,79 \cdot 10^{-5})^3} \quad K = 3,88 \cdot 10^{14}$$

(Eine Rechnung mit anderer Anzahl von sign. Ziffern führt zu leicht abweichenden Werten.)

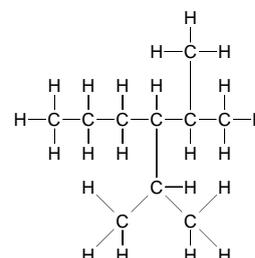
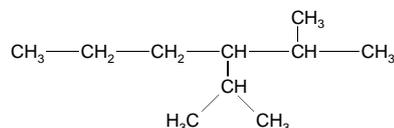
Lösung Aufgabe 3-08

a) siehe nächste Seite

b) 2,6-Dimethyloctan:

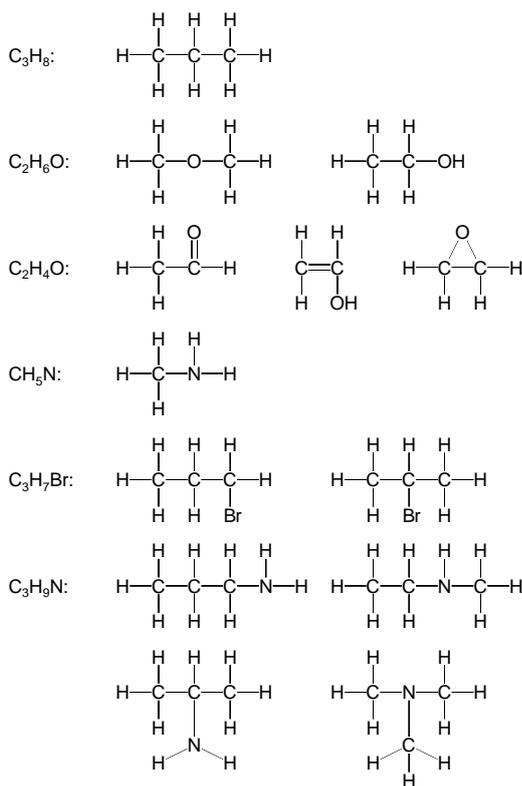


3-Isopropyl-2-methylhexan:



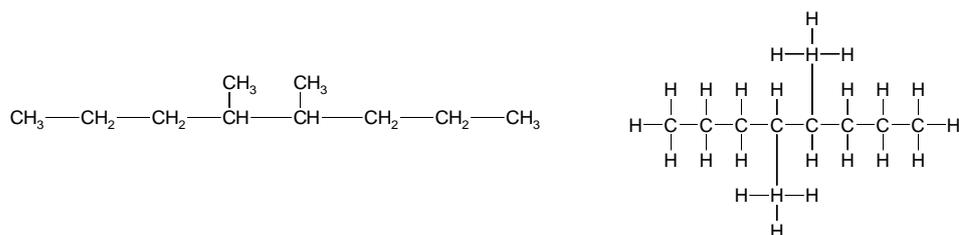
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

a)

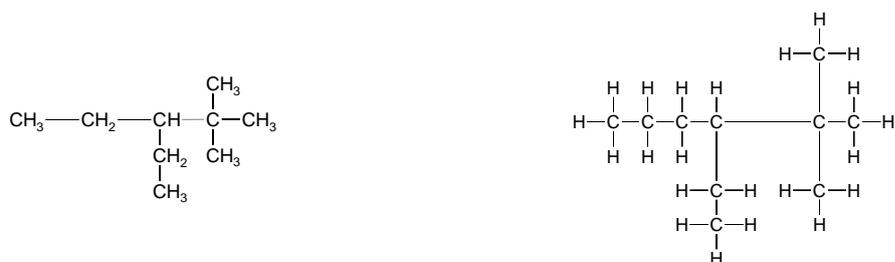


b) siehe vorangegangene Seite

c) i) 3-Methyl-2-propylhexan, richtiger Name: 4,5-Dimethyloctan



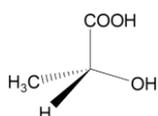
ii) 4,4-Dimethyl-3-ethylpentan, richtiger Name: 2,2-Dimethyl-3-Ethyl-pentan



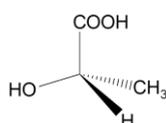
d) und e)

R-Milchsäure

S-Milchsäure



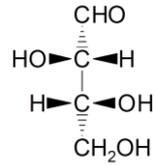
Enantiomere



Lösungen 3. Runde, Klausur 1

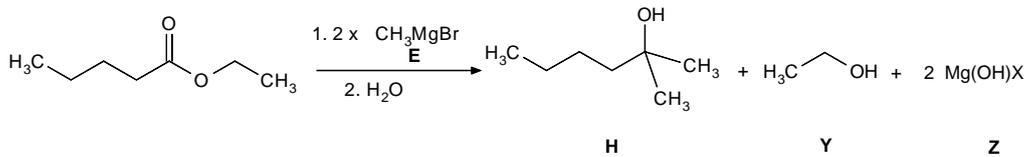
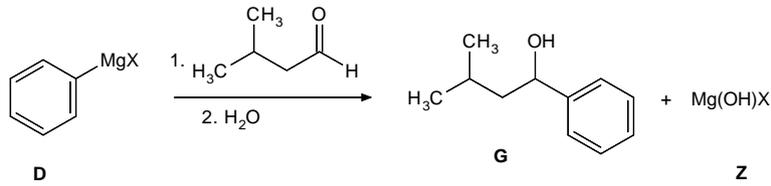
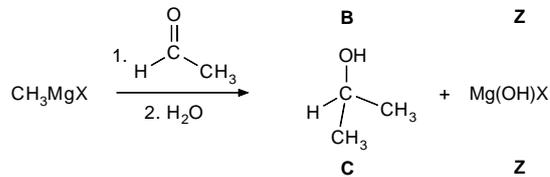
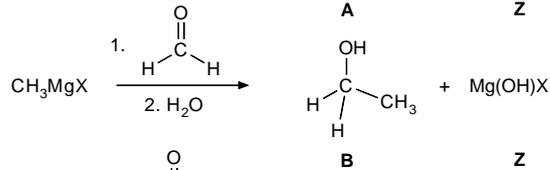
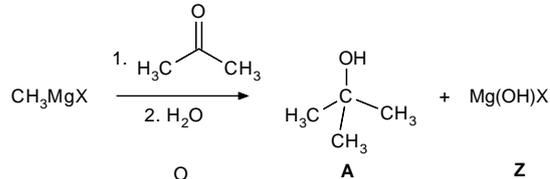
f) und g)

2S,3R-2,3,4-Trihydroxybutanal



Lösung Aufgabe 3-09

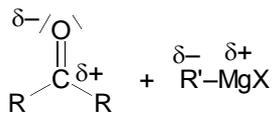
a)



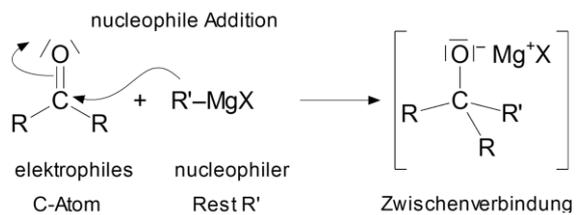
b)

primäre Alkohole	sekundäre Alkohole	tertiäre Alkohole
B, Y	C, G	A, H

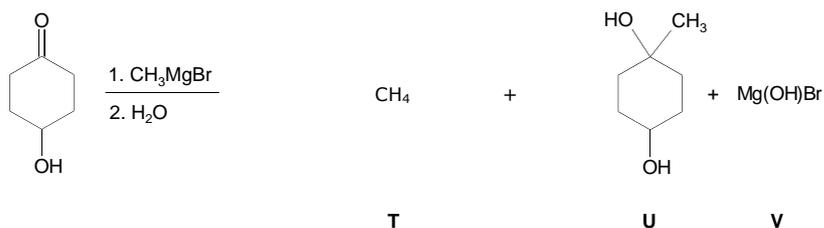
c) Ladungsverteilung:



Mechanismus:

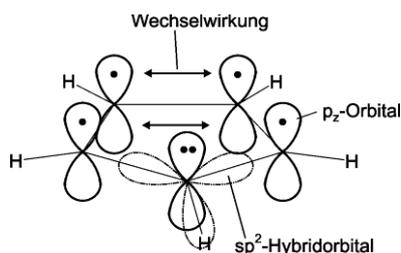


d)



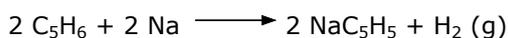
Lösung Aufgabe 3-10

a) Stabilität des Cyclopentadienyl-Anions



- 5 sp^2 -Hybridorbitale, planarer Ring
- 5 p_z -Orbitale, äquivalent und Überlappung ober- und unterhalb der Ringebene, Ausbildung eines delokalisierten π -Systems
- 6 π -Elektronen, vollständig delokalisiert (Hückel-Regel gültig, $4n+2$, aromatisches System)
damit: stabiler Fünf-Ring als Anion $C_5H_5^-$

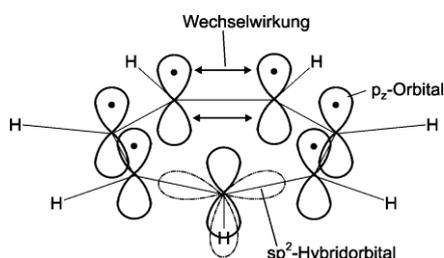
b) Darstellung durch Reduktionsmittel, wie beispielsweise Natrium-Metall:



c) Cycloheptatrienyl-Kation: sehr stabil
Cycloheptatrienyl-Radikal: sehr instabil
Cycloheptatrienyl-Anion: sehr instabil

Begründung:

- 7 sp^2 -Hybridorbitale, planarer Ring
- 7 p_z -Orbitale, äquivalent und Überlappung ober- und unterhalb der Ringebene, Ausbildung eines delokalisierten π -Systems
- 6 π -Elektronen, vollständig delokalisiert (Hückel-Regel gültig, $4n+2$, aromatisches System)
damit: stabiler Sieben-Ring als Kation $C_7H_7^+$



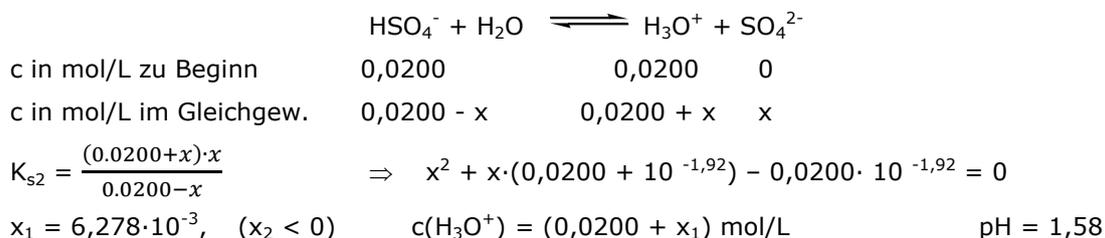
Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

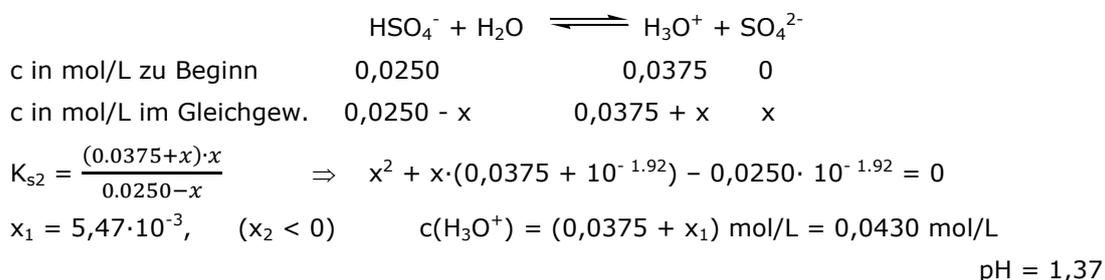
- a) B b) A c) D d) C, E e) C, E f) D g) D

Lösung Aufgabe 3-12

- a) HCl protolysiert vollständig, $\text{pH} = -\lg c(\text{HCl})/c^0$ $\text{pH} = -\lg 0,0200$ $\text{pH} = -1,70$
 b) H_2SO_4 protolysiert vollständig zu H_3O^+ und HSO_4^- .



- c) Beide Säuren protolysieren im 1. Schritt vollständig. Die Konzentration von H_3O^+ aus diesem Schritt ist $(0,0250 + 0,0125) \text{ mol/L} = 0,0375 \text{ mol/L}$.



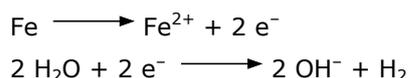
- d) 1. Protolyseschritt bei $\text{R-SO}_3\text{H}$ 2. Protolyseschritt bei $\text{R}^-\text{-COOH}$
 3. Protolyseschritt bei $\text{R}^-\text{-OH}$

Lösung zu Aufgabe 3-13

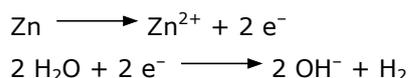
- a) Kurzschreibweise: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$
 oder ausführlich: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$

- b) Struktur B, die Koordinationszahl beträgt 4.

- c) Zinn:



- Zink:



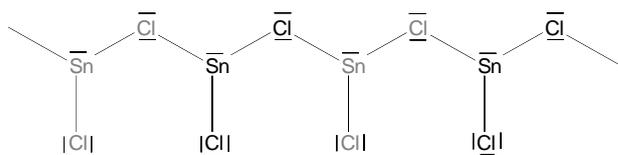
Zink bildet den besseren Schutz, denn dort wird das Eisen nicht angegriffen während Zink auf Grund seiner Stellung in der Spannungsreihe oxidiert wird. Wird bei Zinn die Schutzschicht verletzt korrodiert das Eisen aus demselben Grund.

- d) $\text{Sn (s)} + 2 \text{HCl (aq)} \longrightarrow \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

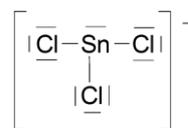
Lösungen 3. Runde, Klausur 2

e) 8 SnCl₂, 6 SnO, 7 Sn(OH)₂

f)

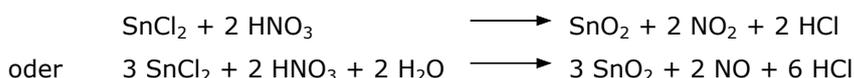


g)



trigonal-pyramidale Molekülgestalt

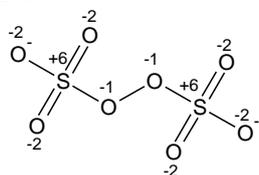
h) Es handelt sich um Zinnstein SnO₂, der sich durch das Kochen mit der oxidierend wirkenden Salpetersäure bildet.



- i) 1. SnCl₂ + 2NaOH → Sn(OH)₂ + 2 NaCl
 2. Sn(OH)₂ + NaOH → Na[Sn(OH)₃]
 3. 9 OH⁻ + 3 Na[Sn(OH)₃] + 2 Bi³⁺ → 2 Bi + 3 [Sn(OH)₆]²⁻ + 3 Na⁺
 4. 2 Na[Sn(OH)₃] → Sn + Na₂[Sn(OH)₆] Disproportionierung

Lösung 3-14

a)



$$u = 1 \quad v = 2 \quad w = 2 \quad x = 1$$



b) $v = k \cdot c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^a \cdot c(\text{I}^-)^b$

Messreihen (1) und (2): $c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{(2)} / c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{(1)} = 1,4$ $c_0(\text{I}^-)_{(2)} = c_0(\text{I}^-)_{(1)}$
 $v_{0(2)} / v_{0(1)} = 1,40$ $\Rightarrow a = 1$

Messreihen (1) und (3): $c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{(3)} / c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{(1)} = 1,8$ $c_0(\text{I}^-)_{(3)} / c_0(\text{I}^-)_{(1)} = 1,5$
 $v_{0(3)} / v_{0(1)} = 2,70 = 1,8 \cdot 1,5$ $\Rightarrow b = 1$

$v = k \cdot c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c(\text{I}^-)$ Reaktionsordnung: 2

$$k = \frac{v}{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c(\text{I}^-)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,011 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Benutzt man die Arrhenius-Gleichung, gilt:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$k_1/k_2 = 1/10 \Rightarrow \ln \frac{1}{10} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot \ln \frac{1}{10} + \frac{1}{T_1} \quad T_2 = 345 \text{ K} \approx 72^\circ\text{C}$$

d) $2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{ I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

e) Es muss bedacht werden, dass die Konzentration der Iodidionen konstant bleibt, weil das gebildete Iod schnell mit Thiosulfationen (die im Überschuss vorliegen) wieder zu Iodidionen reagiert.

Die Reaktion ist deshalb pseudo 1. Ordnung und die Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$r = k' \cdot c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}).$$

Lösung Aufgabe 3-15

- a) Oxidation: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$
 Reduktion: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$ bzw. $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$
 Gesamt: $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{AgCl} + \text{Hg}$
 Die Elektronen fließen von (-) nach (+) und vom niedrigeren zum höheren Potenzial.
 $\Rightarrow E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) < E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$
- b) $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad \Delta G^\circ = -1 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,0452 \text{ V} = -4,36 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ Es handelt sich um einen spontanen Prozess.
- c) Der Temperaturkoeffizient macht eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit des Potentials einer galvanischen Zelle.
 (Würde man E° als Funktion von T zeichnen, ergäbe sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{dE^\circ}{dT}$.)
- d) $\Delta S^\circ = n \cdot F \cdot \frac{dE^\circ}{dT} \quad \Delta S^\circ = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 32,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta H^\circ = -4,36 \text{ kJmol}^{-1} + 298 \text{ K} \cdot 32,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 5,35 \text{ kJmol}^{-1}$
- e) Es ist $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + R \cdot T/F \cdot \ln c(\text{Ag}^+)/c^\circ$
 Das Potenzial in einer solchen Halbzelle über einem Bodensatz von AgCl wird bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt: $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)/(mol \cdot L^{-1})} \cdot (c^\circ)^2$.
 Dann ist $E(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + RT/F \cdot \ln \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)/(mol \cdot L^{-1})}$,
 $E(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + RT/F \cdot \ln K_L - RT/F \cdot \ln [c(\text{Cl}^-)/c^\circ]$
 Dabei ist $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + RT/F \cdot \ln K_L$
 $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,7996 \text{ V} + 8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}/96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ln 1,78 \cdot 10^{-10}$
 $E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,223 \text{ V}$
- f) $E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-) =$ Standardpotenzial der Zelle
 $E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,0452 \text{ V} + 0,223 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,268 \text{ V}$
- g) $E = E^\circ \Rightarrow RT/(2 \cdot F) \cdot \ln \frac{1}{a(\text{Cl}^-)^2} = 0 \Rightarrow -\ln a(\text{Cl}^-) = 0 \Rightarrow a(\text{Cl}^-) = 1$
- h) $E = E^\circ - RT/F \cdot \ln a(\text{Cl}^-)$
 $0,3337 \text{ V} = 0,268 \text{ V} - RT/F \cdot \ln a(\text{Cl}^-)$
 $\ln a(\text{Cl}^-) = (0,268 \text{ V} - 0,3337 \text{ V}) \cdot F/RT$
 $\ln a(\text{Cl}^-) = -2,55 \quad a(\text{Cl}^-) = 0,0780$

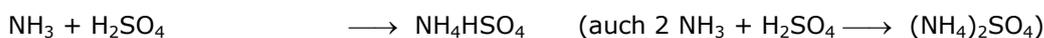
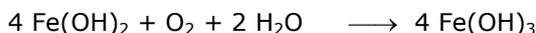
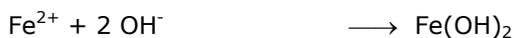
Lösung Aufgabe 3-16

- a) B: BaSO_4 C: NH_3 X: Fe
 $n(\text{BaSO}_4) = m/M = 0,466 \text{ g}/(233,37 \text{ g/mol}) = 0,00200 \text{ mol}$
 $n(\text{NH}_3) = p \cdot V/(R \cdot T) = 104,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 46,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = 0,00196 \text{ mol}$
 $n(\text{NH}_3) \approx 0,00200 \text{ mol}$
 \Rightarrow A: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ Z: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
 $M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = 284,07 \text{ g/mol}$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

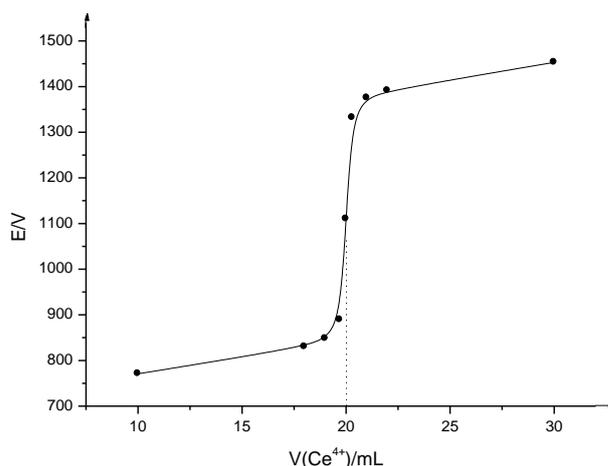
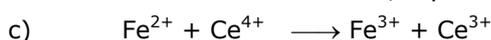
$$M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}) = 0,392 \text{ g} / (0,001 \text{ mol}) = 392 \text{ g/mol}$$

$$284,07 + x \cdot 18,016 = 392 \quad \Rightarrow x = 6,0 \quad \Rightarrow \text{Z: } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$$



Auch Ionengleichungen sind an den entsprechenden Stellen richtig.

- b) Endpunktbestimmung durch potentiometrische Methoden oder durch den Gebrauch von Redoxindikatoren wie Ferroin, Diphenylamin u.a.



$$V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$$

- d) Massenanteil Eisen in der "getrockneten" Probe:

$$w(\text{Fe}) = M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{eq}} \cdot c(\text{Ce}^{4+}) / m(\text{getrockneter Stoff})$$

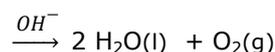
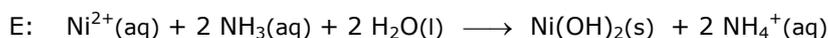
$$w(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol} \cdot 20 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ mol/L} / 0,3796 \text{ g} = 0,1471$$

$$w(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol} / (284,07 \text{ g/mol}) + y \cdot 18,02 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow 0,1471 = 55,85 / (284,07 + y \cdot 18,02) \quad \Rightarrow y \approx 5,3$$

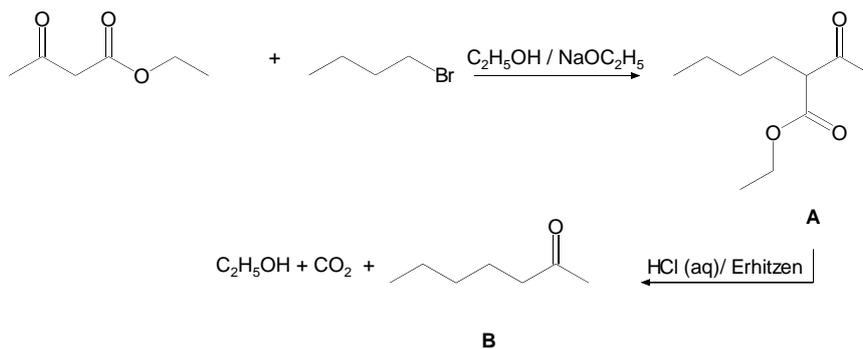
$$\Rightarrow \text{Zusammensetzung des getrockneten Stoffes: } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5,3 \text{H}_2\text{O}$$

Lösung Aufgabe 3-17

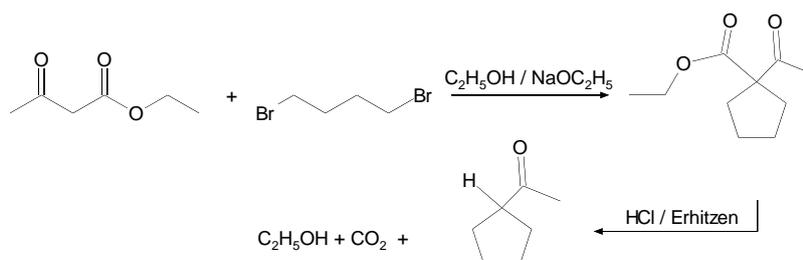


Lösungen 3. Runde, Klausur 2

f)

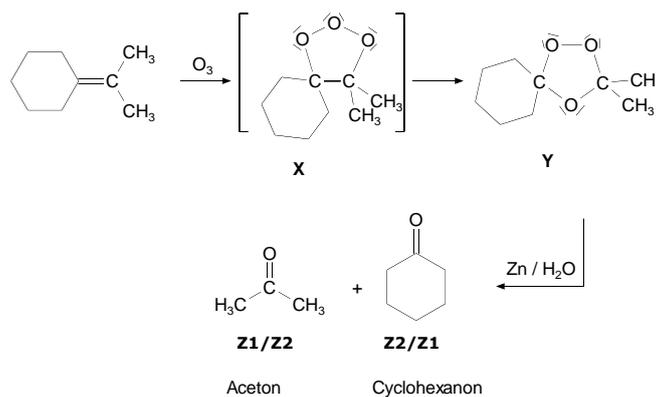


g)

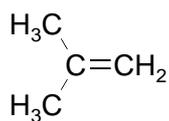


Lösung Aufgabe 3-19:

a)



b) Verbindung A



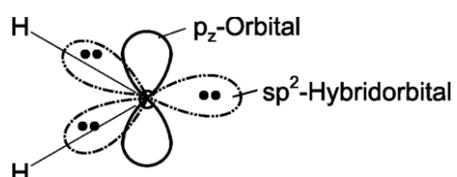
2-Methylpropen

Verbindung B:



Hex-3-en

c) Bei der Verbindung M handelt es sich um Methylen, das einfachste Carben:



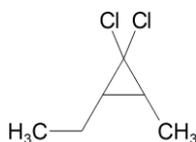
Lösungen 3. Runde, Klausur 2

Zusatzinformationen:

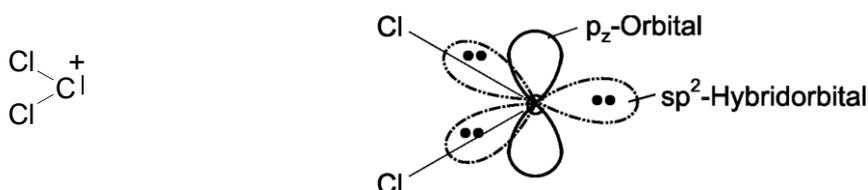
sp^2 -Hybrid-Orbital, 6 Elektronen in sp^2 -Orbital, p_z -Orbital unbesetzt,
 planar mit einem Winkel $\angle HCH = 120^\circ$, positive Ladung, Elektronensextett.

- d) Bei Methylen handelt es sich um eine sehr reaktive Elektronenmangel-Verbindung, die elektrophil addiert.

- e) Verbindung D:



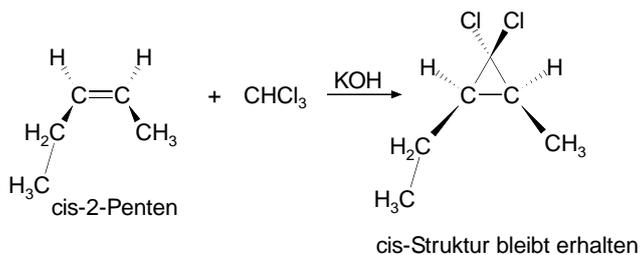
- f) Bei der Zwischenverbindung handelt es sich um Cl_2C (Dichlorcarben):



Zusatzinformationen:

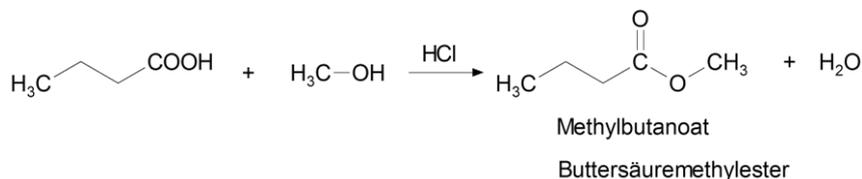
sp^2 -Hybrid-Orbital, 6 Elektronen in sp^2 -Orbital, p_z -Orbital unbesetzt
 planar mit einem Winkel $\angle HCH = 120^\circ$, positive Ladung, Elektronenmangelverbindung.

- g)

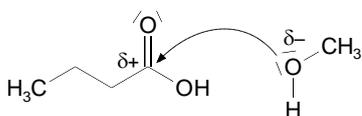


Lösung Aufgabe 3-20:

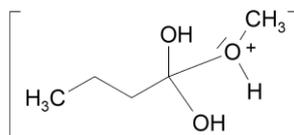
- a)



- b) nucleophiler Angriff des Alkohols:

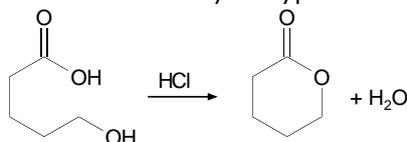


Zwischenprodukt:

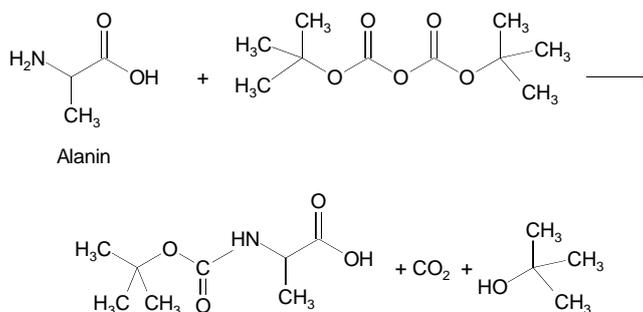


Lösungen 3. Runde, Klausur 2

c) Bevorzugt: Intramolekulare Reaktion der 5-Hydroxypentansäure



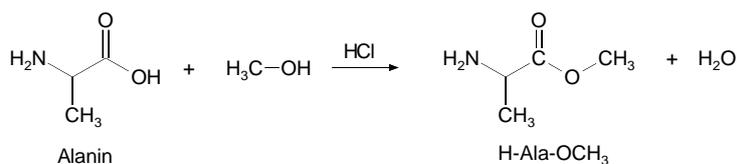
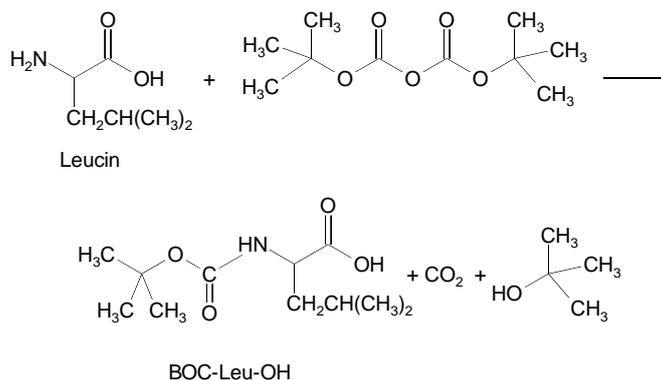
d)



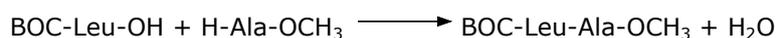
e) Arbeitsplan für die Synthese von H-Leu-Ala-OH

1. Schutzgruppen für Leucin (NH₂-Gruppe) und Alanin (COOH-Gruppe) einführen
2. Kopplung der beiden geschützten Aminosäuren Leucin und Alanin
3. Entfernen der Schutzgruppen im entstandenen Peptid

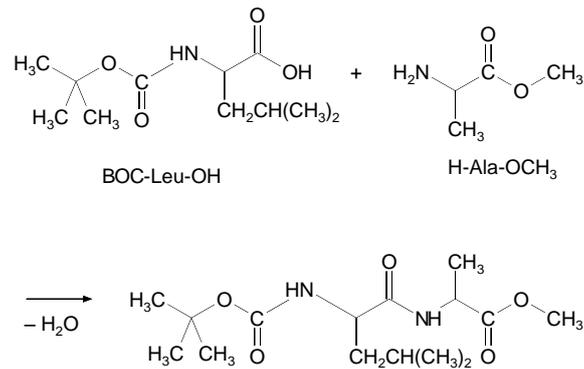
f) 1. Einführung der Schutzgruppen



2. Kopplung der beiden geschützten Aminosäuren

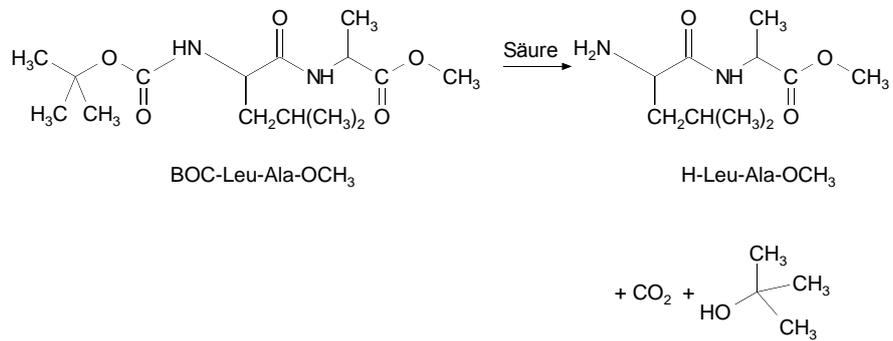


Lösungen 3. Runde, Klausur 2

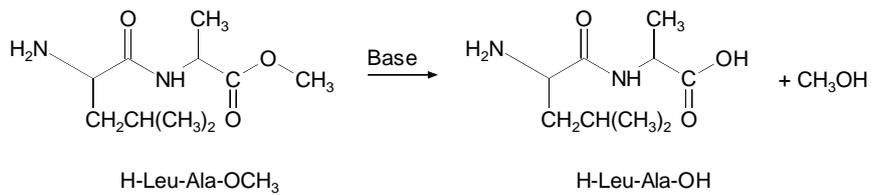


3. Entfernen der Schutzgruppen im entstandenen Peptid

Säure-Hydrolyse:



Basen-Hydrolyse:



Lösungen der theoretischen Klausur 4. Runde 2012

Lösung Aufgabe 4-01

a) $L = c(\text{Hg}^{2+}) = \sqrt{K_L} \text{ mol/L} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-52}} \text{ mol/L} \quad L = 1,26 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L}$

b) Es liegen neben H_2O insgesamt 8 Ionensorten und Moleküle in der Lösung vor:
 H_2S , HS^- , S^{2-} , H_3O^+ , OH^- , $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$, $[\text{HgOH}]^+$, Hg^{2+} .

Demnach werden 8 Gleichungen benötigt:

(1) $\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = K_{S1} \cdot c^\circ \quad \text{mit } c^\circ = 1 \text{ mol/L}$

(2) $\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = K_{S2} \cdot c^\circ$

(3) $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W \cdot c^{\circ 2}$

(4) $\frac{c([\text{Hg}(\text{OH})]^+)}{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \beta_1 \cdot c^{\circ -1}$

(5) $\frac{c([\text{Hg}(\text{OH})_2])}{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \beta_2 \cdot c^{\circ -2}$

(6) $c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = K_L \cdot c^{\circ 2}$

(7) Elektronenneutralitätsbedingung:

$$c(\text{HS}^-) + 2 \cdot c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) + 2 \cdot c(\text{Hg}^{2+}) + c([\text{Hg}(\text{OH})]^+(\text{aq}))$$

(8) Gesamtkonzentration aller Hg-Spezies = Gesamtkonzentration aller S-Spezies

(da alles aus HgS entsteht):

$$c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = c([\text{Hg}(\text{OH})_2](\text{aq})) + c([\text{Hg}(\text{OH})]^+(\text{aq})) + c(\text{Hg}^{2+})$$

c) $c(\text{S}^{2-})$ kann, da $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ bekannt ist, nach der im Aufgabenteil gegebenen Gleichung (1) berechnet werden:

$$c(\text{S}^{2-}) = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_L \cdot c^{\circ 2}}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{1,58 \cdot 10^{-52}}{6,64 \cdot 10^{-26}} \cdot c^\circ \quad c(\text{Hg}^{2+}) = 2,38 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

d) Die Löslichkeit L ist gleich der Summe der Konzentrationen aller Schwefel enthaltenden Spezies bzw. gleich der Summe der Konzentrationen aller Quecksilber enthaltenden Spezies.

Schwefel enthaltende Spezies:

$$c(\text{S}^{2-}) = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HS}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) / (K_{S2} \cdot c^\circ) \quad c(\text{HS}^-) = (10^{-7} \cdot 6,64 \cdot 10^{-26} / 1,26 \cdot 10^{-13}) \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HS}^-) = 5,27 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HS}^-) / (K_{S1} \cdot c^\circ) \quad c(\text{H}_2\text{S}) = (10^{-7} \cdot 5,27 \cdot 10^{-20} / 7,94 \cdot 10^{-8}) \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2\text{S}) = 6,64 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$L = (6,64 \cdot 10^{-26} + 5,27 \cdot 10^{-20} + 6,64 \cdot 10^{-20}) \text{ mol/L} \quad L = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol/L}$$

Quecksilber enthaltende Spezies:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = 2,38 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Hg}(\text{OH})]^+) = c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot \beta_1 \cdot c^{\circ -1}$$

$$c([\text{Hg}(\text{OH})]^+) = (2,38 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-7} \cdot 2,00 \cdot 10^{10}) \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Hg}(\text{OH})]^+) = 4,76 \cdot 10^{-24} \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Hg}(\text{OH})_2]) = c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot \beta_2 \cdot c^{\circ -1}$$

Lösungen 4. Runde

$$c([\text{Hg}(\text{OH})_2]) = (2,38 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-14} \cdot 5,01 \cdot 10^{21}) \text{ mol/L}$$

$$c([\text{Hg}(\text{OH})_2]) = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol/L}$$

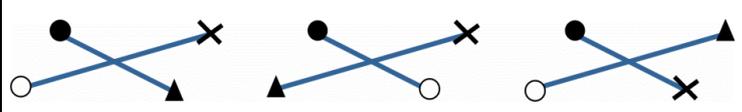
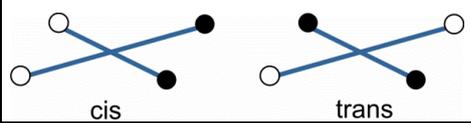
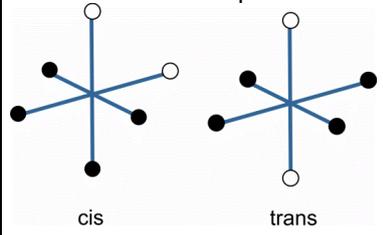
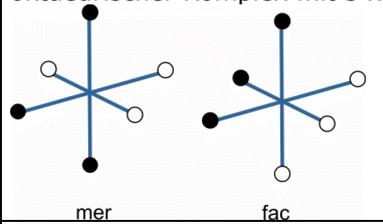
$$L = (2,38 \cdot 10^{-27} + 4,76 \cdot 10^{-24} + 1,19 \cdot 10^{-19}) \text{ mol/L} \quad L = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol/L}$$

Die Ergebnisse aus a) und d) weichen um den Faktor $1,19 \cdot 10^{-19} / 1,26 \cdot 10^{-26} = 0,94 \cdot 10^7$ (bzw. $1,06 \cdot 10^{-7}$) voneinander ab.

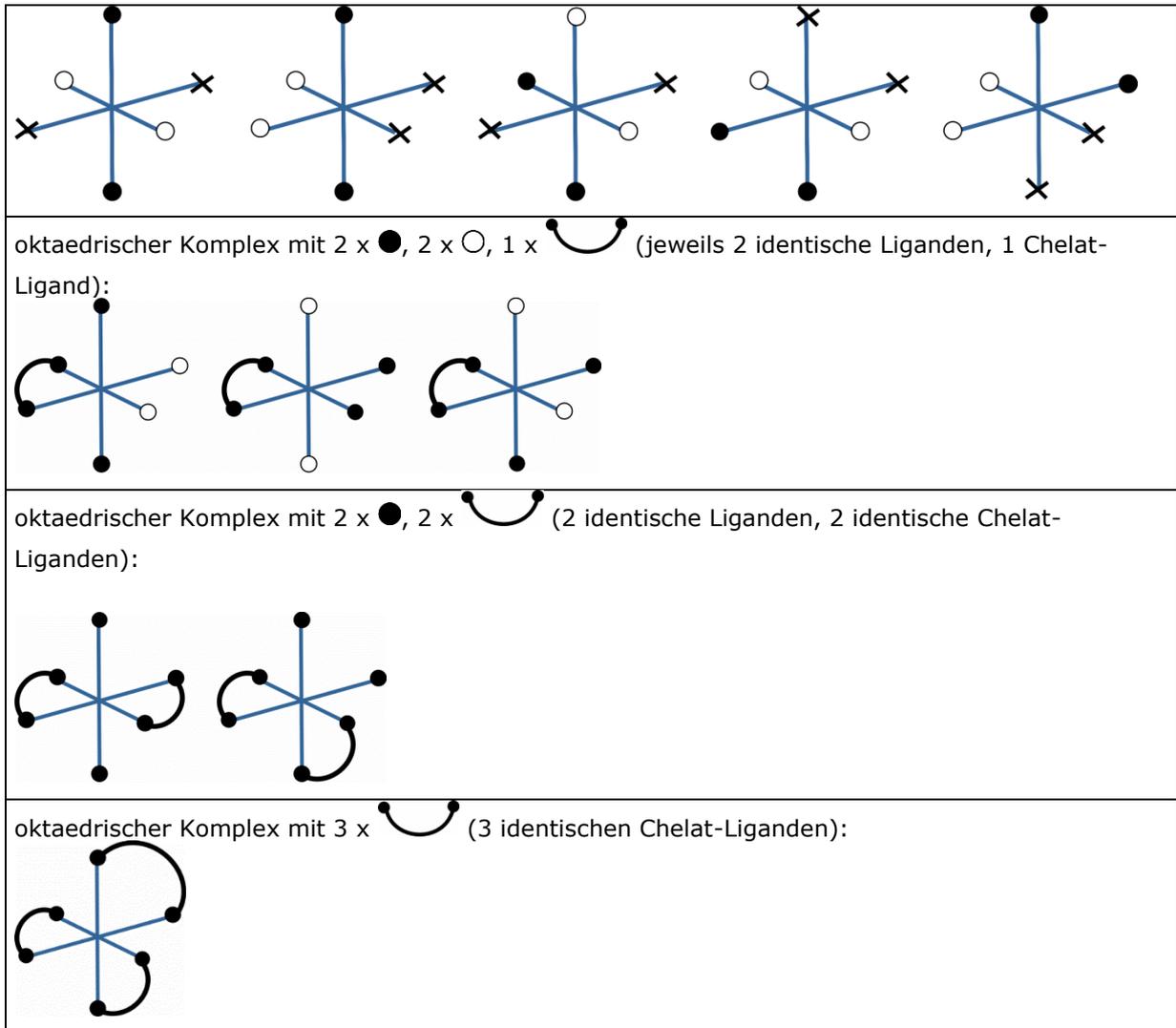
- e) Es werden $2 \cdot c([\text{Hg}(\text{OH})_2]) + c([\text{HgOH}]^+) \approx 2,380 \cdot 10^{-19} \text{ mol/L}$ an OH^- -Ionen für die Hydrolyse von Hg^{2+} verbraucht, was praktisch zu keiner Änderung des pH-Wertes führt, ebenso wenig wie der Verbrauch von H_3O^+ für die Hydrolyse von S^{2-} von $2 \cdot c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) \approx 1,86 \cdot 10^{-19} \text{ mol/L}$.

Lösung Aufgabe 4-02

a)

quadratisch-planarer Komplex mit ● ○ ✕ ▲ (4 verschiedene Liganden): 
quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○ (jeweils 2 identische Liganden): 
quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 1 x (2 identische Liganden, 1 Chelat-Ligand): 
oktaedrischer Komplex mit 4 x ●, 2 x ○ (4 identische und 2 identische Liganden):  <div style="margin-left: 100px;"> Anmerkung: Eine Verbrückung von gegenüberstehenden Positionen ist mit dem recht kleinen en-Chelat-Liganden nicht möglich. </div>
oktaedrischer Komplex mit 3 x ●, 3 x ○ (jeweils 3 identische Liganden): 
oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○, 2 x ✕ (jeweils 2 identische Liganden):

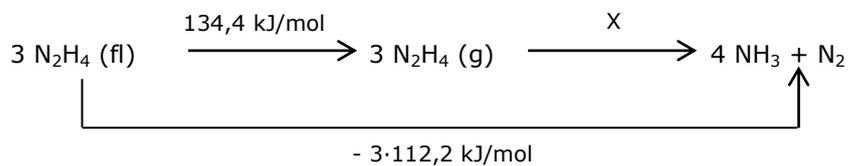
Lösungen 4. Runde



b) Stereoisomere

Komplexverbindung	Anzahl Stereoisomere	Anzahl Enantiomerenpaare darunter
$[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	3	1
$\text{Co}(\text{py})_3\text{Cl}_3$	2	0
$\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	4	1
$(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$	4	2

Lösung Aufgabe 4-03



Lösungen 4. Runde

$$X = -134,4 \text{ kJ/mol} - 336,6 \text{ kJ/mol} = -471,0 \text{ kJ/mol}$$

$$X = -B(\text{N}\equiv\text{N}) - 4 \cdot 3 \cdot B(\text{N}-\text{H}) + 3 \cdot 4 \cdot B(\text{N}-\text{H}) + 3 \cdot B(\text{N}-\text{N})$$

$$\Rightarrow B(\text{N}\equiv\text{N}) = 471,0 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot 159 \text{ kJ/mol} \quad B(\text{N}\equiv\text{N}) \approx 948 \text{ kJ/mol}$$

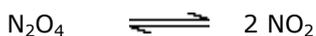
$$4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4(\text{fl})) - 3 \cdot 112,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = \frac{3}{4} (50,6 - 112,2) \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ kJ/mol}$$

c) 3 signifikante Ziffern im Ergebnis, Zwischenergebnisse können mehr haben.

d) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = 57,7 \text{ kJ} - 363 \text{ K} \cdot 177 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -6551 \text{ J/mol}$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad \ln K_p = 2,171 \quad K_p = 8,764$$



Vor der Gleichgewichtseinstellung p_0 0 bar

Im Gleichgewicht $p_0 - p_z$ $2 \cdot p_z$

Stoffmenge zu Beginn $n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 5/92,02 \text{ mol}$

$$p_0 \cdot V = n_0 \cdot R \cdot T \quad p_0 = \frac{5 \cdot 8,314 \cdot 363}{92,02 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} \cdot 10^{-5} \text{ bar} \quad p_0 = 0,4100 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{(2 \cdot x)^2}{0,4100 - x} \quad \text{mit } x = p_z/\text{bar}$$

$$8,764 \cdot (0,4100 - x) = 4 x^2 \quad x^2 + 2,191 \cdot x - 0,8983 = 0$$

$$x_1 = 0,3531 \quad (x_2 = -2,544) \quad \Rightarrow p_z = 0,3531 \text{ bar}$$

$$p_{\text{gesamt}} = p_0 + p_z = (0,4100 + 0,3531) \text{ bar} \quad p_{\text{gesamt}} \approx 0,763 \text{ bar}$$

(Auch wenn Zwischenwerte mit mehr als 3 signifikanten Ziffern angegeben werden, darf das Ergebnis nur 3 davon haben.)

e) $\alpha = \frac{p_z}{p_0} = \frac{0,3531}{0,4100} \quad \alpha = 0,861 \triangleq 86,1 \%$

f) $K_p(343 \text{ K})$ lässt sich über $\Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln K_p$ oder über die van t'Hoff'sche Reaktionsisochore bestimmen: $\ln K_p = 1,056$, $K_p = 2,875$



Vor der Gleichgewichtseinstellung p_0 0 bar

Im Gleichgewicht $p_0 - p_z$ $2 \cdot p_z$

$$\alpha = \frac{p_z}{p_0} \quad \Rightarrow p_z = 0,303 \cdot p_0$$

$$p(\text{NO}_2) = 2 \cdot p_z = 0,606 \cdot p_0 \quad p(\text{N}_2\text{O}_4) = p_0 - p_z = p_0 - 0,303 \cdot p_0 = 0,697 \cdot p_0$$

$$K_p = \frac{(0,606 \cdot p_0/1\text{bar})^2}{0,697 \cdot p_0/1\text{bar}} \quad p_0 = 2,875 \cdot \frac{0,697}{0,606^2} \text{ bar} \quad p_0 = 5,457 \text{ bar}$$

Stoffmenge zu Beginn $n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 5,00/92,02 \text{ mol}$

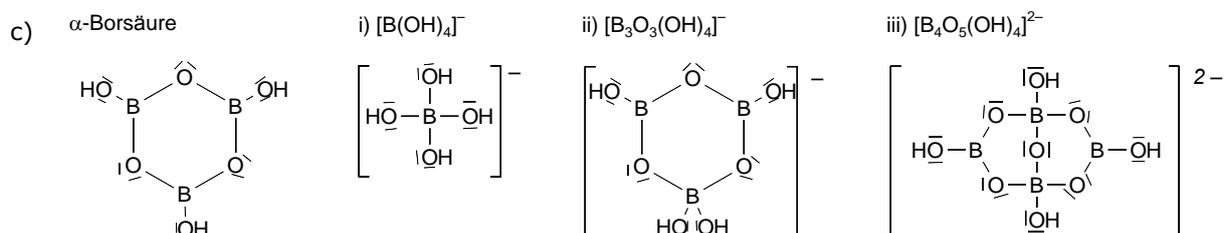
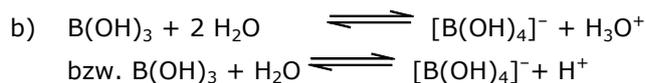
$$p_0 \cdot V = n_0 \cdot R \cdot T \quad V = \frac{5}{92,02} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 343 \text{ K} \quad V = 284 \text{ mL}$$

$$V = \frac{5,457 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{5,457 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

Lösung Aufgabe 4-04

a) Die gefunden Bindungsparameter deuten auf einen Doppelbindungscharakter hin. In Bortrifluorid findet eine $p\pi$ - $p\pi$ -Rückbindung vom Fluor auf Bor statt, durch die formal ein Elektronenoktett am Bor geschaffen wird.

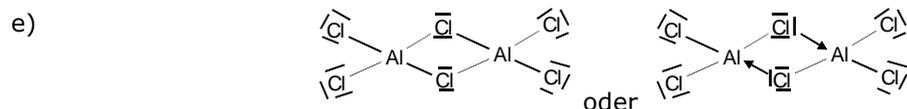
Lösungen 4. Runde



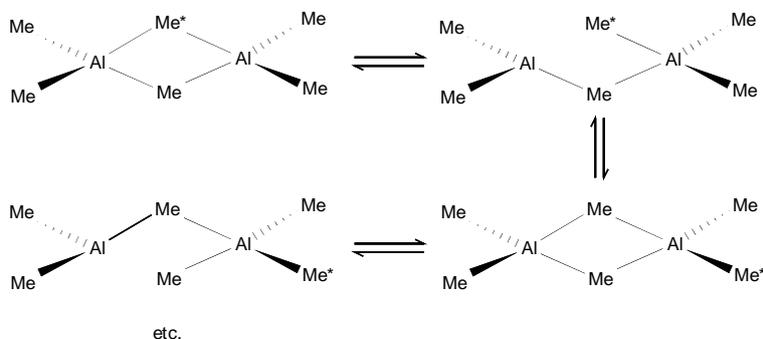
d) Aluminiumfluorid bildet einen dreidimensionalen hochpolymeren ionischen Feststoff, in dem die Aluminium-Kationen oktaedrisch von Fluorid-Anionen koordiniert sind. Die hohe Koordinationszahl und die geringe Größe des Fluorid-Anions bedingen eine sehr hohe Gitterenergie, die für einen hohen Schmelzpunkt und eine geringe Löslichkeit sorgen.

Aluminiumtrichlorid kristallisiert ebenfalls mit einer Sechsfachkoordination des Aluminiums in einer hochpolymeren Schichtstruktur (Grenze ionisch/kovalent). Beim Schmelzen verringert sich die Koordinationszahl des Aluminiums jedoch auf 4.

Aluminiumbromid ist eher kovalent aufgebaut und weist im Festkörper bereits Dimere mit einer Aluminiumkoordinationszahl von 4 auf.

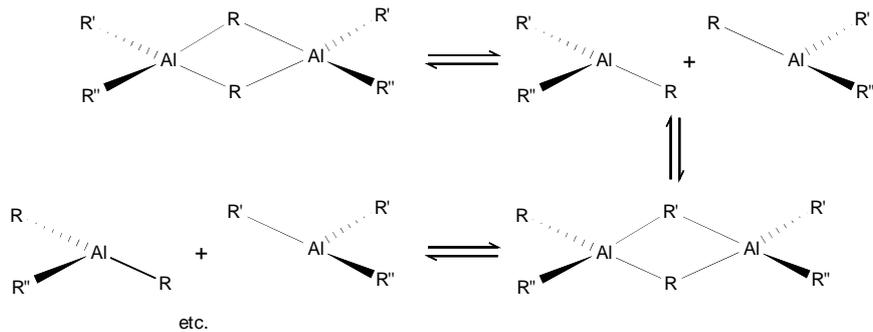


f) Bei einer Temperatur von -50°C kann im $^1\text{H-NMR}$ zwischen den terminalen und verbrückenden CH_3 -Gruppen in den dimeren Trimethylalan-Einheiten unterschieden werden, es werden daher zwei Signale gefunden. Mit steigender Temperatur findet in den Dimeren jedoch ein intramolekularer Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Gruppen statt. Dieser Prozess ist bei 20°C so schnell, dass er im eher langsamen NMR-Experiment nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Methylgruppen werden alle als identisch bestimmt ($\text{Me} = \text{CH}_3$):



g) Neben intramolekularen Austauschprozessen in einzelnen Dimeren finden auch intermolekulare Austauschprozesse zwischen den verschiedenen Dimeren statt, die eine "Durchmischung" der Substituenten zur Folge haben. ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{Alkylreste}$)

Lösungen 4. Runde



- h) Je stärker elektronenziehend die Substituenten sind, desto größer ist die Lewis-Acidität und desto kleiner ist die Lewis-Basizität. Daher ergeben sich folgende Reihenfolgen
- i) $\text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{NH}_3 > \text{NF}_3$ ii) $\text{BF}_3 > \text{BH}_3 > \text{B}(\text{CH}_3)_3$
- i) Bortrihalogenide besitzen eine planare Molekülstruktur. In dieser sind B-X π -Wechselwirkungen möglich (vgl. Aufgabenteil a). Lagert sich an das Bortrihalogenid eine Lewis-Base an, so muss sich das planare Molekül pyramidal verzerren. Damit geht aber die π -Wechselwirkung verloren. Da diese beim Fluorid besonders groß ist, ist hier eine Adduktbildung energetisch nicht sehr begünstigt. Bei den höheren Homologen Chlor und Brom sind diese Wechselwirkungen geringer und sie besitzen daher eine höhere Lewis-Acidität.
- j) Die Methylgruppe in ortho-Stellung bei Verbindung 2 unterliegt einer sterischen Wechselwirkung mit den Methylgruppen des Trimethylborans. Die Adduktbildung mit Trimethylboran ist daher weniger günstig als zwischen Pyridin oder seinem para-Methylderivat
- k) Bei Adduktbildung muss die planare Molekülgestalt pyramidal verzerrt werden, so dass sich sterisch anspruchsvolle Substituenten gegenseitig stören können.

Lösung Aufgabe 4-05

a) $v = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k_4 \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{I}^-]$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_3 \cdot [\text{I}^+] \cdot [\text{I}^-] - k_4 \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{I}^-] = 0 \quad \Rightarrow \quad v = k_4 \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{I}^-] = k_3 \cdot [\text{I}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

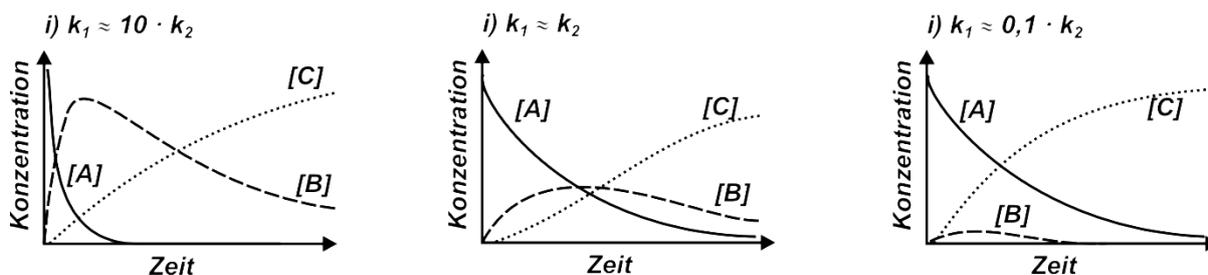
$$\frac{d[\text{I}^+]}{dt} = k_2 \cdot [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] - k_3 \cdot [\text{I}^+] \cdot [\text{I}^-] = 0 \quad \Rightarrow \quad v = k_3 \cdot [\text{I}^+] \cdot [\text{I}^-] = k_2 \cdot [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]$$

$$\frac{d[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-] - k_2 \cdot [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] = 0 \quad \Rightarrow \quad v = k_2 \cdot [\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$$

$$\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$$

b)

Lösungen 4. Runde



- i) Da Schritt 1 eine viel größere Geschwindigkeitskonstante als Schritt 2 hat, wird A mehr oder weniger vollständig in B umgewandelt, bevor B zu C wird. Der Zerfall von A spiegelt sich in der Zunahme von B wider. Nach dieser Anfangsphase findet nur noch die langsamere Umwandlung von B in C statt.
- iii) In Graph iii) liegt die umgekehrte Situation vor, in der die Geschwindigkeitskonstante für den 2. Schritt sehr viel größer als für Schritt 1 ist. In dem Augenblick, in dem sich das Zwischenprodukt B bildet, reagiert es schnell zum Endprodukt C weiter. Es wird sich also wenig B ansammeln. Der Zerfall von A spiegelt sich hier in der Bildung von C wider.

c) Für jede Reaktion 1. Ordnung gilt $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$.

$$\lambda(^{222}\text{Rn}) = \ln 2 / 3,8 \text{ d} = 0,182 \text{ d}^{-1} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Mit Anzahl der Zerfälle = $\lambda \cdot c(\text{zerfallender Stoff})$ ergibt sich

$$4,2 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}} = \lambda(^{222}\text{Rn}) \cdot c(^{222}\text{Rn}) = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot c(^{222}\text{Rn}) \quad c(^{222}\text{Rn}) = 3,3 \cdot 10^4 \frac{\text{Atome}}{100 \text{ L}}$$

$$c(^{222}\text{Rn}) = 3,33 \cdot 10^4 \frac{\text{Atome}}{100 \text{ L}} / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \quad c(^{222}\text{Rn}) = 5,5 \cdot 10^{-22} \text{ mol/L}$$

d) Da sich die Zerfallsaktivitäten nicht ändern, muss der Überschuss des durch den Zerfall von ^{226}Ra gebildeten ^{222}Rn durch den unbekanntem Prozess 1. Ordnung kompensiert werden.

$$6,7 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}} = (\lambda(^{222}\text{Rn}) + k) \cdot c(^{222}\text{Rn}) = (1,26 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} + k) \cdot 3,3 \cdot 10^4 \frac{\text{Atome}}{100 \text{ L}}$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante des unbekanntem Prozesses

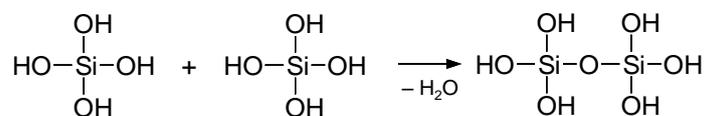
$$k = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

(Der unbekanntem Prozess ist das Diffundieren des Rn im See an die Oberfläche und Austritt in die Atmosphäre.)

e) α -Strahlung reduziert die Ordnungszahl um 2 und die Massenzahl um 4. Es entsteht ^{218}Po .

Lösung Aufgabe 4-06

a)

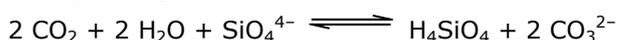


- b) i) $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ bzw. $([\text{SiO}_3]^{2-})_3$
 ii) $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ bzw. $([\text{SiO}_3]^{2-})_6$
 iii) $[\text{Si}_{24}\text{O}_{66}]^{36-}$ bzw. $([\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-})_6$

Lösungen 4. Runde

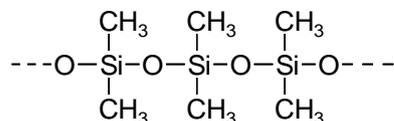
- c) Die Lösung von Wasserglas reagiert stark alkalisch. Durch den Zusatz von Säure werden die Sauerstoffe der Silicat-Anionen protoniert. Letztere können dann unter Wasserabspaltung kondensieren (vgl. Aufgabenteil a).

Bei der Reaktion mit Luft ist die saure Reaktion des Kohlenstoffdioxids für die Aushärtung verantwortlich:



Meta- bzw. ortho-Kieselsäure (H_2SiO_3 bzw. H_4SiO_4) reagiert dann unter Wasserabspaltung weiter.

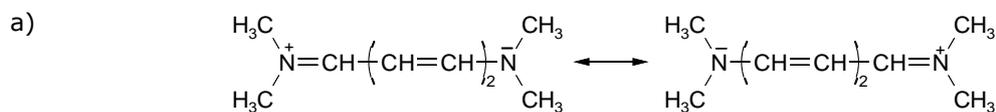
- d) $2 \text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{Si} \rightleftharpoons 2 (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
- e) Weiterreaktion von zwei Dimethyldichlorsilanen:
 $2 (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + (\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$
- f) Es ist ein kettenförmiges Silicon zu erwarten:



- g) $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$
 $4 \text{HF} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $3 \text{SiF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2[\text{SiF}_6] \text{ oder}$
 $\text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{s}) \cdot \text{aq} + 4 \text{HF}.$

Lösung Aufgabe 4-07

A



N = 8 delokalisierte Elektronen

b) $\Delta E = \frac{h^2}{8 m L^2} ((n+1)^2 - n^2) = \frac{(2n+1) h^2}{8 m L^2}$

- c) Die Anzahl der im Grundzustand besetzten Orbitale ist $n = N/2 = 4$.

$$\Delta E = \frac{9 h^2}{8 m L^2} \quad \text{und} \quad \Delta E = \frac{h c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow L = \sqrt{\frac{9 h \lambda}{8 m c}} \quad \text{mit } \lambda = 605 \text{ nm:}$$

$$\Rightarrow L = \sqrt{\frac{9 \cdot 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 605 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{8 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}} \quad L = 1,28 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,28 \text{ nm}$$

- d) 1,3-Pentadien hat 4 π -Elektronen $\Rightarrow n(\text{HOMO}) = 2$, $L = 4 \cdot 140 \text{ pm} = 560 \text{ pm}$

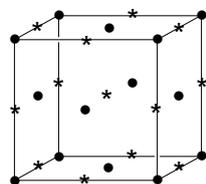
Lösungen 4. Runde

$$\Delta E = \frac{5 h^2}{8 m L^2} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{h c}{\Delta E}$$

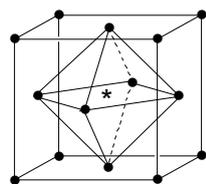
$$\Rightarrow \lambda = \frac{8 \cdot c \cdot m \cdot L^2}{5 h} \quad \lambda = \frac{8 \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s} \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} kg \cdot (560 \cdot 10^{-12} m)^2}{5 \cdot 6,6261 \cdot 10^{-34} Js} \quad \lambda = 207 \text{ nm}$$

B

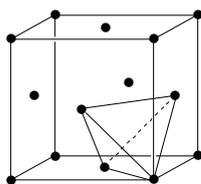
e) und f)



• Sauerstoffionen
* Eisen(II)-ionen



1 Oktaderlücke



8 Tetraederlücken

(Zur besseren Übersicht wurden hier die Eisenionen weggelassen.)

g) Die Beugungsebenen in der Elementarzelle sind die linke und die rechte Außenfläche sowie eine Ebene parallel dazu genau durch die Mitte der Elementarzelle.

\Rightarrow Kantenlänge a des Kristalls = 2·Ebenenabstand d

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (\text{Bragg'sches Gesetz}) \quad 2 \cdot d = 71,41 \text{ pm} / \sin \frac{19,42^\circ}{2} \quad 2 \cdot d = a = 423,4 \text{ pm}$$

h) Es liegen 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle vor.

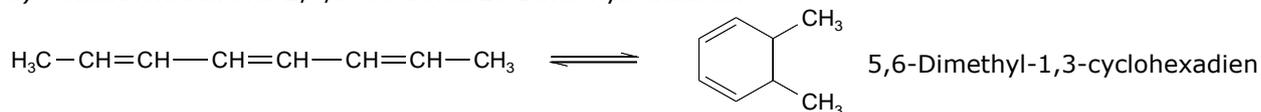
$$\rho = \frac{m(\text{Zelle})}{V(\text{Zelle})} = \frac{4 \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad 5,71 \text{ g/cm}^3 = \frac{4 \cdot (55,85 \cdot x + 16,00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (423,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3} \quad x = 0,882$$

i) $u + v = 0,882$ (Stoffmengenbilanz) $2 \cdot u + 3 \cdot v = 2$ (Ladungsbilanz)

$$\Rightarrow u = 0,646 \text{ und } v = 0,236 \quad \text{Fe(II)}_{0,646}\text{Fe(III)}_{0,236}\text{O}$$

Lösung Aufgabe 4-08

a) Reaktionsschema 2,4,6-Oktatrien zu Dimethylhexadien:

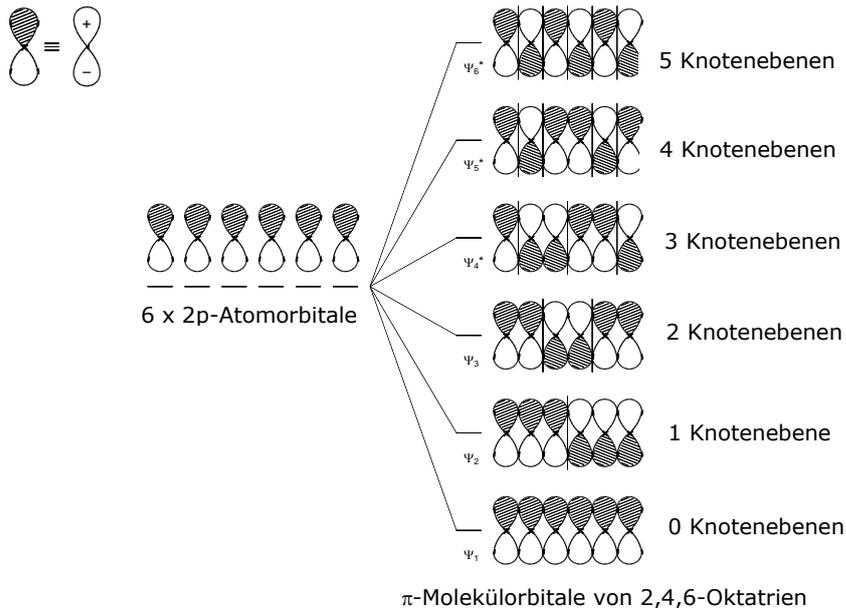


b) Bildung von cis-5,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien:

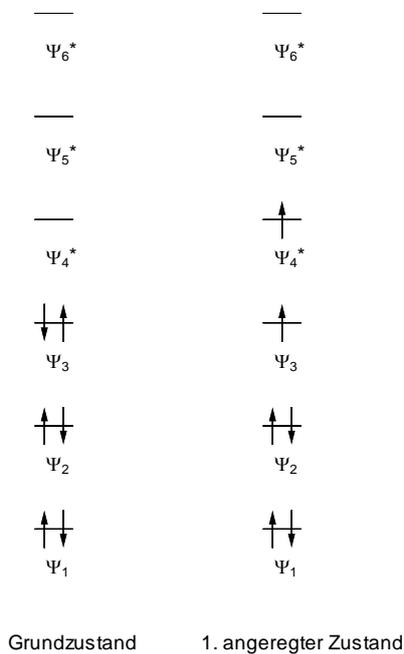


c)

Lösungen 4. Runde

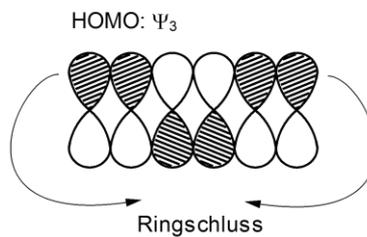


d) Es stehen 6 π -Elektronen zur Verfügung:



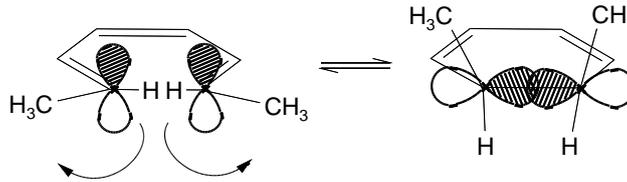
e) Bei der thermischen Reaktion wird der Grundzustand der Elektronenkonfiguration zur Auffindung des HOMO herangezogen.

Entscheidendes Orbital:



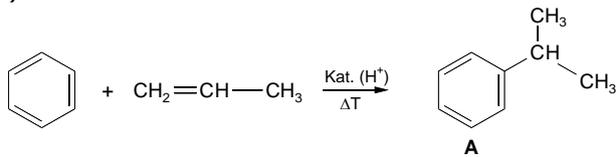
Lösungen 4. Runde

Entgegengesetzte Drehrichtung (disrotatorisch) führt zur Bindung und damit anschließend zur cis-Verbindung.



Lösung Aufgabe 4-09

a)

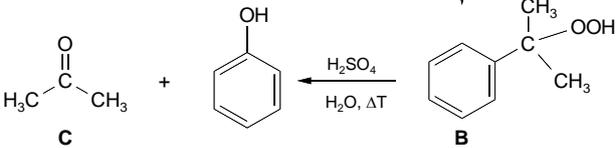
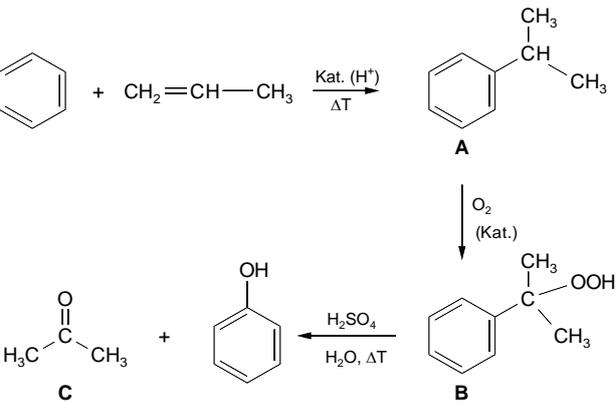
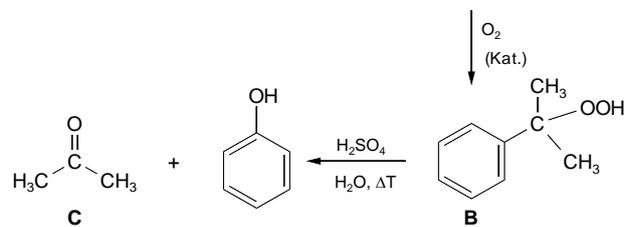


A: (1-Methylethyl)benzol oder Cumol oder Isopropylbenzol

B: Cumolhydroperoxid

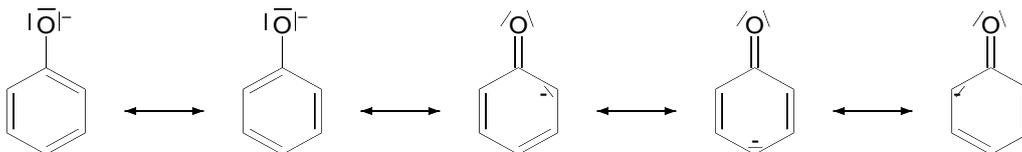
C: Aceton oder Propanon oder Dimethylketon

Bildung von A: Säurekatalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung



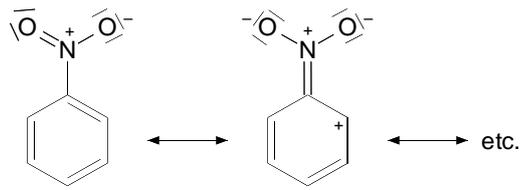
b) Phenol ist saurer ($pK_S = 10$) als Ethanol ($pK_S = 16$)

Begründung: Das Anion des Phenols (Phenoxidion) ist resonanzstabilisiert, die negative Ladung verteilt sich auf den Ring in ortho- oder para-Stellung:

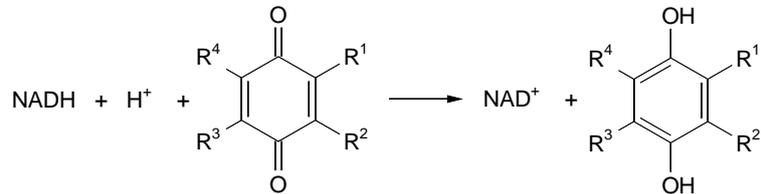


c) Die NO_2 -Gruppe entzieht negative Ladung und stabilisiert dadurch das Phenoxidion. Daraus ergibt sich eine höhere Säurestärke.

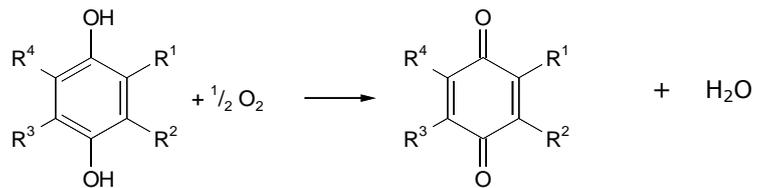
Lösungen 4. Runde



d) Oxidation:

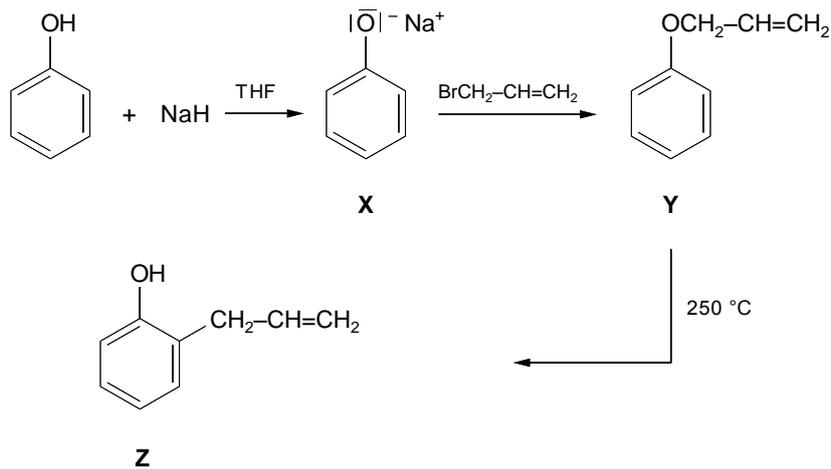


Rückgewinnung des "Ubichinons":

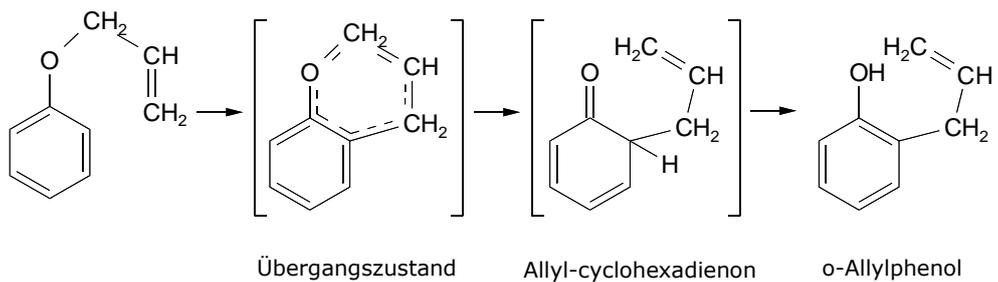


Gesamtgleichung (nicht verlangt): $\text{NADH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$

e) Reaktionsschema zu o-Allylphenol

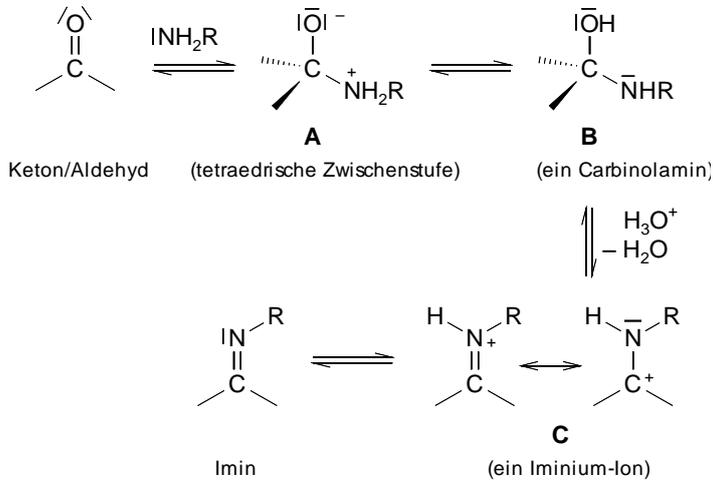


f) Mechanismus der Claisen-Umlagerung



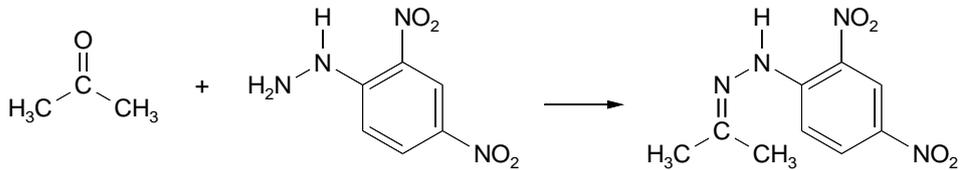
Lösung Aufgabe 4-10

a) Reaktionsmechanismus zur Bildung von Iminen:



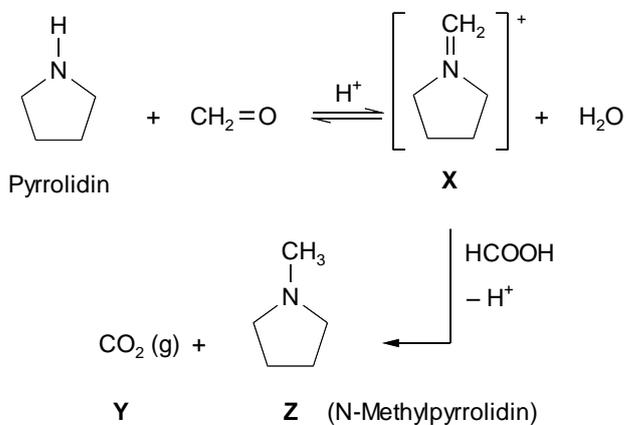
Anmerkung: Eine mesomere Form des Iminium-Ions ist ausreichend.

b) Reaktionsgleichung Aceton mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

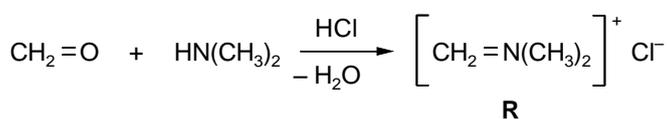


Die Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin dient(e) zur Identifizierung von Aldehyden oder Ketonen auf Grund der jeweiligen spezifischen Schmelzpunkte der Produkte.

c)

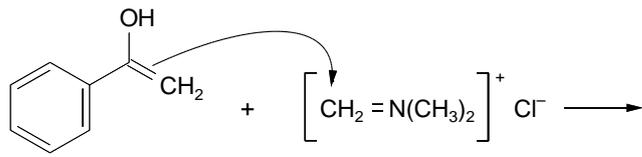


d) Mannich-Reaktion Verbindung R

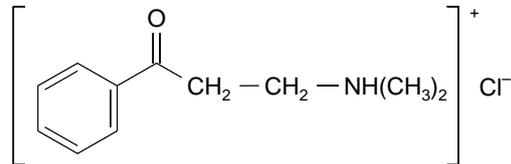


Lösungen 4. Runde

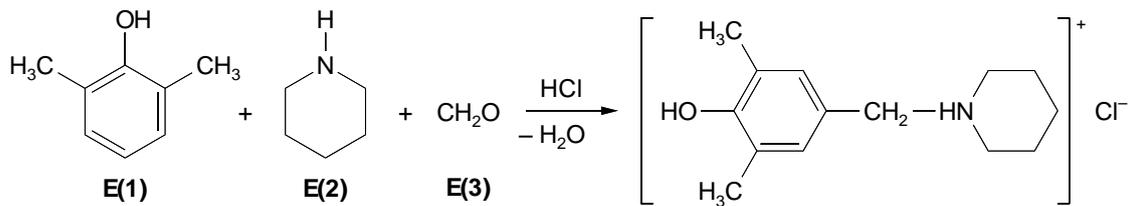
Nucleophiler Angriff von Acetophenon an N,N-Dimethylmethyleniminiumchlorid



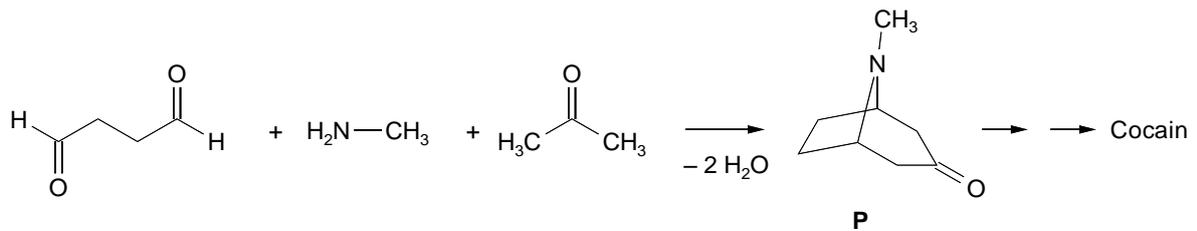
Enolform



e)



f) Bildung von Produkt **P** durch zweifache Mannich-Reaktion



Teil 3

Washington, D.C. • USA



Theoretische und praktische Klausur

Theoretische Klausur

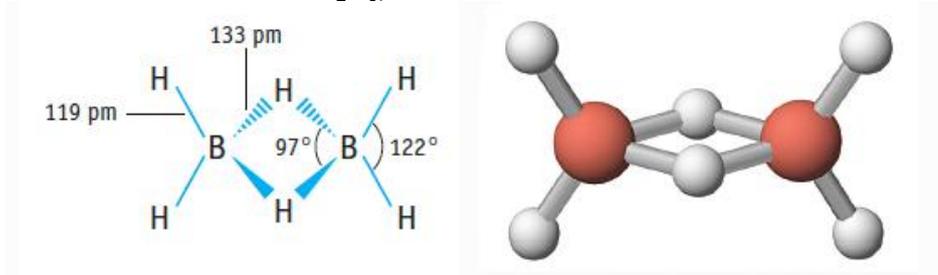
Theoretische Klausur

(Eine Liste mit Konstanten und Formeln sowie ein Periodensystem standen zur Verfügung)

Aufgabe 1

a) Borane und andere Borverbindungen

Die Chemie der Borane wurde zuerst von Alfred Stock (1876-1946) erforscht. Mehr als 20 neutrale Borane mit der allgemeinen Formel B_xH_y sind seither charakterisiert worden. Das einfachste Boran ist B_2H_6 , und wird auch als Diboran bezeichnet.



i) Leiten Sie die molekularen Formeln von zwei weiteren Boran-Verbindungen **A** und **B** mit Hilfe der unten angegebenen Daten ab.

Substanz	Aggregatzustand (25 °C, 1 bar)	Massenprozent an Bor	Molare Masse (g/mol)
A	flüssig	83,1	65,1
B	fest	88,5	122,2

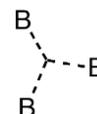
William Lipscomb erhielt 1976 den Nobelpreis in Chemie für die "Untersuchung der Struktur der Borane, welche zum Verständnis der chemischen Bindung beigetragen hat". Lipscomb erkannte, dass *in allen Boranen jedes Bor-Atom mindestens eine normale 2-Elektronenbindung zu einem Wasserstoff-Atom (B-H) eingeht*. Es können jedoch zusätzliche Bindungstypen auftreten. Zur Beschreibung der Struktur von Boranen entwickelte er ein Schema, das jedem Boran eine sogenannte *styx-Zahl* zuordnet, mit

s = Anzahl der B-H-B-Brücken im Molekül

t = Anzahl der 3-Zentren-BBB-Bindungen im Molekül

y = Anzahl der 2-Zentren-B-B-Bindungen im Molekül

x = Anzahl der BH_2 -Gruppen im Molekül



Die *styx-Zahl* für B_2H_6 lautet 2002.

ii) Zeichnen Sie die Struktur eines Tetraborans, B_4H_{10} , mit der *styx-Zahl* 4012.

Eine Borverbindung enthält Bor, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff (B_4CCl_6O). Spektroskopische Messungen zeigen, dass im Molekül tetraedrische und trigonal-planare Borzen-

tren im Verhältnis von 1:3 vorliegen. Die Spektren sind konsistent mit einer CO-Dreifachbindung.

iii) Zeichnen Sie die Struktur des Moleküls B_4CCl_6O .

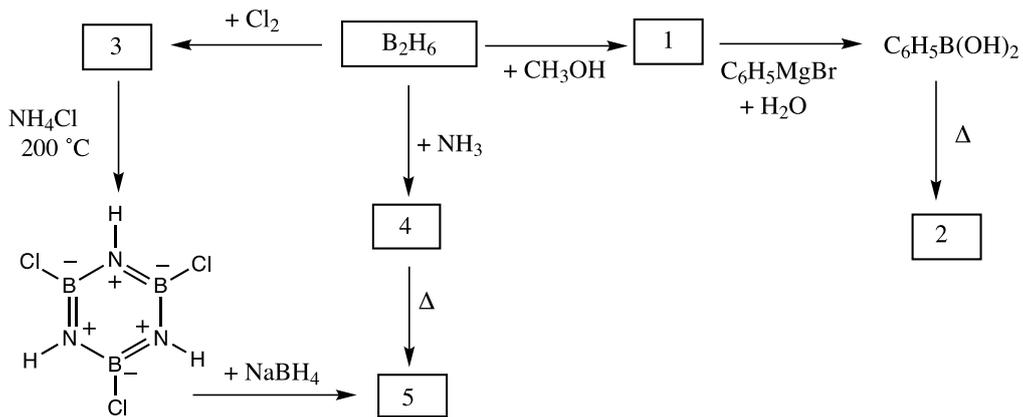
b) Thermochemie von Borverbindungen

Ermitteln Sie die Dissoziationsenthalpie der B-B-Einfachbindung in $B_2Cl_4(g)$ unter Verwendung der folgenden Informationen:

Bindung	Dissoziationsenthalpie (kJ/mol)	Verbindung	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
B-Cl	443	$BCl_3(g)$	-403
Cl-Cl	242	$B_2Cl_4(g)$	-489

c) Chemie von Diboran

Zeichnen Sie die Strukturen aller unten im Schema nummerierten Verbindungen (1-5). Alle Verbindungen (1-5) enthalten Bor-Atome.



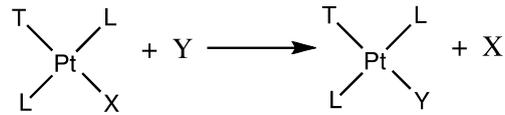
BEACHTEN SIE:

- Der Siedepunkt von Verbindung 5 ist $55^\circ C$.
- Alle Reagenzien in den Reaktionen werden im Überschuss eingesetzt.
- Die Gefrierpunktserniedrigung von 0,312 g der Verbindung 2 in 25,0 g Benzen ist $0,205^\circ C$. Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Benzen ist $5,12^\circ C/molal$ (molal = mol/kg).

AUFGABE 2

a) Platin(II)-Verbindungen, Isomere und der *Trans*-Effekt.

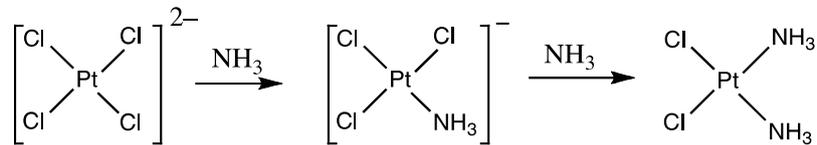
Platin und andere Metalle der Gruppe 10 bilden quadratisch-planare Komplexe, deren Bildungsmechanismen intensiv erforscht wurden. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen.



Die Geschwindigkeit der Substitution des Liganden X durch den Liganden Y hängt auch von dem zu X trans-ständigen Liganden, im Beispiel also T, ab. Dieses Phänomen ist als **Trans-Effekt** bekannt. Wählt man für T ein Molekül oder Ion aus der folgenden Liste, so nimmt die Geschwindigkeit einer Substitution in der Trans-Stellung von links nach rechts ab.



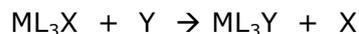
Die Synthesen von *cis*- und *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ basieren auf dem *Trans-Effekt*. Die Herstellung des *cis*-Isomers (Cisplatin, ein Chemotherapeutikum für Krebs) beinhaltet die Reaktion von K₂PtCl₄ mit Ammoniak.



- i) Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere quadratisch-planarer Platin(II)-Verbindungen mit der Summenformel Pt(py)(NH₃)BrCl (py = Pyridin, C₅H₅N).
- ii) Geben Sie die Reaktionsgleichung mit dem (den) möglichen Zwischenprodukt(en) für die Herstellung beider Stereoisomere von [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ in wässriger Lösung ausgehend von PtCl₄²⁻, NH₃ und NO₂⁻ als Reagenzien an. Die Reaktionen sind kinetisch durch den Trans-Effekt kontrolliert.

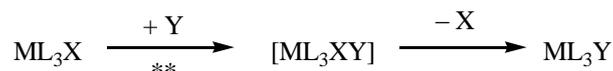
b) Kinetische Untersuchung der Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen

Substitutionen des Liganden X durch Y in quadratisch-planaren Komplexen



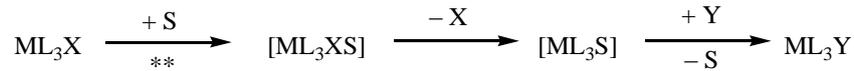
können nach einem oder beiden der folgenden Mechanismen ablaufen:

- *Direkte Substitution*: Der angreifende Ligand Y koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ein fünffach koordinierter Komplex, der rasch einen Liganden X eliminiert. Dabei wird das Produkt ML₃Y gebildet.



** = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante = k_Y

- *Lösungsmittel-unterstützte Substitution*: Ein Lösungsmittelmolekül S koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ML₃XS, von welchem der Ligand X eliminiert wird und sich dabei ML₃S bildet. Y verdrängt dann S schnell und bildet ML₃Y.



** = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante = k_s

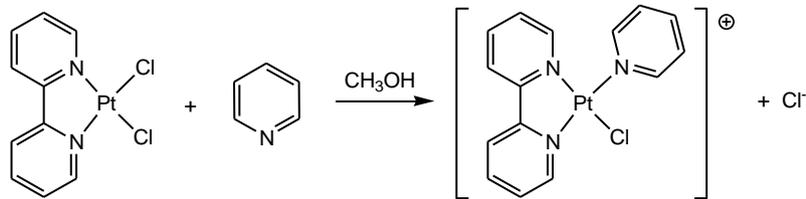
Das Geschwindigkeitsgesetz für solche Substitutionen lautet insgesamt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k_s[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Falls $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Die Werte von k_s und k_Y hängen von den Edukten und dem eingesetzten Lösungsmittel ab.

Ein Beispiel ist die Verdrängung eines Cl^- -Liganden in einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex, ML_2X_2 , durch Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Das obige Schema für ML_3X gilt auch für ML_2X_2 .)



Die Werte für eine Reaktion bei 25 °C in Methanol sind in der Tabelle unten angegeben. Hierbei gilt $[\text{Pyridin}] \gg$ Konzentration des Platin Komplexes.

Konzentration von Pyridin (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

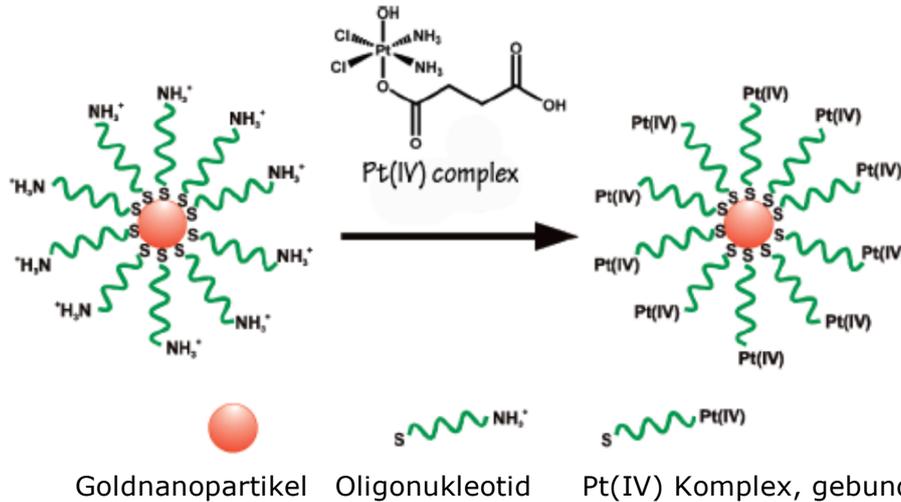
- i) Berechnen Sie die Werte von k_s und k_Y . Dafür kann das unten stehende Raster verwendet werden. Geben Sie jeweils die korrekte Einheit jeder Konstante an.
- ii) Welche der folgenden Aussagen trifft zu, falls für die Konzentration von Pyridin gilt: $[\text{Pyridin}] = 0.10 \text{ mol/L}$.

A	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die Lösungsmittel-unterstützte Substitution (k_s).
B	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die direkte Substitution (k_Y).
C	Beide Reaktionswege produzieren vergleichbare Produktmengen.
D	Es lassen sich keine Rückschlüsse über die relativen Produktmengen der beiden Reaktionswege ziehen.

c) Ein Chemotherapeutikum

Beim Versuch Cisplatin gezielter auf Krebszellen anzusetzen, hat die Gruppe um Pro-

fessor Lippard am MIT einen Oligonucleotid-Platin(IV)-Komplex an Goldnanopartikel gebunden.



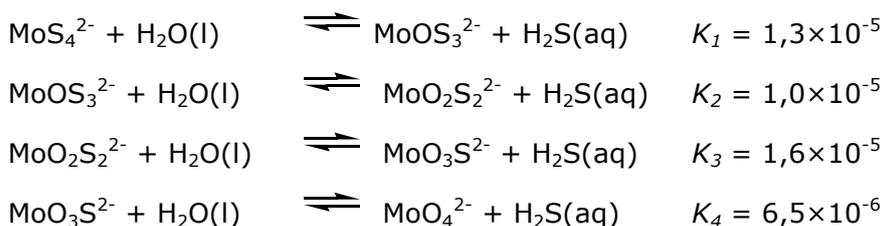
In den Experimenten werden Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 13 nm verwendet. An jedem Nanopartikel befinden sich 90 Oligonucleotidgruppen, von denen 98% an einen Pt(IV)-Komplex gebunden sind. Nehmen Sie an, dass das Reaktionsgefäß zur Behandlung der Zellen mit dem Pt(IV)-Nanopartikelreagenz ein Volumen von 1,0 mL hat und dass die Lösung eine Platinkonzentration von $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L hat.

Berechnen Sie die Masse an Gold und Platin, die in diesem Experiment eingesetzt werden. (Die Dichte von Gold ist $19,3 \text{ g/cm}^3$)

AUFGABE 3

Thiomolybdat-Ionen leiten sich von Molybdat-Ionen, MoO_4^{2-} , dadurch ab, dass Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt werden. In der Natur werden Thiomolybdat-Ionen z.B. in tiefen Gewässern, wie dem Schwarzen Meer gefunden, wo die biologische Reduktion von Sulfat Schwefelwasserstoff (H_2S) liefert. Die Umwandlung von Molybdat zu Thiomolybdat führt zu einer raschen Abnahme des gelösten Molybdäns im Meerwasser. Das Molybdän findet sich dann gebunden im darunter liegenden Sediment und sein Gehalt als essentielles Spurenelement im Meerwasser ist dadurch verringert.

Die folgenden Gleichgewichte bestimmen die Konzentrationen von Molybdat- und Thiomolybdat-Ionen in verdünnter wässriger Lösung.



- a) Eine Lösung enthält im Gleichgewicht $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ und $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S(aq)}$. Bestimmen Sie die Konzentration von MoS_4^{2-} .

Lösungen von $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-} zeigen Absorptionmaxima im Bereich des sichtbaren Lichts bei 395 und 468 nm. Die anderen Ionen und H_2S absorbieren kaum im sichtbaren Bereich. Molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) bei diesen beiden Wellenlängen:

	ϵ bei 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ bei 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

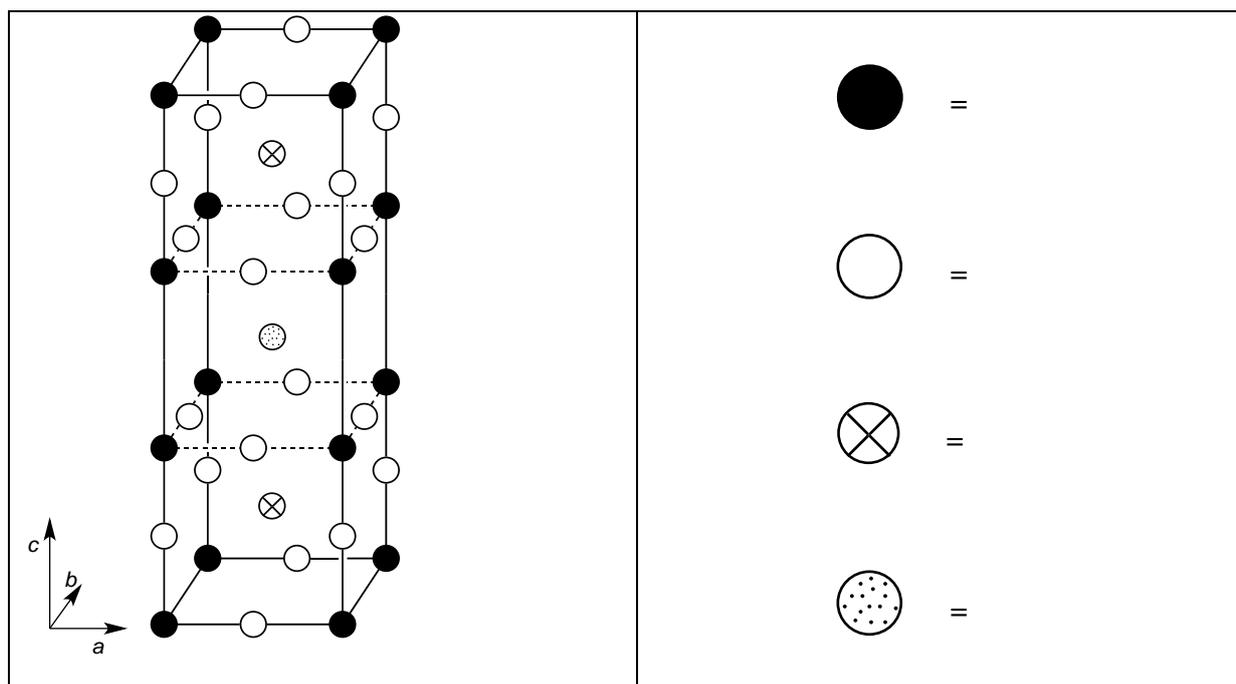
Eine Lösung enthält eine Mischung aus MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ und keine anderen Mo-haltigen Spezies. Die Ionen befinden sich nicht im Gleichgewicht. Die Gesamtkonzentration aller Mo-haltigen Spezies beträgt $6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. In einer 10,0 cm langen Absorptionszelle beträgt die Absorption bei 468 nm 0,365 und bei 395 nm 0,213.

- b) Berechnen Sie die Konzentrationen der drei Mo-haltigen Anionen in dieser Mischung.
- c) Eine Lösung, die ursprünglich $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L MoS}_4^{2-}$ enthielt, hydrolysiert in einem geschlossenen System. H_2S reichert sich an, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Im Gleichgewicht liegen die Spezies $\text{H}_2\text{S(aq)}$ und fünf Mo-haltige Anionen (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-}) vor.
- i) Schreiben Sie die sechs unabhängigen Gleichungen auf, die die Konzentrationen im System bestimmen.
- ii) Berechnen Sie die sechs Konzentrationen. Ignorieren Sie hierbei eine mögliche pH-Wert abhängige Protolyse von H_2S zu HS^- . Verwenden Sie dabei sinnvolle Näherungen.
Geben Sie das Ergebnis mit zwei signifikanten Stellen an.

AUFGABE 4

Um 1980 wurde eine Klasse von keramischen Materialien entdeckt, die bei der ungewöhnlich hohen Temperatur von 90 K supraleitend wird. Eine derartige Substanz enthält Yttrium, Barium, Kupfer und Sauerstoff und wird "YBCO" genannt. Die theoretische Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. In Wirklichkeit ist sie allerdings variabel und lässt sich durch die Formel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$) beschreiben.

- a) Die idealisierte Struktur der Elementarzelle von YBCO ist unten gezeichnet. Ordnen Sie den Kugelsymbolen die entsprechenden Elementsymbole zu.



Die tatsächliche Struktur ist orthorhombisch ($a \neq b \neq c$), kann aber annähernd auch als tetragonal mit $a \approx b \approx (c/3)$ betrachtet werden.

Eine Probe von YBCO mit $\delta = 0,25$ wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,2$ pm) wurde der kleinste Beugungswinkel bei $2\theta = 7,450^\circ$ beobachtet.

- b) Berechnen Sie unter der Annahme von $a = b = (c/3)$ die Werte von a und c .
- c) Berechnen Sie die Dichte dieser YBCO-Probe (mit $\delta = 0,25$) in $g\ cm^{-3}$. Sollten Sie keine Werte für a und c aus Teil (b) haben, verwenden Sie $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

d) Löst man YBCO in verdünnter HCl ($c = 1,0$ mol/L), entstehen Gasblasen, die durch Gaschromatographie als O₂ identifiziert wurden. Nach 10 Minuten Kochen zum Entfernen des gelösten Gases reagiert die Lösung mit einem Überschuss einer KI-Lösung und wird dabei gelb-braun. Die entstandene Lösung kann mit einer Thiosulfat-Lösung und Stärke als Indikator titriert werden.

Gibt man in einer Ar-Atmosphäre YBCO direkt in eine Lösung, die sowohl KI als auch HCl mit der Konzentration von je 1,0 mol/L enthält, färbt sich diese wiederum gelb-braun, ohne dass sich jedoch ein Gas entwickelt.

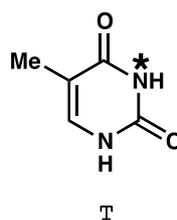
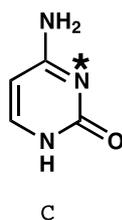
- i) Formulieren Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion von festem $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mit wässriger HCl-Lösung unter O₂-Entwicklung.

- ii) Formulieren Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion der Lösung von **(i)** mit einem Überschuss KI in saurer Lösung nach Austreiben des gelösten Sauerstoffs. Berücksichtigen Sie hierbei nur die für diese Reaktion relevanten Teilchen!
- iii) Formulieren Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion der Lösung von **(ii)** mit Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$).
- iv) Formulieren Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion von festem $Y-Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ in wässriger HCl mit einem Überschuss von KI in einer Ar-Atmosphäre.
- e) Es werden zwei identische Proben eines YBCO-Materials mit einem unbekanntem δ -Wert hergestellt.
 Die erste Probe wurde in 5,0 mL einer wässrigen HCl-Lösung mit 1,0 mol/L unter O_2 -Entwicklung gelöst. Nach dem Entfernen des Gases durch Kochen und der Zugabe von 10 mL einer KI-Lösung ($c = 0,7$ mol/L) unter Argon, wurde mit Thiosulfat titriert. Der Verbrauch betrug $1,542 \times 10^{-4}$ mol Thiosulfat.
 Die zweite Probe von YBCO wurde direkt zu 7 mL einer Lösung mit KI ($c = 1,0$ mol/L) und HCl ($c = 0,7$ mol/L) unter Argon zugegeben. Bei der Titration dieser Lösung wurden $1,696 \times 10^{-4}$ mol Thiosulfat verbraucht.
- i) Berechnen Sie die Stoffmengen Cu in den beiden YBCO-Proben.
- ii) Berechnen Sie den Wert für δ in diesen YBCO-Proben.

AUFGABE 5

Desoxyribonukleinsäure (DNA) ist einer der fundamentalen Bausteine des Lebens. Diese Aufgabe befasst sich mit DNA-Modifikationen. Diese können auf natürliche oder künstliche Weise durchgeführt werden.

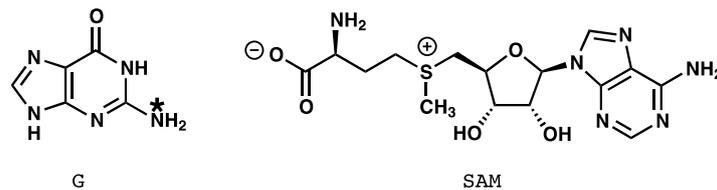
- a) Im Folgenden sind die Pyrimidin-Basen Cytosin (**C**) und Thymin (**T**) abgebildet. In einer dieser beiden Basen ist das N-3 Atom (markiert mit *) ein gutes Nukleophil für eine Einzelstrang-DNA-Alkylierung, in der anderen Base ist dies nicht der Fall.
- i) Markieren Sie (durch Einkreisen) diejenige Base (**C** oder **T**), die das nukleophilere N3-Atom (markiert mit *) hat.



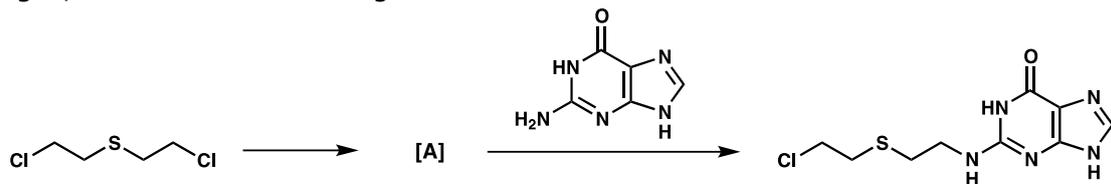
- ii) Begründen Sie ihre Wahl, indem Sie zwei weitere Resonanz-Strukturen ihres in i) gewählten Moleküls zeichnen. Zeichnen Sie eventuell vorhandene Formalladungen in die Resonanz-Formeln ein.

Eine typische DNA-Modifikation in der Natur ist die Methylierung von Guanin (G) am N-Atom (markiert mit *) durch S-Adenosyl-Methionin (SAM).

- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Guanin (G) mit S-Adenosyl-Methionin (SAM) entstehen.



Eines der ersten vom Menschen künstlich hergestellten DNA-Alkylierungs-Reagenzien ist Senfgas, welches nach dem folgenden Mechanismus wirkt:



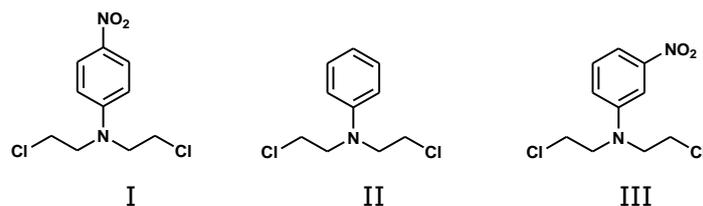
Dabei entsteht zunächst in einer intramolekularen Reaktion die Zwischenstufe A, welche dann DNA-Basen alkyliert. Hierbei entsteht das oben gezeigte Produkt.

- c) Zeichnen Sie eine Strukturformel der reaktiven Zwischenstufe A.

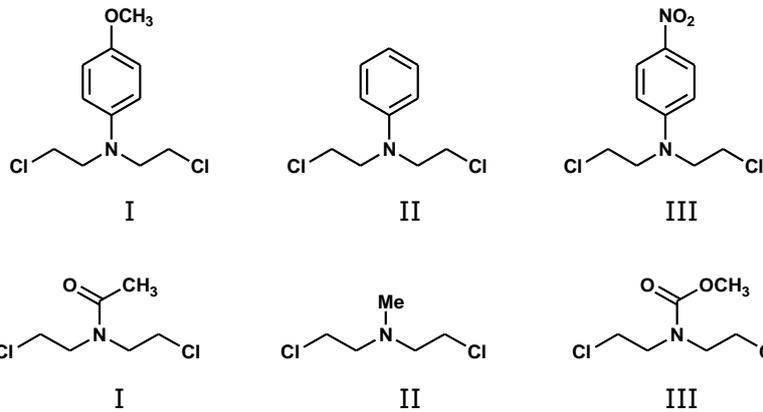
Der Wirkmechanismus von "Stickstoff-Senfgas" ist analog zu dem von „Schwefel-Senfgas“ aus Aufgabenteil c). Die Reaktivität von "Stickstoff-Senfgas" kann durch Variation des dritten Substituenten am Stickstoffatom beeinflusst werden. Die Reaktivität von "Stickstoff-Senfgas" nimmt mit steigender Nucleophilie am zentralen Stickstoffatom zu.

- d) Wählen Sie aus den folgenden Gruppen von "Stickstoff-Senfgas"-Molekülen (I-III) jeweils das Molekül mit der höchsten und der niedrigsten Reaktivität aus.

i)



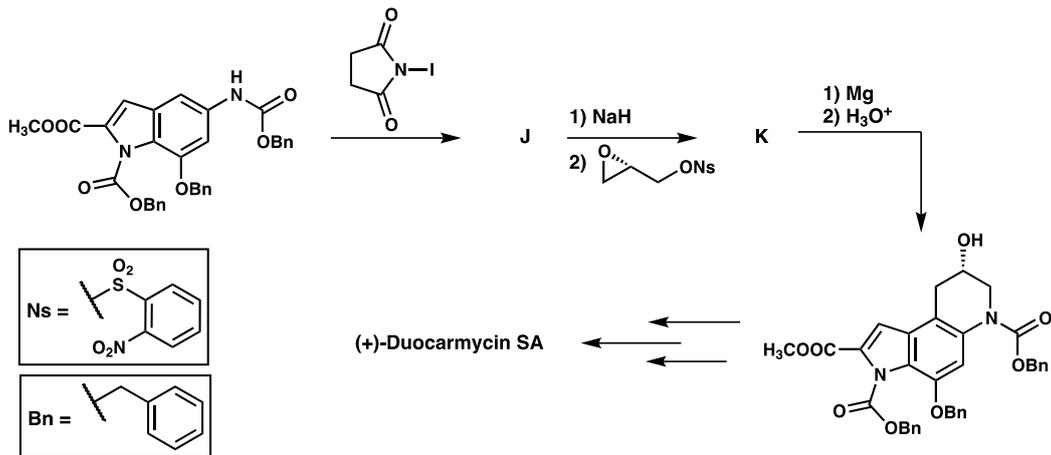
ii)



iii)

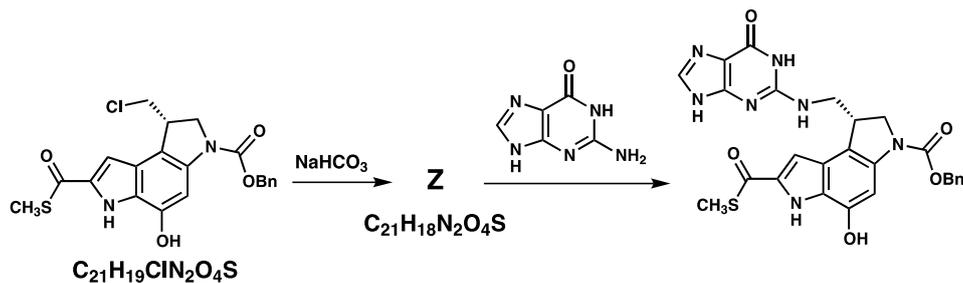
Die Naturstoffklasse der Duocarmycine wird wegen Ihrer Anti-Tumor-Aktivität in der Krebstherapie eingesetzt. Duocarmycin wirkt, indem es DNA alkyliert. Im folgenden Schema sind einige Schritte einer asymmetrischen Totalsynthese von (+)-Duocarmycin SA abgebildet.

e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der isolierbaren Verbindungen J und K.



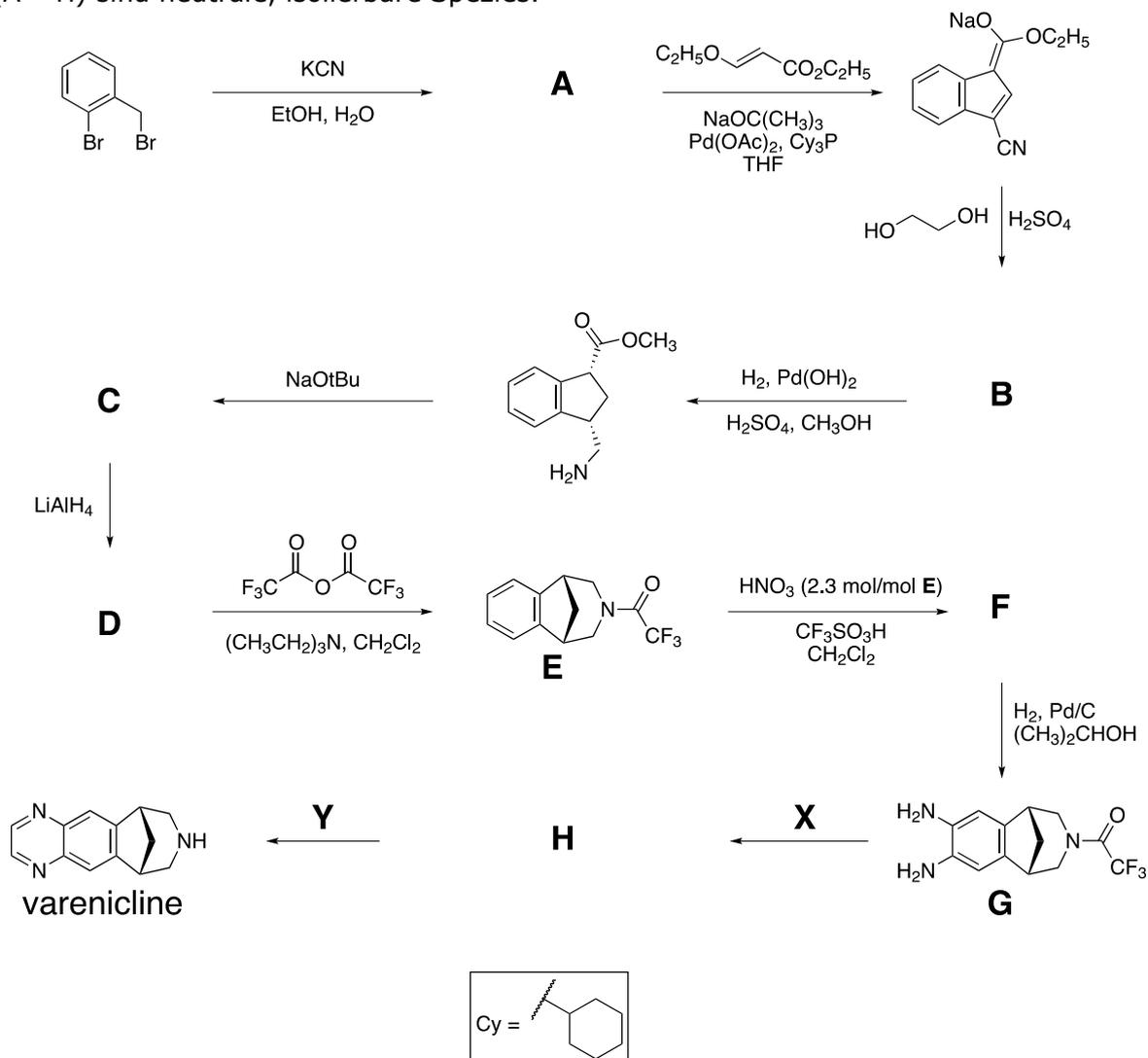
Um den Wirkmechanismus von Duocarmycin aufzuklären wurde eine Reihe ähnlicher Moleküle synthetisiert. Ein Beispiel dafür ist der unten gezeigte Thioester.

f) Zeichnen Sie die Strukturformel der reaktiven Zwischenstufe Z.



AUFGABE 6

Varenicline wurde für die orale Applikation bei der Raucher-Entwöhnungs-Therapie entwickelt. Es wird nach unten gezeigten Syntheschema hergestellt. Alle Verbindungen (A – H) sind neutrale, isolierbare Spezies.

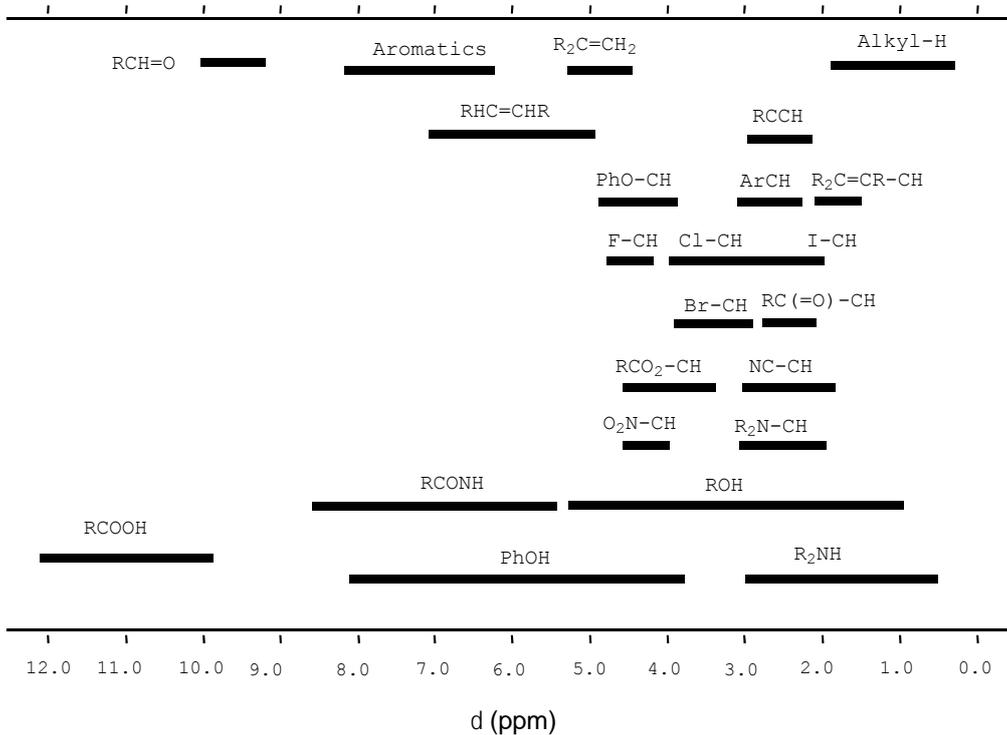


a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung A.

b) Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung B in Übereinstimmung mit den folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten:

- | | |
|------------------------------------|--|
| δ 7,75 (Singulett, 1H); | 7,74 (Dublett, 1H, $J = 7,9$ Hz); |
| 7,50 (Dublett, 1H, $J = 7,1$ Hz); | 7,22 (Multipllett, 2 nicht-äquivalente H); |
| 4,97 (Triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz); | 4,85 (Triplett, 2H, $J = 7,8$ Hz). |

Chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$

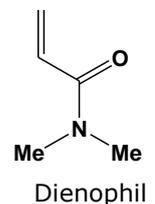
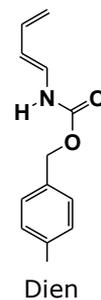


- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen C, D und F.
- d) Überlegen Sie sich passende Reagenzien X und Y, um die Verbindung G über die isolierbare Zwischenstufe H in Varenicline zu überführen. Zeichnen Sie die Strukturformeln ihrer gewählten Verbindungen X und Y sowie von H.

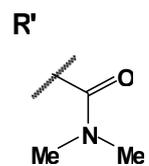
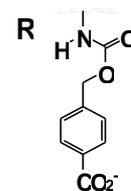
AUFGABE 7

Ein künstliches Enzym wurde so synthetisiert, dass es in der Lage ist, die unten abgebildeten Moleküle (Dien und Dienophil) zu binden und eine Diels-Alder-Reaktion zu katalysieren.

a) Ohne Enzym können bei der Diels-Alder-Reaktion dieser beiden Moleküle acht verschiedene Produkte entstehen.

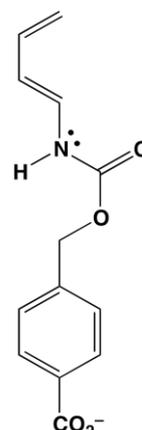


- i) Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger Stellungs-isomere (Regioisomere) dieser Reaktion in die vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie die Keilstrich-Schreibweise (—,) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.

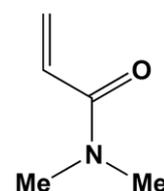


- ii) Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger Enantiomere dieser Reaktion in die vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie die Keilstrich-Schreibweise (—, ·····) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.
- iii) Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger Diastereomere dieser Reaktion in die vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie die Keilstrich-Schreibweise (—, ·····) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.
- b) Die Geschwindigkeit und Regioselektivität einer Diels-Alder-Reaktion hängen davon ab, wie gut die Elektronenverteilung der beiden Reaktanten zu einander passt. Die Strukturen des Diens und des Dienophils aus Teil a) sind unten angegeben.

- i) Markieren Sie mit einem Kreis das Kohlenstoff-Atom des Diens, welches eine erhöhte Elektronendichte besitzt und daher als Elektronendonator fungieren kann.
Zeichnen Sie eine Resonanz-struktur des Diens, um Ihre Wahl zu begründen.
Zeichnen Sie bei dieser Resonanzstruktur alle Formalladungen ein.



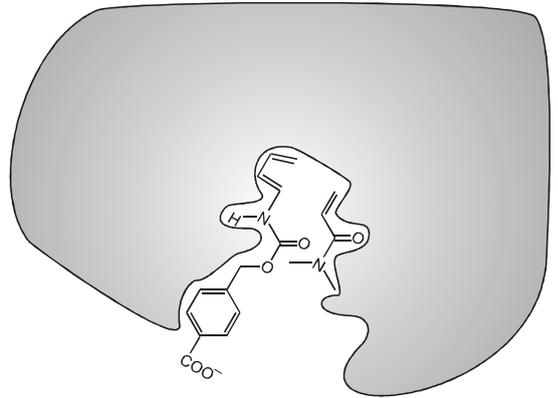
- ii) Markieren Sie mit einem Kreis das Kohlenstoff-Atom des Dienophils, welches eine verringerte Elektronendichte besitzt und daher als Elektronenakzeptor fungieren kann.
Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur des Dienophils, um Ihre Wahl zu begründen.
Zeichnen Sie bei dieser Resonanzstruktur alle Formalladungen ein.



- iii) Zeichnen Sie, basierend auf Ihren Zuordnungen in den Teilen (i) und (ii), die Strukturformel des zu erwartenden Hauptproduktes der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

- c) Die Abbildung unten zeigt die Bindung der beiden Diels-Alder-Reaktanten an das aktive Zentrum des künstlichen Enzyms, bevor sie den Übergangszustand erreichen. Der graue Bereich zeigt einen Querschnitt durch das Enzym. Bei der Bindung an das aktive Zentrum liegt das Dienophil unterhalb der Querschnittsebene und das Dien oberhalb.

Zeichnen Sie das Produkt der enzymatisch katalysierten Reaktion in das Kästchen. Berücksichtigen Sie hierbei die Stereochemie des Produktes und verwenden Sie Keilstrich-Schreibweise sowie **R** und **R'** wie in Beispiel a).

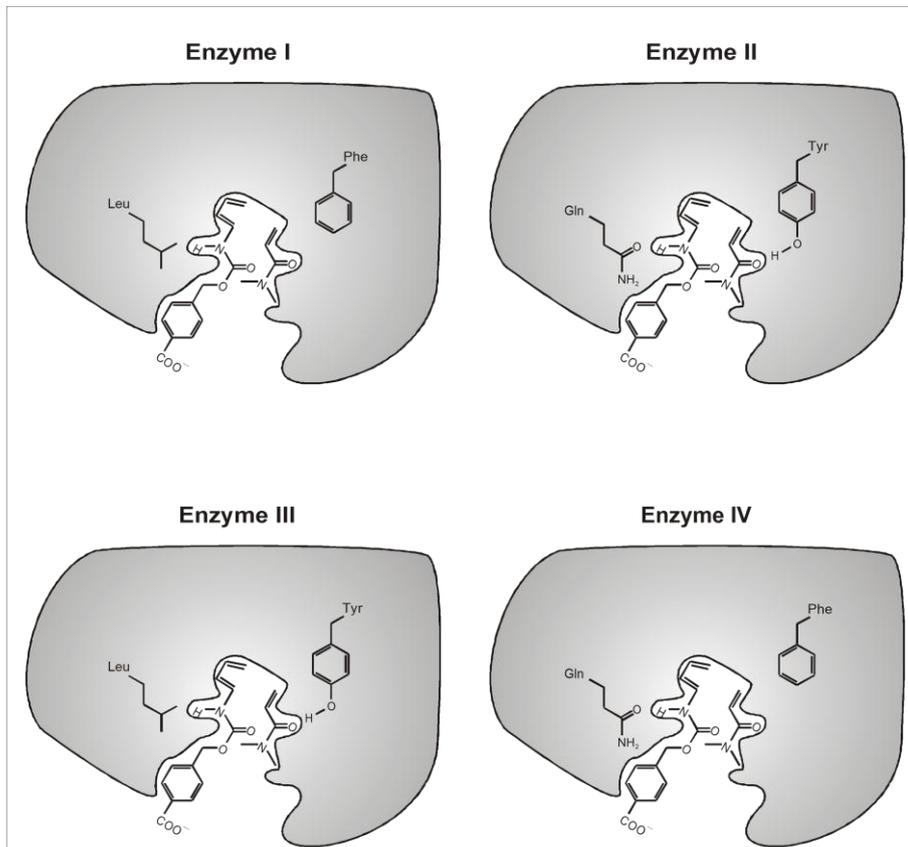


d) Kennzeichnen Sie mit einem Kreis bei jeder der folgenden Aussagen über Enzyme (künstlich oder natürlich), ob die Aussage wahr oder falsch ist.

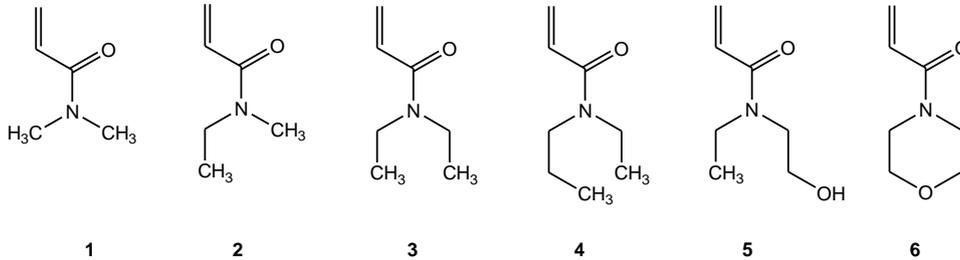
- Der Übergangszustand ist stärker an das Enzym gebunden als die Reaktanten oder die Produkte.
- Enzyme verändern die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu Gunsten der Produkte.
- Die Aktivierungsentropie wird durch die enzymatische Katalyse im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion immer erhöht.

Es wurden künstliche Enzyme mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität hergestellt (Enzyme I, II, III und IV, siehe Abbildung rechts). Es sind jeweils zwei der Aminosäuren, durch die sich die Enzyme unterscheiden, eingezeichnet. Nehmen Sie an, dass sich die dargestellten funktionellen Gruppen des Enzyms beim Übergangszustand in großer Nähe zu den Reaktanten befinden.

e) Welches dieser vier Enzyme wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion am stärksten erhöhen?



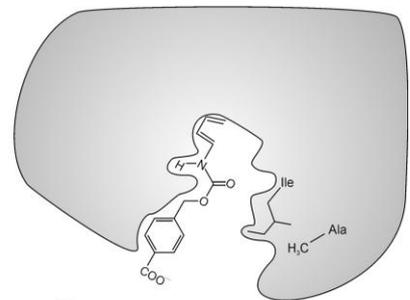
Um die Substratspezifität der künstlichen Enzyme V und VI (siehe unten) zu untersuchen, wurden die folgenden Dienophile 1 – 6 getestet.



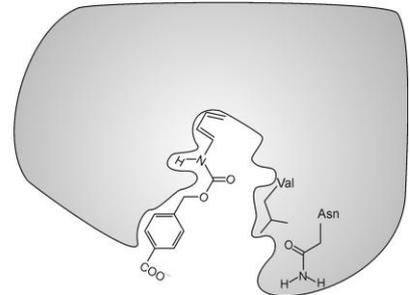
Dienophil Nr. 1 reagiert am schnellsten mit dem künstlichen Enzym V. Dagegen katalysiert das künstliche Enzym VI die Reaktion eines anderen Dienophils bevorzugt.

- f) *Welches der oben angegebenen Dienophile sollte in einer durch das Enzym VI katalysierten Diels-Alder-Reaktion am schnellsten reagieren?*

Enzyme V

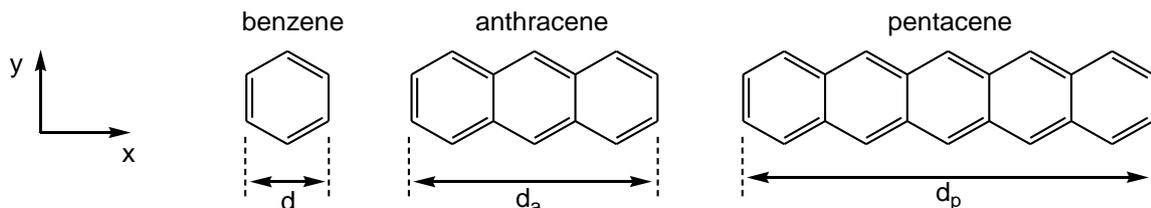


Enzyme VI



AUFGABE 8

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind Luftschadstoffe, sowie Bestandteile von organischen Leuchtdioden und kommen im interstellaren Raum vor. Diese Aufgabe beschäftigt sich mit linearen PAKs. Diese PAKs haben alle die Breite eines Benzenringes aber unterschiedliche Längen. Beispiele sind Benzen, Anthracen und Pentacene, deren Strukturformeln unten angegeben sind. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen von der Delokalisierung ihrer π -Elektronen ab.



a) Die Länge des Benzenringes beträgt $d = 240 \text{ pm}$. Verwenden Sie diese Information, um die Längen von Anthracen (d_a) und Pentacen (d_p) entlang der x-Achse zu ermitteln.

b) Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass der Aufenthaltsbereich der π -Elektronen bei Benzen auf ein Quadrat beschränkt ist. Nach diesem Modell entsprechen die π -Elektronen der PAKs freien Teilchen, die sich in einem zwei-dimensionalen rechteckigen Kasten in der xy-Ebene befinden.

Für Elektronen in einem zwei-dimensionalen rechteckigen Kasten in der xy-Ebene lassen sich die quantisierten Energieniveaus durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

In dieser Gleichung sind die natürlichen Zahlen n_x und n_y (1 bis ∞) die Quantenzahlen, die die Energieniveaus angeben. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_e ist die Masse des Elektrons und L_x und L_y sind die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung.

Behandeln Sie bei dieser Aufgabe die π -Elektronen der PAKs als Teilchen in einem zwei-dimensionalen Kasten. In diesem Fall sind die Quantenzahlen n_x und n_y voneinander unabhängig.

i) Gehen Sie davon aus, dass die Länge d sowohl die Abmessungen des Benzenrings in x- wie auch in y-Richtung angibt. Geben Sie eine allgemeine Formel für die quantisierten Energieniveaus von linearen PAKs in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n_x und n_y , der Länge d , der Anzahl der kondensierten Ringe w und von den Konstanten h und m_e an.

Das Energieniveauschema für Pentacen zeigt die Abfolge der besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus in Abhängigkeit ihrer Quantenzahlen (n_x ; n_y). Dabei werden die Elektronen mit entgegengesetztem Spin als Pfeile dargestellt.

Pentacen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

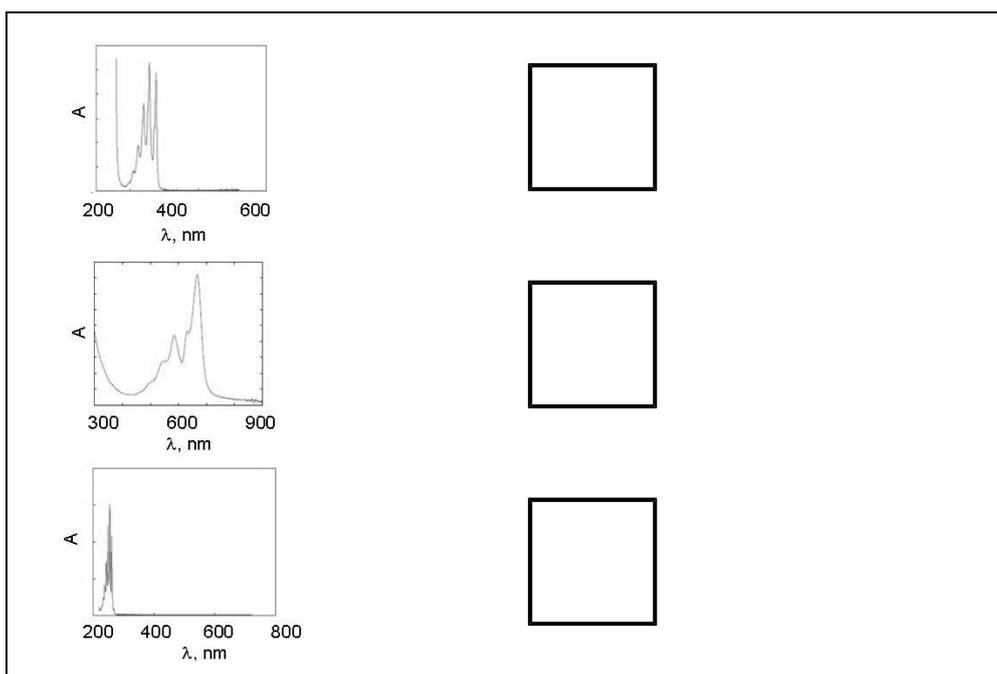
Ein qualitatives Energieniveauschema von Anthracen ist auf dem Antwortbogen angegeben. Beachten Sie, dass manche Energieniveaus die gleiche Energie haben können.

- ii) Geben Sie die π -Elektronen von Anthracen durch die entsprechenden Pfeile an. Bestimmen Sie die Quantenzahlen n_x und n_y für die besetzten und das niedrigste unbesetzte Energieniveau in der Abbildung. Schreiben Sie diese in die leeren Klammern.
- iii) Entwerfen Sie ein Energieniveauschema der besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus für Benzen und geben Sie die π -Elektronen durch die entsprechenden Pfeile an. Bestimmen Sie zusätzlich die Quantenzahlen n_x und n_y für alle angegebenen Energieniveaus. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Modell für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten die gleichen Energieniveaus ergibt wie andere Modelle.

Häufig ist die Reaktivität von PAKs umgekehrt proportional zu der Energielücke ΔE zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau.

- iv) Berechnen Sie die Energielücke ΔE (in Joule) zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau für Benzen, Anthracen und Pentazen. Verwenden Sie dazu Ihre Resultate aus Aufgabenteil (ii) und (iii) für Anthracen und Benzen. Wenn Sie die Teilaufgaben (ii) und (iii) nicht lösen konnten, verwenden Sie (2; 2) für das höchste besetzte Energieniveau und (3; 2) für das niedrigste unbesetzte Energieniveau (dies sind möglicherweise falsche Werte).

Reihen Sie Benzen (B), Anthracen (A) und Pentacen (P) nach steigender Reaktivität.



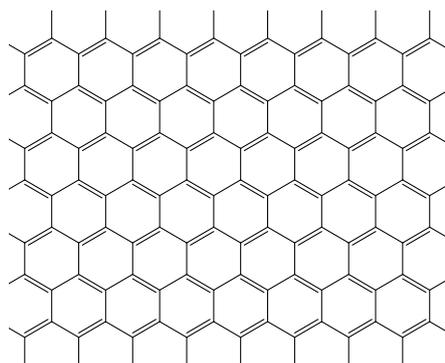
Die Absorptionsspektren (Molare Absorption vs. Wellenlänge) für Benzen (B), Anthracen (A) und Pentacen (P) sind oben abgebildet.

v) Ordnen Sie auf Grund einer qualitativen Abschätzung die Spektren den jeweiligen Molekülen zu. Verwenden Sie dabei das "Teilchen im Kasten"-Modell und schreiben Sie den entsprechenden Buchstaben (B, A, P) in das Kästchen neben dem Spektrum.

c) Graphen ist eine Schicht von Kohlenstoffatomen, die in einer zweidimensionalen Bienenwabenstruktur angeordnet sind. Es kann als Grenzfall eines PAKs mit nahezu unendlicher Längen in zwei Dimensionen angesehen werden. Andrei Geim und Konstantin Novoselov erhielten für bahnbrechende Versuche mit Graphen 2010 den Nobelpreis für Physik.

Betrachten Sie eine Graphenschicht mit den Abmessungen $L_x=25\text{ nm}$ und $L_y=25\text{ nm}$. Siehe Abbildung unten. Der Flächeninhalt einer hexagonalen Einheit aus sechs Kohlenstoff-Atomen beträgt $\sim 52400\text{ pm}^2$.

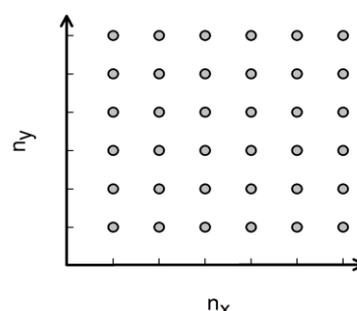
i) Berechnen Sie die Anzahl der π -Elektronen in einer Graphenschicht von $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$. Für diese Aufgabe können Sie die Elektronen am Rand vernachlässigen (D.h. die Elektronen die sich außerhalb der abgebildeten Sechsecke befinden).



Die π -Elektronen von Graphen können als freie Elektronen in einem zwei-dimensionalen Kasten betrachtet werden.

In einem System mit einer großen Anzahl von Elektronen, gibt es kein einzelnes höchstes besetztes Energieniveau. Stattdessen gibt es viele Zustände mit nahezu gleicher Energie, wobei die darüber liegenden Energieniveaus unbesetzt sind. Diese höchsten besetzten Energieniveaus legen das sogenannte Fermi-Niveau fest. Das Fermi-Niveau in Graphen besteht aus zahlreichen Kombinationen der Quantenzahlen n_x und n_y .

ii) Berechnen Sie den Energieunterschied des Fermi-Niveaus eines $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ großen Graphen-Quadrats zu dem niedrigsten besetzten Energieniveau. Dieses niedrigste besetzte Energieniveau hat eine sehr kleine Energie und kann daher näherungsweise Null gesetzt werden. Um dieses Problem zu lösen, kann man die verschiedenen (n_x, n_y) -



Quantenzustände als Punkte in einem zwei dimensional Gitter (siehe Abbildung) betrachten. Überlegen Sie, wie diese Quantenzustände mit Elektronenpaaren besetzt werden. Für die Anzahl der Elektronen verwenden Sie Ihr Ergebnis von Teil i). Wenn Sie die Teilaufgabe (i) nicht lösen konnten, verwenden Sie einen Wert von 1000 (dies ist möglicherweise ein falscher Wert).

Die Leitfähigkeit von graphenartigen Materialien ist umgekehrt proportional zur Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Energieniveau.

iii) Verwenden Sie die bisherigen Informationen für die π -Elektronen in PAKs und Graphen, um abzuschätzen ob die Leitfähigkeit eines $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ großen Graphenquadrats geringer, gleich oder größer ist als die Leitfähigkeit eines $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ großen Graphenquadrats (dies ist das bisher größte hergestellte Graphenquadrat). Markieren Sie die richtige Antwort mit einem Kreis.

Praktische Klausur

Gegeben waren eine Liste mit allgemeinen Hinweisen und ein Periodensystem

Aufgabe 1 Kinetik, Isotopeneffekt und der Mechanismus der Iodierung von Aceton

Chemikalien und Geräte

	Gefahrenhinweise+	Sicherheitsratschläge+
~2 M HCl, * wässrige Lösung, 50 mL in einer Flasche	R34, R37	S26, S45
~0,01 M KI ₃ , * wässrige Lösung, 10 mL in einer Flasche, beschriftet mit "I ₂ ".		
Aceton, (CH ₃) ₂ CO, M = 58,08 g mol ⁻¹ , Dichte = 0,791 g mL ⁻¹ , 10,0 mL in einem kleinen Schraubdeckelgefäß	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Aceton-d ₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64,12 g mol ⁻¹ , Dichte = 0,872 g mL ⁻¹ , 3,0 mL in einer Ampulle	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

+ Siehe unten

* Die genaue Konzentration ist auf dem Schild gegeben.

Ausrüstung - Kit #1

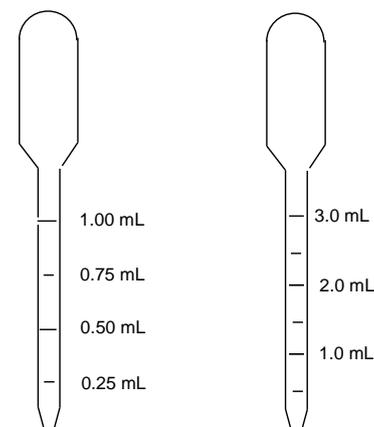
Eine Glasflasche mit destilliertem Wasser.

Fünfzehn 20-mL Schraubgläser mit Deckel und Tefloneinlage.

Zehn 1-mL Polyethylen-Pipetten, graduiert in 0,25 mL-Schritten (siehe rechts).

Zehn 3-mL Polyethylen-Pipetten, graduiert in 0,5 mL-Schritten (siehe rechts).

Eine digitale Stoppuhr



Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

R11 Highly flammable

R34 Causes burns

R36 Irritating to eyes

R37 Irritating to respiratory system

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice

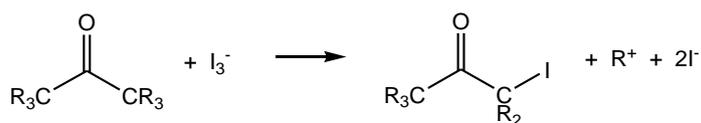
S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

Entdeckungen von Reaktionsmechanismen unterliegen den Fortschritten in der Katalyse und der Synthese. Zu den wichtigsten Methoden für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen zählen kinetische Untersuchungen. Die Art, mit der Reaktionsgeschwindigkeit

ten sich mit den Reaktionsbedingungen ändern, ist durch den Reaktionsmechanismus bedingt.

Eine weitere wichtige Methode ist das Studium von isotopenmarkierten Molekülen. Während Isotope eine ähnliche Reaktivität zeigen, ergeben sich kleine Differenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Kernmasse.

In dieser Aufgabe werden Sie sowohl die Kinetik als auch einen Isotopeneffekt ausnutzen, um Informationen über die Iodierung von Aceton in saurer Lösung zu erhalten:



f. R = H oder D

Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem Gesetz:

$$v = k[\text{Aceton}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante und m , n und p die ganzzahligen Reaktionsordnungen sind. Sie werden die Reaktivität von Aceton mit der von Aceton- d_6 vergleichen, in dem die sechs Wasserstoffatome (^1H) durch Deuterium (^2H , D) ersetzt sind. Dadurch können Sie den Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) der Reaktion bestimmen. Mit Hilfe dieser Daten werden Sie Aussagen über den Reaktionsmechanismus beurteilen können.

Lesen Sie die gesamte Arbeitsanleitung dieser Aufgabe durch, bevor Sie mit der Planung der Experimente beginnen.

Arbeitsvorschrift

Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von der Temperatur ab. Notieren Sie die Raumtemperatur an Ihrem Arbeitsplatz (fragen Sie die Laboraufsicht).

Anleitung für den Gebrauch der Stoppuhr

- (1) Drücken Sie [MODE] bis COUNT UP erscheint.
- (2) Zum Start drücken Sie [START/STOP].
- (3) Zum Stoppen, drücken Sie wieder [START/STOP].
- (4) Um auf 0 zurück zu kommen, drücken Sie [CLEAR].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Pipettieren Sie die von Ihnen gewählten Volumina von Salzsäure, destilliertem Wasser und der Kaliumtriiodid-Lösung (Etikett " I_2 ") in das Reaktionsgefäß.

Die Anfangskonzentrationen der Reagenzien in der Mischung sollten in den unten gegebenen Intervallen liegen (dabei müssen Sie nicht den gesamten Bereich abdecken, aber Ihre Werte sollten nicht signifikant abweichen):

[H⁺]: Zwischen 0,2 und 1,0 M

[I₃⁻]: Zwischen 0,0005 und 0,002 M

[Aceton]: Zwischen 0,5 und 1,5 M

Schreiben Sie die verwendeten Volumina der Reagenzien in die vorbereitete Tabelle (a).

Um die Reaktion zu starten, geben Sie das von Ihnen gewählte Volumen Aceton zu der Mischung der anderen Reagenzien. Dann verschließen Sie das Reaktionsgefäß schnell, starten die Stoppuhr, schütteln einmal das Schraubdeckelgefäß kräftig und stellen es anschließend auf einen weißen Untergrund.

Halten (oder berühren) Sie das Schraubdeckelgefäß bei einem Reaktionsdurchlauf nicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Der Reaktionsfortschritt kann durch das Verschwinden der gelb-braunen Farbe von Triiodids verfolgt werden. Notieren Sie die Zeit, die bis zum vollständigen Verschwinden der Färbung verstreicht. Nach abgelaufener Reaktion stellen Sie das Gefäß verschlossen weg, damit Sie die Dämpfe des Iodacetons nicht einatmen.

Wiederholen Sie den Vorgang mit verschiedenen Konzentrationen der Reagenzien so oft, wie Sie es für notwendig erachten.

Notieren Sie die Konzentrationen der verwendeten Reagenzien in Tabelle (c). *Hinweis: Ändern Sie pro Durchgang immer nur eine Konzentration.*

Wenn Sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei Aceton ermittelt haben, untersuchen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit von Aceton-*d*₆. (Bedenken Sie, dass Sie zwar ausreichend Aceton, aber nur 3,0 mL Aceton-*d*₆ bekommen haben, da dieses aufgrund der Isotopenmarkierung wesentlich teurer ist. Daher wird jede Nachfüllung von Aceton-*d*₆ mit einem Abzugspunkt bestraft.)

Wenn Sie das auf Ihrem Platz befindliche Aceton-*d*₆ benötigen, melden Sie sich und die Laboraufsicht wird die Ampulle für Sie öffnen.

Reaktionen mit deuterierten Verbindungen sind generell langsamer als die mit entsprechenden ¹H-Verbindungen. Sie sind daher gut beraten, Reaktionsbedingungen zu wählen, die rasche Reaktionen mit (CD₃)₂CO unterstützen.

Nach der Arbeit:

- Entleeren Sie die Wasserflasche und stellen Sie sie zusammen mit anderer nicht gebrauchter Ausrüstung zurück in die Schachtel mit der Aufschrift "Kit #1";
- Geben Sie die gebrauchten Pipetten und die verschlossenen Schraubdeckelgefäße in die bezeichneten Container unter den Abzügen.
- Verwenden Sie den Container "Broken Glass Disposal" um alle Teile der leeren Ampulle zu entsorgen.

Sie können Ihren Arbeitsplatz nach dem STOP-Zeichen aufräumen.

- a) Notieren Sie die Ergebnisse für Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, in der Tabelle unten.
Sie müssen nicht alle Zeilen in der Tabelle ausfüllen.

Durchgang #	Volumen HCl in mL	Volumen H ₂ O in mL	Volumen I ₃ ⁻ -Lösung in mL	Volumen $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in mL	Zeit bis zum Verschwinden von I ₃ ⁻ in s
1					
...					

- b) Notieren Sie die Ergebnisse für Aceton-d₆, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, in der Tabelle unten.
Sie müssen nicht alle Zeilen in der Tabelle ausfüllen.

Durchgang #	Volumen HCl in mL	Volumen H ₂ O in mL	Volumen I ₃ ⁻ -Lösung in mL	Volumen $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ in mL	Zeit bis zum Verschwinden von I ₃ ⁻ in s
1					
...					

- c) Verwenden Sie die folgende Tabelle zum Notieren der berechneten Konzentrationen und der durchschnittlichen Geschwindigkeiten. Nehmen Sie an, dass das Gesamtvolumen der jeweiligen Mischung die Summe der einzelnen Volumina der Komponenten ist.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Durchgang #	[H ⁺], M Anfang	[I ₃ ⁻], M Anfang	[($\text{CH}_3)_2\text{CO}$], M Anfang	Mittlere Geschwindigkeit des Verschwindens von I ₃ ⁻ in M s ⁻¹	Durchgang zur Berechnung von k_H verwendet?	
					Ja	Nein
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
...					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

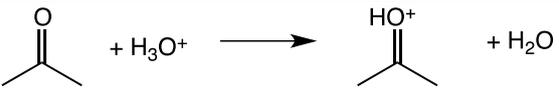
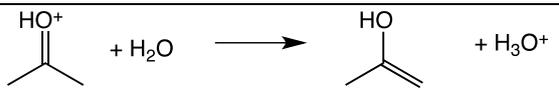
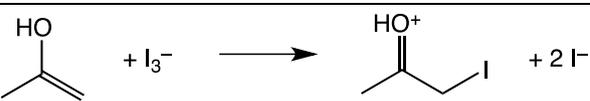
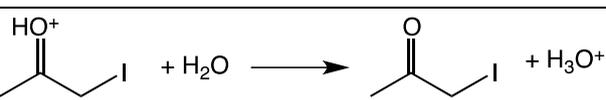
Durchgang #	[H ⁺], M Anfang	[I ₃ ⁻], M Anfang	[($\text{CD}_3)_2\text{CO}$], M Anfang	Mittlere Geschwindigkeit des Verschwindens von I ₃ ⁻ in M s ⁻¹	Durchgang zur Berechnung von k_H verwendet?	
					Ja	Nein
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
...					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- d) Geben Sie die ganzzahligen Reaktionsordnungen von Aceton, Triiodid und H⁺ an.

$$v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

- e) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_H für die Reaktion von Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mit den entsprechenden Einheiten.
- f) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_D für die Reaktion von Aceton-d₆, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, und berechnen Sie den Wert k_H/k_D (Isotopeneffekt der Reaktion).

- g) Sie können nun mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes und des Isotopeneffektes Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. Unten ist ein vorstellbarer Mechanismus für die Iodierung von Aceton gegeben. Eine der Reaktionen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (R.D.S.). Alle vorhergehenden Schritte entsprechen einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht, das auf der linken Seite liegt. Zeichnen Sie ein Häkchen (✓) in das Feld in der ersten Spalte neben jener Reaktion, die mit Ihrem experimentell ermittelten Geschwindigkeitsgesetz (Aufgabenteil d) vereinbar ist, wenn diese Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Zeichnen Sie ein X, wenn das nicht der Fall ist.
- Zeichnen Sie ein Häkchen (✓) in das Feld in der zweiten Spalte neben jener Reaktion, die mit Ihrem experimentell ermittelten Isotopeneffekt (Aufgabenteil f) in Bezug auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vereinbar ist. Zeichnen Sie ein X, wenn das nicht der Fall ist.

	R.D.S. vereinbar mit dem Gesetz?	R.D.S. vereinbar mit Isotopeneffekt?
		
		
		
		

Aufgabe 2 **Synthese eines Salen-Mangan-Komplexes und Bestimmung der Formel des Produktes**

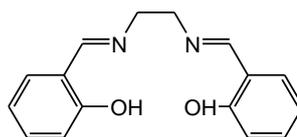
Chemikalien und Geräte

	Gefahrenhinweise ⁺	Sicherheitsratschläge ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1,0 g ^b in einem Schraubdeckelgefäß	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, ~1,9 g ^b in einem Schraubdeckelgefäß	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution (Lithiumchlorid-Lösung), 1M Lösung in Ethanol, 12 mL in einer Flasche	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL in einer Flasche	R11	S7 S16
Aceton, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL in einer Fla-	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26

sche		
(salen*)MnCl _x , ^c ~32 mL einer Lösung mit ~3.5 mg/mL ^b in einer Flasche		
KI ₃ , ~0,010 M wässrige Lösung, ^b 50 mL in einer Flasche, beschriftet mit "I ₂ ".		
Ascorbic Acid (Ascorbinsäure), ~0,030 M wässrige Lösung, ^b 20 mL in einer Flasche		
1% Starch (Stärke), wässrige Lösung, 2 mL in einer Flasche		
TLC plate – eine 5 cm × 10 cm Silicagel-DC-Platte in einem verschließbaren Plastikbeutel		

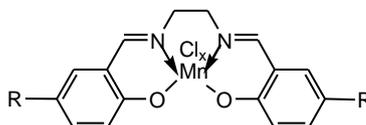
⁺ Siehe unten

^a (salen)H₂:



^b Die exakten Werte sind auf den Gefäßen angegeben.

^c (salen*)MnCl_x (beide R-Gruppen sind identisch und sind entweder H oder COOH oder SO₃H):



Geräte:

Zur gemeinsamen Benutzung: Waage

Zwei Stative mit entsprechenden Klammern unter dem Abzug mit der Platznummer.

Ein beheizbarer Magnetrührer

Ein Lineal 300mm, ein Bleistift

Ausrüstung Kit #2:

Zwei 250 mL Erlenmeyer-Kolben (einer für die Synthese, einer für die Kristallisation)

Einen 50 mL Messzylinder

Ein Magnetrührstäbchen (eiförmig)

Einen Porzellantrichter mit Siebplatte

Filterpapier für den Porzellantrichter und die DC-Kammer

Eine 125 mL Saugflasche für die Vakuumfiltration

Gummimanschette (Gummikonus) für die Saugflasche

Ein 0,5 L Plastik-Eisbad

Ein Glasstab

Zwei 1 mL Plastik-Transfer-Pipetten (siehe Abbildung rechts)



Ein Plastikspatel

Ein leeres 4 mL Schnappdeckelgefäß, beschriftet mit "Product", für das Reaktionsprodukt

Ausrüstung Kit #3:

Drei leere kleine Schraubdeckelgefäße für die DC-Lösungen

Zehn Kapillaren (100 mm) zum Auftragen der Lösungen für die DC

Ein Uhrglas (zum Abdecken der DC-Kammer)

Ein 250 mL Becherglas als DC-Kammer

Ausrüstung Kit #4:

Eine 25 mL Bürette

Ein kleiner Plastiktrichter

Vier 125 mL Erlenmeyer-Kolben

Ein Pipettierball (Peleusball)

Eine 10 mL Vollpipette

Eine 5 mL Vollpipette

Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge:

R11 Highly flammable

R36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin

R62 Possible risk of impaired fertility

R63 Possible risk of harm to the unborn child

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S7 Keep container tightly closed

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.

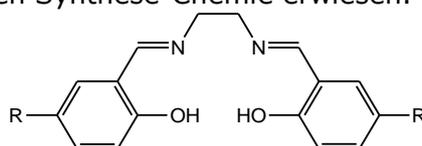
S28A After contact with skin, wash immediately with plenty of water.

S37 Wear suitable gloves.

S37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

Übergangsmetallkomplexe der 3d-Block-Elemente mit Bis(Salicyliden)ethyldiamin-Liganden (Salen-Liganden) haben sich als wirksame Katalysatoren bei diversen Redox-Reaktionen in der organischen Synthese-Chemie erwiesen.



(Salen)H₂, R = H

(Salen*)H₂, R = H, COOH, or SO₃H

Besonders wichtig ist hierbei ist Eigenschaft des Salen-Liganden höhere Oxidationszustände der 3d-Block-Elemente zu stabilisieren. Die genauen Reaktionsbedingungen bei

der Synthese eines Mangan-Salen-Komplexes bestimmen die Oxidationszahl von Mangan im erhaltenen Komplex. Diese kann von +2 bis +5 reichen.

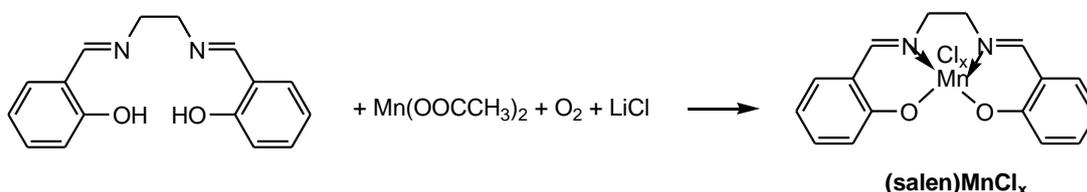
In dieser Aufgabe sollen Sie einen Mangan-Salen-Komplex synthetisieren. Dabei reagiert $(\text{Salen})\text{H}_2$ mit Mn(II) -acetat in Ethanol an der Luft in Gegenwart von Lithiumchlorid. Unter diesen Reaktionsbedingungen können Komplexe der Formel $(\text{Salen})\text{MnCl}_x$, ($x = 0, 1, 2$ oder 3) entstehen.

Ihre Aufgaben sind:

- Bestimmen Sie die Masse des hergestellten Produktes
- Bestimmen Sie die Reinheit ihres Produktes mit Hilfe von Dünnschicht-Chromatographie (DC)
- Bestimmen Sie die Oxidationsstufe des Metalls im Komplex durch eine iodometrische Redox-Titration. Für diese Redox-Titration erhalten Sie eine Referenz-Probe eines Mangan-Salen-Komplexes $(\text{Salen}^*)\text{MnCl}_x$. In dieser Referenz-Probe hat Mangan die gleiche Oxidationsstufe wie Ihr Produkt-Komplex, und der Substituent R an den Benzen-Ringen ist $-\text{H}$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$. (Dieser Komplex wurde vorher analog synthetisiert.)

Arbeitsvorschrift:

A. Synthese von $(\text{Salen})\text{MnCl}_x$

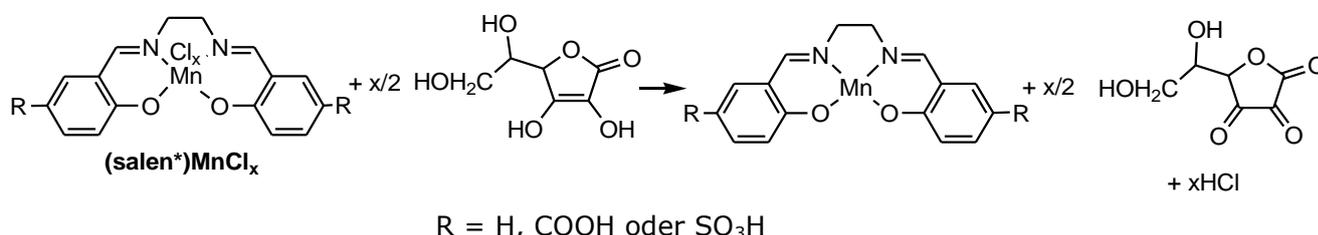


- Geben Sie 2-3 Kristalle von $(\text{Salen})\text{H}_2$ in ein kleines Schraubdeckelgefäß und bewahren Sie diese Probe für spätere DC-Versuche auf.
- Überführen Sie die bereits abgewogene $(\text{Salen})\text{H}_2$ -Probe ($\sim 1,0$ g) in den 250 mL Erlenmeyerkolben. Geben Sie ein Magnetrührstäbchen, sowie 35 mL absolutes Ethanol zu.
- Stellen Sie den Erlenmeyerkolben auf den beheizbaren Magnetrührer. Erwärmen Sie den Inhalt unter ständigem Rühren bis sich der Feststoff gelöst hat (typischerweise ist der Feststoff gelöst, kurz bevor das Ethanol siedet). Erniedrigen Sie dann die Temperatur leicht, so dass die Mischung gerade nicht siedet. Die Lösung soll nicht kochen und daher der Hals des Erlenmeyerkolbens kühl bleiben. Verwenden Sie Papiertücher, falls Sie den Kolben nicht mehr mit den Händen anfassen können.
- Nehmen Sie den Erlenmeyerkolben von der Heizplatte und geben Sie die bereits abgewogene Probe $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 1,9$ g) hinzu. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun. Stellen Sie den Erlenmeyerkolben sofort wieder auf die Heizplatte zu-

rück und erhitzen Sie unter Rühren 15 min lang. Die Mischung darf nicht siedend und der Hals am Erlenmeyerkolben soll kühl bleiben.

- 5) Nehmen Sie den Erlenmeyerkolben von der Heizplatte und geben Sie die bereitgestellte Lösung von 1M LiCl in Ethanol (12 mL, Überschuss) zu. Stellen Sie den Erlenmeyerkolben wieder auf die Heizplatte zurück und erhitzen Sie unter Rühren 10 min lang. Die Mischung soll nicht siedend und der Hals am Erlenmeyerkolben soll kühl bleiben.
- 6) Nehmen Sie den Erlenmeyerkolben von der Heizplatte und stellen Sie ihn zur Kristallisation für 30 min in ein Eisbad. Um die Kristallisation des (Salen)MnCl_x-Komplexes zu beschleunigen, sollen Sie alle 5 min mit dem Glasstab an der Glaswand leicht kratzen. Die ersten Kristalle können direkt nach dem Abkühlen oder auch erst nach 10-15 min entstehen.
- 7) Der kristalline Feststoff wird durch eine Vakuum-Filtration mit Hilfe einer Saugflasche und eines kleinen Porzellan-Trichters (Hirsch-Trichter) isoliert. Verwenden Sie dazu den Vakuumanschluss im Abzug (der entsprechende Anschluss ist mit "Vacuum" gekennzeichnet). Waschen Sie den Filterkuchen mit einigen Tropfen Aceton (Verwenden Sie hierzu eine Plastikpipette und stellen Sie das Vakuum nicht ab). Saugen Sie anschließend 10-15 min trocken.
- 8) Füllen Sie das feste Produkt in ein tariertes Schraubdeckelgefäß (bezeichnet mit "Product") und bestimmen und notieren Sie die Masse (m_p) in den Kasten auf der nächsten Seite. Notieren Sie dort auch die Einwaagen von (Salen)H₂ (m_s , auf der Flasche) und Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O (m_{Mn} , auf der Flasche).
- 9) Geben Sie das Schraubdeckelgefäß (bezeichnet mit "Product") in den wiederverschließbaren Plastik-Beutel.

B. Volumetrische Analyse der bereitgestellten Probe (Salen*)MnCl_x



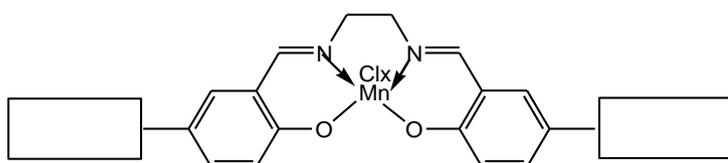
- 1) Füllen Sie mit der Vollpipette 10,00 mL der bereitgestellten (Salen*)MnCl_x-Lösung in einen 125 mL Erlenmeyerkolben.
- 2) Geben Sie 5,00 mL der Ascorbinsäure-Lösung zu und durchmischen Sie gut. Lassen Sie die Lösung für 3-4 Minuten stehen.

- 3) Um eine Oxidation der Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff (O_2) zu verhindern, müssen Sie die folgende Titration unverzüglich durchführen. Titrieren Sie mit der KI_3 -Lösung und verwenden Sie 5 Tropfen Stärke-Lösung (1%) als Indikator. Der blaue bis blaugrüne Endpunkt sollte mindestens 30 Sekunden beständig sein.
- 4) Wenn es die Zeit erlaubt, können Sie 1-2 Wiederholungs-Titrations durchzuführen um die Genauigkeit Ihrer Bestimmung zu erhöhen.

Tragen Sie die Ergebnisse ihrer Titration(en) in die folgende Tabelle ein:

#	Füllstand Bürette (KI_3 -Lösung) vor der Titration in mL	Füllstand Bürette (KI_3 -Lösung) nach der Titration in mL	Verbrauch an KI_3 -Lösung in mL
1			
...			

- i) Geben Sie das Volumen an KI_3 -Lösung (ausgewählter Wert oder Durchschnittswert) an, welches Sie für die Berechnung der molaren Masse von $(\text{Salen}^*)MnCl_x$ verwenden:
- ii) Bestimmen Sie die Zahl x , die Oxidationsstufe von Mangan im Komplex (vor der Titration) und identifizieren Sie den Substituenten R ($R = -H, -COOH, -SO_3H$) im Salen-Liganden. Verwenden Sie hierzu unten stehenden Tabelle und ihre Titrationsergebnisse. Tragen Sie Ihre Ergebnisse in den folgenden Kasten ein:



$x =$ _____

Ox.stufe = _____

R	x	Theoretische molare Masse/x in g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

C. Dünnschichtchromatographie (DC) von (Salen)MnCl_x

1) Lösen Sie einige Kristalle Ihres hergestellten (Salen)MnCl_x-Komplexes in einigen Tropfen absolutem Ethanol auf. Verwenden Sie dazu eine Plastikpipette und ein kleines Schraubdeckelgefäß.

1) Lösen Sie einige Kristalle von (Salen)H₂ in einigen Tropfen absolutem Ethanol auf. Verwenden Sie dazu eine Plastikpipette und weiteres kleines Schraubdeckelgefäß.

2) Gegebenenfalls müssen Sie die DC-Platte auf eine passende Größe für die DC-Kammer (Becherglas + Uhrglas) zurechtschneiden. Verwenden Sie hierzu eine Schere (auf Anfrage bei der Laboraufsicht erhältlich).

3) Verwenden Sie ein Filterpapier um die DC-Kammer mit Ethandampf zu sättigen (Das Rundfilter-Papier kann gefaltet oder zurechtgeschnitten werden, so dass es fast die ganze Höhe des Becherglases ausfüllt). Geben Sie Ethanol in das Becherglas (3-4 mm hoch) und befeuchten Sie das Rundfilterpapier. Decken Sie das Becherglas mit dem Uhrglas zu.

4) Markieren Sie die Startlinie auf der DC-Platte.

5) Verwenden Sie Kapillaren um die beiden Lösungen auf die DC-Platte aufzubringen.

6) Stellen Sie die DC-Platte in das Becherglas und decken Sie mit dem Uhrglas zu. Die Chromatographie dauert 10-15 min.

7) Markieren Sie die Lösungsmittelfront und die farbigen Flecken auf der DC-Platte mit einem Bleistift.

8) Trocknen Sie die DC-Platte an der Luft und geben Sie sie in einen wiederverschließbaren Plastik-Beutel.

9) Berechnen Sie die R_f -Werte von (Salen)H₂ und (Salen)MnCl_x.

i) *Skizzieren Sie ihre DC-Platte im folgenden Kasten:*

ii) *Tragen Sie die R_f -Werte für (Salen)H₂ und (Salen)MnCl_x ein:*

Nachdem Sie ihre Arbeiten beendet haben:

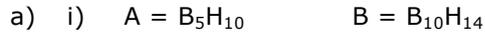
a) Entsorgen Sie alle flüssigen Abfälle in den Behälter "Liquid Waste".

b) Entsorgen Sie alle benutzten Schraubdeckelgefäße in den Behälter "Broken Glass Disposal".

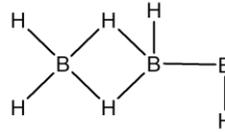
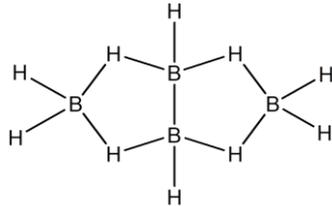
c) Verstauen Sie die benutzten Glasgeräte in die entsprechenden Boxen "Kit #2", "Kit #3" und "Kit #4".

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

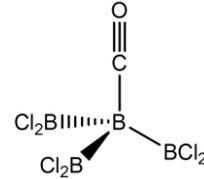


ii)

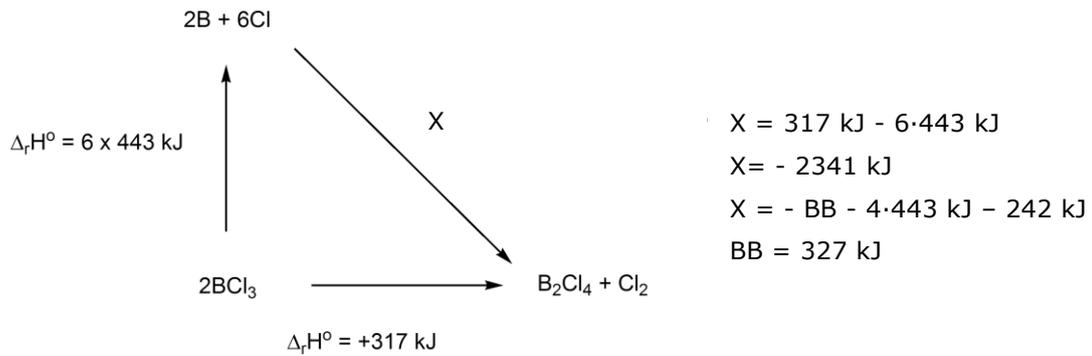


unbekannt, wird aber auch als Lösung akzeptiert

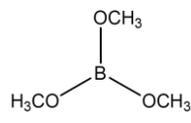
iii)



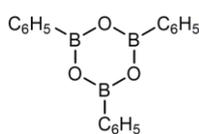
b)



c) 1

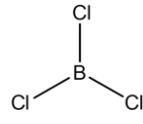


2

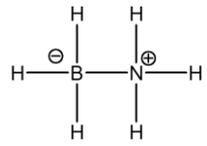


Ein Dimer oder ein Tetramer [C₆H₅BO]_x (x = 2, 4) werden auch akzeptiert.

3

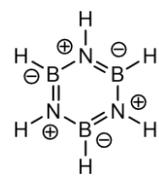


4



Formale Ladungen nicht gefordert

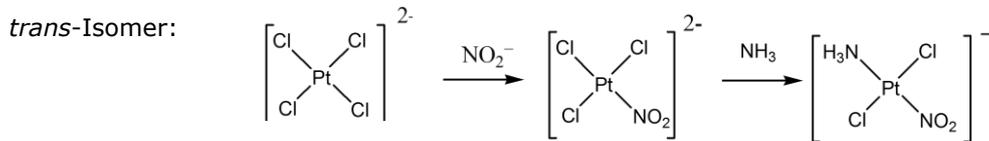
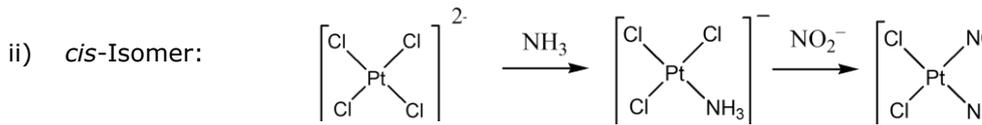
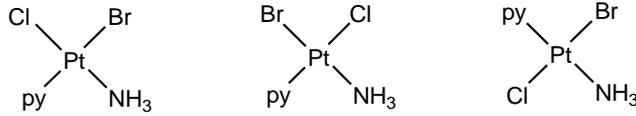
5



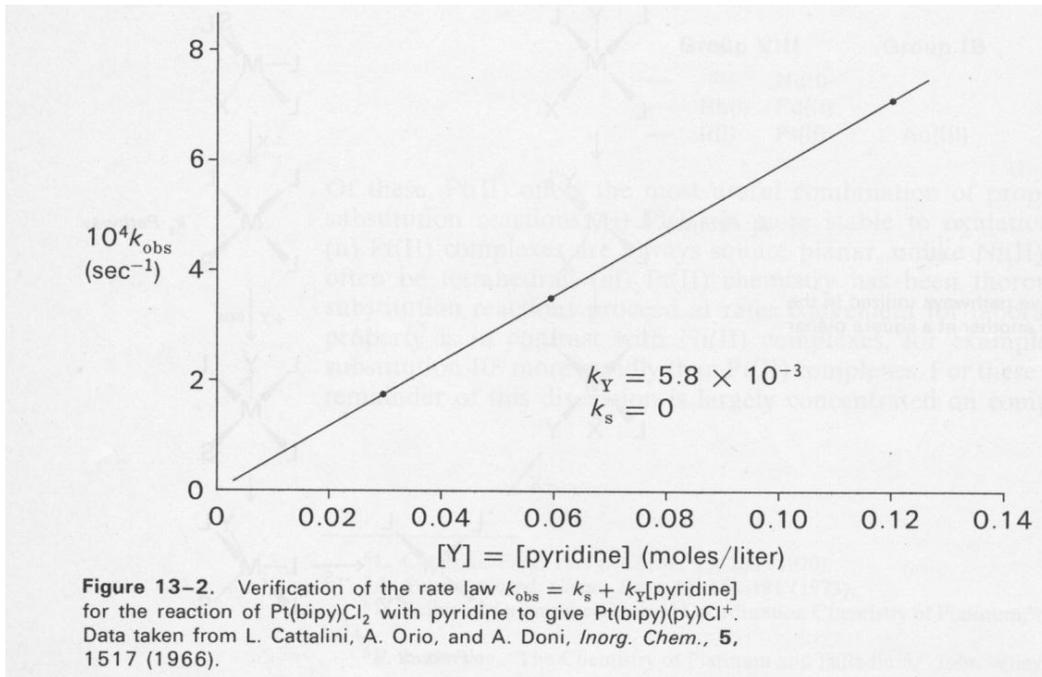
Formale Ladungen nicht gefordert

Lösung Aufgabe 2

a) i)



b) i)



$k_Y = 5,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_S = 0 \text{ s}^{-1}$ (oder $\pm 0,2 \times 10^{-3}$)

ii) B

c) (90 Gruppen/Nanopartikel) · (0,98 gebunden an Pt-Komplexe)

= 88 Pt-Komplexe/Nanopartikel oder 88 Pt-Atome pro Nanopartikel

$1,0 \times 10^{-9} \text{ mol Pt}$ ist äquivalent zu $6,0 \times 10^{14} \text{ Pt-Atome}$

$(6,0 \times 10^{14} \text{ Pt-Atome}) \cdot (1 \text{ Nanopartikel}/88 \text{ Pt-Atome}) = 6,8 \times 10^{12} \text{ Nanopartikel}$

Größe der Gold-Nanopartikel: $r = 6,5 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow V = 1,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$

Masse der Gold-Nanopartikel: $m = 2,3 \times 10^{-17} \text{ g}$

Masse Gold: $m = 6,8 \times 10^{12} \text{ Nanopartikel} \cdot 2,3 \times 10^{-17} \text{ g Gold/Nanopartikel}$

$m = 1,5 \times 10^{-4} \text{ g Gold}$

Lösung Aufgabe 3

a) Multiplikation der 4 Gleichung für das MWG führt zu

$$\frac{[MoO_4^{2-}] \cdot [H_2S]^4}{[MoS_4^{2-}] \cdot (c^\circ)^4} = \frac{1 \times 10^{-7} (1 \times 10^{-6})^4}{[MoS_4^{2-}] \cdot (c^\circ)^{-1}} = 1,4 \times 10^{20} \quad \Rightarrow \quad [MoS_4^{2-}] = 7 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

b) $[MoS_4^{2-}]$ wird über die Absorbanz bei 468 nm bestimmt:

$$0,365 = 11870 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot [MoS_4^{2-}] \quad \Rightarrow \quad [MoS_4^{2-}] = 3,08 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} [MoOS_3^{2-}] + [MoO_2S_2^{2-}] &= [Mo_{\text{Total}}] - [MoS_4^{2-}] = (6,0 \times 10^{-6} - 3,08 \times 10^{-6}) \text{ mol/L} \\ &= 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [MoO_2S_2^{2-}] = 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} - [MoOS_3^{2-}]$$

Absorbanz bei 395 nm

$$0,213 = 120 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot 3,08 \times 10^{-6} \text{ mol/L} + 9030 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot [MoOS_3^{2-}] + 3230 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot [MoO_2S_2^{2-}]$$

$$0,213 = 120 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot 3,08 \times 10^{-6} \text{ mol/L} + 9030 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot [MoOS_3^{2-}] + 3230 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot (2,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} - [MoOS_3^{2-}])$$

$$\Rightarrow [MoOS_3^{2-}] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[MoO_2S_2^{2-}] = 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} - [MoOS_3^{2-}] = 0,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[MoO_2S_2^{2-}] = 0,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

c) i) Massenerhalt für Mo:

$$2,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [MoS_4^{2-}] + [MoOS_3^{2-}] + [MoO_2S_2^{2-}] + [MoO_3S^{2-}] + [MoO_4^{2-}]$$

Massenerhalt für S:

$$8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 4[MoS_4^{2-}] + 3[MoOS_3^{2-}] + 2[MoO_2S_2^{2-}] + [MoO_3S^{2-}] + [H_2S]$$

$$\text{dazu} \quad 1,3 \times 10^{-5} = [MoOS_3^{2-}][H_2S]/[MoS_4^{2-}] \cdot (c^\circ)^{-3}$$

$$1,0 \times 10^{-5} = [MoO_2S_2^{2-}][H_2S]/[MoOS_3^{2-}] \cdot (c^\circ)^{-3}$$

$$1,6 \times 10^{-5} = [MoO_3S^{2-}][H_2S]/[MoO_2S_2^{2-}] \cdot (c^\circ)^{-3}$$

$$6,5 \times 10^{-6} = [MoO_4^{2-}][H_2S]/[MoO_3S^{2-}] \cdot (c^\circ)^{-3}$$

ii) Es gibt viele Lösungsmöglichkeiten, hier ist eine davon:

Die maximal mögliche H_2S -Konzentration beträgt $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Sie bildet sich bei vollständiger Hydrolyse. Bei dieser H_2S -Konzentration beträgt MoO_3S^{2-} nur ungefähr 12% von (MoO_4^{2-}) und der Anteil der verbleibenden Thioanionen ist noch viel geringer. Da nur eine Lösung mit 2 signifikanten Ziffern gefordert ist, können die Gleichungen für die Massenbilanzen verkürzt werden zu

$$\text{Mo-Massenbilanz:} \quad 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [MoO_3S^{2-}] + [MoO_4^{2-}]$$

$$\text{S-Massenbilanz:} \quad 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [MoO_3S^{2-}] + [H_2S]$$

$$\Rightarrow [MoO_4^{2-}] = [H_2S] - 6,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

mit $[MoO_3S^{2-}] = 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} - [H_2S]$ und dem MWG folgt

$$6,5 \times 10^{-6} = \frac{[MoO_4^{2-}][H_2S]}{[MoO_3S^{2-}] \cdot c^\circ} = \frac{([H_2S] - 6,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L})[H_2S]}{(8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} - [H_2S]) \cdot c^\circ}$$

$$\Rightarrow [H_2S] = 7,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad [MoO_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[MoO_3S^{2-}] = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad [MoO_2S_2^{2-}] = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

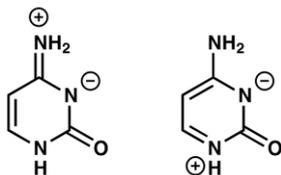
$$[MoOS_3^{2-}] = 8,1 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad [MoS_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Lösung Aufgabe 4

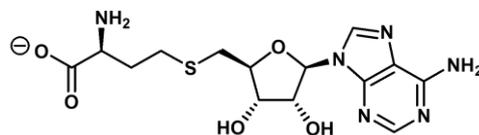
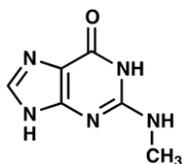
- a) $\bullet = \text{Cu}$ $\circ = \text{O}$ $\otimes = \text{Ba}$ $\odot = \text{Y}$
- b) $\sin \Theta = n\lambda/2d$ $d = (1)(154,2 \text{ pm})/2\sin(3,725^\circ)$ $d = 1187 \text{ pm}$
 Kleinster Winkel $\Rightarrow d = \text{längste Achse} = c$ $c = 1187 \text{ pm}$ $a = c/3 = 396 \text{ pm}$
- c) $V_{\text{Elementarzelle}} = a \times b \times c = 3a^3 = 3 \cdot (396 \text{ pm})^3 = 1,863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$
 $m_{\text{Elementarzelle}} = (1/N_A)(88,91 + 2 \times 137,33 + 3 \times 63,55 + 6,75 \times 16,00) \text{ g/mol}$
 $m_{\text{Elementarzelle}} = (662,22 \text{ g/mol}) / (6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1,100 \times 10^{-21} \text{ g}$
 Dichte = $(1,100 \times 10^{-21} \text{ g}) / (1,863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) = 5,90 \text{ g cm}^{-3}$
- d) i) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(\text{s}) + 13 \text{ H}^+(\text{aq}) \longrightarrow$
 $\text{Y}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{ Ba}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{ Cu}^{2+}(\text{aq}) + (0,25[1 - 2\delta])\text{O}_2(\text{g}) + 6,5 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$
- ii) $2 \text{ Cu}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{ I}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{ CuI}(\text{s}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$ oder
 $2 \text{ Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ I}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{ CuI}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{aq})$
- iii) $\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{ I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$ oder
 $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{ I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
- iv) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(\text{s}) + (14 - 2\delta) \text{ H}^+(\text{aq}) + (9 - 3\delta) \text{ I}^-(\text{aq}) \longrightarrow$
 $\text{Y}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{ Ba}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{ CuI}(\text{s}) + (7 - \delta) \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + (2 - \delta) \text{ I}_3^-(\text{aq})$ oder
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(\text{s}) + (14 - 2\delta) \text{ H}^+(\text{aq}) + (7 - 2\delta) \text{ I}^-(\text{aq}) \longrightarrow$
 $\text{Y}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{ Ba}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{ CuI}(\text{s}) + (7 - \delta) \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + (2 - \delta) \text{ I}_2(\text{aq})$
- e) i) $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Thiosulfat}}$ in der 1. Titration: $n_{\text{Cu}} = 1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- ii) Gesamtmenge an Cu $n_{\text{Cu, total}} = 1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 $n_{\text{Cu(III)}} = (1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}) - (1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1,54 \times 10^{-5} \text{ mol}$
 $\Rightarrow 90\%$ des Cu besteht aus Cu(II), 10% aus Cu(III)
 Ladungsbilanz: $2(7 - \delta) = 3 + 2 \times 2 + 3 \times (0,90 \times 2 + 0,10 \times 3) = 13,30 \Rightarrow \delta = 0,35$.
 Alternative mit der Gleichung aus (d):
 1. Titration $n_{\text{YBCO}} = 1,5 \text{ mol I}_3^- = 3 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$
 2. Titration $n_{\text{YBCO}} = (2 - \delta) \text{ mol I}_3^- = (4 - 2\delta) \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$
 $\Rightarrow (1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}) / (1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 3 / (4 - 2\delta) = 1,5 / (2 - \delta) \Rightarrow \delta = 0,35$.

Lösung Aufgabe 5

- a) i) C
 ii)

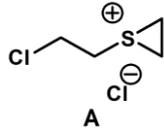


- b)



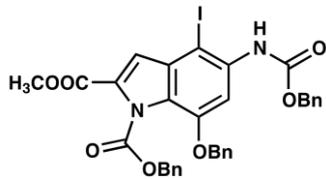
IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

c)

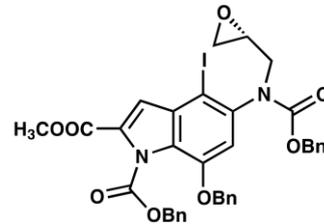


- d) i) Am reaktivsten: II Am wenigsten reaktiv: I
 ii) Am reaktivsten: I Am wenigsten reaktiv: III
 iii) Am reaktivsten: II Am wenigsten reaktiv: I

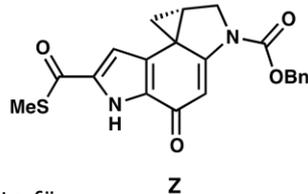
e) J



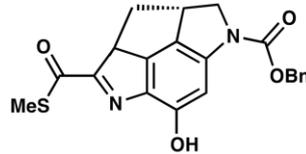
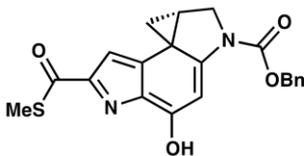
K



f)



ebenso volle Punkte für

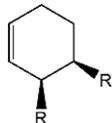
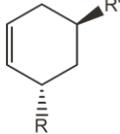
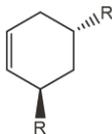
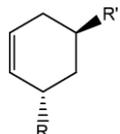
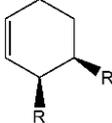
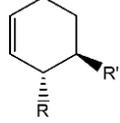


Lösung Aufgabe 6

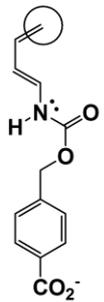
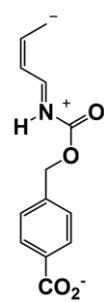
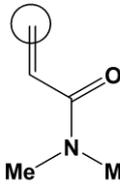
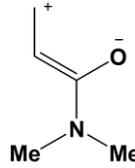
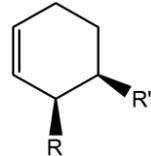
<p>a) A</p>	<p>b) B</p>	
<p>c) C</p>	<p>D</p>	<p>E</p>
<p>d) X</p>	<p>Y</p> <p>Wässrige NaOH-Lösung oder irgend ein anderes Reagenz, dass Amide hydrolysiert.</p>	<p>H</p>

Lösung Aufgabe 7

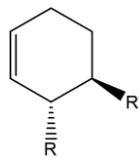
a)

i)		
ii)		
iii)		

b)

i)	 	ii)	 	iii)	
----	---	-----	---	------	---

c)



- d) i) wahr ii) falsch iii) falsch
 e) Enzym II
 f) Dienophile 5

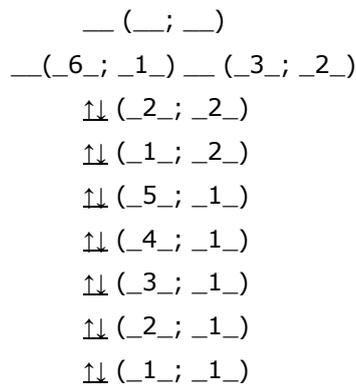
Lösung Aufgabe 8

a) Für Anthracen, $d_a = 3 \cdot 240 \text{ pm} = 720 \text{ pm}$, für Pentacen, $d_p = 5 \cdot 240 \text{ pm} = 1200 \text{ pm}$

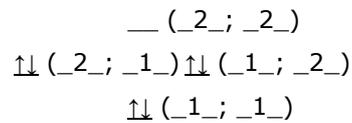
b) i)
$$E = \left(\frac{n_y^2}{d^2} + \frac{n_x^2}{w^2 d^2} \right) \cdot \frac{h^2}{8 m_e} = \left(n_y^2 + \frac{n_x^2}{d^2} \right) \cdot \frac{h^2}{8 m_e d^2}$$

IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

ii) Anthracen:



iii) Benzen:



iv) ΔE for Benzen:

$$\Delta E = E(2;2) - E(1;2) = 3 \frac{h^2}{8m_e d^2} = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Alternativlösung:

$$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = 5 \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5.23 \times 10^{-18} \text{ J}$$

ΔE for Anthracen:

$$\Delta E = E(6;1) - E(2;2) = \frac{5}{9} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Alternativlösung:

$$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = \frac{5}{9} \left(\frac{h^2}{8m_e d^2} \right) = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}$$

ΔE for pentacene:

$$\Delta E = E(3;2) - E(9;1) = \frac{3}{258} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}$$

am wenigsten reaktiv $\xrightarrow{\text{B} \quad \text{A} \quad \text{P}}$ am stärksten reaktiv

v) 1 A 2 P 3 B

c) i) The number of hexagonal units in the graphene sheet

$$N_{\text{units}} = \frac{\text{Fläche}_{\text{Graphen}}}{\text{Fläche} / \text{Einheit}_{\text{unit}}} = \frac{(25000 \text{ pm})^2}{52400 \text{ pm}^2} = 12000 \text{ Einheiten}$$

Jedes Kohlenstoffatom gehört zu drei hexagonalen Einheiten. Damit enthält jede Einheit in der Fläche von 52400 pm² genau 6/3=2 Kohlenstoffatome. Jedes Kohlenstoffatom steuert 2 π -Elektronen bei, damit liefern 12000 Einheiten 12000 Paare von π -Elektronen = 24,000 Elektronen.

ii) Da zwei Elektronen ein Niveau füllen, hat das Fermi-Niveau 12000 gefüllte Niveaus. Das entspricht der Anzahl der (n_x, n_y) Paare, die besetzt sind.

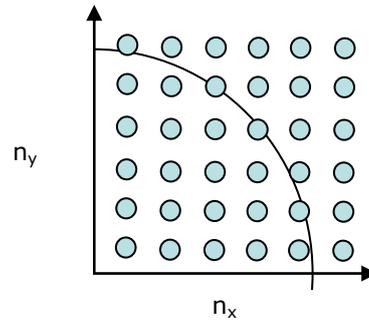
IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

Da $L_x=L_y$ und dazu die Energie des niedrigsten Niveaus nahezu gleich Null ist,

gilt
$$\Delta E = E_{\text{highest_occupied}} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

Diese Gleichung kann zu einer Kreisgleichung umgeformt werden:

$$R^2 = (n_x^2 + n_y^2) = \frac{E \cdot 8m_e L^2}{h^2} = \text{konstant}$$



Die Fläche des besetzten Gitters ist damit $Fläche_{\text{Gitter}} = \frac{\pi R^2}{4}$.

Die Fläche jedes Paares von Quantenzahlen ist $Fläche_{\text{Paar}} = 1$

$$\Rightarrow N_{\text{Punkte}} = \frac{Fläche_{\text{Gitter}}}{Fläche_{\text{Paar}}} = \frac{\pi R^2}{4} = N_{\text{Niveaus}} = 12000$$

$$\Rightarrow N_{\text{Niveaus}} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8m_e L^2 E}{4h^2} = 12000 \quad E = \frac{4h^2(12000)}{\pi 8m_e L^2} = 1.48 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Alternativlösung

$$N_{\text{Niveaus}} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8m_e L^2 E}{4h^2} = 1000$$

$$E = \frac{4h^2(1000)}{\pi 8m_e L^2} = 1.23 \times 10^{-19} \text{ J}$$

iii) kleiner gleich größer

Die deutsche Mannschaft

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

Florian Berger	Gymnasium Haus Overbach, Jülich	12 NRW
Lukas Bergerhausen	Städt. Steinbart-Gymnasium, Duisburg	13 NRW
Anna Bieber	Gymnasium Walldorf, Walldorf	13 Ba-Wü
Nina Biber	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium, Heidelberg	13 Ba-Wü
Toshiki Ishii	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	13 Brand
Maximilian Keitel	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	10 Sachs
Tim Kohlmann	Gymnasium Carolinum, Bernburg	12 S-An
Georg Krause	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	12 Sachs
Henryk Laqua	Alexander-von-Humboldt-Gymnasium, Greifswald	12 M-V
Erik Paternoga	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	12 Thü
Patrik Pfaff	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz	13 R-Pf
Vu Phan Thanh	Dr.-Wilhelm-Meyer-Gymnasium, Braunschweig	12 Nied
Frederik Stein	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	12 Thü
Felix Strieth-Kalthoff	Marienschule, Lippstadt	13 NRW
Conrad Szczuka	Erftgymnasium, Bergheim	12 NRW
Jonas Wunsch	Albert-Magnus-Gymnasium, Ettlingen	13 Ba-Wü

An der **44. Internationalen Chemie-Olympiade 2012 in Washington** nahmen 72 Länder mit insgesamt 283 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 8.

Florian Berger	(98 % Rang 1)	Goldmedaille
Toshiki Ishii	(89 % Rang 40)	Silbermedaille
Patrik Pfaff	(80 % Rang 100)	Bronzemedaille
Frederik Stein	(84 % Rang 73)	Silbermedaille

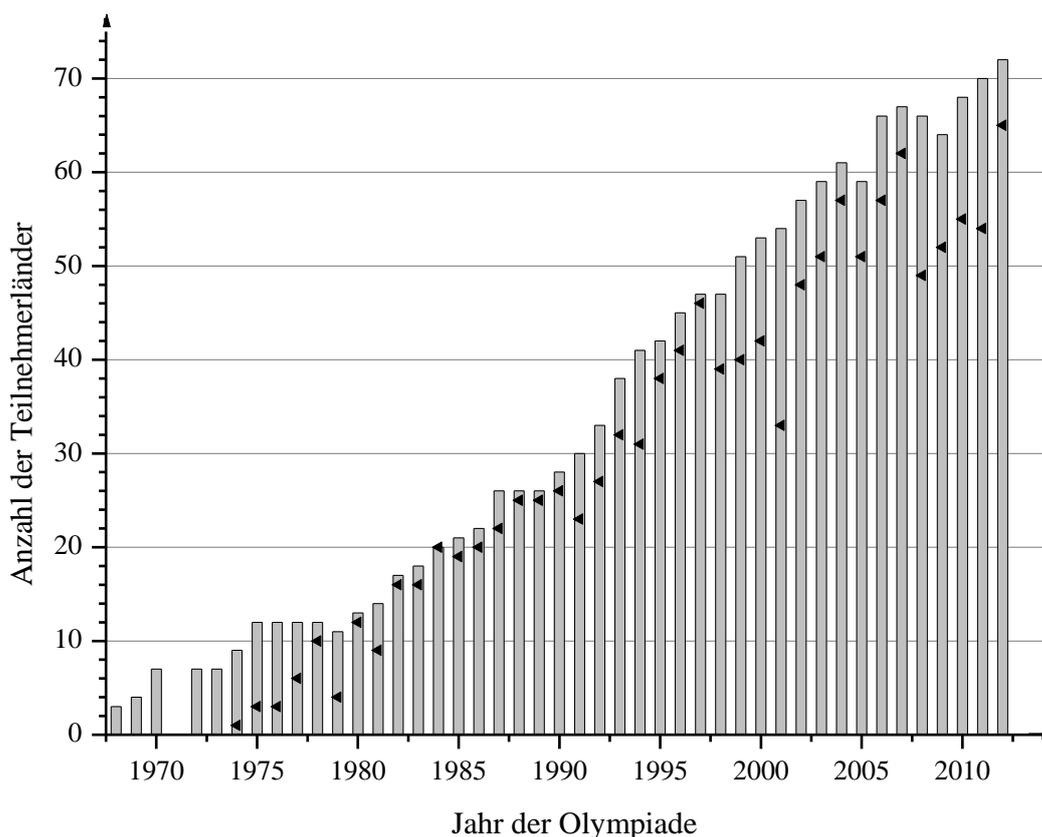
Betreuer:

Pd Dr. Sabine Nick	(Headmentor)
Wolfgang Hampe	(Mentor)
Dr. Timo Gehring	(Scientific observer)

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil.

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



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

Die Teilnehmer aller bisherigen Olympiaden sind der Tabelle auf den folgenden Seiten zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(• = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

Land ↓	Jahr →																							
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12											
Argentina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Armenia					o	o	+	+	+	+	+	+	+											
Australia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Austria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Azerbaijan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Belarus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Belgium	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Brasil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Bulgaria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Canada	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
China	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+											
Chinese Taipei	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+											
Costa Rica										o	o	+	+	+										
Croatia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Cuba		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Cyprus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Czech Rep.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Czechoslovakia																								
Denmark	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
DDR																								
Egypt	o	o	+	+	+	+	+						+	+										
El Salvador																					o	o		
Estonia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Finland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
France	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
fYROM (Macedonia)																					o	o		
Georgia																						o		
Germany	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+											
Greece	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+											
Iceland	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
India	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Indonesia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Iran	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Ireland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Israel					o	o	+	+	+	+	+	+	+											
↑ Land	Jahr →																							
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12											

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(• = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

Land ↓	Jahr →																							
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12											
Italy	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Japan				o	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+									
Jugoslavia				o																				
Kazakhstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Kenia				o																				
Korea	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+											
Kuwait	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Kyrgyzstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Liechtenstein													o	o	o	+								
Latvia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Lithuania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Malaysia					o	+	+	+	+		+	+	+											
Mexico	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Moldova					o		o	+	+	+	+	+	+											
Mongolia	o				o	o	+	+	+	+	+	+	+											
Montenegro																					o			
Netherlands	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
New Zealand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Nigeria								o					o	o	+									
Norway	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Pakistan					o	o	+	+	+	+	+	+	+											
Peru			o	o	+	+		+	+	+	+	+	+											
Philippines																								
Poland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Portugal		o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Romania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
GUS/Russ.Fed	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+											
Saudi Arabia					o	o	+	+		o	o	+	+											
Serbia												o	o	+										
Singapore	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Slovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Slovenia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Spain	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Sweden	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Switzerland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+											
Syria										o	o	+	+	+										
↑ Land	Jahr →																							
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12											

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	
	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN	
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC	
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D	
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA	
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL	
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB	
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR	
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N	
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO	
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H	
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU	
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I	
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL	
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG	
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS	
15		* Teilnahme außer Konkurrenz								DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP	
.									I	I	I	YU	DK	N	F	
.										YU	GR	B	B	DK	A	
.											YU	GR	FIN	I	FIN	
20											B	DK	GR	GR	CDN	
.												C	KWT	C	DK	
.													YU	B	C	
.														YU	S	
.														CDN	B	
25														CH	CH	
.														KWT	KWT	

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 151)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 151)

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

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 151)

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 Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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, Gönnheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arno Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönnheim 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 Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch Marcel Haft Philipp Steininger Martin Thomas	(Silber, Rang 42) (Bronze, Rang 91) (Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2007	Dimitri Loutchko (Gold, Rang 6) Christian Oberender (Silber, Rang 81) Stefan Pusch (Silber, Rang 60) Philipp Steininger (Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer (Bronze, Rang 87) Markus Mittnenezweig (Bronze, Rang 88) Peter Pinski (Bronze, Rang 147) Stefan Pusch (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger (Silber, Rang 39) Yorck Mohr (Bronze, Rang 109) Matthias Schmid (Silber, Rang 60) Martin Strebl (Gold, Rang 28)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Gymnasium Füssen Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger (Silber, Rang 37) Manuel Eberl (Silber, Rang 48) Leonard Hasenclever (Silber, Rang 67) Lukas Wagner (Bronze, Rang 129)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Gymnasium Dingolfing, Dingolfing Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger (Gold, Rang 14) Toshiki Ishii (Silber, Rang 74) Georg Krause (Silber, Rang 72) Andreas Ohligschläger (Bronze, Rang 111)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger (Gold, Rang 1) Toshiki Ishii (Silber, Rang 40) Patrick Pfaff (Bronze, Rang 100) Frederik Stein (Silber, Rang 73)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt



Patrick

Toshiki

Florian

Frederik