

IChO

**45. Internationale
Chemie-Olympiade
Moskau 2013**

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

Band 19

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 2013 in Russland 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 Moskau 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 45. IChO kann ab September 2013 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	9
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	16
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	25
Vierte Runde (Theorie)	Seite	37
Vierte Runde (Praxis)	Seite	54

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	60
Zweite Runde.....	Seite	64
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	73
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	81
Vierte Runde (Theorie)	Seite	89

Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur.....	Seite	102
Praktische Klausur	Seite	121
Lösungen.....	Seite	135

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Moskau	Seite	148
---	-------	-----

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Säuren und Basen

Robert Boyle charakterisierte Säuren als Reinstoffe, deren wässrige Lösungen Indikatoren charakteristisch färben.

a) *Handelt es sich bei den folgenden Stoffen um Reinstoffe, homogene Gemische oder heterogene Gemische? Erstellen Sie eine Tabelle und ordnen Sie die Stoffe entsprechend zu!*

Geschäumtes Polystyrol	α -Zinn	Messing
Ammoniumchlorid-Rauch	Stahlbeton	Luft
wäss. Natriumchlorid-Lösung	β -Schwefel	Badeschaum
Eis-Wasser-Mischung	Natriumchlorid	

Reinstoff	homogenes Gemisch	heterogenes Gemisch
...
...

Nach Arrhenius dissoziieren Säuren in Wasser in Wasserstoff-Kationen (H^+) und Säurerest-Anionen, Basen dissoziieren in Wasser in Metall-Kationen und Hydroxid-Anionen (OH^-).

Die saure oder basische Reaktion wässriger Lösungen ist danach auf einen Überschuss von Wasserstoff-Kationen bzw. Hydroxid-Anionen zurückzuführen.

b) *Nennen Sie drei Beispiele für Verbindungen, deren basische Reaktion in Wasser nicht mit der Theorie von Arrhenius erklärt werden kann.*

Heutzutage wird häufig die Definition von Brønsted genutzt.

c) *Beschreiben Sie, wie Säuren und Basen nach dieser Theorie definiert sind.*

Nach Brønsted sind Säuren und Basen durch sogenannte konjugierte (oder auch korrespondierende) Säure-Base-Paare gekennzeichnet.

d) *Erklären Sie, was man unter konjugierten Säure-Base-Paaren versteht?*

Gegeben sind folgende Teilchen: NH_3 , H_2O , HS^- , $H_2PO_4^-$, HCN , HCl , SO_4^{2-} , H_3CCOO^- .

e) *Tragen Sie die Teilchen in die Tabelle ein und vervollständigen Sie freie Zellen.*

konjugierte Säure	konjugierte Base
...	...
...	...

Na_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, Na_2S , KCl , Cl_2 werden in Wasser gelöst.

f) *Formulieren Sie jeweils die Gleichung für die Reaktion mit Wasser! Geben Sie an, ob die Lösung anschließend sauer, basisch oder neutral reagiert!*

Aufgaben Runde 1

Zur Quantifizierung von sauren und basischen wässrigen Lösungen wird der pH-Wert verwendet. Die übliche pH-Wert-Skala reicht von 0 bis 14.

g) Beschreiben Sie, wie der pH-Wert definiert ist. Erklären Sie, woher die Werte 0 bis 14 der pH-Wert-Skala stammen. Erklären Sie, warum neutrale Lösungen bei Raumtemperatur einen pH-Wert von 7 haben.

Bei 60 °C liegt in Wasser eine H_3O^+ -Ionenkonzentration von $10^{-6,51}$ mol/L vor.

h) Lässt sich durch das Erhitzen von Wasser Säure erzeugen? Erklären Sie die gegenüber Wasser bei Raumtemperatur erhöhte H_3O^+ -Ionenkonzentration!

Wenn man ausreichend viel einer Säure in Wasser löst, bestimmt der Dissoziationsgrad oder auch Protolysegrad einer Säure, ob die wässrige Lösung stark oder nur schwach sauer reagiert.

Die wässrige Lösung einer Säure HA mit einer Konzentration von $c(\text{HA}) = 0,04$ mol/L hat einen pH-Wert von 3.

i) Berechnen Sie den prozentualen Dissoziationsgrad α . Geben Sie an, ob es sich um eine schwache oder eine starke Säure handelt.

j) Berechnen Sie die pH-Werte der wässrigen Lösungen von Salpetersäure, Essigsäure sowie von Schwefelsäure mit der Konzentration von jeweils $c = 0,2$ mol/L auf zwei Stellen nach dem Komma genau.

$$\begin{aligned} (pK_S(\text{HNO}_3)) &= -1,32; & pK_S(\text{H}_3\text{CCOOH}) &= 4,75, \\ pK_{S1}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= -3,00, & pK_{S2}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1,92 \end{aligned}$$

Aufgabe 1-2

Zubereitungen

Gerda ist völlig verzweifelt: Nach der 4. Runde der Chemie-Olympiade findet sie im Labor neben 5 Litern einer NaOH-Maßlösung vom "Titrierwettbewerb" auch andere wässrige Lösungen, die in dieser Form keiner mehr verwenden kann. "So eine Verschwendung" denkt sie sich, als sie sieht, dass die 1L-Flaschen noch über die Hälfte gefüllt sind.

Flasche 1	Flasche 2	Flasche 3
123 g NaOH gelöst in 700 g H_2O $d = 1,15$ g/ml	H_2SO_4 (72 %) $d = 1,65$ g/ml	120,4 g MgCl_2 (wasserfrei) + 600 g H_2O $d = 1,14$ g/ml

Sie überlegt, wie sich die Lösungen sinnvoll verdünnen lassen, um noch im Praktikum verbraucht zu werden.

a) Berechnen Sie, welches Volumen in mL sie jeweils auf einen Liter auffüllen muss, um 1 L Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 2$ mol/L zu erhalten.

Es sind auch einige andere Lösungen verbraucht und müssen neu angesetzt werden.

b) Berechnen Sie die Masse Natriumchlorid zur Herstellung von 2 Litern einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung. Eine solche Lösung enthält einen prozentualen Massenanteil von 26,5 %. ($\rho = 20$ °C, $d = 1188,7$ kg/m³).

Aufgaben Runde 1

- c) Bestimmen Sie eine allgemeine Formel für die Konzentrationen von Ca^{2+} - und OH^- -Ionen in einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung in Abhängigkeit vom Löslichkeitsprodukt.
- d) Berechnen Sie die Masse Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) zur Herstellung von jeweils 1 Liter einer gesättigten Lösung dieser Salze. Bestimmen Sie die Masse auf zwei Stellen nach dem Komma genau ($K_L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3,89 \cdot 10^{-6}$, $K_L(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 4,27 \cdot 10^{-3}$, $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, für beide Lösungen: $d = 1000 \text{ kg/m}^3$).
- e) Wie lässt sich auch ohne Wägung eine gesättigte wässrige Lösung eines Salzes herstellen? Formulieren Sie einen Vorschlag!

Aufgabe 1-3 Organische Säuren?

Die wässrige Lösung der Substanz **A** zeigt eine saure Reaktion. Werden 0,766 g **A** in Sauerstoff verbrannt, entstehen 1,837 g Kohlenstoffdioxid und 0,376 g Wasser.

a) Ermitteln Sie die Verhältnisformel der Verbindung **A**.

Das ^1H -NMR-Spektrum (in DMSO) zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:2. Die Signale haben Verschiebungen um 8,59 ppm (s) und 6,58 ppm (s). Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwei Signale beobachtet: 149,79 ppm (s), 115,67 ppm (s).

b) Um welche Verbindung handelt es sich bei **A**? Erklären Sie Ihre Entscheidung anhand der gefundenen NMR-Signale. Geben Sie die Summenformel an. Zeichnen Sie die Strukturformel!

c) Erklären Sie anhand von Resonanzstrukturen die saure Reaktion der Verbindung **A**.

Die Umsetzung von **A** mit einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid führt zur Verbindung **B**. Wird **B** mit überschüssigem 1,3-Butadien bei 100°C umgesetzt, entsteht Verbindung **C**:



d) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema!

e) Zeichnen Sie alle gebildeten Isomere von **C**. Geben Sie an, welche Art von Isomerie diese jeweils zueinander zeigen?

Die Kombination von **A** und **B** wurde früher als pH-Elektrode zur pH-Wert-Messung eingesetzt. Das Standardpotenzial der Halbzelle beträgt $E^0 = + 0,70 \text{ V}$.

f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Redoxreaktion!

g) Berechnen Sie die Spannung, die man bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 5,5$ mit dieser Halbzelle bestimmen würde? ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{Ox}) = c(\text{Red}) = 1 \text{ mol/L}$)

Zweite Runde

2-1 Nichts als unbekannte Substanzen

Die unbekannte Substanz **A** enthält keinen Kohlenstoff. Beim Glühen von 19,5 g **A** mit Kohlenstoff unter Luftausschluss entstehen eine ternäre, weiße, kristalline Verbindung **B** sowie ein Gas **C**, das mit fahlblauer Flamme an Luft brennt. Eine Elementaranalyse ergibt für **B** einen Kohlenstoffgehalt von 24,5 % und einen Stickstoffgehalt von 28,6 %.

Eine andere ionische Verbindung **D** liefert beim Glühen mit Kohlenstoff ebenfalls Verbindung **B**, dafür aber keine gasförmige Verbindung. **D** reagiert mit Säure unter anderem zu Harnstoff. Die Elementaranalyse ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 14,0 % und einen Stickstoffanteil von 32,6 %.

Eine wässrige Lösung von **B** reagiert mit einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid zu einer rotgefärbten Lösung der Verbindung **E**. Wird **B** mit elementarem Schwefel umgesetzt, entsteht Verbindung **F**. Diese reagiert ebenfalls mit einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid zu einer rotgefärbten Lösung der Verbindung **G**.

Die Reaktion der wässrigen Lösung von **E** mit einer wässrigen Lösung Mohrschen Salzes im Verhältnis 1 : 1 führt zu einer Komplexverbindung **H**. In dieser sind die Eisenkationen beider Oxidationsstufen oktaedrisch koordiniert.

- Geben Sie Namen und Summenformel der unbekanntesten Substanzen **A-H** an!*
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von **D** nach **B** und ordnen Sie allen Atomen Oxidationszahlen zu. Wie wird eine solche Reaktion bezeichnet?*
- Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel des Anions von **D**.*
- Nennen Sie fünf existierende, zum Anion in **D** isoelektronische Beispiele mit gleicher Anzahl von Atomen.*
- Welches Volumen nimmt das in der Reaktion von **A** mit Kohlenstoff gebildete Gas **C** ein? (25 °C, 1013 hPa).*
- Welche Farbe ist für Verbindung **H** zu erwarten? Welches magnetische Verhalten sollte für die Verbindung **H** im inhomogenen Magnetfeld zu beobachten sein? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand eines Orbitalenergieschemas und dessen Elektronenbesetzung!*

Eine wässrige Lösung der Verbindung **B** liefert mit Chlorgas eine ringförmige Verbindung **I**. Wird diese mit Ammoniak umgesetzt, entsteht bei 150°C eine Verbindung **J**, die mit Formaldehyd zu einem duroplastischen Kunststoff reagieren kann.

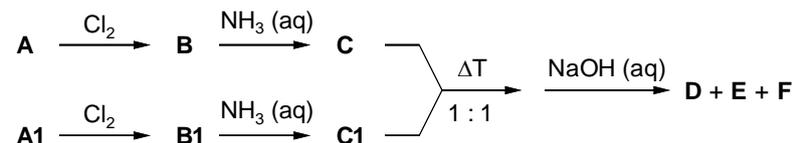
- g) Geben Sie Namen und Summenformeln der Verbindungen **I** und **J** an! Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel von **I** (Es muss nur eine mesomere Grenzstruktur angegeben werden).

Die Reaktion einer wässrigen Lösung der Verbindung **F** mit einer wässrigen Silbernitrat-Lösung führt zu einem weißen Feststoff **K**, der sich gut in Ammoniak-Lösung löst, in Salpetersäure jedoch unlöslich ist. Wird dieser Feststoff mit Brom in Diethylether umgesetzt, lässt sich bei tiefen Temperaturen ein farbloser Feststoff **L** gewinnen, der beim Schmelzen zu einer roten Verbindung **M** reagiert.

- h) Geben Sie Namen und Summenformeln der Verbindungen **K**, **L** und **M** an! Verbindung **L** lässt sich formal den Verbindungen der Elemente einer Gruppe des Periodensystems zuordnen. Um welche Gruppe handelt es sich? Geben Sie eine kurze Begründung!

2-2 Ein "organisches" Rätsel

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe A und A1 reagieren nach dem folgenden, stöchiometrisch nicht abgeglichenen Schema zu den Verbindungen D, E und F.



Beachten Sie zur Lösung folgende Hinweise:

- C und C1 werden im molaren Verhältnis von 1 : 1 erhitzt.
 - Die Elementaranalysen von D, E und F liefern folgende Daten:
 - D: 55,82 % C, 11,71 % H, 32,47 % N
 - E: 59,88 % C, 12,01 % H, 28,11 % N
 - F: 62,98 % C, 12,30 % H, 24,72 % N
 - Bei D, E und F handelt es sich um heterocyclische Verbindungen.
 - D, E und F sind Basen.
 - D, E und F lassen sich katalytisch zu aromatischen Heterocyclen dehydrieren.
 - Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) der Verbindung D zeigt zwei Singulets im Verhältnis 1 : 4 (chem. Verschiebung: 1,66 ppm, 2,84 ppm).
 - Setzt man die Produkte D, E und F mit einem N-Alkylierungsmittel um, entstehen die Verbindungen D*, E* und F*. Bei dieser Umsetzung addieren alle drei Verbindungen je 4 Methylgruppen.
- a) Ergänzen Sie im obigen Reaktionsschema die Verbindungen A bis C sowie A1 bis C1! (Stereochemische Aspekte sollen nicht berücksichtigt werden!)

Aufgaben Runde 2

Geben Sie die Summenformeln und Namen der Verbindungen D, E und F an. Zeichnen Sie räumliche Darstellungen aller möglichen Stereoisomeren der Verbindungen D, E und F. Verwenden Sie zur Darstellung die Keilstrich-Schreibweise (Bindung hinter der Zeichenebene: $\cdots\text{||||}$), Bindung vor der Zeichenebene: \blacktriangleleft).

Kennzeichnen Sie die stereogenen Zentren mit einem Sternchen, bestimmen Sie deren absolute Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur und geben Sie an, in welcher stereochemischen Beziehung mögliche Stereoisomere zueinander stehen.

Ermitteln Sie jeweils den prozentualen Anteil der einzelnen Isomere von D, E und F an der Gesamtausbeute unter Annahme, dass die Verbindungen C und C1 eine vergleichbare Reaktivität aufweisen.

Die Hydroxid-Salze von D*, E* und F* werden erhitzt. Während E* bzw. F* Mischungen unterschiedlicher Reaktionsprodukte liefern, lässt sich bei D* entweder die Bildung eines einzigen Produktes X beobachten (Reaktionsweg 1) oder eine Mischung der flüssigen Verbindung Y und der gasförmigen Verbindung Z ($d = 1,064 \text{ kg/m}^3$, 1013 hPa , $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Reaktionsweg 2) isolieren.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsschemata für die beiden Reaktionswege mit den Strukturformeln der Verbindungen X, Y und Z!
- c) Unter welchem Namen ist die beschriebene Reaktionsfolge (N-Methylierung, Hydroxid-Bildung und Erhitzen) bekannt? Zeichnen Sie einen allgemeinen Reaktionsmechanismus und geben Sie an, ob bestimmte Produkte bevorzugt gebildet werden. Begründen Sie Ihre Entscheidung!
- d) Welche verschiedenen Reaktionswege und damit Produkte lassen sich ausgehend von der Verbindung E theoretisch annehmen. Formulieren Sie die Reaktionsschemata mit den Strukturformeln! Kennzeichnen Sie bei Reaktionswegen mit mehreren alternativen Produkten, jeweils die Produkte, die bevorzugt entstehen sollten! (Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden!)

2-3 Technische Chemie

Beachten Sie allgemein und besonders für diese Aufgabe:

Die mit Hilfe der Thermodynamik ausgerechneten Reaktionskonstanten K_p , K_c , K_S , K_B und K_{Lp} sind dimensionslos. Ob diese Konstante K_p oder K_c darstellt, hängt davon ab, ob die Reaktionspartner gasförmig oder gelöst sind.

Benutzt man die MWG-Gleichungen für diese Konstanten, müssen die eingesetzten Drücke bzw. die Konzentrationen jeweils durch den Standarddruck ($p^\circ = 1,000 \text{ bar}$) bzw. die Standardkonzentration ($c^\circ = 1 \text{ mol/L}$) geteilt werden.

Aufgaben Runde 2

Eine wichtige Methode zur Herstellung von Schwefelsäure ist das Doppelkontaktverfahren. In diesem wird Schwefeldioxid katalytisch zu Schwefeltrioxid oxidiert:



Eine Anlage produziert 500 t Schwefeltrioxid pro Tag. In dieser Anlage reagieren 99,8 % des eingesetzten Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid.

- a) *Wie viele Tonnen Schwefel werden pro Tag eingesetzt, um 500 t Schwefeltrioxid zu erzeugen? Welche Wärmemenge wird beim Umsatz von Schwefeldioxid zu 500 t Schwefeltrioxid pro Tag frei (bezogen auf Standardbedingungen)? Berechnen Sie die Masse an Schwefeldioxid, die ohne Abgasreinigung täglich an die Umwelt abgegeben werden würde?*

Gegeben sind folgende thermodynamische Daten (25°C):

	$H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
SO ₂	-297	249	46,5
O ₂	0	205	31,9
SO ₃	-396	257	59,0

- b) *Berechnen Sie aus diesen Daten K_p und ΔG für die obige Bildungsgleichung (1) von Schwefeltrioxid bei 600 °C und bei 700 °C!*
- c) *Berechnen Sie K_p bei 700 °C mit Hilfe der van' t Hoff'schen Reaktionsisobaren, ausgehend von den Werten bei 600 °C. Vergleichen Sie den Wert mit dem aus b) und geben Sie Gründe an, warum nach dieser Art der Berechnung Unterschiede auftreten können.*

Bei der Darstellung von SO₂ wird Schwefel zuerst bei einer Temperatur von 1400 bis 1600 °C mit weniger als der nötigen Menge Luft verbrannt und dann in einer zweiten Verbrennung mit einem Luftüberschuss bei unter 700 °C vollständig zu SO₂ oxidiert.

- d) *Nennen Sie Gründe, warum bei einer Temperatur von 1500 °C mit Luftunterschuss gearbeitet wird und warum die vollständige Oxidation bei 700 °C erfolgt.*

Man erhält auf diese Weise ein (praktisch SO₃-freies) Gemisch, an dem SO₂ einen Volumenanteil von 10 %, Sauerstoff von 11 % und Stickstoff von 79 % hat. Dieses Gemisch wird durch einen Kontaktofen geleitet. Dort stellt sich bei dem gerade aktuellen Druck von $p_{\text{akt}} = 1,02 \text{ bar}$ und 600 °C das Gleichgewicht ein.

- e) *Berechnen Sie die prozentualen Volumenanteile der Komponenten des Gasgemisches im Gleichgewicht. Wie groß ist der relative Umsatz in % von Schwefeldioxid? Benutzen Sie hier abweichend von Ihrem Ergebnis in b) $K_p = 65,1$. (Hinweis: Es tritt eine Gleichung 3. Grades auf, die auf 2 Stellen nach dem Komma gelöst werden soll.)*

Aufgaben Runde 2

Bei einem Experiment zur Untersuchung des Gleichgewichtes für die obige Reaktion werden die folgenden Stoffmengenanteile im Gleichgewicht bei 1000 K und $1,013 \cdot 10^5$ Pa beobachtet:

$$x_{SO_2} = 0,309, \quad x_{SO_3} = 0,338, \quad x_{O_2} = 0,353$$

f) Berechnen Sie aus diesen K_p und ΔG bei 1000 K!

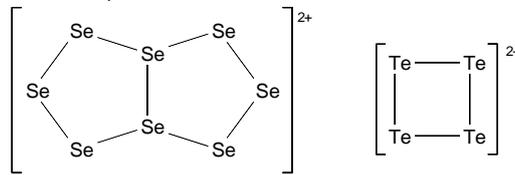
$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \text{Standarddruck } p^\circ = 1,000 \text{ bar}$$

Zusammensetzung der Luft für die Berechnungen: 21 Vol-% O_2 , 79 Vol-% N_2

$$M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(S) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2-4 Ungewöhnliche Ionen

Das Lösen von Selen und Tellur in heißer, konzentrierter Schwefelsäure führt zu intensiv gefärbten Lösungen von Polychalkogen-Kationen. Im Fall von Selen bildet sich grünes Se_8^{2+} , bei Tellur pinkfarbenes Te_4^{2+} :



a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen beider Lösungsprozesse. Ordnen Sie alle Oxidationszahlen zu!

Auch beim leichteren Homologen Schwefel lassen sich durch Oxidation mit Antimonpentafluorid salzartige Verbindungen erhalten, die Te_4^{2+} analoge, planare S_4^{2+} -Vierringe aufweisen.

b) Erklären Sie anhand der Valenzelektronenzahl und der sich daraus ergebenden Lewis-Strukturformel und Elektronenverteilung, warum das S_4^{2+} -Kation in der Literatur oftmals als sogenannter Quasi- oder Pseudo-Aromat bezeichnet wird.

Anders als bei Sauerstoff, dem leichtesten Element der Chalkogen-Gruppe, welches bevorzugt Doppelbindungen ausbildet, findet man beim Element Schwefel zumeist kovalente Einfachbindungen. In Anlehnung an die oben angegebenen Molekülstrukturen von Se_8^{2+} und Te_4^{2+} und die Oktett-Regel von Lewis lassen sich für Schwefelatome die unten gezeigten Bindungsmodi und damit formale Ladungszuweisungen annehmen.

c) Zeichnen Sie, ausgehend von den drei angegebenen möglichen Bindungsarten, die räumliche Struktur von drei, zum Vierring alternativen, Molekülstrukturen, die die Stöchiometrie von S_4^{2+} -Kationen erfüllen. Zeichnen Sie für nichtbindende Elektronenpaare einen Orbitallappen (, s. Tabelle) und ordnen Sie formale Ladungen zu!

Aufgaben Runde 2

Bindung			
Bindung mit Orbitallappen			
formale Ladung	± 0	-1	$+1$

Drei Spatel Kaliumchlorid, 3 Spatel Lithiumchlorid, $\frac{1}{4}$ Spatel Calciumsulfid und ein Spatel Schwefel werden gut durchmischt und im Abzug im Porzellantiegel geschmolzen.

In der Schmelze lässt sich eine intensive Farbe beobachten, deren Absorptionsmaximum bei etwa 17000 cm^{-1} liegt. Beim Erkalten verschwindet die Farbe wieder und es verbleibt ein weißer Schmelzkuchen.

- d) Welche Farbe lässt sich in der Schmelze beobachten? Auf welches schwefelhaltige Teilchen X ist diese zurückzuführen. Zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel von X!
- e) Geben Sie eine mögliche Erklärung, warum die Farbe beim Erkalten verschwindet!

Elementarer Schwefel ist in Wasser unlöslich, löst sich aber gut in wässrigen (Poly)Sulfid-Lösungen.

- f) Erklären Sie, warum sich Schwefel in wässrigen Sulfid-Lösungen löst!

Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

FORMELN und DATEN

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ = - \Delta E \cdot z \cdot F$	$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K$
$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$	$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$	
$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	für ideale Gase und osmotischen Druck	
Nernstsche Gleichung:	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{Ox}/c_{Red})$	
Sonderformen	für Metalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c(\text{Me}^{z+})/c^0)$
	für Nichtmetalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c^0/c(\text{NiMe}^z))$
)	für Wasserstoff	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}^+/c^0)}{(p(\text{H}_2)/p^0)^{1/2}}$
	mit $c^0 = 1 \text{ mol/L}$	$p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Geschwindigkeitsgesetze:	0. Ordnung	$c = c_0 - k \cdot t$
	1. Ordnung	$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$
	2. Ordnung	$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$
Arrhenius Gleichung:	$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$	
	mit A Stoßfaktor, präexponentieller Faktor	
	Ea 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

Es können bei allen Aufgaben auch mehrere Antworten richtig sein.

- a) Kreuzen Sie ein typisches, häufig verwendetes Reduktionsmittel an.

A	F ₂	B	H ₂	C	I ₂	D	N ₂	E	O ₂
----------	----------------	----------	----------------	----------	----------------	----------	----------------	----------	----------------

- b) Ordnen Sie den Elementen Li, Na, Be, Mg, B, Al, C, Si, N, P, Cu, Ag und Au je eine der folgenden Aussagen zu.

- 01 ... bildet Elementwasserstoffe der Form E_nH_{2n+2}, die bei Kontakt mit Sauerstoff explosionsartig reagieren und ab n=3 bei Raumtemperatur flüssig sind.
- 02 ... bildet zur Stabilisierung seines Elektronenmangels Mehrzentrenbindungen aus. Die Sauerstoffsäure des Elements ist keine Brønsted-Säure.
- 03 ... fällt als schwerlösliches Phosphat (nicht jedoch als Sulfat) aus und bildet metallorganische Grignard-Verbindungen.
- 04 ... fällt als schwerlösliches Phosphat (nicht jedoch als Sulfat) aus und zeigt eine rote Flammenfärbung.
- 05 ... ist ein edles Metall, das sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst.
- 06 ... ist ein sehr unedles Metall, das sich mit einer Oxidschicht passiviert und dimere kovalente Hydride und Chloride bildet.
- 07 ... ist ein seltenes Element, das polymere kovalente Hydride und Chloride bildet.
- 08 ... ist als Element sehr reaktiv und bildet in Wasser gut lösliche Salze.
- 09 ... kann Doppelbindungen ausbilden und kommt in verschiedenen farbigen Modifikationen vor.
- 10 ... kann verzweigte Gerüste mit Mehrfachbindungen ausbilden.
- 11 ... liegt elementar als zweiatomiges Molekül vor.
- 12 ... wird von einer Silbernitratlösung nicht angegriffen, lässt sich aber in Königswasser als Komplex mit quadratisch-planarer Koordination lösen.
- 13 ... zeigt in Form seiner Ionen eine grünliche Flammenfärbung und wird in der Beilsteinprobe zum Nachweis von Halogenen in Kunststoffen genutzt.

- c) Welche der folgenden, etwas ungewöhnlich geschriebenen Summenformeln repräsentiert mehr als eine Verbindung?

A	C ₂ AgNO	B	CH ₄ O	C	CK ₂ O ₃	D	C ₂ H ₃ Cl	E	C ₂ H ₆ O
----------	---------------------	----------	-------------------	----------	--------------------------------	----------	----------------------------------	----------	---------------------------------

- d) Wobei handelt es sich um eine Redoxreaktion?

A	SO ₂ + 2 H ₂ S ⇌ 3 S + 2 H ₂ O	B	Zn + H ₂ O ⇌ ZnO + H ₂
C	2 CrO ₄ ²⁻ + 2 H ₃ O ⁺ ⇌ Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 3 H ₂ O	D	2 H ₂ + O ₂ ⇌ 2 H ₂ O
E	(CH ₃ CO) ₂ O + H ₂ O ⇌ 2 CH ₃ COOH		

- e) Welches ist ein krebserregendes Abbauprodukt von Methanol?

A	CH ₄	B	CO ₂	C	CH ₃ CH ₂ OH	D	HCOOH	E	CH ₂ O
----------	-----------------	----------	-----------------	----------	------------------------------------	----------	-------	----------	-------------------

Aufgabe 3-02 Kalkfrei

Geräte, die im Betrieb Wasser erhitzen, sind anfällig gegenüber Kalkablagerungen. Leitungswasser enthält u.a. Ca^{2+} -Kationen sowie CO_3^{2-} - und HCO_3^- -Anionen. Wird dieses Wasser erhitzt, wird das Ausfallen des festen Calciumcarbonats begünstigt.

a) *Geben Sie hierfür zwei plausible Gründe an.*

Ein verkalkter Wasserkocher soll mit einer Säure gereinigt werden.

Typischerweise steht im Haushalt Essigessenz zur Verfügung, eine 25 %ige wässrige Lösung von Essigsäure. Das entspricht einer Konzentration von 4,30 mol/L.

b) *Berechnen Sie den pH-Wert von Essigessenz und die Konzentration der Acetationen. (Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass Aktivitäten gleich Konzentrationen sind.)*

Die Essigessenz wurde so lange verdünnt, bis sich ein pH-Wert von 2,30 einstellte.

200 mL davon wurden in einen Wasserkocher gegeben. Nachdem alle Kalkbeläge verschwunden waren, wies die Lösung einen pH-Wert von 5,00 auf.

c) *Berechnen Sie die Masse Calciumcarbonat, die sich im Wasserkocher aufgelöst hat. (Geben Sie ggf. bitte die Vereinfachungen an, die Sie vornehmen.)*

$\text{pK}_s(\text{Essigsäure}) = 4,76$

Aufgabe 3-03 Bromoxide

Bei der Ozonisierung einer Lösung von Brom in Trichlorfluormethan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht ein gelb-orangengefärbtes Bromoxid **A**. Wird diese Verbindung von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, entstehen zwei andere Bromoxide, ein goldgelbes Oxid **B** und tief braunes Oxid **C**.

Die allgemeine Formel für ein Bromoxid lautet Br_xO_y .

a) *Geben Sie die Oxidationszahl von Brom in Br_xO_y in Abhängigkeit von x und y an.*

Die Reaktion dieser Oxide mit Iodidionen in saurer Lösung wurde für die Analyse dieser Oxide benutzt:

$$a \text{Br}_x\text{O}_y + b \text{I}^- + c \text{H}^+ \longrightarrow d \text{Br}^- + e \text{I}_2 + f \text{H}_2\text{O}$$

b) *Bestimmen Sie die stöchiometrischen Faktoren a bis f in Abhängigkeit von x und y.*

Das entstandene Iod wurde mit Thiosulfatlösung ($c = 0,065\text{ mol/L}$) bestimmt, das Bromid derselben Probe durch potenziometrische Titration mit Silbernitratlösung ($c = 0,020\text{ mol/L}$). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Aufgaben Runde 3, Klausur 1

Tab. 3-05.1. Ausgewählte Daten von Halogenen (X = Hal)

	Bindungslänge $d(\text{X-X}) / \text{pm}$	Hydratations-enthalpie $\text{X}^- (\text{g}) \rightarrow \text{X}^- (\text{aq}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Elektronenaffinität $\text{X} (\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^- (\text{g})$ $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Bindungsenergie $\text{X-X} (25 \text{ °C})$ $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fluor	144	-458	-328	159
Chlor	198	-384	-349	243
Brom	228	-351	-325	193
Iod	266	-307	-295	151

a) Überlegen Sie anhand der obigen Daten, welche Faktoren die Oxidationskraft von Halogenen bestimmen.

Formulieren Sie dazu ausgehend von elementarem Halogen alle Teilschritte, die zur Bildung des Halogenids ($\text{X}_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{X}^-(\text{aq})$) führen.

Begründen Sie dann mit Hilfe der obigen Daten, warum Fluor eine höhere Oxidationskraft als Chlor besitzt.

b) Begründen Sie den Verlauf der Bindungsenergien X-X.

Halogene wirken zumeist als Oxidationsmittel. Jedoch können einige Halogenspezies auch Reduktionsmittel sein. Weiterhin können Halogene auch mit sich selbst im Rahmen einer Redoxreaktion reagieren.

c) Formulieren Sie jeweils eine Reaktion, bei der elementares Chlor oder (eine) andere Chlorspezies

i) als Oxidationsmittel wirken

ii) als Reduktionsmittel wirken

iii) als Oxidationsmittel und Reduktionsmittel wirken

Vermeiden Sie bei i)-iii) identische Reaktionen bzw. Reaktionspartner.

Alle Halogene bilden Wasserstoffverbindungen HX (X = F, Cl, Br, I), die sich gut in Wasser lösen. Die Acidität dieser Lösungen ist jedoch sehr unterschiedlich.

d) Ordnen Sie die Halogenwasserstoffsäuren in Richtung steigender Acidität. Begründen Sie Ihre Entscheidung!

e) Berechnen Sie den Protolysegrad (in %) einer Flusssäure der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$. ($\text{p}K_{\text{S}}(\text{HF}) = 3,19$).

Von Fluor ist nur eine einzige Sauerstoffsäure HOF bekannt.

f) Zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel von HOF und ordnen Sie alle (formalen) Oxidationszahlen zu. Welche Molekülgestalt ist nach dem VSEPR-Modell zu erwarten?

HOF ist bei einer Temperatur von 25 °C ein nicht beständiges Gas und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten in Fluorwasserstoff und Sauerstoff. In Wasser erfolgt ebenfalls eine Zersetzung.

g) Formulieren Sie die Gleichung für die Reaktion von HOF mit Wasser.

Aufgabe 3-06 Zustandsgrößen, Gleichgewichte

In der Tabelle sind die Atomisierungsenergien ($\Delta_{\text{at}}H^\circ$) und die Standardbildungsenthalpien ($\Delta_{\text{f}}H^\circ$) verschiedener Allotrope von Kohlenstoff angegeben. Die Atomisierungsenergie wird benötigt, um ein Gas aus freien Atomen aus den gegebenen Spezies zu erzeugen. (Graphit ist bei Standardbedingungen die stabilste Kohlenstoffmodifikation.)

	$\Delta_{\text{at}}H^\circ/(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta_{\text{f}}H^\circ/(\text{kJmol}^{-1})$
C_{Graphit}	718,9	u
C_{Diamant}	717,0	v
$C(\text{g})$	0	w
$C_2(\text{g})$	x	831,9

a) Bestimmen Sie die Größen u, v, w und x.

b) Berechnen Sie die C-C - Bindungsenergien in Diamant (y) und in gasförmigen C_2 -Molekülen (z).

Die C-C - Bindungsenergie in Graphit beträgt $473,3 \text{ kJmol}^{-1}$.

c) Vergleichen Sie diesen Wert mit der Atomisierungsenergie von Graphit. Welche Größe lässt sich aus diesem Vergleich ableiten?

Iod ist ein essentielles Spurenelement in der Ernährung. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen $I_2(\text{g})$ und $I(\text{g})$ ein.

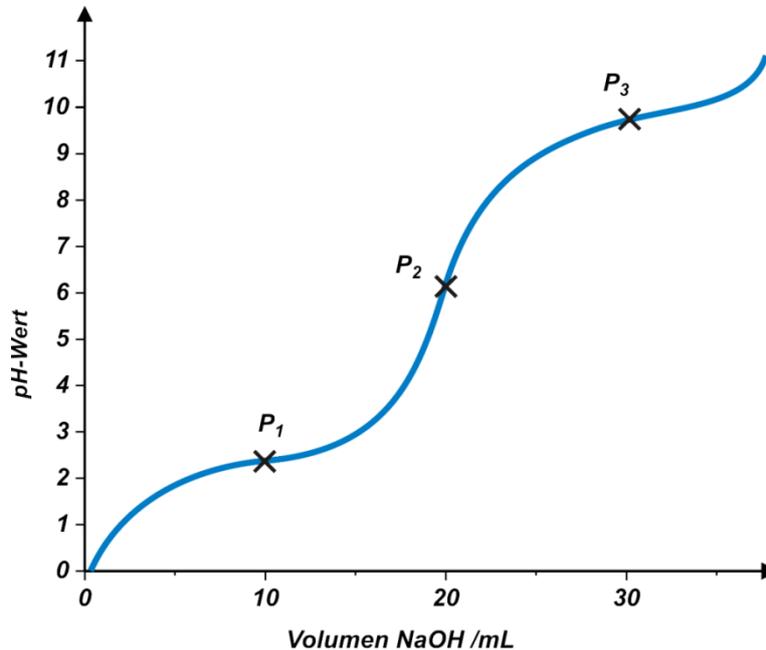
In der folgenden Tabelle sind der Anfangsdruck von $I_2(\text{g})$ und der Gesamtdruck im Gleichgewicht in einem Gefäß konstanten Volumens bei zwei Temperaturen zusammengestellt:

T in K	1073	1173
$p(I_2)_0$ in bar	0,0639	0,0693
p_{gesamt} in bar	0,0760	0,0930

d) Berechnen Sie ΔH° , ΔG° und ΔS° bei 1100 K. Nehmen Sie dazu an, dass ΔH° und ΔS° in dem gegebenen Temperaturintervall praktisch konstant sind.

Aufgabe 3-07 Eigenschaften von Aminoessigsäure

Aminoessigsäure in saurer Lösung wird mit Natronlauge titriert. Dabei wird die folgende Titrationskurve erhalten:



Die Titrationskurve hat drei Wendepunkte: P₁ (pH = 2,35), P₂ (pH = 6,07) und P₃ (pH = 9,78).

- a) Welche Verbindung(en) liegen (liegt) jeweils bei den drei Wendepunkten P₁, P₂ und P₃ vor? Geben Sie an, wie groß die jeweils Stoffmengenanteile sind, falls mehrere Verbindungen vorliegen.

Essigsäure ist bei Standardbedingungen eine Flüssigkeit, Aminoessigsäure ein Feststoff.

- b) Begründen Sie diesen Unterschied!

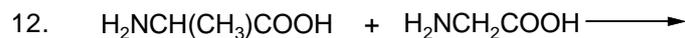
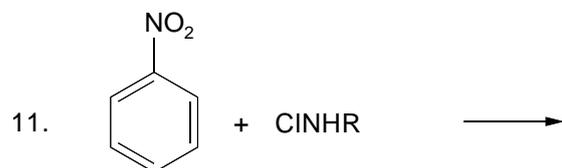
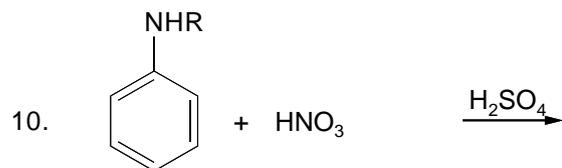
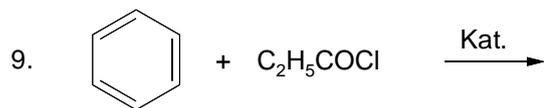
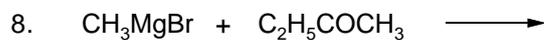
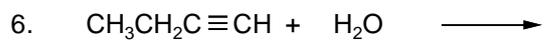
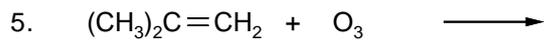
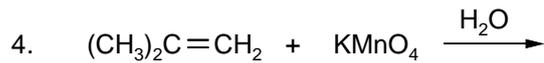
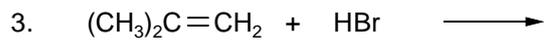
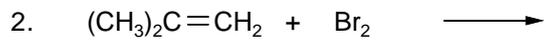
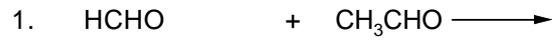
Eine wässrige Lösung von $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ wird gekocht.

- c) Welche Verbindung(en) entsteht (entstehen)?
 d) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese von Phenylalanin ausgehend von 3-Phenylpropansäure, Ammoniak und Brom an.
 e) Zeichnen Sie eine räumliche Darstellung von Phenylalanin in der S-Konfiguration.

Aufgabe 3-08

Reaktionsquiz

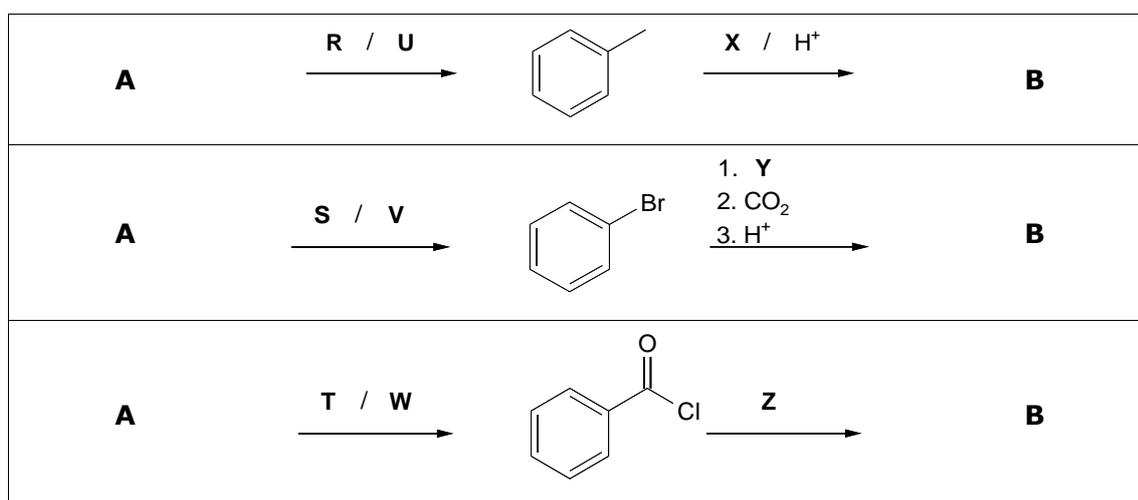
Geben Sie für die nachfolgenden Reaktionen die (Halb)Strukturformeln der Reaktionsprodukte an (Beispiel für eine Halbstrukturformel von Ethenol: $\text{CH}_2=\text{CHOH}$):



Aufgabe 3-09 Eine vielseitige organische Säure

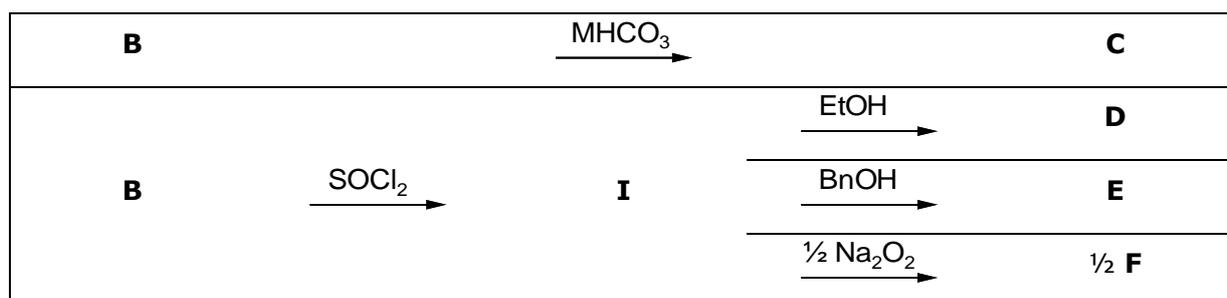
Die Verbindung **A** ist das Paradebeispiel eines Aromaten. Während **A** selbst stark krebs-erregend ist und deshalb im Labor ungern verwendet wird, sind einige Derivate der Verbindung weniger giftig und werden häufig eingesetzt. Diese Aufgabe beschäftigt sich mit der Säure **B**, welche ein Derivat von **A** darstellt.

Es gibt verschiedene Synthesewege um **B** herzustellen:



- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B**. Schlagen Sie geeignete Reagenzien **R, S, T, U, V, W, X, Y** und **Z** vor, mit denen die Umsetzungen im obigen Schema gelingen könnten. Unter Umständen kommen Chemikalien mehrfach vor.
- b) Welche der drei Zwischenverbindungen würden Sie zur möglichst ökologischen und ökonomischen Darstellung von **B** verwenden? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit der Gefährlichkeit und Verfügbarkeit der Verbindung und der zur Umsetzung benötigten Chemikalien.

B ist auch wegen seiner vielen möglichen Folgeprodukte von großtechnischer Bedeutung. Einige Beispiele sind im folgenden Schema dargestellt (M = Natrium oder Kalium; BnOH = Benzylalkohol (Phenylmethanol)):



Aufgaben Runde 3, Klausur 1

- c) *Geben Sie die Strukturformeln für die Verbindungen **C**, **D**, **E** und **F** sowie jeweils den Namen und für mindestens zwei der Verbindungen einen möglichen Verwendungszweck an. Um welche Verbindung handelt es sich bei **I**?*

In letzter Zeit gibt es Bedenken, dass **B** bei einigen Menschen Allergien auslöst und für viele Tiere, wie beispielsweise Hunde und Katzen, bereits in kleinen Mengen giftig ist. Auch wird diskutiert, ob aus **B** die giftige Verbindung **A** entstehen kann, bevor **B** durch Aminoessigsäure unter der Bildung von Hippursäure (einem Peptid) abgebaut wird.

- d) *Zeichnen Sie die Strukturformel von Hippursäure und kennzeichnen Sie das acideste Proton.*

Als gesichert gilt, dass durch den Einsatz des Radikalstarters **F** die Verbindung **A** und ein Derivat von **A** (Summenformel $C_{12}H_{10}$) in Kunststoffe eingebracht werden, wodurch die Einsatzgebiete von **F** für den menschlichen Umgang eingeschränkt sind.

- e) *Zeigen Sie einen möglichen Mechanismus, nach dem **F** zu **A** zerfallen könnte. Welche Verbindung $C_{12}H_{10}$ kann sich dabei während des Umsatzes von **F** zu **A** noch bilden (Name und Strukturformel)?*

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Es können bei allen Aufgaben auch mehrere Antworten richtig sein.

- a) Welches der folgenden Elemente existiert bei 25 °C und 1 bar in mehreren Modifikationen?

A Brom	B Argon	C Phosphor	D Stickstoff	E Natrium
---------------	----------------	-------------------	---------------------	------------------

- b) Welcher Reinstoff ist unter Standardbedingungen fest?

A Benzoesäure	B Brom	C Essigsäureanhydrid	D Gallium	E Palmitinsäure
----------------------	---------------	-----------------------------	------------------	------------------------

- c) Welche Stoffe synproportionieren (= komproportionieren) unter Standardbedingungen in saurer wässriger Lösung?

A Cr^{3+} und CrO_4^{2-}	B H_2S und H_2SO_4	C Ag und Ag^{2+}	D I^- und IO_3^-	E NO_2^- und NO_3^-
---	---	---	---	--

- d) Welches ist die richtige Reihenfolge für die Größe der Standardpotenziale von Cu^{2+}/Cu , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Zn^{2+}/Zn in saurer Lösung?

A $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	B $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
C $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$	D $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$
E $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	F $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

- e) Vier der folgenden Formeln in Fischer-Projektion stellen dieselbe Verbindung dar, eine repräsentiert das Enantiomere dazu. Welche ist es?

A $\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{I} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	B $\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{I} \end{array}$	C $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{F} \end{array}$	D $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	E $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{F} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{I} \end{array}$
---	---	---	---	---

- f) Bei welcher der Titrationsmethoden liegt keine Redoxreaktion zugrunde?

A Argentometrie	B Cerimetrie	C Iodometrie	D Komplextometrie	E Permanganometrie
------------------------	---------------------	---------------------	--------------------------	---------------------------

- g) Welche der folgenden Spezies besitzt ein ungepaartes Elektron?

A K_2MnO_4	B $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$	C NO_2	D $[\text{PdCl}_4]^{2-}$	E BH_3
-----------------------------------	---	------------------------	---------------------------------	------------------------

- h) Welcher Rest enthält keine Doppelbindung?

A Acetylrest	B Alkylrest	C Allylrest	D Cyclohexylrest	E Vinylrest
---------------------	--------------------	--------------------	-------------------------	--------------------

Aufgabe 3-12

Quantitative Analyse

Eine Mischung enthält Natriumcarbonat, Natriumoxalat und Kochsalz. 0,7371 g davon wurden in Wasser gelöst und 20,0 mL verdünnte Salzsäure ($c = 0,2000 \text{ mol/L}$) dazu gegeben. Die entstandene Lösung wurde gekocht und nach dem Abkühlen mit Natronlauge ($c = 0,1016 \text{ mol/L}$) titriert. Verbrauch: 8,25 mL mit Phenolphthalein als Indikator.

Eine zweite Portion von 0,6481 g derselben Mischung wurde bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Dabei entsteht ein giftiges Gas. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und 50,0 mL verdünnte Salzsäure ($c = 0,2000 \text{ mol/L}$) dazu gegeben. Auch diese Lösung wurde gekocht und wie oben mit Natronlauge titriert. Verbrauch: 14,70 mL.

Hinweis: Wasserfreies Natriumcarbonat schmilzt bei $854 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Geben Sie die Gleichungen aller Reaktionen dieser Analyse an.
- Berechnen Sie die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches.

Aufgabe 3-13

Anwendungen der Nernstschen Gleichung

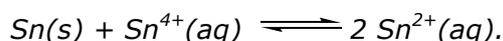
In einer Halbzelle einer elektrochemischen Zelle taucht eine Silberelektrode in eine Silbernitratlösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,010 \text{ mol/L}$. Auch in der zweiten Halbzelle taucht eine Silberelektrode in eine Silbernitratlösung, allerdings ist deren Konzentration unbekannt. Die Potentialdifferenz beträgt $0,024 \text{ V}$ bei 298 K . Es wird nicht angegeben, welche Halbzelle die Anode, welche die Kathode darstellt.

- Berechnen Sie die Konzentration der Silbernitratlösung in der 2. Halbzelle.

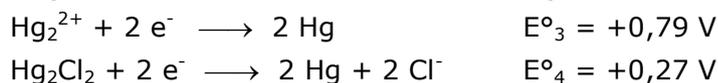
Gegeben seien die Potentiale für die folgenden Halbreaktionen:



- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion bei 298 K

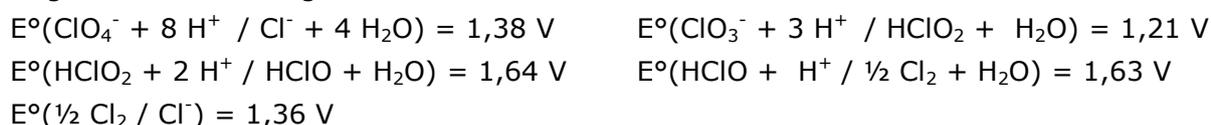


Gegeben seien die Potentiale für die folgenden Halbreaktionen:

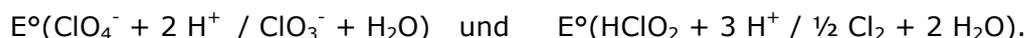


- Bestimmen Sie die Löslichkeit S (in mg/L) von Hg_2Cl_2 in Wasser bei 298 K . Das Quecksilberkation in der wässrigen Phase ist Hg_2^{2+} .

Gegeben seien die folgenden Potentiale:

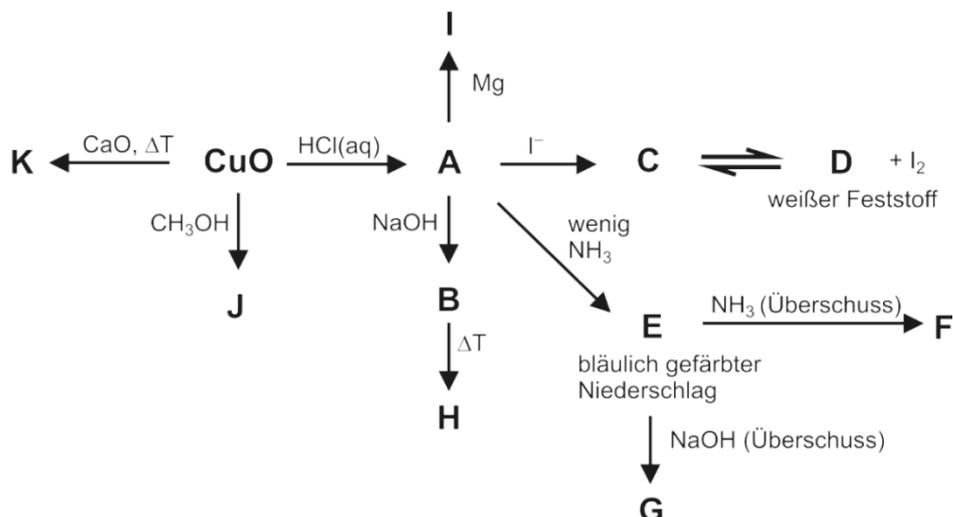


d) Berechnen Sie die Potenziale



Aufgabe 3-14 Kupfer und Kupferverbindungen

Folgendes Reaktionsschema ist gegeben:



a) Bestimmen Sie die kupferhaltigen Spezies **A** bis **K**! Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen!

Kupfer(II)-oxid kann zur C,H,O-Elementaranalyse organischer Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei wird eine genau abgewogene Menge der Probensubstanz in einem Verbrennungsofen an glühendem Cu(II)-oxid umgesetzt und in einem Schülerlabor die gasförmigen Reaktionsprodukte durch ein mit Calciumchlorid gefülltes Röhrchen und ein zweites mit Kaliumhydroxid gefülltes Röhrchen geleitet. Die Massenänderungen der beiden Röhrchen werden bestimmt. Als Trägergas lässt sich Sauerstoff verwenden.

b) Beschreiben Sie kurz, wie die C,H,O-Elementaranalyse funktioniert und welche Funktion die "Röhrchen" haben. Formulieren Sie relevante Reaktionsgleichungen. Wie ergeben sich die Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (kurze Beschreibung!)?

Verbindung X ist eine kupferhaltige Verbindung, die mit Hydratwasser kristallisiert. Die Elementaranalyse liefert einen Kohlenstoffgehalt von 24,09 Massen-% und einen Wasserstoffgehalt von 4,04 Massen-%. Die elektrolytische Kupferabscheidung aus einer Lösung von 1,256 g der Verbindung führt zu einer Massenzunahme der Platinelektrode um 399,7 mg.

c) Bestimmen Sie die Verhältnisformel von X

Aufgaben Runde 3, Klausur 2

Die thermogravimetrische Untersuchung zeigt zwei Massenverluste, wobei der erste von 9,1 % der Abgabe des gesamten Hydratwassers entspricht (Abb. 1). Dabei liegt 1 mol Wasser pro 1 mol X vor.

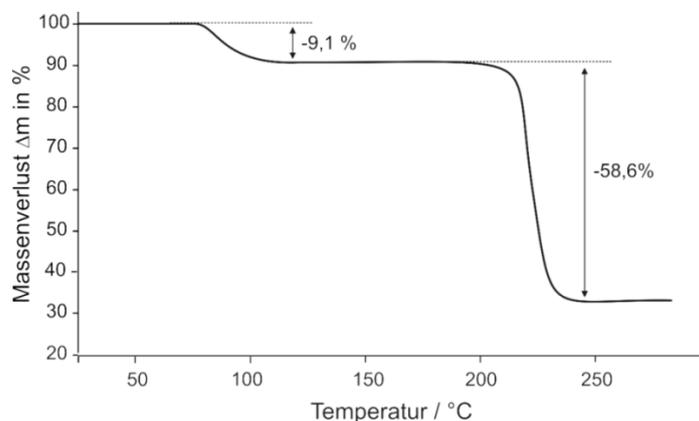


Abb. 1. Thermogravimetrie Kurve der Verbindung X (verändert nach Frost, R., Musumeci, A., *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67(1) (2007), 48-57)

d) Bestimmen Sie die molare Masse von X und die Summenformel von X.

Um die genauere Struktur (Art, Typ ?) der Verbindung X zu bestimmen, wird ihr IR-Spektrum herangezogen (Abb. 2).

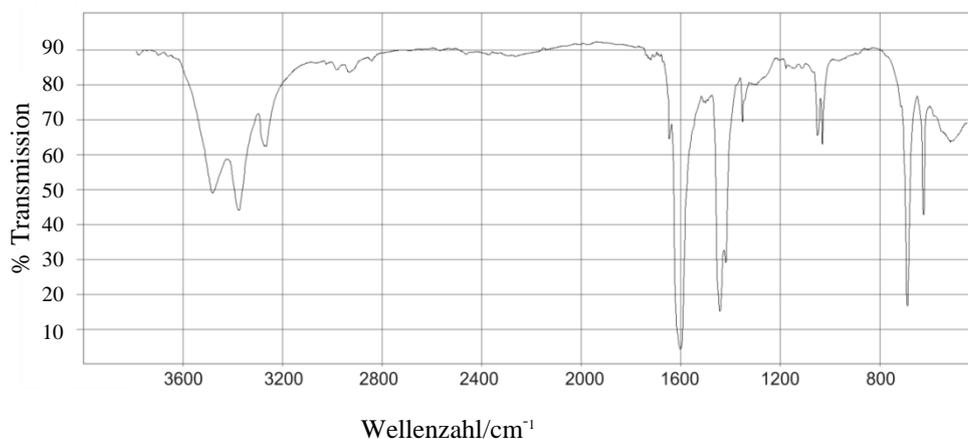


Abb. 2. IR-Spektrum von X (verändert nach NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

(Unten finden Sie eine Tabelle der Absorptionsbereiche ausgewählter funktioneller Gruppen.)

e) Bestimmen Sie, um welche Verbindung es sich bei X handelt und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Sie haben eine Kupferverbindung synthetisiert und wissen nicht, welche Oxidationsstufe das Kupfer in Ihrem Feststoff aufweist.

Aufgaben Runde 3, Klausur 2

- f) Nennen Sie (eine) mögliche physikalische Eigenschaft (en) Ihres Feststoffes, die Sie untersuchen/analysieren müssten, um eine eindeutige Aussage über den Oxidationsgrad des Kupfers treffen zu können. Begründen Sie Ihre Antwort.

Quelle: Organikum, Autorenkollektiv, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988

Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Gebiet

Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen
3 700...3 600 m (scharfe Bande)	—O—H-Valenz (unassoziiert)	Alkohole, Phenole, Säuren, Oxoalkohole, Hydroxyester
3 600...3 200 s (breite Bande)	—O—H-Valenz (assoziiert)	
3 300...3 250 w	≡C—H-Valenz	monosubstituierte Acetylene
3 200...2 400 m, sb	—O—H-Valenz (assoziiert)	Carbonsäuren, Chelate
3 100...3 000 m-w	=C—H-Valenz	Aromaten, Olefine
3 000...2 800 s-m	—C—H-Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 960, 2 870 s-m	—CH ₃ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 925, 2 850 w	—CH ₂ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 830...2 815 m	—O—CH ₃ -Valenz	Methylether
2 820...2 720 m	—C(O)—H-Valenz	Aldehyde
2 260...2 190 w	—C≡C-Valenz	1,2-disubstituierte Acetylene
2 140...2 100 m	—C≡C-Valenz	monosubstituierte Acetylene
1 850...1 600 s	—C=O-Valenz	Carbonylverbindungen
1 785...1 700 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurehalogenide
1 840...1 780 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride
1 780...1 720 s		(2 Banden)
1 780...1 750 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurephenyl- bzw. -vinylester
1 760...1 700 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäuren
1 720...1 690 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäuren
1 750...1 730 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäurealkylester
1 730...1 710 s	—C=O-Valenz	gesättigte Aldehyde und Ketone, α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäureester
1 715...1 680 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Aldehyde
1 690...1 660 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Ketone
1 675...1 630 m	—C=C-Valenz	Aromaten, Olefine
1 630...1 615 m	H—O—H-Deform.	Kristallwasser in Hydraten
1 610...1 560 ss	—CO-Valenz in COO [⊖]	Salze von Carbonsäuren
1 470...1 400 s-m	—CH ₃ - u. —CH ₂ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1 400...1 300 s, b	—CO-Valenz in COO [⊖]	Salze von Carbonsäuren
1 390...1 370 s	—CH ₃ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1 300...1 020 m-s	—C—O—C-Valenz	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1 300...1 050	—C—O—C-Valenz	gesättigte Ester, Anhydride (2 Banden)
1 150...1 020 ss	—C—O—C-Valenz	aliphatische und alicyclische Ether
1 200...1 150 s	—C—O-Valenz	tertiäre Alkohole
1 150...1 100 m	—C—O-Valenz	secundäre Alkohole
1 050...1 010 s	—C—O-Valenz	primäre Alkohole
970...960 s	=C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (trans)
995...985 s	=C—H-Deform.	monosubstituierte Ethylene (2 Banden)
915...905 s		
920 b	O—H...O-Deform.	Carbonsäuren (dimer)
890 s	=C—H-Deform.	1,1-disubstituierte Ethylene

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit

Aufgabe 3-15 Oxide, Peroxide

Als Carl Scheele 1774 Schwefelsäure auf Pyrolusit, eine Modifikation von Braunstein (MnO_2), einwirken ließ, erhielt er ein Gas, das sich als Element A erwies.



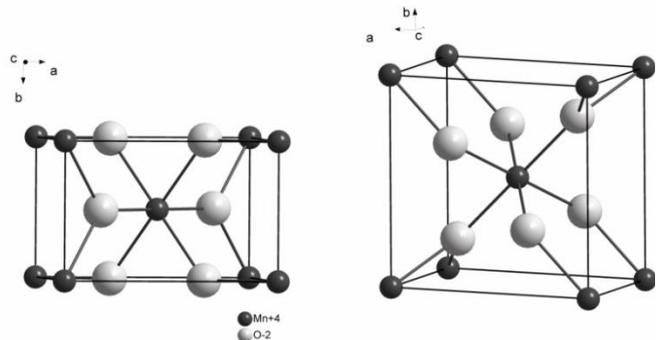
Abb. 1¹ Erscheinungsformen von Pyrolusit

- Um welches Element handelt es sich? Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
- Geben Sie an, warum Scheele mit Salzsäure das Element A nicht erhalten hätte (Reaktionsgleichung).

Pyrolusit hat eine tetragonale Struktur (Abb.2).

In der Elementarzelle ist

$$a = b = 4,4 \text{ \AA}, c = 2,9 \text{ \AA}.$$



- Berechnen Sie die Dichte von Pyrolusit.

In einer Verbindung von A mit Cäsium hat A einen Massenanteil von 19,39 %, in einer Verbindung mit Wasserstoff 94,12 %.

- Bestimmen Sie die Formeln dieser Substanzen.
- Geben Sie die Gleichung für die Reaktion zwischen der Cäsium- und der Wasserstoffverbindung aus d) an.

Auf Behältern mit Pyrolusit findet man mitunter die Bezeichnung "Manganperoxid".

- Geben Sie an, ob diese Bezeichnung korrekt ist. Geben sie genau 2 andere Oxide und 2 Peroxide der Formel MO_2 ($M = \text{Metall}$) an.

¹ Bilder aus Wikipedia

Aufgabe 3-16 Kinetik, historisch und allgemein

Kaliumpermanganat ist aufgrund seiner hohen Oxidationskraft und geringen Giftigkeit als Maßlösung bei Redox titrationen beliebt. Für die quantitative Analyse ist dabei die vollständige Umsetzung entscheidend. Die Kinetik von Permanganat-Reaktionen wurde deshalb vielfach untersucht. 1904 veröffentlichte Anton Skrabal in der „Zeitschrift für Anorganische Chemie“ einen Artikel „Zur Kinetik der Reaktion von Kaliumpermanganat und Oxalsäure“.

In der Einleitung schreibt er:

„Die Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure in saurer Lösung erfolgt bekanntlich folgendermaßen. Die ersten Tropfen der Chamäleonlösung werden anfangs nur ganz langsam verbraucht; dann folgt eine Periode fast augenblicklicher Reaktion, und gegen Ende verlangsamt sich wieder der Vorgang der Entfärbung.“

Die anfangs zu beobachtende Verzögerung bleibt vollständig aus, wenn man dem Reaktionsgemisch im Vorhinein etwas des Reaktionsproduktes Mangansulfat zusetzt. [...] Die Tatsache der Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von Mangansalz läßt vermuten, daß es eine mittlere, zwischen $Mn(OH)_2$ und $Mn(OH)_7$ liegende Oxydationsstufe gibt, welche die Oxalsäure rascher oxydiert wie die höchste. [...] Bei der Einwirkung von Mangansalz auf Permanganat entsteht Manganion primär.“

(Hinweis: Die Anhängsel "o" bzw. "i" kennzeichneten verschiedene Oxidationsstufen. Dabei steht "o" für die tiefere, "i" für die höhere Stufe. Scrabal nahm hier an, dass die "i"-Stufe nur um genau 1 Oxidationsstufe höher liegt als die "o"-Stufe.)

- Geben Sie die Formel für „Mangansulfat“ an. Welche Oxidationsstufe hat das „Manganion“?
- Geben Sie die Gleichung für die Reaktion von Permanganat mit Oxalsäure in saurem Milieu an.
- Stellen Sie eine vollständige Ionengleichung für die Reaktion von Permanganation und „Manganoion“ zu „Manganion“ auf. Wie bezeichnet man diesen Typ von Reaktion?

Das freie „Manganion“ ist in Wasser nicht stabil und liegt nur als Trioxalato-Komplex bei einem Überschuss an Oxalsäureionen in größeren Mengen vor.

Zerfällt der Komplex, so wird Oxalat zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und „Manganionen“ werden reduziert. Skrabal nahm für diesen Zerfall unter anderem die folgende Messreihe auf:

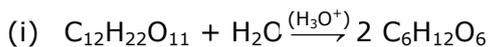
t in min	0	9,0	18,0	25,0	32,0	44,0	50,0	56,0
c(Komplex) in mmol/L	20,07	15,30	11,70	9,51	7,74	5,34	4,47	3,74

Aufgaben Runde 3, Klausur 2

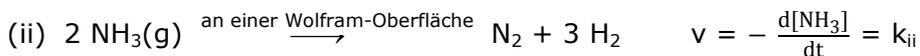
- d) Geben Sie an, warum keine Reaktion nullter Ordnung vorliegen kann. Zeigen Sie, dass im gesamten gemessenen Bereich eine Reaktion erster Ordnung vorliegt und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k .

Skrabal führte seine Untersuchungen im Winter 1903/1904 durch. Die obige Datenreihe wurde bei 14 °C aufgenommen. Bei 30 °C beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $k_{30^\circ\text{C}} = 3,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- e) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion unter der Annahme, dass diese und der Stoßfaktor A temperaturunabhängig sind.
(Sollten Sie d) nicht gelöst haben, nehmen Sie $k = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ min an.}$)
- f) Berechnen Sie die Halbwertszeit des Komplexes bei 80 °C.
(Sollten Sie e) nicht gelöst haben, nehmen Sie $E_a = 92,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an.)
- g) Geben Sie die Reaktionsordnung und die Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (i) bis (iii) an. Benutzen Sie dabei für die Einheit der Konzentration „Konz“ und für die Einheit der Zeit „Zeit“.

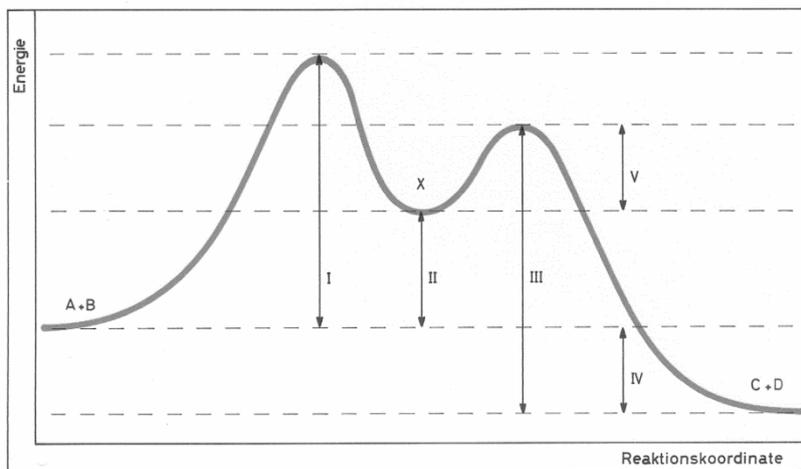


$$v = - \frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} = k_i \cdot c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$



- h) Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für eine uni- und eine bimolekulare Reaktion auf. Bezeichnen Sie die Reaktionsteilnehmer mit A, B,

Für die Reaktion $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$, die über das Zwischenprodukt X verläuft, kann man folgendes Reaktionsdiagramm zeichnen:



- i) Geben Sie an, was die energetischen Größen I bis V im Detail darstellen. Beziehen Sie sich bei Ihren Angaben auf die Bezeichnungen der Edukte und der Produkte (A, B, X, C, D).

j) Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen die richtigen der folgenden Aussagen an:

- i) Die Reaktionsordnung kann bestimmt werden, indem die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Konzentration der reagierenden Substanzen gemessen wird.
- ii) Die Reaktionsordnung kann bestimmt werden, indem die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der reagierenden Substanzen gemessen wird.
- iii) Die Reaktionsordnung kann bestimmt werden, indem die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur gemessen wird.
- iv) Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Halbwertszeit unabhängig von der Konzentration der reagierenden Substanzen.
- v) Bei einer Reaktion 2. Ordnung ist die Halbwertszeit abhängig von der Temperatur.
- vi) Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Konzentration der reagierenden Substanzen.
- vii) Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Temperatur.
- viii) Bei einer Reaktion 2. Ordnung ist die Geschwindigkeitskonstante abhängig von der Temperatur.

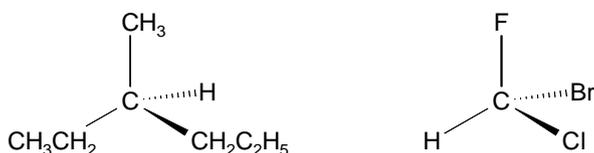
Aufgabe 3-17

Stereoisomerie

Stereoisomere Verbindungen können eindeutig mit der R/S-Nomenklatur bezeichnet werden (Cahn, Ingold, Prelog 1951).

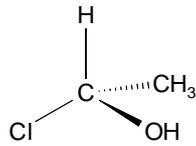
Das Nomenklatur-System ordnet den vier verschiedenen Liganden am stereogenen Kohlenstoff-Atom unterschiedliche Prioritäten zu, die sich nach den Ordnungszahlen der unmittelbaren und nachfolgenden Atome richten.

Die folgenden zwei Verbindungen besitzen R-Konfiguration:



- a) Ordnen Sie in beiden Fällen den Liganden Prioritäten zu. Geben Sie dann an, wie Sie mit Hilfe dieser Prioritäten zur Bestimmung der R-Konfiguration kommen.
- b) Bestimmen Sie nach der R/S-Nomenklatur die nachfolgenden Konfigurationen.
 - i)

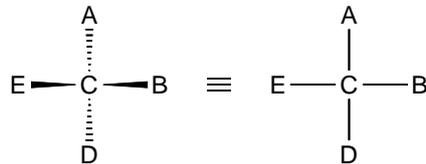
Aufgaben Runde 3, Klausur 2



ii) Vertauschen Sie im obigen Molekül den Wasserstoff-Liganden mit der CH_3 -Gruppe. Welche Konfiguration (R oder S) liegt vor?

iii) Vertauschen Sie in dem unter ii) veränderten Molekül nun auch noch die OH-Gruppe mit der CH_3 -Gruppe. Welche Konfiguration (R oder S) liegt vor?

Eine weitere gute Möglichkeit, stereoisomere Verbindungen eindeutig darzustellen, ist die "Fischer-Projektion". Der Zusammenhang zwischen einer 3D-Zeichnung und einer Fischerprojektion ist im Folgenden gezeigt:

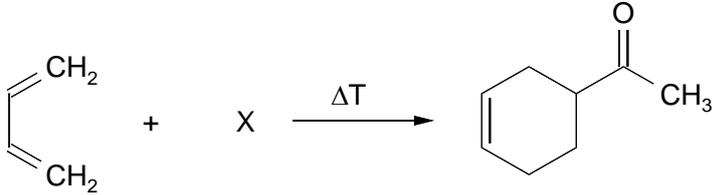


Paar 1		
Paar 2		
Paar 3		

c) Zeigen die Darstellungen in der 3D-Form und in der Fischerprojektion identische oder unterschiedliche Konfigurationen? Falls Sie unterschiedliche Konfigurationen in den Paaren identifizieren, geben Sie die Art der Stereoisomerie an.

Aufgabe 3-18 Cycloadditionen

Die folgende Reaktion ist typisch für eine Cycloaddition:



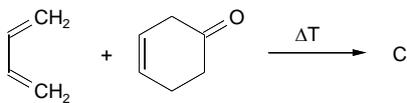
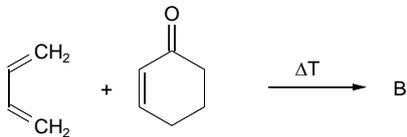
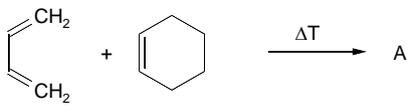
1,3-Butadien

Additionsprodukt

- a) Wählen Sie aus den Verbindungen 1 bis 3 die Verbindung X aus, die in der oben dargestellten Reaktion zum gewünschten Produkt reagiert. Geben Sie den Namen des Additionsproduktes an.

Verbindung 1	Verbindung 2	Verbindung 3

Butadien soll mit den nachfolgenden Verbindungen umgesetzt werden:



- b) Geben Sie jeweils die Strukturformel der Cycloadditionsprodukte A, B und C der drei Reaktionen wieder.
- c) Welche der drei Verbindungen sollte bei der Reaktion mit 1,3-Butadien am reaktionsfähigsten sein? Begründen Sie Ihre Entscheidung.
- d) Welches Additions-Produkt entsteht aus zwei Molekülen 1,3-Cyclopentadien (C_5H_6)? Zeichnen Sie eine räumliche Struktur des Produktes.

1,3-Butadien reagiert sowohl mit Maleinsäurediethylester als auch mit Fumarsäurediethylester. Maleinsäure und Fumarsäure sind Dicarbonsäuren und haben beide die gleiche Summenformel (C₄H₄O₄). Sie unterscheiden sich allein in ihren Konfigurationen.

e) Geben Sie die Reaktionsgleichungen für beide Umsetzungen wieder. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der beiden Additionsprodukte.

(Hinweis für die Zeichnung:

◀ vor der Zeichenebene, ⋯ hinter der Zeichenebene)

Problem 3-19 Pyrrol: Eigenschaften und Struktur

Pyrrol (C₄H₅N) ist eine ungesättigte, ringförmige Verbindung, die in geringen Mengen im Steinkohleteer vorkommt und bei Zimmertemperatur flüssig ist.

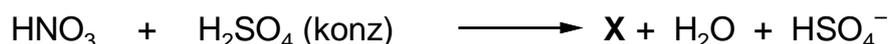
Die typischen Eigenschaften eines Amins oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs fehlen allerdings. Dagegen geht Pyrrol leicht elektrophile Substitutionsreaktionen ein.

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Pyrrol.

b) Skizzieren Sie das Gerüst des Ringes mit den entsprechenden p_z-Orbitalen und zeichnen Sie in diese jeweils die π-Elektronen als Punkte. Erklären Sie, warum Pyrrol keine Eigenschaften eines Amins und ungesättigten Kohlenwasserstoffs zeigt.

Pyrrol reagiert mit Salpetersäure zu 2-Nitropyrrol mit einer Ausbeute von mehr als 80%.

c) Bestimmen Sie die Strukturformeln von **X**, **Y** und **Z** im folgenden Reaktionsschema:



d) Begründen Sie die hohe Ausbeute durch die Zeichnung der Resonanzstrukturen der Zwischenverbindung [**Y**]. Zeichnen Sie zum Vergleich die möglichen Resonanzstrukturen der Zwischenverbindung bei der Bildung von 3-Nitropyrrol.

Pyrrol besitzt ein Dipolmoment.

e) Kennzeichnen Sie in der Strukturformel von Pyrrol die positive und die negative Seite des Dipols. Begründen Sie Ihre Entscheidung durch die Aufstellung der Resonanzstrukturen von Pyrrol.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-01 Auflösen von Silber und Gold

Silber löst sich in konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von NO auf.

- Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung dafür an. Verwenden Sie dabei nur Spezies, die auch in der Tabelle am Ende der Aufgabe angegeben sind.
- Zeigen Sie mit Hilfe der unten gegebenen Daten, dass diese Reaktion unter Standardbedingungen thermodynamisch möglich ist.
- Zeigen Sie, dass Gold sich nicht auf diese Weise auflösen lässt. Verwenden Sie hier als Ergebnis von b) den Wert -45 kJ/mol

Standardwerte bei 298 K

	ΔH°_f in kJ/mol	S° in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	ΔG°_f in kJ/mol
Ag(s)		42,7	
Ag ⁺ (aq)	105,9		77,1
N ₂		191,5	
NO ₃ ⁻ (aq)	-206,6		-110,5
NO(g)	90,3	210,6	
H ₂ (g)		130,6	
O ₂ (g)		205,0	
H ⁺ (aq)	0		0
H ₂ O(l)	-285,9	69,9	



Aufgabe 4-02 Kinetik²

Betrachten Sie zwei aufeinander folgende Reaktionen erster Ordnung mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten

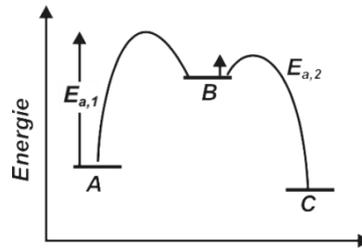


Unter bestimmten Voraussetzungen kann zur theoretischen Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes näherungsweise ein quasistationärer Zustand ("steady state approximation") angenommen werden.

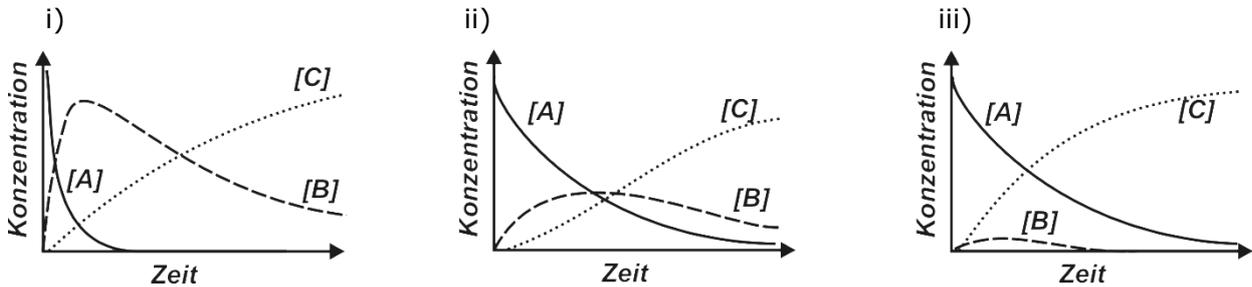
Das folgende Diagramm zeigt ein typisches Energieprofil für eine Reaktion, bei der die Annahme eines quasistationären Zustands möglich ist:

² Alle Diagramme dieser Aufgabe aus Keeler, Wothers, Chemical Structure and Reactivity, Oxford 2008

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

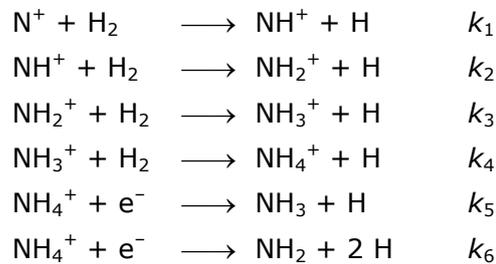


Gegeben seien drei Graphen, die zeigen, wie sich die Konzentrationen von A, B und C im Verlauf der Reaktion verändern:



a) Geben Sie an und begründen Sie kurz, welches der drei Diagramme typisch für das Energiediagramm ist.

Für die Synthese von Ammoniak in interstellaren Gaswolken wird der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



- b) Benutzen Sie die steady state approximation, um Gleichungen für die Konzentrationen der Zwischenprodukte NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ und NH_4^+ als Funktionen der Eduktkonzentrationen $[\text{N}^+]$, $[\text{H}_2]$ und $[\text{e}^-]$ aufzustellen. Behandeln Sie dabei die Elektronen wie jedes andere Edukt.
- c) Bestimmen Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von NH_3 als Funktion von $[\text{N}^+]$ und $[\text{H}_2]$.

Geben Sie an, wie sich die darin auftretende Geschwindigkeitskonstante k durch die Konstanten der elementaren Schritte, k_1 bis k_6 , ausdrücken lässt.

In saurer wässriger Lösung wird Ameisensäure durch Brom oxidiert:



Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz lautet $v = k_{\text{obs}} \cdot \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.

d) Überlegen Sie sich einen zweistufigen Mechanismus und leiten Sie daraus das oben beobachtete Geschwindigkeitsgesetz ab.

(Hinweis: Beim ersten Schritt handelt es sich um ein schnelles Gleichgewicht, der 2. Schritt ist sehr langsam.)

Aufgabe 4-03 Das chemische Chamäleon

Mangan kann alle Oxidationsstufen von +II bis +VII annehmen und zeigt daher eine sehr ausgeprägte Redoxchemie.



Da Mangan in den verschiedenen Oxidationsstufen charakteristische Farben aufweist, wird es häufig in der qualitativen und quantitativen Analyse verwendet (Tab. 1). Die Stabilitäten der Kationen sind jedoch sehr verschieden.

Tab.1: Farben von Mangan in den verschiedenen Oxidationsstufen (in Abhängigkeit der Liganden können auch andere Farben beobachtet werden!)

Oxidationsstufe	Mn (VII)	Mn (VI)	Mn (V)	Mn (IV)	Mn (III)	Mn (II)
Farbe	violett	tiefgrün	blau	braun	granatroten	rosa

- a) Welche Elektronenkonfiguration besitzt Mangan im elektronischen Grundzustand?
 b) Welche Oxidationsstufe von Mangan ist am stabilsten? Begründen Sie ihre Antwort!

Eine wichtige Methode der quantitativen Analyse ist die Permanganometrie, die auf der großen Oxidationskraft des Permanganat-Anions MnO_4^- beruht. Letztere ist jedoch stark pH-Wert abhängig.

- c) Formulieren Sie die Redoxgleichungen für die Reduktion von Permanganat-Anionen in i) saurer ii) neutraler iii) alkalischer Lösung.
 (Berücksichtigen Sie die Elektronen in Form von e^- . Beispiel: $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$.)

Eisen wird in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert.

- d) In welcher Form muss das Eisen für diese Bestimmung vorliegen? Mit welcher Säure sollte angesäuert werden? Begründen Sie Ihre Wahl!
 e) Wie wird der Endpunkt der Titration erkannt?

Eine gute Vorprobe für Mangan ist die sogenannte Oxidationsschmelze. Die Probe wird mit der 3 bis 6-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat verrieben und auf einer Magnesiumrinne bis zur Rotglut erhitzt. In Gegenwart

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

von Mangan wird eine dunkelgrüne Färbung des Schmelzkuchens beobachtet. Wird dieser anschließend in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert, schlägt die Farbe in Rotviolett um und es bildet sich ein brauner Niederschlag.

f) *Formulieren Sie alle beschriebenen Reaktionen/Folgereaktionen dieser Vorprobe. Gehen Sie von $MnSO_4$ aus!*

Im Trennungsgang der Kationen fällt Mangan in der Ammoniumsulfid-Gruppe in Form des fleischfarbenen Mangan(II)-sulfids.

(Die Sättigungskonzentration von H_2S in Wasser beträgt $c_{ges}(H_2S) = 0,1 \text{ mol/L}$, die Restkonzentration an Mangan(II) beträgt nach der quantitativen Fällung 10^{-5} mol/L ; $K_{S1}(H_2S) = 10^{-6,9}$, $K_{S2}(H_2S) = 10^{-12,9}$, $K_L(MnS) = 10^{-13}$).

g) *Ab welchem pH-Wert lassen sich Mangan(II)-Kationen mit einer gesättigten Schwefelwasserstoff-Lösung als Mangansulfid fällen?*

Wird eine wässrige Lösung von Mangan(II)-Kationen mit Natronlauge behandelt, bildet sich ein beige-weißer Niederschlag, der sich an der Luft nach und nach bräunlich färbt. Wird dieser bräunliche Niederschlag dann in konz. Schwefelsäure oder konz. Phosphorsäure gelöst, entsteht eine granatrote Lösung.

h) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Fällung sowie die der Folgereaktion(en).*

i) *Welche(s) Produkt(e) erwarten Sie, wenn eine wässrige Lösung von Mangan(II)-Kationen mit Ammoniak-Lösung versetzt wird?*

Mangan bildet vier Tetraoxomanganat-Ionen MnO_4^{n-} in verschiedenen Oxidationsstufen.

j) *Formulieren Sie die Summenformeln, ordnen Sie dem Mangan jeweils die Oxidationsstufe zu und benennen Sie die Ionen. Verwenden Sie hierbei nicht einfach den Ausdruck Manganat mit der entsprechenden Oxidationszahl, sondern formulieren Sie den chemischen Namen (Beispiel: Sulfid und nicht Sulfat(IV)).*

Durch Reaktion von Kaliumpermanganat mit Natriumsulfit in stark alkalischer Lösung lässt sich unter Eiskühlung ein Natriumtetraoxomanganat X erhalten. Nach der Umkristallisation bildet sich ein definierter Feststoff, $4X \cdot NaOH \cdot 48 H_2O$, mit einem Massenanteil an Mangan von 13,3 %. Der Feststoff ist bei einer Temperatur von 0 °C haltbar, wenn er vor Wasser und Kohlenstoffdioxid geschützt gelagert wird. Wird eine Lösung des Feststoffs in konzentrierter Kaliumhydroxid-Lösung erhitzt oder eine solche Lösung mit Wasser verdünnt, färbt sich die Lösung grün und es fällt ein brauner Feststoff aus.

k) *Welche Summenformel hat X? Welche Farbe ist für X zu erwarten?*

- l) Was geschieht, wenn die Lösung von X in Kaliumhydroxidlösung verdünnt wird. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung!

Aufgabe 4-04 Komplexverbindungen

Unter den Komplexen bilden Aqua-Komplexe, in denen Wasser als Ligand fungiert, eine sehr große Gruppe. Derartige Komplexe entstehen bereits, wenn Metallsalze in Wasser gelöst werden.

Die wässrige Lösung von Chromalaun ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), einem Doppelsalz, reagiert mit einem pH-Wert von etwa 3 stark sauer.

- a) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die die saure Reaktion von Chromalaun erklärt!
- b) Formulieren Sie zu den nachfolgenden Reaktionen jeweils die Reaktionsgleichung. Eine wässrige Lösung von Chromalaun wird versetzt mit
- Bariumchlorid-Lösung,
 - Natriumperchlorat,
 - Natriumhydroxid-Lösung.

Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) löst sich in Wasser mit einer dunkelgrünen Farbe. Beim Stehenlassen wird die Lösung zunächst heller und färbt sich mit der Zeit violett. Wird die violette Lösung erwärmt, färbt sie sich wieder dunkelgrün. Nach dem Erkalten färbt sie sich innerhalb von Wochen wieder violett. Es findet keine Redoxreaktion statt!

- c) Erklären Sie anhand von Reaktionsgleichungen diesen Farbwechsel!

Ein anderer Farbwechsel erfolgt, wenn eine salzsaure Lösung von Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) erhitzt wird. Hier färbt sich die Lösung reversibel von rosa nach blau.

- d) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die diesen Farbwechsel erklärt!

Auch Ammoniak kann als Komplexligand fungieren. Derartige Komplexe werden als Amminkomplexe oder auch Ammoniakate bezeichnet.

- e) Formulieren Sie zu den nachfolgenden Reaktionen jeweils die Reaktionsgleichung. Eine wässrige Lösung von Cobalt(III)-chlorid-Hexaammoniakat ($\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$) wird versetzt mit
- Silbernitrat-Lösung,
 - Natriumhydroxid-Lösung.

Die molaren Leitfähigkeiten der wässrigen Lösungen von $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_5$, $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6$ werden gemessen. Für eine der Verbindungen wird eine Leitfähigkeit von 475, für eine zweite 357 und für eine dritte $232 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

- f) *Welcher der Komplexe sollte in wässriger Lösung die geringste Leitfähigkeit aufweisen? Begründen Sie Ihre Zuordnung! (Gehen Sie davon aus, dass zum Zeitpunkt der Messung noch keine Austauschreaktionen stattgefunden haben!)*

Eine wässrige Lösung von Kobalt(III)-nitrit-Triammoniakat ($\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3 \text{ NH}_3$) zeigt nahezu keine Leitfähigkeit.

- g) *Warum beobachtet man keine Leitfähigkeit? Zeichnen Sie alle Strukturisomere dieser Verbindung!*

Aufgabe 4-05 Kondensationsreaktionen

Bei Kondensationsreaktionen reagieren zwei Spezies zu einer neuen unter der Abspaltung von Wasser. Zumeist sind diese Reaktionen reversibel, die Lage des Gleichgewichts wird, je nach Reaktion, durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Im Chromat/Dichromat-Gleichgewicht beispielsweise, beeinflusst der pH-Wert die Lage des Gleichgewichts.

- a) *Formulieren Sie das Gleichgewicht von Chromat/Dichromat. Geben Sie an, welche Spezies vorwiegend im sauren, welche im basischen Milieu anzutreffen ist. Über welche Zwischenstufe verläuft diese pH-Wert abhängige Kondensation? Zeichnen Sie eine Strukturformelgleichung, die die Kondensationsreaktion verdeutlicht.*

Auch die Herstellung von Siliconen beruht auf Kondensationsreaktionen. Ausgangsstoffe sind Chlormethan (CH_3Cl) und Silicium, die unter Kupferkatalyse und erhöhter Temperatur zu Methylchlorsilanen umgesetzt werden (Müller/Rochow-Verfahren). Es entstehen neben 3 – 4 % $(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$ drei Hauptprodukte A, B und C, die als Edukte für die Siliconherstellung dienen können.

- b) *Benennen Sie die drei Hauptprodukte A, B und C und formulieren Sie die Gleichungen ihrer Bildungsreaktionen!*

Methylchlorsilane reagieren mit Wasser unter der Bildung von Silanolen, welche dann weiter zu Polysiloxanen ("Siliconen") kondensieren können.

- c) *Formulieren Sie die Reaktion von A, B und C mit Wasser. Aus welchem Grund verlaufen diese Reaktionen nahezu quantitativ?*
- d) *Bei welcher Verbindung A, B oder C sollte kein Polymer ausgebildet werden können, für welche der drei Verbindungen ist der höchste Vernetzungsgrad möglich?*

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Bei Phosphorsäuren existieren eine Vielzahl von Polyphosphorsäuren (z. B. $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, $H_nP_nO_{3n}$), die durch Kondensationsreaktionen von Phosphorsäuren entstehen. Analytisch lassen sie sich durch potenziometrische Titrations mit einer pH-Elektrode gegen Natronlauge unterscheiden.

e) *Erklären Sie anhand einer Strukturformelzeichnung von $H_5P_3O_{10}$, $H_6P_4O_{13}$ sowie $H_3P_3O_9$ warum eine derartige Unterscheidung möglich ist.*

Die Bildung von Anhydriden lässt sich auch als Kondensationsreaktion auffassen. Beim Entwässern von Schwefelsäure mit Phosphorpentoxid oder durch Erhitzen von Natriumhydrogensulfat lässt sich das Anhydrid der Schwefelsäure, ein weißer Feststoff, erhalten.

f) *Welche Verbindung ist das Anhydrid der Schwefelsäure? Zeichnen Sie eine Strukturformel dieses weißen Feststoffs.*

Viele Metalle bilden in wässriger Lösung mehrkernige Komplexe (d. h. Komplexe mit mehreren Metallzentren) aus, deren Entstehung durch den pH-Wert beeinflusst werden kann. Sn(II)-oxid verhält sich amphoter und löst sich in wässrigen Säuren oder Alkalien unter der Ausbildung unterschiedlicher Komplex-Ionen. Ein wichtiger Hydroxido-Komplex ist $[Sn(OH)_3]^-$.

g) *Zeichnen Sie die Lewis-Formel von $[Sn(OH)_3]^-$ und bestimmen Sie die Molekülgestalt nach dem VSEPR-Modell. Formulieren Sie ausgehend von diesem Komplex-Anion die Bildung einer mehrkernigen Zinn(II)-Spezies.*

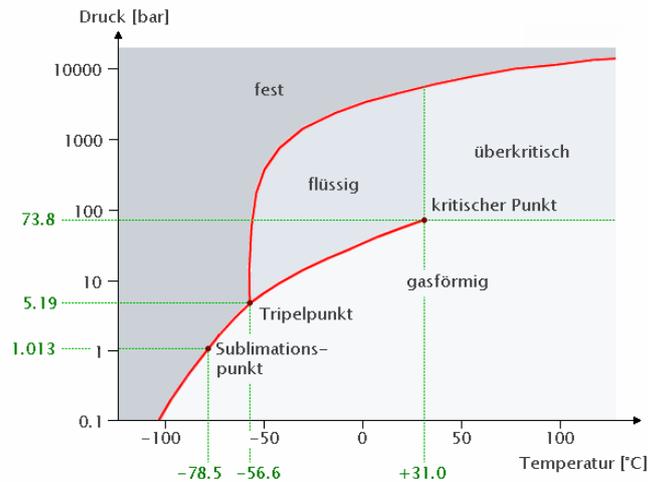
Kondensationsreaktionen sind nicht immer mit der Abgabe von Wasser verbunden. Auch beispielsweise Schwefelwasserstoff kann bei Kondensationsreaktionen freigesetzt werden.

h) *Aus welchen wasserstoffhaltigen Arsensulfid-Spezies bilden sich durch "Schwefelwasserstoff-Kondensation" Arsen(III)- und Arsen(V)-sulfid? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!*

Aufgabe 4-06 Zustandsdiagramme

Das folgende Bild zeigt das Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



a) Was passiert mit CO₂-Gas, wenn der Druck bei -80 °C/0 °C/100 °C kontinuierlich von 0,5 bar auf 7000 bar erhöht wird?

b) Wie kann man bei Normaldruck (1,013 bar) flüssiges Kohlenstoffdioxid erhalten?

Man kann Gasflaschen, die CO₂ enthalten, kaufen. Diese Gasflaschen halten einen Druck von mehr als 100 bar aus. Dabei soll in diesen Flaschen möglichst viel CO₂ enthalten sein.

c) In welcher Phase liegt CO₂ in diesen Flaschen vor?

Schätzen Sie mit Hilfe des Diagramms ab, welcher Druck in diesen Flaschen direkt nach der Füllung herrscht (bei 25 °C).

(Achten Sie darauf, dass die Druckskala logarithmisch aufgetragen ist.)

Wie kann man feststellen, ob sich der Inhalt langsam dem Ende nähert?

Für Phasenübergänge von Reinstoffen gelten die in der Formelsammlung angegebenen Gleichungen. In diesen Gleichungen tauchen die Ausdrücke $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{d \ln p}{dT}$, wie auch ΔH (die molare Enthalpie des Phasenübergangs) und ΔV (die Differenz der Molvolumina der beiden Phasen) auf.

d) Geben Sie an, welche Bedeutung der Term $\frac{dp}{dT}$ in einem Phasendiagramm hat.

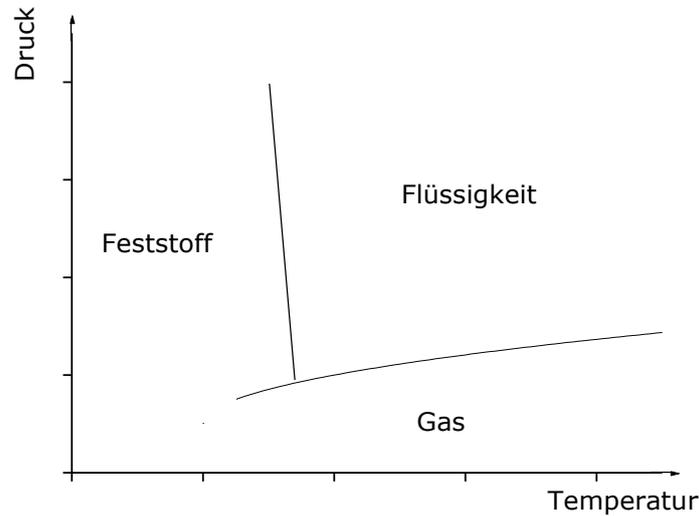
Eine feste Substanz hat am Schmelzpunkt bei 350,75 K und einem Druck von 1,013 bar ein Molvolumen von 161,0 cm³/mol. Bei demselben Druck und derselben Temperatur ist das Molvolumen der Flüssigkeit 163,3 cm³/mol.

Bei einem Druck von 101,3 bar steigt der Schmelzpunkt auf 351,26 K.

e) Berechnen Sie die Schmelzenthalpie. Geben Sie an, warum es sich nur um eine Näherung handeln kann.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Das folgende Phasendiagramm eines Reinstoffes ist etwas ungewöhnlich.

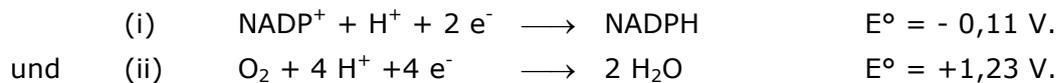


f) Vergleichen Sie mit Hilfe der Clapeyron-Gleichung die Dichten der Flüssigkeit und des Feststoffes. Bestimmen Sie, welche Dichte größer ist.

Aufgabe 4-07 Thermodynamik bei biochemischen Prozessen

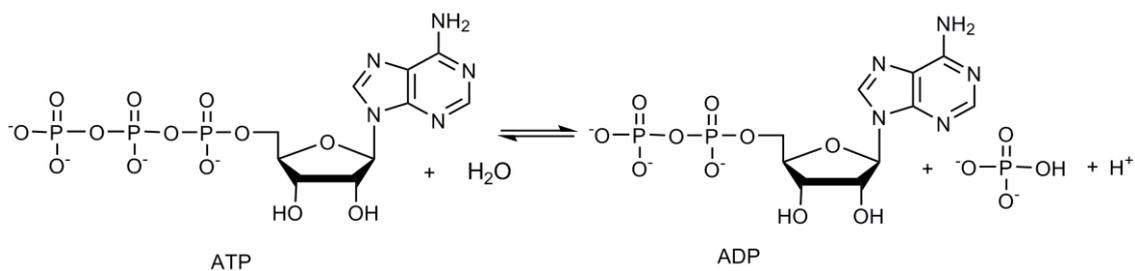
Da in den meisten lebenden Zellen der pH-Wert nahe 7 ist, verwenden Biochemiker $E^{\circ'}$ statt E° , K' statt K und $\Delta G^{\circ'}$ statt ΔG° . Die Standardwerte $E^{\circ'}$ und $\Delta G^{\circ'}$ beziehen sich auf einen konstanten pH-Wert von 7. Daher wird in Gleichungen mit $\Delta G^{\circ'}$ und K' für Reaktionen bei $\text{pH} = 7$ die Konzentration von H^+ weggelassen.

So sind z.B. die Standardpotenziale für die Halbzellenreaktionen



a) Bestimmen Sie jeweils $E^{\circ'}$.

Adenosintriphosphat (ATP) dient als Energieträger, der in viele Reaktionen in der Zelle eingreift. In ATP gespeicherte freie Energie kann gemäß folgender Reaktion freigesetzt werden:



Aufgaben Runde 4 (Theorie)



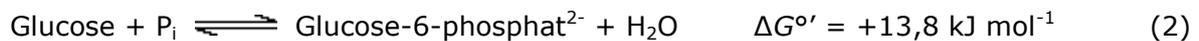
Tiere nutzen die aus der Nahrung gewonnene Energie, um die Konzentrationen an ATP, ADP und Phosphat weit abseits des Gleichgewichts aufrecht zu erhalten.

In roten Blutzellen wurden folgende Konzentrationen gemessen:

$$\begin{aligned} c(\text{ATP}) &= 2,25 \text{ mmol L}^{-1} \\ c(\text{ADP}) &= 0,25 \text{ mmol L}^{-1} \\ c(\text{P}_i) &= 1,65 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned}$$

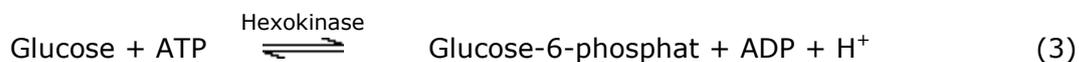
b) Berechnen Sie $\Delta G'$ von Reaktion (1) in roten Blutzellen bei 25 °C und pH = 7.

In lebenden Zellen finden viele so genannte "anabole" Reaktionen statt, die auf den ersten Blick thermodynamisch ungünstig sind, da ΔG positiv ist. Ein Beispiel dafür ist die Phosphorylierung von Glucose:



c) Berechnen Sie zuerst die Gleichgewichtskonstante K_2' der Reaktion (2) und dann das sich daraus ergebende Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-})/c(\text{Glucose})$ in roten Blutzellen im chemischen Gleichgewicht bei 25 °C und pH = 7.

Um das Gleichgewicht zu höheren Konzentrationen von Glucose-6-phosphat zu verschieben, wird Reaktion (2) mit der Hydrolyse von ATP gekoppelt:



d) Berechnen Sie $\Delta G^{\circ'}$ und K_3' der Reaktion (3). Wie groß ist jetzt das Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-})/c(\text{Glucose})$ in den roten Blutzellen im chemischen Gleichgewicht bei 25 °C und pH = 7?

Die Lichtreaktion der Photosynthese führt in grünen Pflanzen zur Oxidation von Wasser und zur Reduktion von NADP^+ zu NADPH sowie zur Bildung von ATP aus ADP und P_i . Dabei sind die Bildung von 1 mol NADPH und die Oxidation von 1 mol Wasser gekoppelt mit der Bildung von 1 mol ATP.

e) Berechnen Sie die Gibbsenergie für den Gesamtvorgang. Wie verhält sich hier ΔG° zu $\Delta G^{\circ'}$? Begründen Sie Ihre Aussage kurz.

Für die Produktion von 1 mol Glucose werden im Photosyntheseapparat etwa 8800 kJ gebraucht.

f) Wie viele Lichtquanten (entsprechend dem langwelligen Absorptionsmaximum von Chlorophyll bei 680 nm) werden demnach für die Produktion von einem Molekül Glucose gebraucht?

Aufgabe 4-08 Reaktionen von Heterocyclen

Pyridin (C_5H_5N) lässt sich aus Steinkohleteer isolieren. In seinen Reaktionen zeigt Pyridin aromatische Eigenschaften und verhält sich als Base. Pyridin hat einen Dipolmoment von $\mu = 2,26$ D.

a) *Zeichnen Sie eine dreidimensionale Darstellung von Pyridin, aus der auch die Lage der π -Elektronen und des freien Elektronenpaares hervorgehen. In welchem Hybrid-orbital befindet sich das freie Elektronenpaar?*

Erklären Sie die Aromatizität sowie das basische Verhalten von Pyridin auf Grund Ihrer Zeichnung. Geben Sie das negative Ende des Dipols im Molekül an und begründen Sie Ihre Entscheidung!

Mit rauchender Schwefelsäure bildet Pyridin mit mäßiger Ausbeute eine Verbindung. Andere Reaktionen von Pyridin, z.B. mit Brom oder Salpetersäure, führen zu noch geringeren Ausbeuten.

b) *Geben Sie die Gleichung der Reaktion mit Schwefelsäure wieder. Um welche Art der Reaktion handelt es sich?*

c) *Zeichnen Sie die intermediär entstehenden möglichen Carbokationen des Angriffs an die Ringatome C2 und C3. Bei welchem Produkt (C2 oder C3) ist die Ausbeute höher? Begründen Sie Ihre Wahl!*

2-Chlorpyridin reagiert mit Natriumethanolat (in wasserfreiem Ethanol) zu 2-Ethoxypyridin in hoher Ausbeute.

d) *Geben Sie die Reaktionsgleichung an. Um welche Art der Reaktion handelt es sich?*

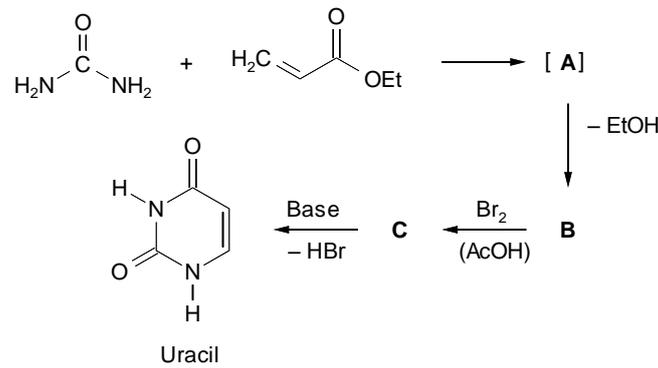
Die beiden Reaktionen (in Fragen b und in d) zeigen große Unterschiede in Reaktivität und Ausbeute, wenn man sie mit Pyridin oder mit Benzol ausführt.

e) *Geben Sie diese Unterschiede in Reaktivität und Ausbeute an! Erklären Sie diesen Zusammenhang mit Hilfe der Elektronenverteilung in Pyridin und Benzol.*

Die Darstellung der Heterocyclen Uracil und Cytosin lassen sich durch die nachfolgenden Reaktionsschemata (nicht stöchiometrisch) verdeutlichen.

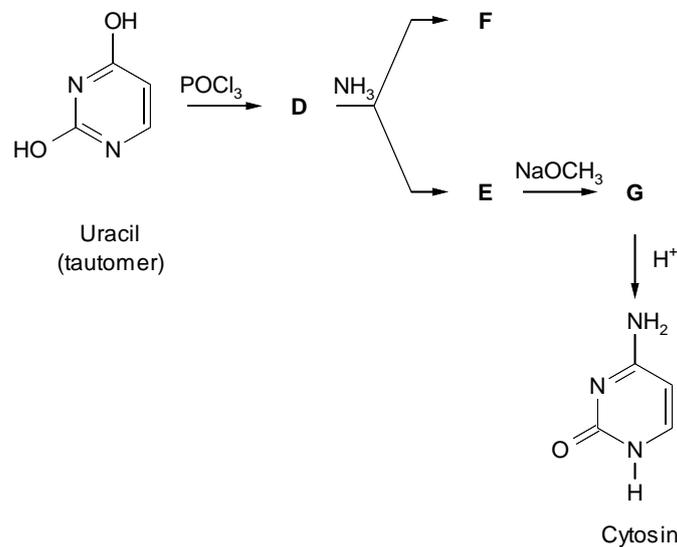
Darstellung von Uracil:

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



f) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** wieder.

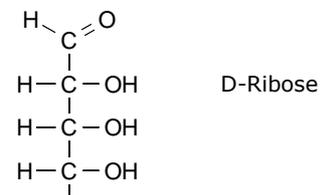
Darstellung von Cytosin:



Anmerkung: Reaktion von Uracil mit POCl_3 im Verhältnis 1:2
Reaktion von **D** mit NH_3 im Verhältnis 1:1

g) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **D** bis **G** an.

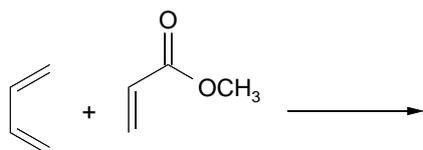
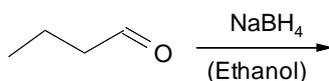
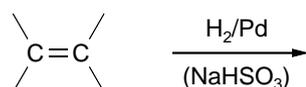
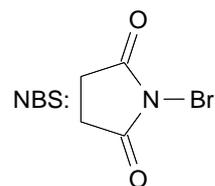
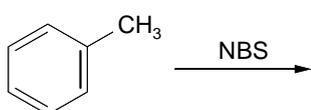
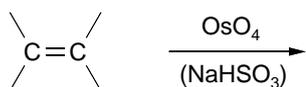
Die kleinste Einheit in der DNA wird Nucleotid genannt. Dieser besteht aus einem Phosphatrest, einem Zucker (einer Ribose) und einer heterocyclischen Base. In der DNA liegt das Zucker-molekül als 2-Desoxyribose in Form des Halbacetals vor.



h) Geben Sie beispielhaft für ein Nucleotid, bestehend aus Phosphatrest, Zucker (2-Desoxyribose) und einer heterocyclischen Base, die Strukturformel an!

Aufgabe 4-09 Oxidations- und Reduktionsreaktionen

a) Vervollständigen Sie die nachfolgenden Reaktionsschemata. Bestimmen Sie jeweils, ob es sich um eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion des Eduktes handelt oder ob keine Redoxreaktion vorliegt. (Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden.)



In organischen Verbindungen kann man dem C-Atom jeweils unterschiedliche formale Oxidationszahlen zuordnen. Es gibt unterschiedliche Systeme.

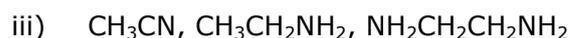
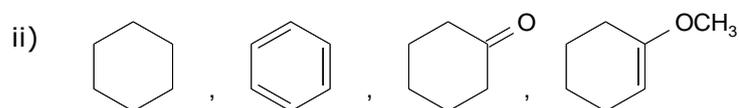
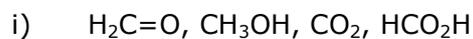
Nachfolgend wird ein Regelsystem zur Bestimmung von Oxidationszahlen heran gezogen, dass sich auf die Bindungspartner und auf die Bindungsordnung der Nachbaratome des C-Atoms bezieht. Es führt zu nachfolgenden Werten:

Oxidationszahl des C-Atoms	-IV	-II	-II	+II	+IV
Beispiele	CH ₄	H ₂ C=CH ₂	CH ₃ OH,	HC≡N	CO ₂

b) Ordnen Sie die nachfolgenden Moleküle in den Reihen i), ii) und iii) jeweils nach steigenden Oxidationszahlen der Kohlenstoffatome. (Hinweis: Sind in einer Verbindung mehrere, unterschiedlich substituierte Kohlenstoff-Atome enthalten, sollen die

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

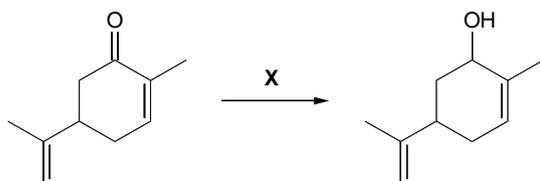
nur die Kohlenstoff-Atome berücksichtigt werden, die auch Bindungen zu anderen Elementen als Wasserstoff und Kohlenstoff aufweisen.)



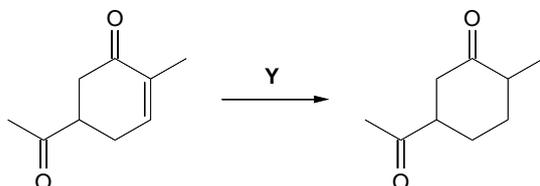
Einige Reduktionsmittel reduzieren funktionelle Gruppen sehr selektiv.

c) Welches Reduktionsmittel würden Sie bei den nachfolgenden Reaktionen i) und ii) jeweils wählen?

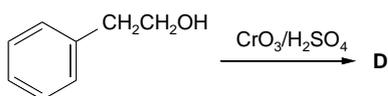
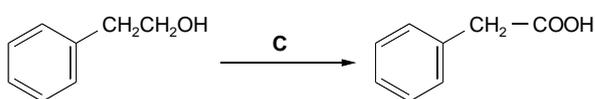
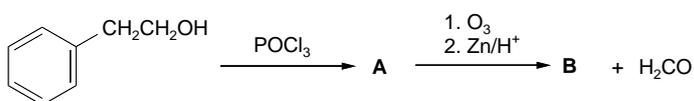
i)



ii)



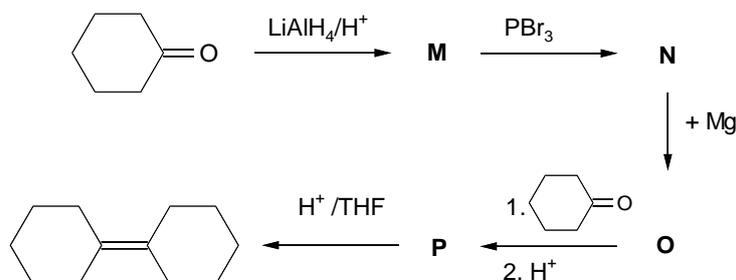
d) Ergänzen Sie in den nachfolgenden Reaktionsschemata die fehlenden Komponenten A, B, C und D!



Trans-4-tert-Butylcyclohexanol und cis-4-tert-Butylcyclohexanol werden jeweils mit CrO_3 / H_2SO_4 ("Jones Reagenz") versetzt.

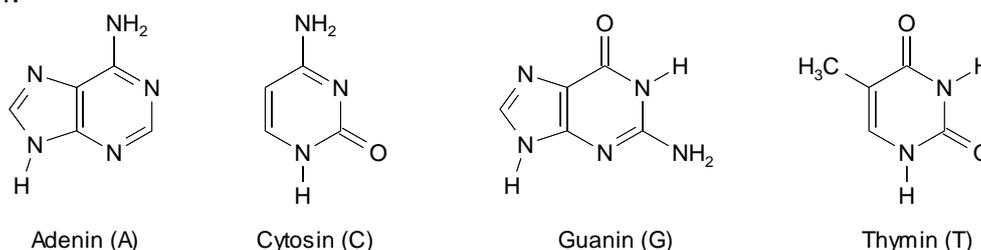
Aufgaben Runde 4 (Theorie)

- e) Welche Verbindungen bzw. welche Verbindung entsteht? Zeichnen Sie jeweils die stabilsten Konfigurationen aller Edukte und Produkte.
- f) Geben Sie die Strukturformeln der fehlenden Verbindungen M, N, O, P im nachfolgenden Reaktionsschema wieder.



Aufgabe 4-10 DNA, RNA und Aminosäuren

Nachfolgend werden die vier heterocyclischen Basen der DNA als Strukturformel wiedergegeben:



- a) Welche Basenpaare halten die DNA-Stränge in der Doppelhelix zusammen? Zeichnen Sie zwischen den Strukturformeln der jeweiligen Basenpaare die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen (---) für die einzelnen Atomgruppen ein.

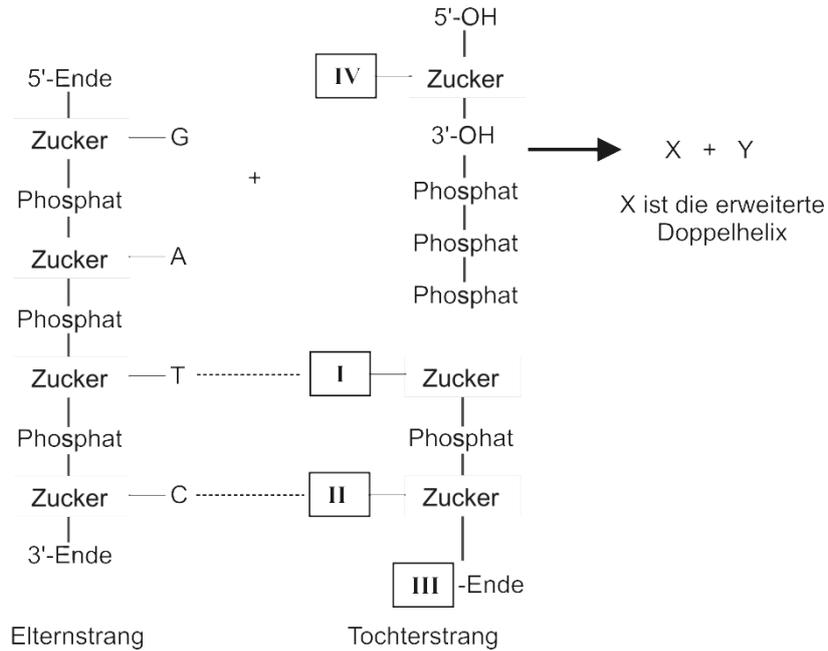
Es sind drei fundamentale Prozesse, die die DNA als Träger und Anwender der Erbinformationen auszeichnet:

- DNA-Replikation
- DNA-Transkription zu RNA
- RNA-Übersetzung (Translation) zu Proteinen.

Der erste Schritt bei der DNA-Replikation ist die Öffnung der Doppelhelix. Damit besteht die Möglichkeit, dass sich neue Nucleotide mit ihrer entsprechenden komplementären Base an die beiden Einzelstränge anlagern. So entstehen aus einer Doppelhelix zwei neue. Der Vorgang wird durch eine Reihe von Enzymen gesteuert.

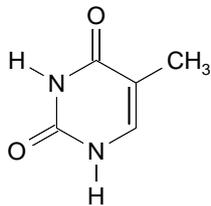
- b) Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema einer Replikation von DNA, indem Sie in die Kästchen die entsprechenden Basen bzw. die Art des Endes einfügen. Bauen Sie das gegebene Nukleosidtriphosphat (= Nukleotid) entsprechend ein. Geben Sie die Strukturformel von Y an.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



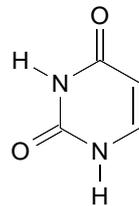
Die Transkription von DNA führt zu RNA. Dabei wird Ribose als Zuckermolekül verwendet. Außerdem enthält die RNA Uracil an Stelle von Thymin.

DNA:



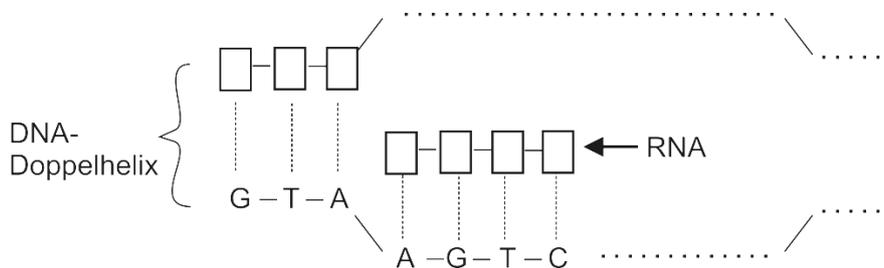
Thymin (T)

RNA:



Uracil (U)

Gegeben ist ein Ausschnitt einer teilweise entwundenen DNA-Doppelhelix mit einem transkribierten RNA-Strang:



- c) Tragen Sie in dem Schema die entsprechenden Basen in die Kästchen ein.
- d) Geben Sie die Strukturformeln des RNA-Nukleotids mit Uracil wieder.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

e) *Beschreiben Sie kurz in Stichworten die Verlängerung eines Peptids um die Aminosäure Asparaginsäure während der Translation.*

Benutzen Sie zur Beschreibung des Vorgangs die nachfolgenden Begriffe: m-RNA (Messenger RNA), t-RNA (Transfer RNA), Genetischer Code, Ribosom, Codon, Anticodon.

(Asparaginsäure (Asp) wird durch GAC kodiert.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11 Quantitative Analyse von Kupfer und Kobalt nebeneinander

In dieser Aufgabe werden in einer Probelösung der unbekannte Gehalt an Kupfer und Kobalt bestimmt. Mit einer komplexometrischen Titration wird der Gehalt beider Metalle ermittelt. Der Kupfergehalt wird in einer Redoxtitration bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt dann den Gehalt an Kobalt.

Geräte:

250-mL-Messkolben mit Probelösung, 20-mL-Vollpipette, 4 Erlenmeyerkolben, 5-mL-Messpipette, 50-mL-Messzylinder, kleines Becherglas, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, pH-Papier, Spatel, Mikrospatel.

Chemikalien:

Probelösung mit Cu^{2+} und Co^{2+}	
Natrium-EDTA-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$	
Natriumacetat (NaOOCCH_3)	
Xylenorange-Indikatorverreibung (am Ende der Laborbank)	
verd. Essigsäure (auf der Laborbank)	
Schwefelsäure $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \%$ (auf der Laborbank)	
Kaliumiodid (KI)	
Natriumthiosulfat-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$	
Stärkelösung (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Füllen Sie den Messkolben mit der Probelösung bis zur Eichmarke auf und durchmischen Sie die Lösung gründlich.

Komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Kobalt:

Genau 20 mL der Probelösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Nach Zugabe von etwa 3 mL verdünnter Essigsäure und 4 gehäuften Spatel Natriumacetat sollte der pH-Wert der Lösung bei 5-6 liegen. Nun wird etwa ein Mikrospatel Xylenorange-Indikatorverreibung hinzugesetzt und mit Na_2EDTA -Maßlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, von blauviolett nach grün titriert. Kurz vor

Aufgaben Runde 4 (Praxis)

Ende der Titration sollte man die Maßlösung langsam zugeben, da die Endpunkteinstellung etwas schleppend verläuft (Gefahr der Übertitration).

Iodometrische Bestimmung des Kupfergehaltes:

Genau 20 mL der Probelösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit 10 mL Schwefelsäure, $w = 25\%$, versetzt und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Es wird mit zwei Spateln 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. Die Lösung sollte für etwa 1 Minute farblos bleiben.

Entsorgung: Alle Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

Aufgaben:

- Tragen Sie in Ihrem Antwortbogen die Nummer Ihres Messkolbens (Probelösung) ein.
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na_2EDTA -Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt.
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration in mg/L an Kupfer in Ihrer Probelösung!
- Berechnen Sie die Massenkonzentration in mg/L an Kobalt in Ihrer Probelösung

Aufgabe 4-12 Dünnschichtchromatographische Trennung eines Indikatorgemisches

In dieser Aufgabe müssen Sie herausfinden, aus wie vielen Komponenten eine bereitgestellte Mischung von Indikatoren besteht. Zur Auftrennung verwenden Sie die Dünnschichtchromatographie. Alle Indikatoren der Mischung haben eine andere Farbe!

Geräte:

Laufkammer für DC-Karten, 3 DC-Karten, Filterpapier zur Sättigung der Kammer, Kapillaren zum Auftragen der Analysensubstanz, 25-mL-Messzylinder, 10-mL-Messpipette, Druckverschlussbeutel zur Abgabe einer DC-Karte, Pinzette, Bleistift.

Chemikalien:

Indikatormischung	
Ethanol	
n-Hexan	   

Durchführung:

Kennzeichnen Sie mit einem Bleistift auf einer DC-Karte einen Auftragspunkt und tragen Sie dort mit Hilfe der Kapillare etwas des Indikatorgemisches auf. Stellen Sie die DC-Karte mit der Pinzette in die, mit Lösungsmittel gesättigte, Laufkammer. Markieren Sie nach der Entnahme, die Laufmittelfront mit einem Bleistift. Testen Sie verschiedene Mischungsverhältnisse Ethanol/n-Hexan um eine möglichst gute Auftrennung zu erzielen.

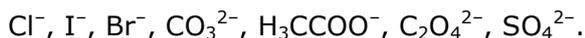
Entsorgung: Alle Lösungen werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

Aufgaben:

Ermitteln Sie die Anzahl der Komponenten und tragen Sie diese im Antwortblatt ein. Geben Sie auch an, welches Mischungsverhältnis der beiden Lösungsmittel Sie zur besten Auftrennung gewählt haben. Übertragen Sie die Ergebnisse mit der besten Auftrennung in das Feld auf dem Antwortbogen. Kennzeichnen Sie die jeweilige Farbe der Komponentenspots. Packen Sie die DC-Karte in den Druckverschlussbeutel und geben Sie diesen zusammen mit den Antwortbögen ab.

Aufgabe 4-13 Qualitative Analyse von Anionen

In dem Gläschen, gekennzeichnet mit Anionen-Analyse A, B, C oder D, finden Sie ein Salzgemisch, in dem folgende Anionen enthalten sein können:



Gegenionen sind Natrium- oder Kaliumkationen, die aber nicht bestimmt werden sollen.

Geräte:

Mörser mit Pistill, Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Bunsenbrenner mit Vierfuß und Ceranplatte, Reagenzglasklammer, Gärröhrchen mit durchbohrtem Stopfen, Filterpapier, Trichter, kleine Erlenmeyerkolben, Glasstab, pH-Papier, Spatel, Mikrospatel, 250-mL-Erlenmeyerkolben, Pasteurpipette mit Gummihütchen.

Chemikalien:

Analysenprobe	
verd. Salzsäure (HCl) (auf der Laborbank)	
verd. Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) (auf der Laborbank)	
verd. Essigsäure (H ₃ CCOOH) (auf der Laborbank)	
verd. Salpetersäure (HNO ₃) (auf der Laborbank)	
Kaliumhydrogensulfat (KHSO ₄) (am Ende der Laborbank)	
Silbernitrat-Lösung (AgNO ₃) (am Ende der Laborbank)	

Aufgaben Runde 4 (Praxis)

Bariumhydroxid-Lösung ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) (am Ende der Laborbank)	
Calciumchlorid-Lösung (CaCl_2) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO_4) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumiodid-Lösung (KI) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumbromid-Lösung (KBr) (am Ende der Laborbank)	
Bariumnitrat-Lösung ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) (am Ende der Laborbank)	
ges. Ammoniumcarbonat-Lösung ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) (am Ende der Laborbank)	
konz. Ammoniak-Lösung (NH_3 (aq)) (im Abzug)	
Chlorwasser (Cl_2 (aq)) (am Ende der Laborbank)	
n-Hexan (C_6H_{14}) (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Aufgaben:

- Tragen Sie auf Ihrem Antwortbogen den Buchstaben Ihrer Analysenprobe ein.
- Ermitteln Sie mit den zur Verfügung gestellten Hilfsmitteln, welche Anionen Ihre Analysenprobe enthält und tragen Sie Ihr Ergebnis in den Antwortbogen ein.
- Geben Sie für jedes der Anionen an, wie der Nachweis erfolgte.

Folgende **Nachweise** werden empfohlen:

Mischen Sie zu allererst Ihr Salzgemisch intensiv im Mörser. Acetat und Carbonat werden direkt aus der Ursubstanz nachgewiesen, für die anderen Nachweise wird ein Teil des Salzgemisches in demineralisiertem Wasser gelöst. Es wird empfohlen, beim Fällern, Lösen etc. immer kurz zu kochen, da sich Niederschläge zusammenballen und Reaktionen besser/schneller ablaufen. Bei Fällungen sollte auf vollständige Fällung geachtet werden (Fällungsmittel ins Filtrat geben! Beobachten Sie eine Nachfällung, wiederholen Sie den Vorgang!)

Nachweis von Acetat:

Ein Teil der Substanz wird im Mörser mit Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) verrieben. Bei Anwesenheit von H_3CCOO^- ist der Geruch von Essigsäure wahrzunehmen.

Störungen: keine

Nachweis von Carbonat:

Ein Teil der Substanz wird in einem Reagenzglas mit verdünnter Säure übergossen und das Reagenzglas sofort mit einem durchbohrten Stopfen und einem mit frisch filtrierter, gesättigter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gefülltem Gärröhrchen verschlossen. Bei

Aufgaben Runde 4 (Praxis)

Anwesenheit von CO_3^{2-} ist eine Trübung der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durch BaCO_3 festzustellen. Störungen: keine

Nachweis von Oxalat:

Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird mit einer CaCl_2 -Lösung versetzt. Es können ausfallen: CaCO_3 (weiß), CaC_2O_4 (weiß). CaSO_4 fällt erst bei sehr hohen Konzentrationen. CaCO_3 löst sich in verd. H_3CCOOH und wird so vom Oxalat abgetrennt. Das CaC_2O_4 wird in verd. H_2SO_4 gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit KMnO_4 -Lösung versetzt. Eine Entfärbung zeigt Oxalat an.

Störungen: keine.

Nachweis von Sulfat:

Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird mit verd. Salpetersäure angesäuert und mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfat fällt ein weißer Niederschlag. Störungen: keine (Bariumoxalat löst sich in verd. Säure).

Nachweis von Chlorid, Bromid und Iodid

Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird zuerst mit verd. HNO_3 und dann mit AgNO_3 -Lösung versetzt.

Es können ausfallen: AgCl (weiß), AgBr (gelblich), AgI (gelb). Der Niederschlag wird mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung behandelt. Es löst sich (nicht quantitativ) AgCl . Das Filtrat wird mit KBr -Lösung versetzt. Ein Niederschlag zeigt Chlorid an.

Der verbliebene Niederschlag der AgNO_3 -Fällung wird mit konz. NH_3 -Lösung behandelt (Abzug!). Es lösen sich: AgCl und AgBr . Ein gelber Rückstand deutet auf Iodid hin. Das Filtrat wird mit KI -Lösung versetzt. Ein Niederschlag zeigt Chlorid und/oder Bromid an.

Reaktion mit Chlorwasser: Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird in einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit etwas n-Hexan überschichtet. Jetzt wird tropfenweise mit Chlorwasser versetzt und die Probenlösung jeweils kräftig geschüttelt. In Anwesenheit von Iodid und Bromid färbt sich die organische Phase (oben) zunächst violett (Iodid). Bei weiterer Zugabe von Chlorwasser wird die organische Phase zunächst wieder farblos und färbt sich dann nach und nach braun (Bromid).

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

Achtung: Sollten Sie mit dem Bunsenbrenner arbeiten, bitte unbedingt darauf achten, dass sich keine leichtentzündlichen Lösungsmittel in der Nähe befinden. Vorsicht mit dem Chlorwasser!

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.

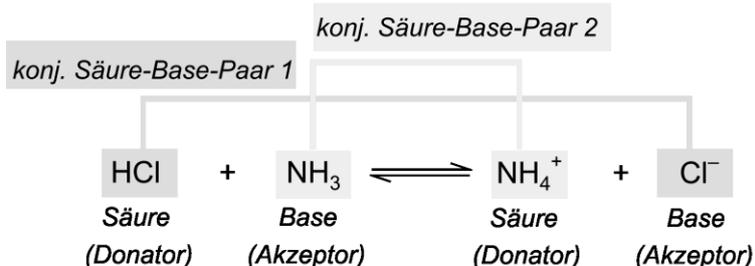
Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1-1

a)

Reinstoff	Homogenes Gemisch	Heterogenes Gemisch
α -Zinn	Messing	geschäumtes Polystyrol
β -Schwefel	wäss. NaCl-Lösung	Stahlbeton
Natriumchlorid	Luft	Ammoniumchlorid-Rauch
Eis-Wasser-Mischung		Badeschaum

- b) Mögliche Beispiele sind Verbindungen, die keine Hydroxid-Ionen enthalten und in wässriger Lösung basisch reagieren: NH_3 , PH_3 , Na_2S , NaNH_2 , NaOC_2H_5 , NaOAc etc.
- c) Nach Brønsted sind Säuren Protonendonatoren und Basen Protonenakzeptoren. Die Reaktion einer Brønsted-Säure ist stets an die Anwesenheit einer Brønsted-Base geknüpft und umgekehrt. Ein Molekül oder Ion kann nur ein Proton abgeben, wenn ein Molekül, Atom oder Ion vorhanden ist, das dieses Proton dann aufnimmt.
- d) Zu jeder Brønsted-Säure gibt es eine korrespondierende Brønsted-Base, die aus der Säure durch die Abgabe eines Protons entsteht. Umgekehrt gibt es zu jeder Brønsted-Base auch die korrespondierende Brønsted-Säure, die aus der Base durch Aufnahme eines Protons gebildet wird. Diese Säure-Base-Kombinationen, die sich durch ein Proton mehr oder weniger unterscheiden, werden als korrespondierende (konjugierte) Säure-Base-Paare bezeichnet:



e)

Konjugierte Säure	Konjugierte Base
NH_4^+	NH_3
NH_3	NH_2^-
H_3O^+	H_2O
H_2O	OH^-
HS^-	S^{2-}
H_2S	HS^-
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
H_3PO_4	H_2PO_4^-
HCN	CN^-
HCl	Cl^-
HSO_4^-	SO_4^{2-}
H_3CCOOH	H_3CCOO^-

- f) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ Die Lösung reagiert alkalisch.
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$

Lösung Aufgabe 1 - 2

- a) **Flasche 1:** Masse der Lösung: 823 g \triangleq 7 15,7 mL Lösung
 $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$ $\frac{123 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 3,075 \text{ mol in } 715,7 \text{ mL}$
 $c = 4,296 \text{ mol/L}$ $V = \frac{2 \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ mL}}{4,296 \text{ mol/L}} = 465,4 \text{ mL}$ müssen auf 1 L aufgefüllt werden.

Flasche 2: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g/mol}$

$$\frac{72 \text{ g}}{98,08 \text{ g/mol}} = 0,734 \text{ mol in } 100 \text{ g Lösung} \triangleq 0,734 \text{ mol in } 60,6 \text{ mL Lösung.}$$

$$c = 0,0121 \text{ mol/mL} \quad V = \frac{2 \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ mL}}{12,1 \text{ mol/L}} = 165,3 \text{ mL}$$
 müssen auf 1 L aufgefüllt werden.

Flasche 3: $M(\text{MgCl}_2) = 95,21 \text{ g/mol}$

$$n(\text{MgCl}_2) = 1,265 \text{ mol} \quad m(\text{Lösung}) = 720,4 \text{ g} \quad V(\text{Lösung}) = 631,9 \text{ mL}$$

$$c = 2,001 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mL} \quad \text{Die Lösung hat bereits die gewünschte Konzentration.}$$

- b) $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g/mol}$ $d = 1,1887 \text{ g/cm}^3$,
 100 g Lösung entsprechen 84,13 mL mit maximal 0,453 mol NaCl.
 Für 2 Liter gesättigte Kochsalzlösung müssen $n = \frac{0,453 \text{ mol} \cdot 2000 \text{ mL}}{84,03 \text{ mL}} = 10,78 \text{ mol}$ gelöst werden. Dies sind 630,0 g Kochsalz, die auf ein Volumen von 2000 mL aufgefüllt werden müssen.

c) $K_L = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 / (1 \text{ mol/L})^3$
 $c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot c_{\text{OH}^-} \Rightarrow K_L = \frac{1}{2} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 \cdot \frac{1}{2} c_{\text{OH}^-} = \frac{1}{4} \cdot c_{\text{OH}^-}^3$
 $c_{\text{OH}^-} = \sqrt[3]{2 \cdot K_L} \text{ mol/L} \quad c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt[3]{2 \cdot K_L} \text{ mol/L} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot K_L} \text{ mol/L}$

- d) $K_L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3,89 \cdot 10^{-6}$ $K_L(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 4,27 \cdot 10^{-3}$
 $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,09 \text{ g/mol}$, $M(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}) = 315,46 \text{ g/mol}$
 Mit obiger Formel folgt für die molare Löslichkeit bzw. die Calcium/Barium-Konzentrationen:
 $c_{\text{Ca}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot K_L} \text{ mol/L} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot 3,89 \cdot 10^{-6}} = 0,010 \text{ mol/L} \triangleq 0,74 \text{ g Ca}(\text{OH})_2$,
 $c_{\text{Ba}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot K_L} \text{ mol/L} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot 4,27 \cdot 10^{-3}} = 0,102 \text{ mol/L} \triangleq 32,18 \text{ g Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$.
 0,74 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. 32,18 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ müssen auf 1 L aufgefüllt werden.

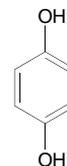
- e) Man stellt eine Lösung mit Bodenkörper her und filtriert vom Bodenkörper ab.

Lösung Aufgabe 1-3

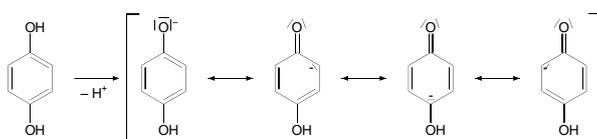
- a) $m(\text{C}) = \frac{12,01 \text{ g/mol} \cdot 1,87 \text{ g}}{44,01 \text{ g/mol}} = 0,501 \text{ g}$
 $m(\text{H}) = \frac{1,008 \text{ g/mol} \cdot 2 \cdot 0,376 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} = 0,042 \text{ g}$
 $m(\text{O}) = 0,766 \text{ g} - 0,501 \text{ g} - 0,042 \text{ g} = 0,223 \text{ g}$
 $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{0,501}{12,01} : \frac{0,042}{1,008} : \frac{0,223}{16,00} = 0,042 : 0,042 : 0,014$
 Gesuchte Verhältnisformel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$

Lösungen 1. Runde

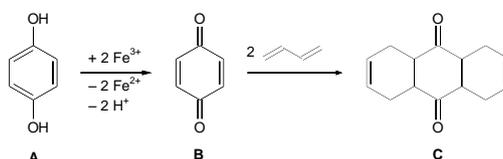
- b) Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwei Signale beobachtet: 149,79 ppm (s), 115,67 ppm (s). Das heißt, zwei der Kohlenstoffatome verhalten sich magnetisch äquivalent. Es muss also ein Symmetrieelement vorliegen, das die Kohlenstoffe ineinander überführt. Darüber hinaus deuten die chemischen Verschiebungen beider Signale auf ein aromatisches System hin. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 6,58 ppm. Es muss sich um eine aromatische Verbindung handeln. Weiterhin bedeutet die Beobachtung von zwei Singulett auf nicht koppelnde bzw. magnetisch äquivalente Wasserstoffatome hin. Es muss sich um Hydrochinon handeln. Summenformel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$



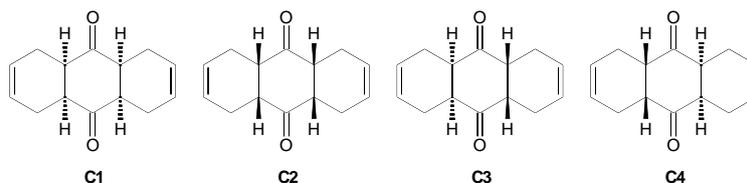
- c) Die negative Ladung des Anions wird durch mehrere Resonanzstrukturen stabilisiert, daher wird bevorzugt ein Proton abgegeben.



d)



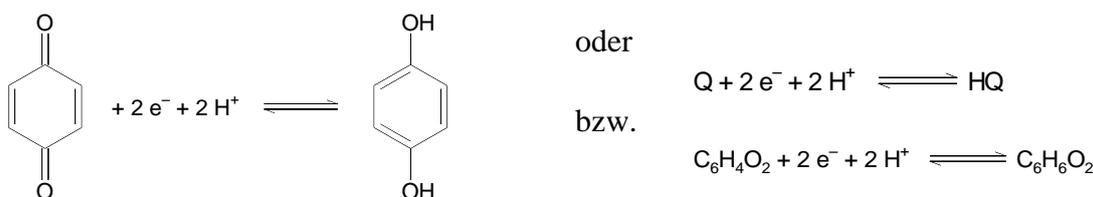
e)



Es handelt sich um Stereoisomere. C1/C2 sowie C3/C4 enthalten jeweils eine Spiegelebene und sind daher alle achiral.

C1, C2 = identisch (Mesoform), C3, C4 = identisch (Mesoform)

f)



g)
$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox}) \cdot (c^\circ)^{-1} \cdot c^2(\text{H}^+) \cdot (c^\circ)^{-2}}{c(\text{Red}) \cdot (c^\circ)^{-1}} \quad \text{mit } c^\circ = 1 \text{ mol/L}$$

$$E = 0,70 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1 \cdot (10^{-5,5})^2}{1} = 0,37 \text{ V}$$

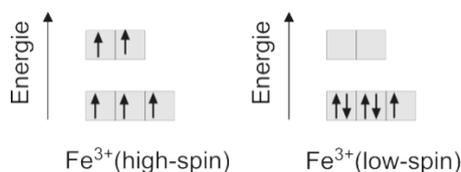
Lösungen 2. Runde



19,5 g entsprechen 0,5 mol, 1 mol Natriumamid liefert 1 mol Wasserstoff:

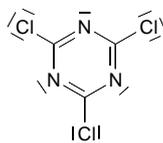
$$V(\text{H}_2) = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}} = 0,122 \text{ m}^3 = 12,2 \text{ L}$$

- f) Es ist eine Blaufärbung zu erwarten. Die Verbindung sollte sich aufgrund der enthaltenen Eisen(III)-Ionen im Magnetfeld paramagnetisch verhalten, unabhängig davon, ob eine high-spin- (5 ungepaarte Elektronen) oder eine low-spin-Konfiguration (1 ungepaartes Elektron) vorliegt.



Anmerkung: Eisen(II) liegt in Cyanid-Komplexen stets als low-spin-Konfiguration vor und würde sich diamagnetisch verhalten. Berliner Blau enthält aber Fe(III) und Fe(II).

- g) I: $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$, Cyanurchlorid, 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Cyanursäurechlorid, Canursäuretrichlorid



J: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Melamin, Cyanursäuretriamid, 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin

- h) K: Silberthiocyanat, Silberrhodanid, AgSCN
 L: Dirhodan, Dithiocyanat, Dicyanodisulfid, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$
 M: Pararhodan: $(\text{SCN})_x$

Als Pseudohalogen kann Dirhodan den Halogenen/der Gruppe 17 zugeordnet werden.

Lösung Aufgabe 2-2

- a) Es müssen zunächst die Verbindungen D, E und F betrachtet werden.

Aus den Daten der Elementaranalyse ergeben sich für die atomare Zusammensetzung von D, E und F folgende Verhältnisformeln:

Verbindung D

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = \frac{55,82}{12,01} : \frac{11,71}{1,008} : \frac{32,47}{14,01} = 4,65 : 11,62 : 2,32 = 2 : 5 : 1$$

⇒ **D: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_x$**

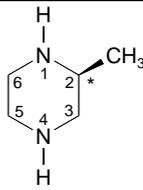
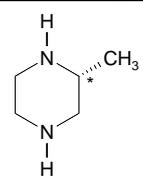
für die Verbindungen E und F folgt analog **E: $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_y$** und **F: $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_z$**

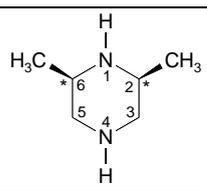
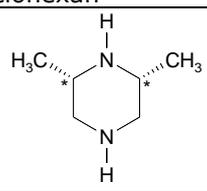
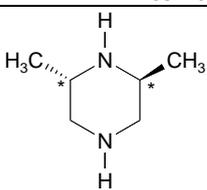
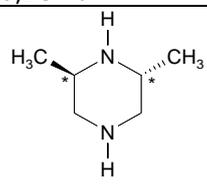
Da D, E und F jeweils mit vier Äquivalenten N-Alkylierungsmittel reagieren, muss jede dieser Verbindungen über zwei Stickstoffatome verfügen, die folgende Konnektivität aufweisen können: 1 x primär und 1 x tertiär oder 2 x sekundär.

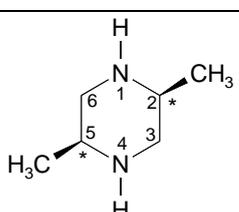
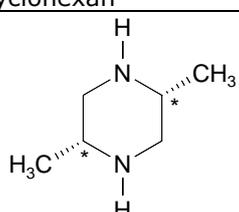
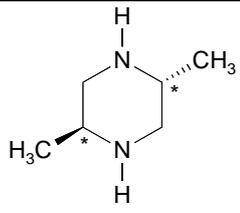
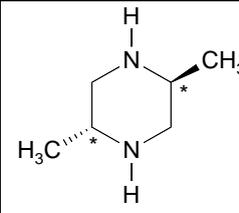
Daher folgt für die Indizes der Verhältnisformeln: $x = 2$, $y = 1$, $z = 2$

Da D, E und F Heterocyclen sind und keine anderen Heteroelemente außer Stickstoff enthalten sind, muss jeweils mindestens ein sekundäres Ring-Stickstoffatom vorliegen. Da D, E und F zu

Lösungen 2. Runde

E	$C_5H_{12}N_2$	2-Methylpiperazin, 2-Methyl-1,4-diazacyclohexan
Enantiomere		
	CIP: 2S	CIP: 2R
	Anteil an Gesamtausbeute 25 %	Anteil an Gesamtausbeute 25 %

F	$C_6H_{14}N_2$	2,6-Dimethylpiperazin, 2,6-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan
identisch, diastereomer zu den Enantiomeren		
	CIP: 2S, 6R	CIP: 2R, 6S
	Anteil an Gesamtausbeute 6,25 %	
Enantiomere		
	CIP: 2S, 6S	CIP: 2R, 6R
	Anteil an Gesamtausbeute 3,125 %	Anteil an Gesamtausbeute 3,125 %

F	$C_6H_{14}N_2$	2,5-Dimethylpiperazin, 2,5-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan
Enantiomere		
	CIP: 2S, 5S	CIP: 2R, 5R
	Anteil an Gesamtausbeute 3,125 %	Anteil an Gesamtausbeute 3,125 %
identisch, diastereomer zu den Enantiomeren		
	CIP: 2R, 6S	CIP: 2S, 6R
	Anteil an Gesamtausbeute 6,25 %	

b) Das Molvolumen V_m bei 298 K und 1013 hPa errechnet sich nach der allg. Gasgleichung:

$$V_m = (1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_m = 24,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

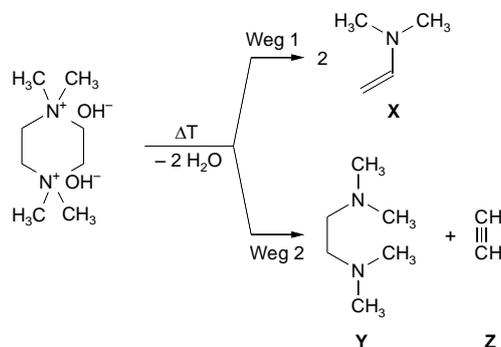
Lösungen 2. Runde

Für das aus D* entstandene Gas Z gilt dann $d = m/V \Rightarrow m = d \cdot V$

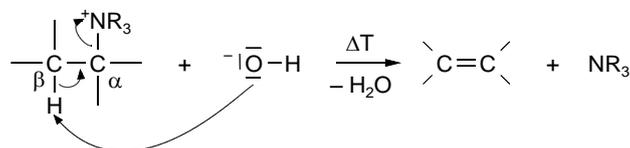
mit $m = n \cdot M$ und $n = 1 \text{ mol}$: $M = d \cdot V_m / 1 \text{ mol}$

$M = 1,064 \text{ kg/m}^3 \cdot 24,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 1 \text{ mol}$ $M = 26,03 \text{ g/mol}$

Das ist die molare Masse von Ethin.

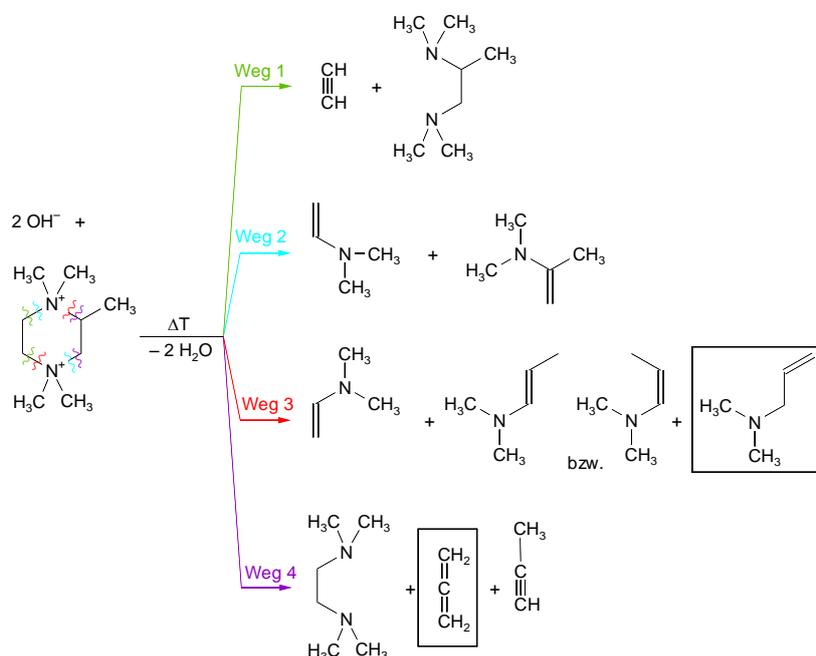


- c) Die Reaktionssequenz ist unter dem Namen *Hofmann-Eliminierung* bekannt. Hierbei handelt es sich um eine E2-Reaktion. Das Hydroxid-Anion abstrahiert ein zum Stickstoff-Atom β -ständiges Proton, so dass, neben Wasser, ein Trialkylamin und ein Alken entstehen:



Der Angriff des Hydroxid-Ions erfolgt erwartungsgemäß umso leichter, je geringer die sterische Behinderung am β -Kohlenstoff-Atom ist. Am leichtesten erfolgt der Angriff an eine β -ständige Methylgruppe ($-\text{CH}_3$), weniger bevorzugt an der Methylengruppe ($-\text{RCH}_2$) und am schwierigsten an einer Methingruppe ($-\text{R}_2\text{CH}$).

- d) Bevorzugt gebildete Produkte sind bei mehreren Möglichkeiten durch Kästen gekennzeichnet.



Lösung Aufgabe 2-3

a) Masse des eingesetzten Schwefels:

$$m(S) = \frac{m(SO_3) \cdot M(S)}{M(SO_3) \cdot 0,998}$$

$$m(S) = \frac{500 \text{ t} \cdot 32,1 \text{ g/mol}}{80,1 \text{ g/mol} \cdot 0,998}$$

$$m(S) = 201 \text{ t}$$

Frei werdende Wärmemenge Q:

$$\Delta H = 2 \cdot (-396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \cdot (-297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -198 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = \Delta H/2 \cdot n(SO_3)$$

$$Q = -99 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{500 \text{ t}}{80,1 \text{ g/mol}}$$

$$Q = 6,18 \cdot 10^8 \text{ kJ}$$

Masse nicht umgesetztes Schwefeldioxid m_n :

$$m_n(SO_2) = n(S) \cdot 0,2 \% \cdot M(SO_2)$$

$$m_n(SO_2) = \frac{200,78 \cdot 10^6 \text{ g}}{32,1 \text{ g/mol}} \cdot 0,002 \cdot 64,1 \text{ g/mol}$$

$$m_n(SO_2) = 0,8 \text{ t}$$

b) Bei Standardbedingungen gilt für die Reaktion nach Gleichung (1):

$$\Delta H = (2 \cdot (-396) - 2 \cdot (-297)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = (2 \cdot 257 - 2 \cdot 249 - 205) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -189 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = (2 \cdot 59,0 - 2 \cdot 46,5 - 31,9) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -6,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Gleichungen für Umrechnung auf die angegebenen Temperaturen:

$$\Delta H_{T_x} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \cdot \Delta T \quad \Delta S_{T_x} = \Delta S_{298} + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T_x}{298 \text{ K}}$$

Damit ergeben sich folgende Werte:

600 °C bzw. 873 K	700 °C bzw. 973 K
$\Delta T = 575 \text{ K}$	$\Delta T = 675 \text{ K}$
$\Delta H_{873} = -202,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{973} = -202,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S_{873} = -196,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{973} = -197,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	
$\Delta G_{873} = -30,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{973} = -10,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$	
$\ln K = -\Delta G / R \cdot T$	
$K_{873} = 67,2$	$K_{973} = 3,81$

Da die Reaktionspartner gasförmig sind, handelt es sich hier jeweils um K_p .

c) Van't Hoff'schen Reaktionsisobare:

$$\ln(K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad (2).$$

Nach b) ist $K_{p1} = 67,2$ und $\Delta H = -202,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Mit $T_1 = 873 \text{ K}$ und $T_2 = 973 \text{ K}$ ergibt sich:

$$\ln K_{p2} = \ln 67,2 + \frac{-202000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot (873^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 973^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \Rightarrow K_{p2} = 3,85$$

Gründe für die geringe Abweichung:

Lösungen 2. Runde

Gleichung (2) gilt unter der Voraussetzung, dass ΔH und ΔS konstant sind, also unabhängig von der Temperatur sind, was hier nicht der Fall ist.

- d) Bei 1500 °C entstehen bei ausreichender Luftmenge auch Stickoxide. Wegen des Sauerstoffunterschusses bildet sich kaum NO_x bzw. eventuell gebildetes wird durch Schwefel reduziert. Bei unter 700 °C findet praktisch keine NO_x -Bildung statt.

- e) Annahme: 100 mol Anfangsmischung 12 Punkte

$$x = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge } \text{O}_2}{\text{mol}} \quad p_{\text{akt}} = 1,02 \text{ bar} \quad K_p = 65,1$$

Gesamtstoffmenge im Gleichgewicht = $(100 - x)$ mol

		SO_2	O_2	SO_3	N_2
$\frac{\text{Stoffmenge}}{\text{mol}}$	vorher	10	11	0	79
$\frac{\text{Stoffmenge}}{\text{mol}}$	im Glw.	$10-2x$	$11-x$	$2x$	79
Molenbruch	im Glw.	$\frac{10-2x}{100-x}$	$\frac{11-x}{100-x}$	$\frac{2x}{100-x}$	$\frac{79}{100-x}$
Partialdruck	im Glw.	$\frac{10-2x}{100-x} \cdot 1,02$	$\frac{11-x}{100-x} \cdot 1,02$	$\frac{2x}{100-x} \cdot 1,02$	$\frac{79}{100-x} \cdot 1,02$

$$\text{Eingesetzt in das MWG: } 65,1 = \frac{\left(\frac{2x}{100-x} \cdot 1,02\right)^2}{\left(\frac{10-2x}{100-x} \cdot 1,02\right)^2 \cdot \left(\frac{11-x}{100-x} \cdot 1,02\right)}$$

$$65,1 = \frac{4x^2 \cdot (100-x)}{(10-2x)^2 \cdot (11-x) \cdot 1,02}$$

$$\Rightarrow x^3 - 19,79 x^2 + 137,06 x - 279,20 = 0 \quad x \approx 3,47$$

$$\Rightarrow \text{Stoffmenge im Gleichgewicht} = (100 - x) \text{ mol} = 96,53 \text{ mol}$$

davon Volumenanteil

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &: \frac{10-2 \cdot 3,47}{96,53} \cdot 100 \% = 3,2 \% \\ \text{SO}_3 &: \frac{2 \cdot 3,47}{96,53} \cdot 100 \% = 7,2 \% \\ \text{O}_2 &: \frac{11-3,47}{96,53} \cdot 100 \% = 7,8 \% \\ \text{N}_2 &: \frac{79}{96,53} \cdot 100 \% = 81,8 \% \end{aligned}$$

$$\text{Rel. Umsatz von Schwefeldioxid} = (10 \text{ mol} - 96,53 \cdot 0,032) / 10 \text{ mol} = 0,6911 \triangleq 69,11 \%$$

f) $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{gesamt}}} = \frac{p_i}{p_{\text{gesamt}}}$ mit $p_{\text{gesamt}} = 1,013 \text{ bar}$

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{gesamt}}$$

eingesetzt in die Gleichung für K_p (dabei sind die Drücke durch p° geteilt):

$$K_p = \frac{(x_{\text{SO}_3} \cdot 1,013)^2}{(x_{\text{SO}_2} \cdot 1,013)^2 \cdot x_{\text{O}_2} \cdot 1,013} \quad K_p = \frac{0,338^2}{0,309^2 \cdot 0,353 \cdot 1,013}$$

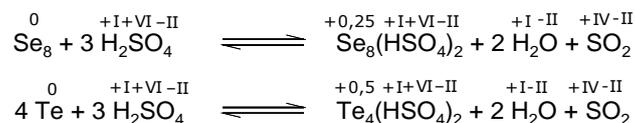
$$K_p = 3,35$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \Delta G = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} \cdot \ln 3,35$$

$$\Delta G = -10,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

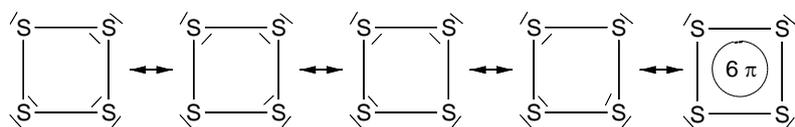
Lösung Aufgabe 2-4

a) Auch in Ionen-Schreibweise korrekt



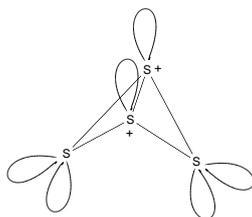
Alternativ können bei Selenhydrogensulfat den beiden brückenden Selenatomen die Oxidationsstufe +I zugeordnet werden, die anderen würden dann die Oxidationsstufe 0 erhalten (Ringstruktur, Aufgabenstellung)

b) Die Valenzelektronenzahl beträgt $4 \cdot 6 - 2 = 22$. Damit müssen 11 Elektronenpaare so verteilt werden, dass möglichst jedes Atom ein Elektronenoktett aufweist. Dafür müssten Doppelbindungen ausgebildet werden, dies ist aber durch die Ringstruktur nicht möglich (Geometrie erlaubt maximal 2 Doppelbindungen, 1 Elektronenpaar würde "übrigbleiben"). Daher müssen vier mesomere Grenzstrukturen angenommen werden, die in Summe zu einem System mit 6 "gemeinsam genutzten" Elektronen führen. Nach den Hückelregeln ($4n+2$ π -Elektronen, cyclisch und planar) gleicht die Elektronenverteilung des Systems formal einem Aromaten.

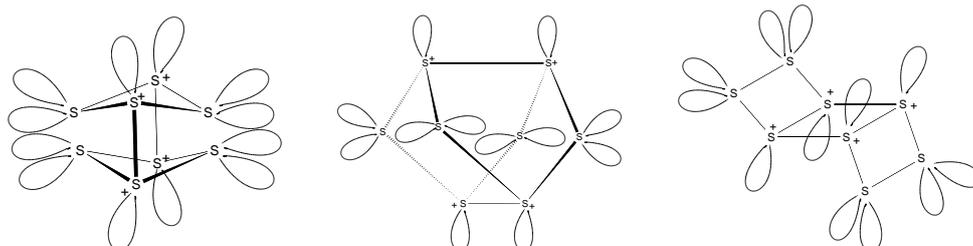


c) Mögliche Alternativen sind beispielsweise eine Butterfly-Struktur (i), unterschiedlich verknüpfte Dimere (S_4^{2+})₂ (ii) oder eine Kette (iii):

i)

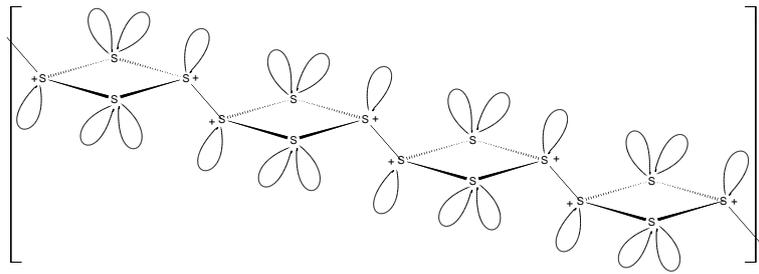


ii)



iii)

Lösungen 2. Runde

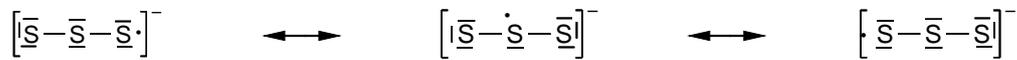


d)

Das Absorptionsmaximum bei 17000 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge von $1/(17000 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-1}) = 588 \text{ nm}$, d. h. das Teilchen absorbiert im gelben Bereich, die Schmelze erscheint dunkelblau.

Die Farbe ist auf die Anwesenheit von S_3^- -Anionen zurückzuführen.

Lewis-Strukturformel (19 Elektronen-System):

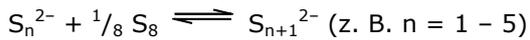


(eine mesomere Grenzstruktur ist ausreichend.)

e) Die Radikale dimerisieren:

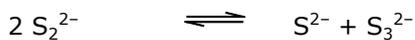


f) Schwefel reagiert mit (Poly)Sulfiden unter der Bildung höherer Polysulfide:



Zusatzinformation (nicht von den Schülern gefordert):

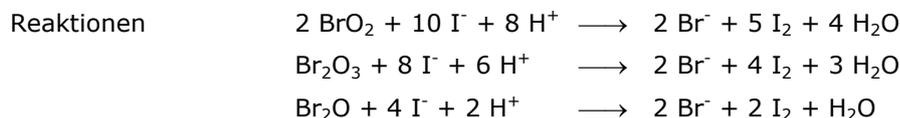
Zwischen den (Poly)Sulfid-Anionen finden in wässriger Lösung interionische Austauschreaktionen statt, die in rasch ablaufenden Gleichgewichten zu einer Vielzahl verschiedener Polysulfid-Anionen führen können.



Lösungen 3. Runde, Klausur 1

$$\frac{n(I_2)}{n(Br^-)} = \frac{y+x/2}{x} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{n(I_2)}{n(Br^-)} - 0,5$$

Oxid	$n(I_2)/\text{mol}$	$n(Br^-)/\text{mol}$	y/x	Formel
A	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	2	BrO₂
B	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	1,5	Br₂O₃
C	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	0,5	Br₂O



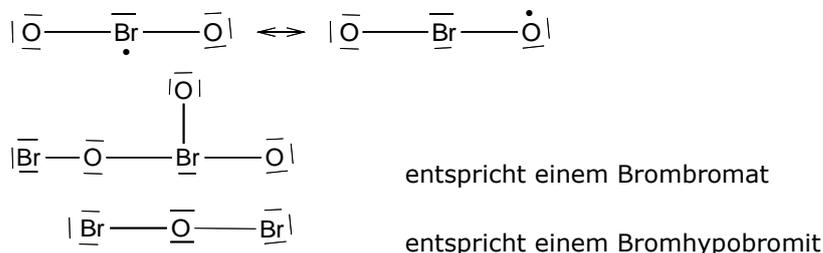
e)

$$m(\text{BrO}_2) = 79,9 \text{ g/mol} \cdot 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 16,0 \text{ g/mol} \cdot 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{15 \text{ mg}}$$

$$m(\text{Br}_2\text{O}_3) = 79,9 \text{ g/mol} \cdot 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 16,0 \text{ g/mol} \cdot 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{30 \text{ mg}}$$

$$m(\text{Br}_2\text{O}) = 79,9 \text{ g/mol} \cdot 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 16,0 \text{ g/mol} \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{25 \text{ mg}}$$

f)



Lösung Aufgabe 3-04



mit $c(\text{HA}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c(\text{A}^-) = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kann aus dem beschriebenen Versuch ermittelt werden, wobei die Platinelektrode eine Wasserstoffelektrode darstellt:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \text{mit } E = -0,315 \text{ V} \text{ und } E^\circ = 0 \text{ V}$$

$$-0,315 \text{ V} = \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA}) \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad K_S = \frac{3,00 \cdot 10^{-2} \cdot 4,70 \cdot 10^{-6}}{1,00 \cdot 10^{-3}} \quad K_S = 1,41 \cdot 10^{-4}$$

b) $n(\text{NaOH}) = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 34,7 \text{ mL} = 6,94 \text{ mmol}$

$$n(\text{HA}) = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{HA}) = m(\text{HA})/M(\text{HA}) \Rightarrow M(\text{HA}) = 1,36 \text{ g} / 6,94 \text{ mmol} = 196 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt ist gleich dem pH-Wert der Lösung des Salzes der Säure. Am Äquivalenzpunkt liegen $(34,7 + 50) \text{ mL} = 84,7 \text{ mL}$ einer Natriumgluconatlösung vor.

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{Na-Gluconat})$$

$$V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) = V(\text{Na-Gluconat}) \cdot c(\text{Na-Gluconat})$$

$$34,7 \text{ mL} \cdot 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 84,7 \text{ mL} \cdot c(\text{Na-Gluconat})$$

$$\Rightarrow c(\text{Na-Gluconat}) = 0,082 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

In dieser Lösung herrscht das Basengleichgewicht $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

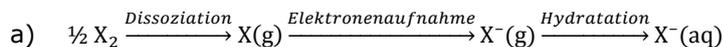
$$K_B = 10^{-14} / K_S \Rightarrow K_B(A^-) = 7,09 \cdot 10^{-11} \text{ (schwache Base)}$$

$$c(OH^-) = \sqrt{c(Na-Gluconat) \cdot K_B \cdot 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}} \quad c(OH^-) = \sqrt{0,082 \cdot 7,09 \cdot 10^{-11}} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(OH^-) = 2,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow pOH = 5,62 \quad pH = 8,38$$

Ein geeigneter Indikator ist Phenolphthalein.

Lösung Aufgabe 3-05



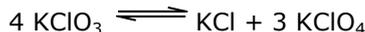
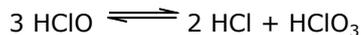
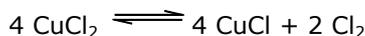
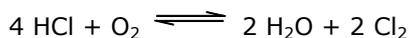
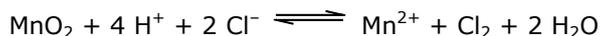
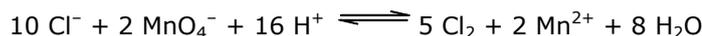
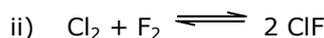
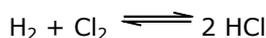
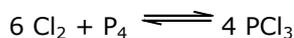
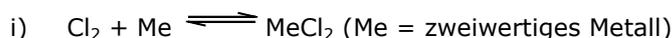
$$Cl: (+\frac{1}{2} \cdot 243 - 349 - 384) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -611,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F: (+\frac{1}{2} \cdot 159 - 328 - 458) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -706,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

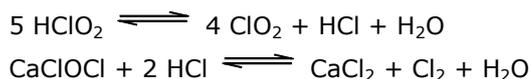
Damit sollte die Bildung von Fluorid-Anionen gegenüber der Bildung von Chlorid-Ionen bevorzugt ablaufen. Für die Reaktion $\frac{1}{2} F_2 + Cl(aq) \longrightarrow F^-(aq) + \frac{1}{2} Cl_2$ ergibt sich eine negative Reaktionsenthalpie (-95 kJ/mol) und, da die Änderung der Entropie nicht ausschlaggebend sein dürfte, auch ein negatives ΔG . Deshalb ist die Oxidation mit Fluor bevorzugt und nicht die durch die Rückreaktion beschriebene Oxidation durch Chlor.

b) Die I-I-Bindung ist am schwächsten, da hier der Bindungsabstand am größten ist. Über Br_2 zu Cl_2 steigt erwartungsgemäß die Bindungsenergie, da der Bindungsabstand kürzer wird und das bindende Elektronenpaar fester binden kann. Bei F_2 dagegen sinkt die Bindungsenergie wieder, da aufgrund der kurzen Bindungslänge die freien Elektronenpaare an den Fluorzentren wechselwirken und so die Bindung schwächen.

c) Beispiele sind



Lösungen 3. Runde, Klausur 1



d) $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Begründung über den Radius: Der Atomradius steigt von Fluor in Richtung zu Iod, so dass auch die Bindungslänge H-X zunimmt und der Wasserstoff immer weniger fest gebunden ist.

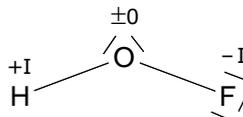
Begründung über HSAB: Ein Wasserstoff-Kation ist eine sehr harte Lewis-Säure. Die Härte der Lewis-Base sinkt von Fluorid in Richtung Iodid. Das Addukt H-F ist eine Kombination hart/hart und nach dem HSAB-Prinzip besonders stabil, ein Addukt H-I ist eine Kombination hart/weich und damit instabiler.

e) Anfangskonzentration $c_0(\text{HA}) = c(\text{HA})$, da HF nur wenig protolysiert, und $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$.

$$10^{-3,19} = \frac{c(\text{H}^+)/c_0 \cdot c(\text{A}^-)/c_0}{c_0(\text{HA})/c_0} = \frac{c(\text{H}^+)^2/(1 \text{ mol/L})^2}{0,1} \Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{10^{-3,19} \cdot 0,1} \text{ mol/L}$$

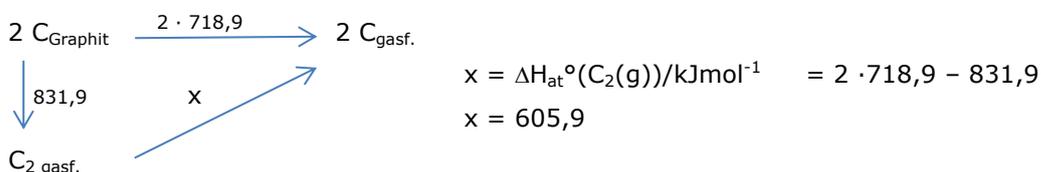
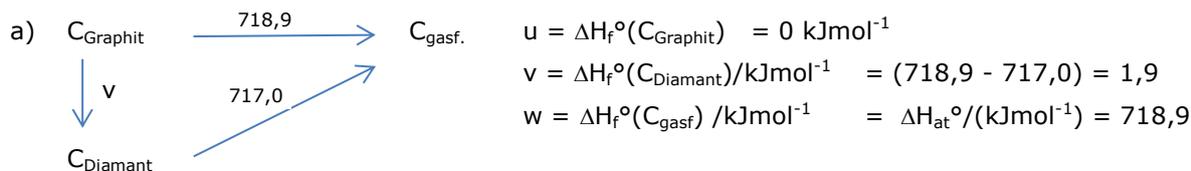
$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = 8,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \triangleq 8\% \text{ iger Protolyse}$$

f) Molekülgestalt nach VSEPR: gewinkelt:



g) $\text{HOI} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$

Lösung Aufgabe 3-06



b) Im Diamantkristall treten pro C-Atom $4 \cdot \frac{1}{2} = 2$ Bindungen auf:

$$\Rightarrow y = 717,0 \text{ kJmol}^{-1} : 2 = 358,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$z = x \text{ kJmol}^{-1} = 605,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

c) Bindungsenergie pro mol Kohlenstoff in Graphit:

$$1,5 \cdot \Delta H^\circ(\text{C-C, Graphit}) = 1,5 \cdot 473,3 \text{ kJmol}^{-1} = 710,0 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta = (718,9 - 710,0) \text{ kJmol}^{-1} = 8,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

Dieser Wert kann als Bindungsenergie zwischen den Schichten in Graphit gedeutet werden.

d) $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ I}(\text{g})$

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

im Gleichgewicht $p(I_2)_0 - x \quad 2x$
 $p_{\text{gesamt}} = p(I_2)_0 - x + 2x = p(I_2)_0 + x \quad \Rightarrow x = p_{\text{gesamt}} - p(I_2)_0$

$$K_p = K = \frac{p^2(I_{\text{Gleichgewicht}})/p^\circ{}^2}{p(I_{2,\text{Gleichgewicht}})/p^\circ} \quad \text{mit } p^\circ = 1 \text{ bar}$$

bei 1073 K	bei 1173 K
$x = (0,0760 - 0,0639) \text{ bar} = 0,0121 \text{ bar}$	$x = (0,0930 - 0,0693) \text{ bar} = 0,0237 \text{ bar}$
$p(I)_{\text{Gleichgewicht}} = 2x = 0,0242 \text{ bar}$	$p(I)_{\text{Gleichgewicht}} = 2x = 0,0474 \text{ bar}$
$p(I_2)_{\text{Gleichgewicht}} = (0,0639 - 0,0121) \text{ bar}$ $= 0,0518 \text{ bar}$	$p(I_2)_{\text{Gleichgewicht}} = (0,0693 - 0,0237) \text{ bar}$ $= 0,0456 \text{ bar}$
$K_{1073} = \frac{0,0242^2}{0,0518}$	$K_{1173} = \frac{0,0474^2}{0,0456}$
$K = 0,0113$	$K = 0,0493$

van't Hoff Gleichung: $\ln(K_{p1}/K_{p2}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$

$$\ln(0,0113/0,0493) = [-\Delta H^\circ/(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})] \cdot (1073^{-1} - 1173^{-1}) \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 154,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

bei 1100 K:

$$\ln(K_{1100}/0,0113) = [-154,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})] \cdot (1100^{-1} - 1073^{-1}) \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \ln K = -4,059$$

$$\Rightarrow K_{1100} = 0,0173$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1100 \text{ K} \cdot (-4,059)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = 37,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\Delta S^\circ = (154,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 37,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})/1100 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ = 106 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

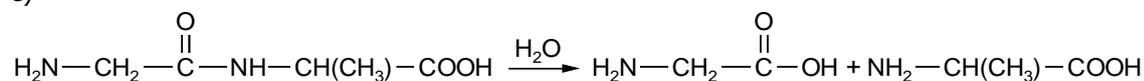
Lösung Aufgabe 3-07

a)

P_1 (pH = 2,35): $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (50%) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (50%)	P_2 (pH = 6,07): $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (100%)	P_3 (pH = 9,78): $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (50%) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (50%)
---	--	--

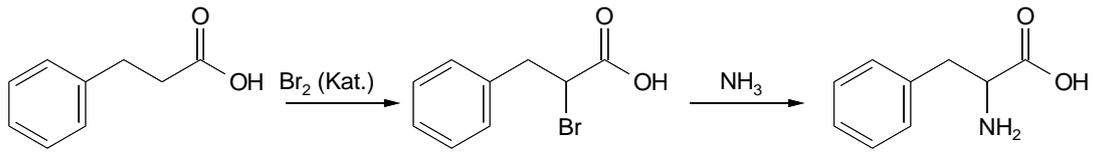
- b) Feststoff, weil - salzartiger Aufbau der Kristallstruktur durch Zwitterionen ($\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$).
 - starke intermolekulare (elektrostatische) Kräfte zwischen den unterschiedlichen Ladungen des Zwitterions.

c)

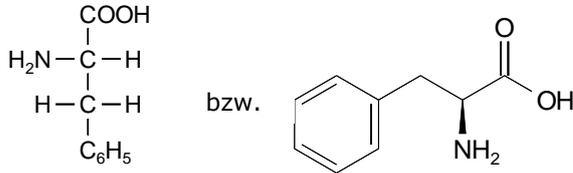


d)

Lösungen 3. Runde, Klausur 1



e)

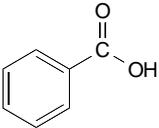


Lösung Aufgabe 3-08

1. $\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$
3. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_3$
4. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{H}_2\text{COH}$
5. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HCHO}$
6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_3$
7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{LiH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
8. $\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
9.
 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{\text{Kat.}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
10.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHR} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NHR} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NHR}$
11.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) + \text{CINHR} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NHR})$
12. $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

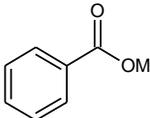
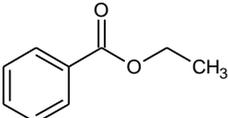
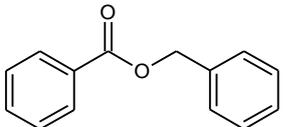
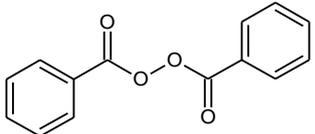
Lösung Aufgabe 3-09:

a)

A: 	B: 	R / U: CH ₃ Cl / AlCl ₃ S / V: Br ₂ / FeBr ₃ (AlBr ₃) T / W: COCl ₂ / AlCl ₃	X: KMnO ₄ oder MnO ₂ Y: Mg oder Li oder n-BuLi Z: H ₂ O
--	--	---	---

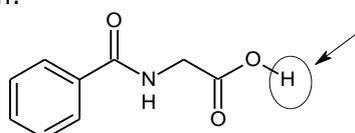
b) Toluol ist relativ ungefährlich und in großen Mengen verfügbar. Es lässt sich leicht durch Luft-sauerstoff (in der Industrie an einem V₂O₅-Katalysator) oder durch KMnO₄ oder MnO₂ (hier Beispiel 1) kostengünstig oxidieren mit weniger toxischen Chemikalien als in den beiden anderen vorgeschlagenen Verfahren.

c)

		Name und mögliche Anwendung
C		Natriumbenzoat / Kaliumbenzoat – Konservierungsstoff für saure Lebensmittel – Grundstoff für organische Synthesen
D		Ethylbenzoat / Benzoesäureethylester – Duft- und Aromastoff – aprotisches Lösungsmittel – Vergällungsmittel für Ethanol – Grundstoff für organische Synthesen
E		Benzylbenzoat / Benzoesäurebenzylester – Duft- und Aromastoff – aprotisches Lösungsmittel – Desinfektions- und Konservierungsmittel – Grundstoff für organische Synthesen
F		Dibenzoylperoxid – Radikalstarter für radikalische Polymerisationen – Desinfektionsmittel – Oxidations- und Bleichmittel

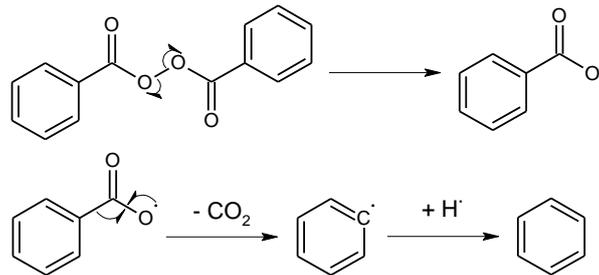
Verbindung **I** ist Benzoesäurechlorid

d) Hippursäure und acides Proton:



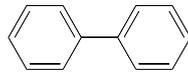
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

e) Zerfallsmechanismus von Verbindung **F** zu **A**:



Anmerkung: Das Wasserstoff-Radikal im Schema kann während der Polymerisation entweder frei vorliegen oder von einem anderen Kohlenwasserstoff abstrahiert werden.

Bei $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ handelt es sich um Biphenyl (Phenylbenzol), das Dimer des Phenylradikals, welches aus zwei dieser Radikale gebildet wird:

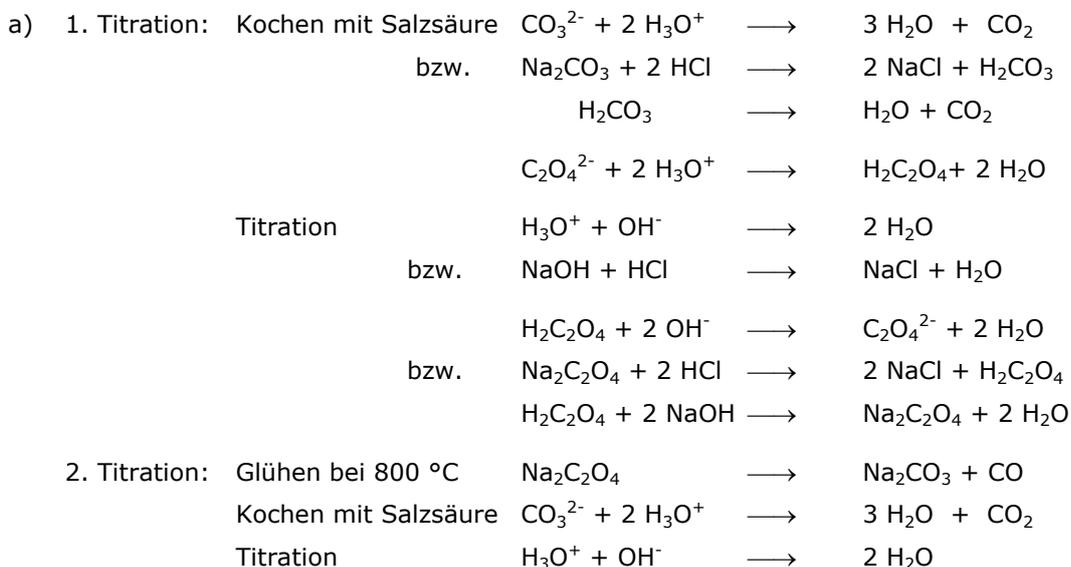


Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

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

Lösung Aufgabe 3-12



- b) 1. Titration: $n(\text{HCl, verbraucht}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$
- $$0,020 \text{ L} \cdot 0,2000 \text{ mol/L} - 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1016 \text{ mol/L} = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$
- $$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,5809 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$
- $$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,5809 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 105,99 \text{ g/mol} = 0,1676 \text{ g}$$
- ⇒ Anteil(**Na₂CO₃**) = 100 % · 0,1676 g / 0,7371 g = 22,74 % ≈ **22,7 %**
2. Titration: $n(\text{HCl, verbraucht}) = 2 \cdot [n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$
- $$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2274 \cdot 0,6481 \text{ g} / (105,99 \text{ g/mol}) = 1,3905 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$
- $$\Rightarrow 0,050 \text{ L} \cdot 0,2000 \text{ mol/L} - 0,01470 \text{ L} \cdot 0,1016 \text{ mol/L} = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2 \cdot 1,3905 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$
- $$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (4,2532 \cdot 10^{-3} - 1,3905 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} = 2,8627 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$
- $$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,8627 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 134,00 \text{ g/mol} = 0,3836 \text{ g}$$
- ⇒ Anteil(**Na₂C₂O₄**) = 100 % · 0,3836 g / 0,6481 g = 59,19 % ≈ **59,2 %**
- ⇒ Anteil(**NaCl**) = (100 - 22,74 - 59,19) % = 18,07 % ≈ **18,1 %**
- (Hinweis: Die Ergebnisse sollten mit 3 signifikanten Stellen angegeben werden.)

Lösung Aufgabe 3-13

- a) Es gibt 2 Lösungen, da nicht klar ist, welche Halbzelle die Anode bzw. die Kathode darstellt.

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$

$$E_{\text{bekannte Halbzelle}} = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 0,01$$

$$E_{\text{unbekannte Halbzelle}} = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln x$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

1. Fall: Die bekannte Halbzelle ist Anode

2. Fall: Die bekannte Halbzelle ist Kathode

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot (\ln x_1 - \ln 0,01)$$

$$\ln x_1 = 0,024 \text{ V} \cdot \frac{F}{R \cdot T} + \ln 0,01$$

$$\ln x_1 = -3,67 \quad x_1 = 0,025$$

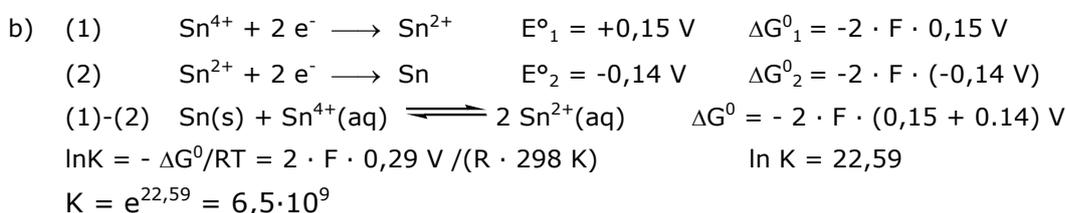
$$c_1 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot (\ln 0,01 - \ln x_2)$$

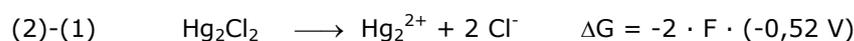
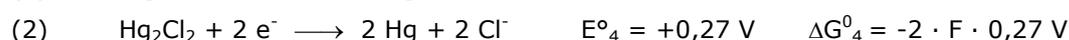
$$\ln x_2 = \ln 0,01 - 0,024 \text{ V} \cdot \frac{F}{R \cdot T}$$

$$\ln x_2 = -5,54 \quad x_2 = 3,9 \cdot 10^{-3}$$

$$c_2 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



c) Zuerst wird das Löslichkeitsprodukt bestimmt:



$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT = -2 \cdot F \cdot 0,52 \text{ V} / (R \cdot 298 \text{ K}) \quad \ln K = -40,5 \quad (K = K_L)$$

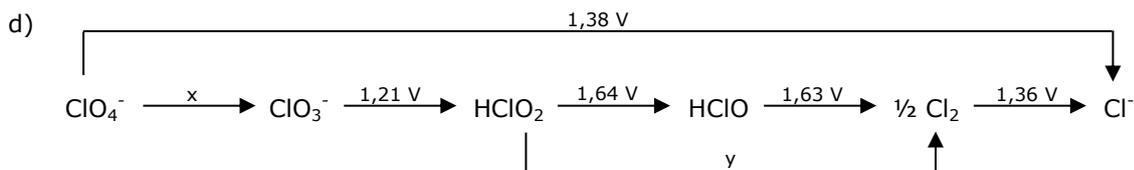
$$K_L = c(\text{Hg}_2^{2+})/1 \text{ mol/L} \cdot c(\text{Cl}^-)^2/(1 \text{ mol/L})^2 \quad K_L = e^{-40,5}$$

$$\text{Es sei } c(\text{Hg}_2^{2+})/1 \text{ mol/L} = x \quad \Rightarrow \quad c(\text{Cl}^-)/1 \text{ mol/L} = 2x$$

$$x \cdot (2x)^2 = e^{-40,5} \quad x^3 = \frac{1}{4} \cdot e^{-40,5} \quad x = 8,64 \cdot 10^{-7}$$

$$S = x \text{ mol/L} \cdot M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \quad S = 8,64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 472,1 \text{ g/mol}$$

$$S = 0,41 \text{ mg/L}$$



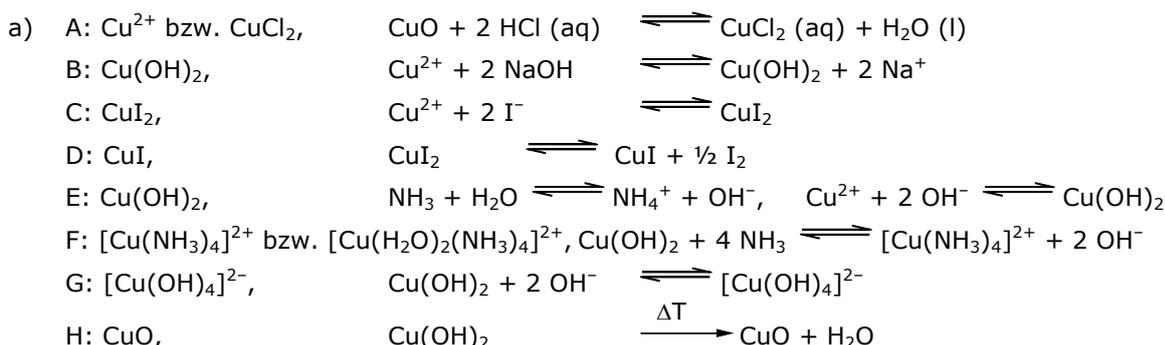
$$8 \cdot 1,38 \text{ V} = 2 \cdot x + 2 \cdot 1,21 \text{ V} + 2 \cdot 1,64 \text{ V} + 1 \cdot 1,63 \text{ V} + 1 \cdot 1,36 \text{ V} \quad x = 1,18 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ / \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}) = 1,18 \text{ V}$$

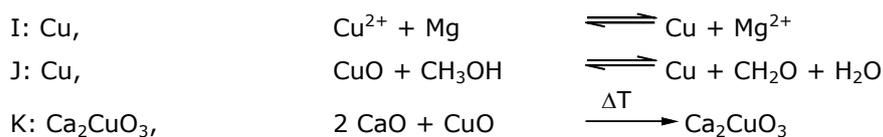
$$3 \cdot y = 2 \cdot 1,64 \text{ V} + 1,63 \text{ V} \quad y = 1,64 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}) = 1,64 \text{ V}$$

Lösung Aufgabe 3-14



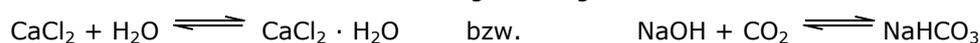
Lösungen 3. Runde, Klausur 2



- b) Bei der Elementaranalyse wird die organische Verbindung mit Kupfer(II)-oxid (und ggf. durch das Trägergas O_2) zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert.



Die beiden Röhrrchen dienen dazu die gasförmigen Produkte zu absorbieren:



Durch die Massendifferenz können die entstandenen Stoffmengen von Wasser und Kohlenstoffdioxid bestimmt und auf den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zurückgerechnet werden. Die Masse an Sauerstoff ergibt sich durch Differenzbildung $m_{\text{O}_2} = m_{\text{Probe}} - m_{\text{H}_2} - m_{\text{C}}$.

c) Kupferanteil in X: $\frac{0,3997}{1,256} \cdot 100 \% = 31,84 \%$

Sauerstoffanteil in X: $(100 - 31,84 - 4,04 - 24,09) \% = 40,03 \%$

$$n(\text{Cu}) : n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{31,84}{63,55} : \frac{24,09}{12,01} : \frac{4,04}{1,008} : \frac{40,03}{16} = 0,50 : 2,01 : 4,01 : 2,50$$

\Rightarrow Verhältnisformel von X: $(\text{CuC}_4\text{H}_8\text{O}_5)_n$

- d) Der Massenverlust beträgt $\Delta m = 9,1\% \cdot M(\text{X}) \text{ g/mol} = 1 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 18,02 \text{ g/mol}$

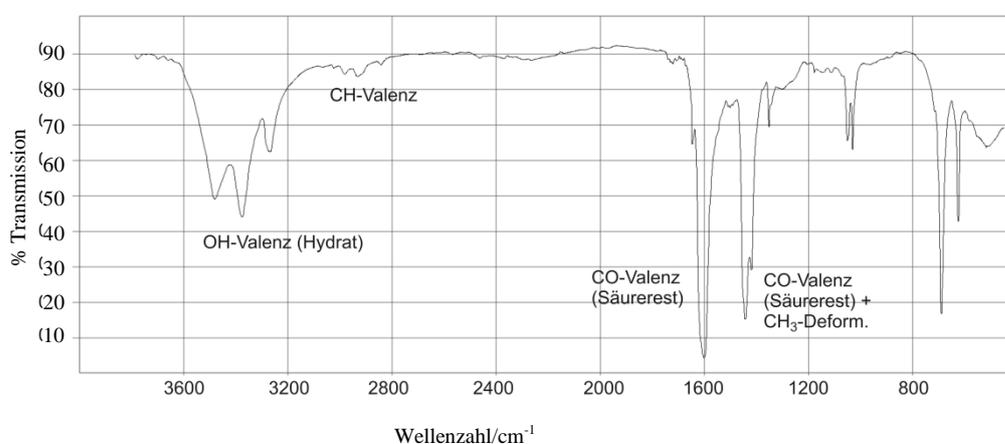
$$M(\text{X}) = (18,02 \text{ g/mol} \cdot 100) / 9,1 \approx 198 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CuC}_4\text{H}_8\text{O}_5) = 199,7 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow n = 1$$

Summenformel von X: $\text{CuC}_4\text{H}_8\text{O}_5$, als Monohydrat: $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- e) Das IR-Spektrum zeigt starke C-O-Valenzschwingungen bei ca. 1600 und 1400 cm^{-1} , die Säureresten RCOO^- zugordnet werden können.

Damit ergibt sich als Verbindung $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kupferacetatmonohydrat.



- f) magnetisches Verhalten: Kupfer(I) besitzt keine ungepaarten Elektronen (d^{10} -System) und verhält sich daher diamagnetisch. Kupfer(II) besitzt ein d^9 -System und damit ein ungepaartes Elektron und verhält sich daher paramagnetisch. Durch Messung der magnetischen Eigenschaften kann man daher zwischen Cu(I) und Cu(II) unterscheiden.

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

evtl. Farbe: Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Verbindungen könnten sich in der Farbe unterscheiden. Kupfer(I)-Verbindungen sind oft farblos, da eine Farbe durch d->d-Übergänge nicht möglich ist. Kupfer(II)-Verbindungen sind in Abhängigkeit der Liganden mehr oder weniger stark gefärbt. Bei gleichen Liganden sind Kupfer(II)-Verbindungen zumeist intensiver gefärbt als entsprechende Kupfer(I)-Verbindungen.

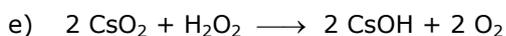
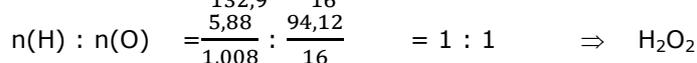
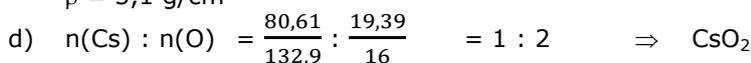
Lösung Aufgabe 3-15



c) Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle = 2

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \rho = \frac{2 \cdot [M(\text{Mn}) + 2 \cdot M(\text{O})] / N_A}{a \cdot b \cdot c} = \frac{2 \cdot [54,94 \text{ g/mol} + 2 \cdot 16,00 \text{ g/mol}] / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{(4,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$\rho = 5,1 \text{ g/cm}^3$$



f) Pyrolusit ist ein Oxid mit der Oxidationszahl -II für Sauerstoff, kein Peroxid bzw. Mangan hat im Mangandioxid die Oxidationszahl +IV, so dass Sauerstoff -II haben muss. Die Beschriftung ist also falsch.

Oxide: z.B. $\text{CrO}_2, \text{MnO}_2, \text{PbO}_2, \text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{GeO}_2$

Peroxide: z.B. $\text{CaO}_2, \text{BaO}_2, \text{MgO}_2$

Lösung Aufgabe 3-16

a) Mangansulfat: MnSO_4 Manganion: Mn^{3+}



Syn- bzw. Komproportionierung

d) Bei 0. Reaktionsordnung müsste die Abnahme der Konzentration in gleichen Zeitintervallen gleich sein, z.B von 0 min \longrightarrow 9 min ($\Delta c = -4,77 \text{ mmol}$) und von 9 min \longrightarrow 18 min ($\Delta c = -3,60 \text{ mmol}$). Das ist nicht der Fall \Rightarrow Reaktionsordnung $\neq 0$.

Reaktion 1. Ordnung, zeichnerisch: Die Auftragung von $\ln c$ gegen t ($\ln c = f(t)$) ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k$.

Reaktion 1. Ordnung, rechnerisch: $c = c_0 \cdot e^{-kt} \Rightarrow \ln c = \ln c_0 - kt \Rightarrow k = \frac{\ln c_0 - \ln c}{t}$

n	0	1	2	3	4	5	6	7
t in min	0	9,0	18,0	25,0	32,0	44,0	50,0	56,0
c(Komplex) in mmol/L	20,07	15,30	11,70	9,51	7,74	5,34	4,47	3,74
k in 10^{-2} min^{-1}	-	3,015	2,998	2,988	2,978	3,009	3,004	3,000

Die k-Werte stimmen hinreichend genau über ein \Rightarrow Reaktion 1. Ordnung.

Mittelwert $k = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(Es gibt andere Möglichkeiten des rechnerischen Nachweises.)

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

- e) $k = A \cdot e^{-E_a/RT} \Rightarrow k_1 \cdot e^{E_a/RT_1} = k_2 \cdot e^{E_a/RT_2}$
 $\ln(k_1/k_2) = \frac{E_a}{R \cdot T_2} - \frac{E_a}{R \cdot T_1} \qquad E_a = \frac{\ln(k_1/k_2) \cdot R}{1/T_2 - 1/T_1}$
 $E_a = \frac{\ln(3,80 \cdot 10^{-3} / 5,00 \cdot 10^{-4}) \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{1/287 \text{ K} - 1/303 \text{ K}} \qquad E_a = 91,6 \text{ kJmol}^{-1}$
- f) $\frac{1}{2} \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k \qquad \text{und} \qquad k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
 Um k zu bestimmen, kann man die Gleichung $k_1 \cdot e^{E_a/RT_1} = k_2 \cdot e^{E_a/RT_2}$ verwenden:
 $k_{80 \text{ }^\circ\text{C}} = k_{30 \text{ }^\circ\text{C}} \cdot e^{E_a/RT_1} / e^{E_a/RT_2}$
 $k_{80 \text{ }^\circ\text{C}} = 3,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot e^{(91600 \text{ J/mol}) / (8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 303 \text{ K})} / e^{(91600 \text{ J/mol}) / (8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 353 \text{ K})}$
 $k_{80 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,655 \text{ s}^{-1} \Rightarrow t_{1/2, 80 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,06 \text{ s}$
 (Mit $E_a = 92,0 \text{ kJmol}^{-1}$ ergeben sich analog $k_{80 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,670 \text{ s}^{-1}$ und $t_{1/2, 80 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,03 \text{ s}$)
 (Man könnte auch A aus $A = k \cdot e^{E_a/RT}$ mit den Werten von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmen ($3,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und dann mit derselben Gleichung für $T = 353 \text{ K}$ ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) $k_{80 \text{ }^\circ\text{C}}$. Es ergibt sich derselbe Wert.)
- g) In allen Fällen hat die Reaktionsgeschwindigkeit die Einheiten $\text{Konz} \cdot \text{Zeit}^{-1}$
 z.B. $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- i) Reaktionsordnung 2, k_i : $\text{Konz}^{-1} \cdot \text{Zeit}^{-1}$
 ii) Reaktionsordnung 0, k_{ii} : $\text{Konz} \cdot \text{Zeit}^{-1}$
 iii) Reaktionsordnung 1,5, k_{iii} : $\text{Konz}^{-1/2} \cdot \text{Zeit}^{-1}$
- h) z.B. $A \longrightarrow B + C \qquad A + B \longrightarrow C$
- i) I Aktivierungsenergie der Reaktion $A + B \longrightarrow X$ und
 Aktivierungsenergie der Reaktion $A + B \longrightarrow C + D$
 II Reaktionsenergie für $A + B \longrightarrow X$
 III Aktivierungsenergie der Reaktion $C + D \longrightarrow X$
 IV Reaktionsenergie der Reaktion $A + B \longrightarrow C + D$
 V Aktivierungsenergie der Reaktion $X \longrightarrow C + D$
- j) Richtig sind die Aussagen i), iv), v), vi), viii)

Lösung Aufgabe 3-17

a) R/S-Regeln

Prioritäten der Liganden	Verbindung 1	Verbindung 2
1 (höchste)	$\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Br
2	CH_2CH_3	Cl
3	CH_3	F
4 (niedrigste)	H	H

- Ligand geringster Priorität (Nr. 4) nach hinten, Liganden Nr. 1 – 3 liegen vorne.
- Festlegung des Drehsinns: Pfeil von Ligand Nr. 1 über Ligand 2 zum Liganden 3 verläuft im Uhrzeigersinn \Rightarrow R-Konfiguration.

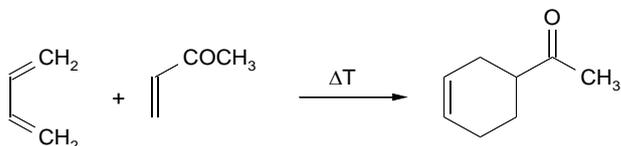
b) Prioritäten: $\text{Cl} > \text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$

- i) R-Konfiguration ii) S-Konfiguration iii) R-Konfiguration

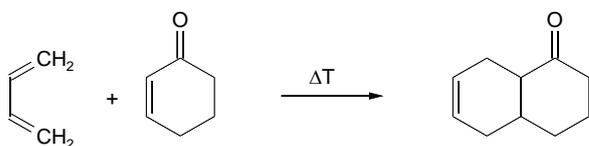
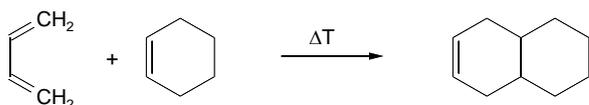
- c) Paar 1: identische Konfigurationen
 Paar 2: unterschiedliche Konfigurationen – Spiegelbildisomerie
 Paar 3: unterschiedliche Konfigurationen – Spiegelbildisomerie

Lösung Aufgabe 3-18

- a) Verbindung 2 führt zum Additionsprodukt 3-Cyclohexenylmethylketon:



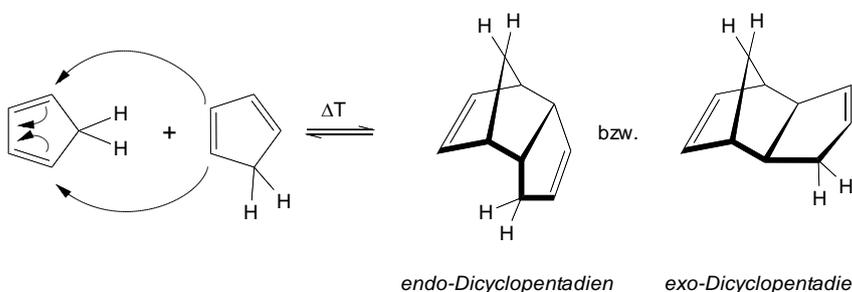
- b) Cycloadditionsprodukte



- c) Reaktionsfähigkeit von Dienophilen:

Je stärker die, der Doppelbindung benachbarten, Kohlenstoff-Atome polarisiert werden, desto schneller kann sich das Additionsprodukt bilden. Die Polarisation wird durch elektronenziehende Substituenten wie beispielsweise C=O an diesem Kohlenstoff-Atom ermöglicht. Die zweite Reaktion sollte daher bevorzugt ablaufen.

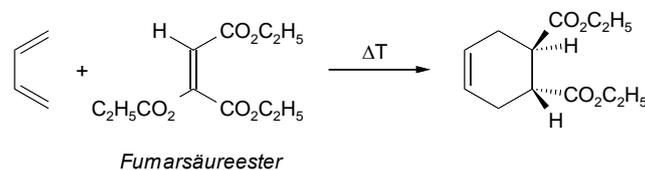
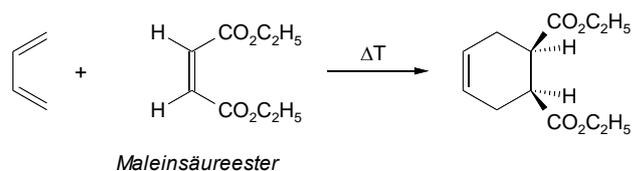
- d) Dimeres 1,3-Cyclopentadien:



(Anmerkung: Es muss nur eines der beiden möglichen Produkte angegeben werden).

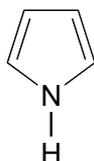
- e) Stereospezifische Umsetzungen in Cycloadditionen:

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

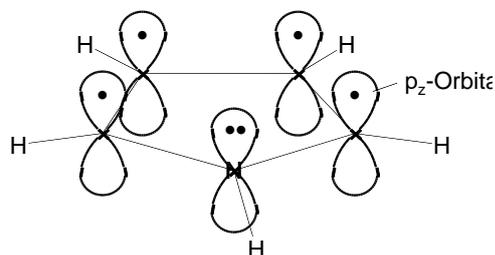


Lösung Aufgabe 3-19

a) Strukturformel von Pyrrol



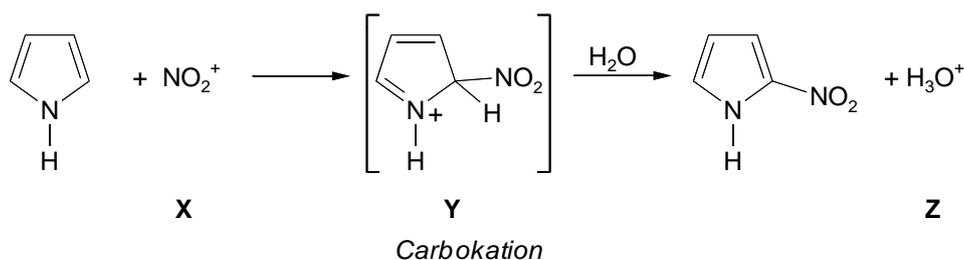
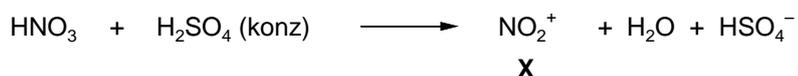
b)



weiter b) Aromatisches System: Planares Grundgerüst (sp^2 -Hybridisierungen) aus 4 Kohlenstoff-Atomen und einem Stickstoff-Atom. Senkrecht p_z -Orbitale mit insgesamt 6 π -Elektronen (Hückelregel, $4n+2$)

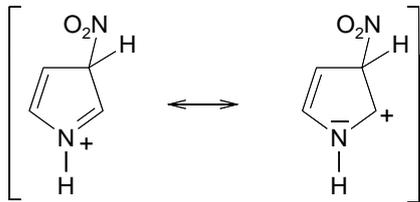
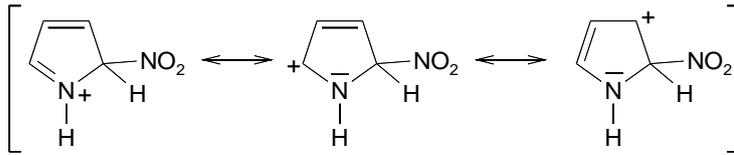
Aus diesem Grund zeigt Pyrrol keine typischen Reaktionen von Doppelbindungen. Weiterhin ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom in das aromatische π -System integriert und steht für typische Säure-Base-Reaktionen (Protonenakzeptor) nicht zur Verfügung.

c)

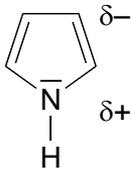


Lösungen 3. Runde, Klausur 2

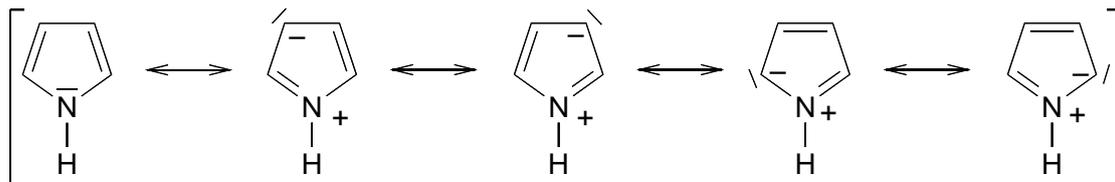
d)



e) Dipolmoment von Pyrrol



Begründung durch Resonanzstrukturen



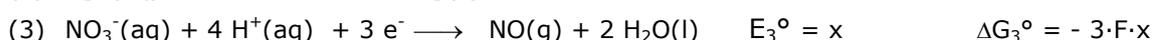
Lösungen der theoretischen Klausur 4. Runde 2013

Lösung Aufgabe 4-01

- a) $3 \text{ Ag(s)} + \text{ NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + \text{ NO(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$ (1)
- b) $\Delta G = 3 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{NO}) + 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [3 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Ag}) + \Delta G_f^\circ(\text{NO}_3^-) + 4 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}^+)]$
 $\Delta G = [3 \cdot 77,1 + (90,3 - 0,298 \cdot (210,6 - \frac{1}{2} \cdot 191,5 - \frac{1}{2} \cdot 205,0)) + 2 \cdot (-285,9 - 0,298 \cdot (69,9 - 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 205,0))] - (-110,5)$ kJ/mol
 $\Delta G = -46,1$ kJ/mol < 0 \Rightarrow Die Reaktion ist exergonisch.

- c) Es wird das Standardpotenzial von $\text{NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ berechnet und mit $\text{E}^\circ(\text{Au}^{3+} + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Au})$ verglichen.

Die Reaktion (1) lässt sich durch die folgenden Teilreaktionen darstellen:



(1) = (3) - 3 \cdot (2) $\Rightarrow \Delta G_1^\circ = \Delta G_3^\circ - 3 \cdot \Delta G_2^\circ$

$-45000 \text{ J/mol} = -3 \cdot F \cdot (x + 0,800 \text{ V})$

$\frac{45000 \text{ J/mol}}{3 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = x - 0,800 \text{ V} \Rightarrow E^\circ(\text{NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{ H}_2\text{O}) = 0,955 \text{ V}$

Damit lässt sich Silber mit dem kleineren Redoxpotenzial 0,8 V zwar oxidieren, Gold aber mit dem höheren Potenzial von 1,42 V aber nicht.

(Die Standardpotenziale beziehen sich auf Lösungen mit der Aktivität 1. Selbst wenn man eine viel höhere Aktivität annimmt, steigt das Redoxpotenzial nicht über +1 V.)

Lösung Aufgabe 4-02

- a) Schritt 2 hat die geringere Aktivierungsenergie, so dass die Geschwindigkeitskonstante für $\text{B} \longrightarrow \text{C}$ (k_2) sehr viel größer ist als die für $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ (k_1). Sobald sich also etwas B gebildet hat, reagiert es weiter zu C. Das bewirkt, dass die Konzentration von B immer sehr klein ist entsprechend Bild iii).
- b) Die steady state approximation kann auf NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ und NH_4^+ angewendet werden:

$d(\text{NH}^+)/dt = 0 = k_1 \cdot [\text{N}^+] \cdot [\text{H}_2] - k_2 \cdot [\text{NH}^+] \cdot [\text{H}_2] \Rightarrow [\text{NH}^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{N}^+]}{k_2}$

$d(\text{NH}_2^+)/dt = 0 = k_2 \cdot [\text{NH}^+] \cdot [\text{H}_2] - k_3 \cdot [\text{NH}_2^+] \cdot [\text{H}_2]$
 $\Rightarrow [\text{NH}_2^+] = \frac{k_2 \cdot [\text{NH}^+]}{k_3} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{N}^+]}{k_3 \cdot k_2} \Rightarrow [\text{NH}_2^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{N}^+]}{k_3}$

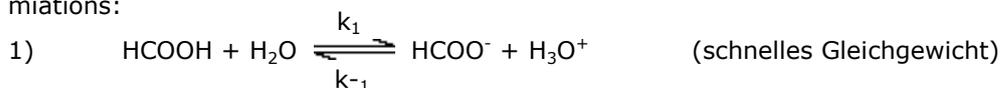
$d(\text{NH}_3^+)/dt = 0 = k_3 \cdot [\text{NH}_2^+] \cdot [\text{H}_2] - k_4 \cdot [\text{NH}_3^+] \cdot [\text{H}_2]$
 $\Rightarrow [\text{NH}_3^+] = \frac{k_3 \cdot [\text{NH}_2^+]}{k_4} \Rightarrow [\text{NH}_3^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{N}^+]}{k_4}$

$d(\text{NH}_4^+)/dt = 0 = k_4 \cdot [\text{NH}_3^+] \cdot [\text{H}_2] - k_5 \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{e}^-] - k_6 \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{e}^-]$
 $\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{k_4 \cdot [\text{NH}_3^+] \cdot [\text{H}_2]}{(k_5 + k_6) \cdot [\text{e}^-]} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{N}^+] \cdot [\text{H}_2]}{(k_5 + k_6) \cdot [\text{e}^-]}$

Lösungen 4. Runde

c)
$$d(\text{NH}_3)/dt = k_5 \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{e}^-] = \frac{k_1 \cdot k_5 \cdot [\text{N}^+] \cdot [\text{H}_2]}{k_5 + k_6} = k \cdot [\text{N}^+] \cdot [\text{H}_2] \quad \text{mit } k = \frac{k_1 \cdot k_5}{k_5 + k_6}$$

d) Die erste Reaktion könnte das Protolysegleichgewicht sein, der zweite die Oxidation des Formations:



Reaktion 2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt $\Rightarrow v = k_2 \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{Br}_2]$. Die sehr große Konzentration von Wasser wird, wie auch in den weiteren Berechnungen, als konstant angenommen und geht damit direkt in k_2 bzw. K_c ein.

Nimmt man an, dass das Gleichgewicht zwischen Ameisensäure und Formiation weitgehend unbeeinflusst durch Reaktion 2) ist, kann man die übliche Gleichgewichtskonstante K_c schreiben als

$$K_c = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \quad \Rightarrow [\text{HCOO}^-] = K_c \cdot \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v = k_2 \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{Br}_2] = k_2 \cdot K_c \cdot \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot [\text{Br}_2]$$

$$\Rightarrow v = k_{\text{obs}} \cdot \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{mit } k_{\text{obs}} = k_2 \cdot K_c$$

(Benutzt man dem quasistationären Zustand für HCOO^- und bezieht man Wasser in k_1 ein,

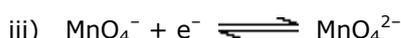
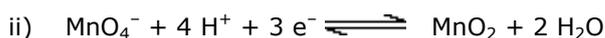
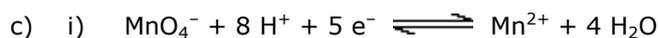
ergibt sich $v = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot [\text{HCOOH}] \cdot [\text{Br}_2]}{k_{-1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_2 \cdot [\text{Br}_2]}$. Nach den Angaben in der Aufgabe ist $k_2 \ll k_{-1}$. Damit

$$\text{ergibt sich } v = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot [\text{HCOOH}] \cdot [\text{Br}_2]}{k_{-1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{mit } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}})$$

Lösung Aufgabe 4-03

a) $[\text{Ar}]3d^54s^2$

b) Am stabilsten ist die Oxidationsstufe +II, da hier eine halbbesetzte d-Schale (d^5 -Elektronenkonfiguration) vorliegt.

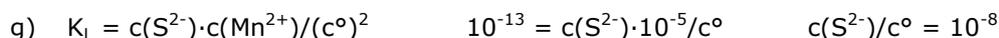
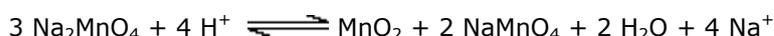


d) Eisen muss als Eisen(II) und in schwefelsaurer Lösung vorliegen. Auf Grund der Eigenfarbe von Fe(III)-chlorid bzw. den Chloridokomplexen (erschweren die Endpunktserkennung) sowie der (möglichen) Chlorentwicklung (Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat) darf nicht mit Salzsäure angesäuert werden.

(Anmerkung: Auch Eisen(III)-nitrat besitzt in wässriger Lösung eine gelbe Farbe. Allgemein lassen sich durch Zugabe von Phosphorsäure Eisen(III)-Kationen komplexieren. Damit wird die Bildung des gelben Eisen(III)-nitrats verhindert.)

Lösungen 4. Runde

e) Die Endpunktsbestimmung erfolgt anhand der Eigenfarbe von Permanganat, die nach beendeter Titration bestehen bleibt.



Die Sulfidkonzentration berechnet sich in Abhängigkeit des pH-Wertes wie folgt:



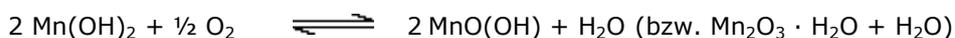
$$K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c^\circ} = 10^{-6,9} \quad K_{S2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-) \cdot c^\circ} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-) \cdot c^\circ} = 10^{-12,9}$$

$$K_{S1} \cdot K_{S2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot (c^\circ)^2} = 10^{-19,8}$$

$c(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-1} \text{ mol/L}$:

$c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-20,8} \cdot (c^\circ)^3, \quad c(\text{S}^{2-}) = 10^{-20,8} \cdot (c^\circ)^3 / c^2(\text{H}^+)$

$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{10^{-5} \cdot 10^{-20,8}}{10^{-13}}} \text{ mol/L} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \text{pH} = 6,4$$



Die Oxidation kann teilweise auch bis zum Mn(IV) gehen:



i) Es entsteht eine Mischung aus Mangan(II)-hydroxid und dem Hexamminkomplex:



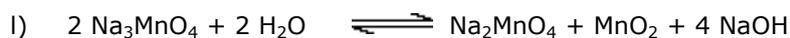
j)

Anion	MnO_4^{4-}	MnO_4^{3-}	MnO_4^{2-}	MnO_4^-
Oxidationsstufe	+IV	+V	+VI	+VII
Name	Manganit	Hypomanganat	Manganat	Permanganat

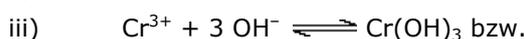
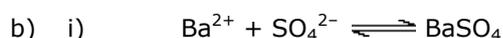
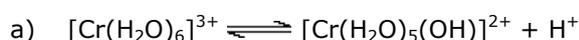
k) Mögliche Natriumtetraoxomanganate sind Na_4MnO_4 , Na_3MnO_4 , Na_2MnO_4 , NaMnO_4 . Für die Verbindung $4\text{X} \cdot \text{NaOH} \cdot 48 \text{H}_2\text{O}$ folgt

X	Na_4MnO_4	Na_3MnO_4	Na_2MnO_4	NaMnO_4
m-% Mangan	12,6	13,3	14,1	14,9

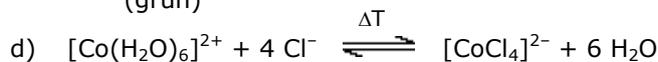
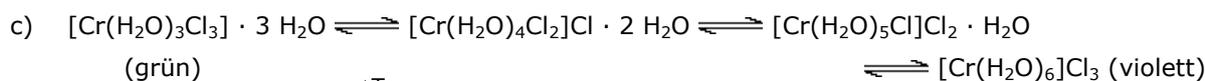
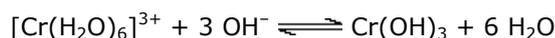
Verbindung X sollte auf Grund des Mn(V)-Gehaltes blau gefärbt sein.



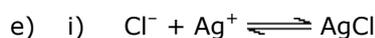
Lösung Aufgabe 4-04



Lösungen 4. Runde



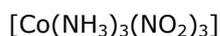
Anmerkung: Auch Lösungen in denen anstelle des Tetrachlorido- ein Hexachlorido-Komplex postuliert wird, werden als richtig gewertet.



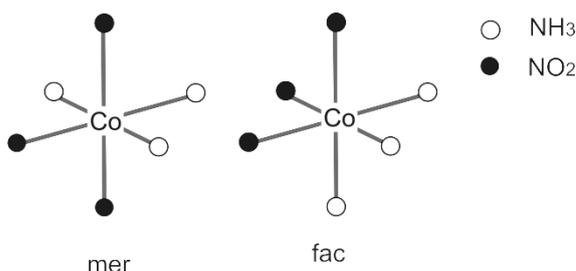
ii) mit Natronlauge tritt keine Reaktion ein (weder Bildung von Ammoniak noch Fällung des Hydroxides)

f) $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_5$ sollte die geringste Leitfähigkeit aufweisen, da die Verbindung in wässriger Lösung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ vorliegt. Somit stehen drei Ionen zur Verfügung. Bei den beiden anderen Salzen entstehen bei deren Lösen jeweils vier Ionen. Im Falle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ist zwar zu erwarten, dass nach und nach der Wasserligand gegen Chlorid ausgetauscht wird und dann weniger als vier Ionen zur Leitung zur Verfügung stehen, jedoch soll dies hier, wie in der Aufgabenstellung formuliert, nicht berücksichtigt werden.

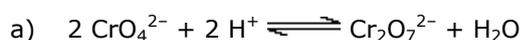
g) Der Komplex zerfällt beim Lösen nicht in Ionen, die eine Leitfähigkeit ermöglichen könnten:



Denkbar sind zwei Strukturisomere:

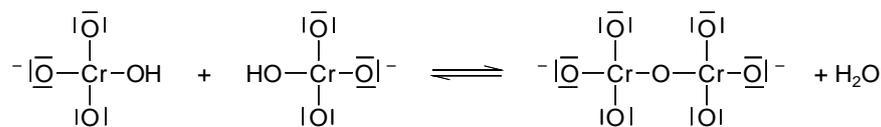
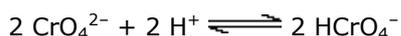


Lösung Aufgabe 4-05



In saurem Milieu liegt Dichromat vor, in alkalischem Chromat.

Die Kondensation verläuft über das Hydrogenchromat:

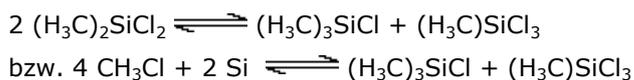


Anmerkung: Auch Formeln in der alten Schreibweise (Oktetterweiterung am Chromzentrum) werden als richtig gewertet.

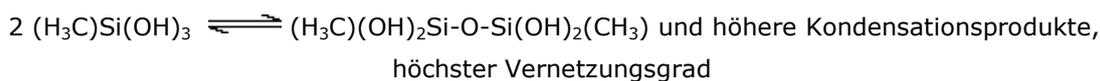
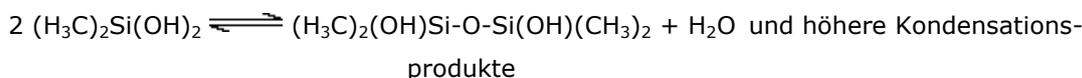
b) A/B/C: Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Methyltrichlorsilan



Lösungen 4. Runde

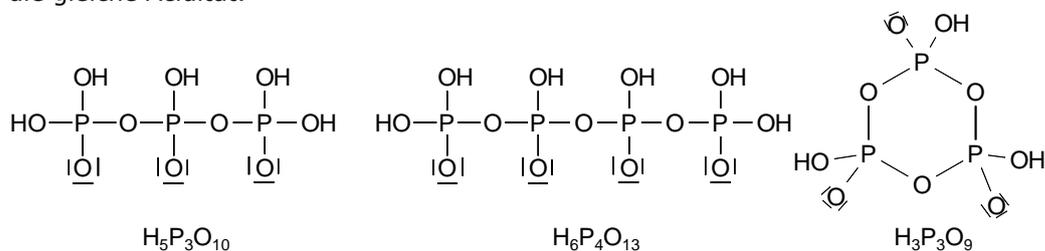


c) und d)

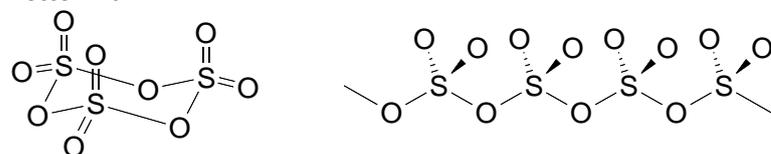


Bei der Reaktion wird Chlorwasserstoff frei, der entweicht. Die Silanole reagieren weiter zu Polysiloxanen ("Silicone") und werden so ebenfalls dem Gleichgewicht entzogen.

- e) Die Acidität der Protonen in den Polyphosphorsäuren unterscheidet sich. Im Falle der kettenförmigen Polyphosphorsäuren reagieren die Wasserstoffatome der Kette stark, die endständigen dagegen schwach azid, im Falle der ringförmigen Spezies besitzen alle Wasserstoffatome die gleiche Acidität.



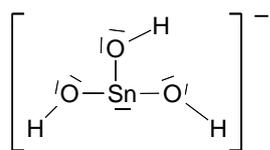
- f) Festes SO_3 kommt in drei Modifikationen vor. γ - SO_3 bildet Trimere, α - und β - SO_3 liegen in Ketten vor:



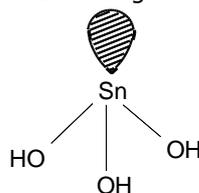
Anmerkung: Als Lösung ist eine der beiden Formen ausreichend.

g)

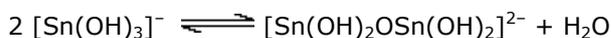
Lewisstruktur:



VSEPR: trigonale Pyramide



Beispiel zweikerniger Komplex:



- h) $2 \text{H}_3\text{AsS}_3 \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$
 $2 \text{H}_3\text{AsS}_4 \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$

Lösung Aufgabe 4-06

- a) -80 °C: Gas \longrightarrow festes CO₂
 0 °C: Gas \longrightarrow flüssiges CO₂ \longrightarrow festes CO₂
 100 °C: Gas, bei hohen Drücken als überkritisch bezeichnet, kein Phasenübergang.
- b) Gar nicht. Alle Zustände bei 1,013 bar und beliebiger Temperatur liegen außerhalb des für flüssiges CO₂ stabilen Bereichs.
- c) In Gasflaschen liegt CO₂ als Flüssigkeit vor, die im Gleichgewicht mit gasförmigen CO₂ steht. Die Druckskala ist logarithmisch aufgetragen. Interpoliert man und rechnet den Logarithmus um, erhält man \sim 60 bar (genauer Wert: 57,5 bar). Nur jeder Wert zwischen 50 und 70 bar wird als richtig anerkannt.
- Auch wenn sich der Inhalt der Flasche dem Ende nähert, bleibt der Dampfdruck der noch vorhandenen Flüssigkeit konstant bei 57,5 bar. Man kann den Restgehalt an CO₂ z.B. durch Wägung der Flasche und Vergleich des Gewichts mit dem Leergewicht der Flasche feststellen.
- d) In Phasendiagrammen trennen Linien die Gebiete, in denen die einzelnen Phasen stabil sind. Bei den Bedingungen, die auf den Linien vorliegen, herrscht Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen. Diese Linien kann man als Funktion auffassen: $p = f(T)$.

Der Term $\frac{dp}{dT}$ gibt dann die Steigung dieser Funktion an.

- e) In der Gleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$ sind $T = 350,73 \text{ K}$ und

$$\Delta V = (163,3 - 161,0) \text{ cm}^3/\text{mol} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Nähert man die Phasengrenze durch eine Gerade an, kann man die Steigung berechnen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(101,3 - 1,013) \cdot 10^5 \text{ Pa}}{(351,26 - 350,75) \text{ K}} \quad \frac{dp}{dT} = 19,66 \cdot 10^6 \text{ Pa/K}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 19,66 \cdot 10^6 \text{ Pa/K} \cdot 350,73 \text{ K} \cdot 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\Delta H = 15,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa/mol} = 15,9 \text{ kJ/mol} \quad (1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Nm/m}^3 = 1 \text{ J/m}^3)$$

Es handelt sich nur um eine Annäherung, da die Funktion keine Gerade darstellen muss und damit die Steigung nur näherungsweise bestimmt werden kann.

- f) In der Gleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$ gibt $\frac{dp}{dT}$ die Steigung der Phasengrenze an. Diese ist für die Grenze zwischen Flüssigkeit und Feststoff negativ. ΔH als Schmelzwärme muss zugeführt werden, ist also ebenso wie die Temperatur positiv.

$$\Rightarrow \Delta V = V_{\text{Flüssigkeit}} - V_{\text{Feststoff}} < 0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Flüssigkeit}} < V_{\text{Feststoff}}$$

Die Molvolumina verhalten sich umgekehrt proportional zu den Dichten $\Rightarrow \rho_{\text{Flüssigkeit}} > \rho_{\text{Feststoff}}$ oder rechnerisch

$$\rho_{\text{Flüssigkeit}} = \frac{M}{V_{\text{Flüssigkeit}}} \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Flüssigkeit}} = \frac{M}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}$$

$$\rho_{\text{Feststoff}} = \frac{M}{V_{\text{Feststoff}}} \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Feststoff}} = \frac{M}{\rho_{\text{Feststoff}}}$$

$$\frac{M}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}} < \frac{M}{\rho_{\text{Feststoff}}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}} < \frac{1}{\rho_{\text{Feststoff}}} \quad \Rightarrow \quad \rho_{\text{Feststoff}} < \rho_{\text{Flüssigkeit}}$$

Lösung Aufgabe 4-07

a) $E^{\circ'} = E^{\circ} + R \cdot T / (n \cdot F) \cdot \ln (1 \cdot 10^{-7})^m$

(i) $m = 1: \quad E^{\circ'} = -0,11 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln 1 \cdot 10^{-7} \quad E^{\circ'} = -0,32 \text{ V}$

(ii) $m = 4: \quad E^{\circ'} = 1,23 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln (1 \cdot 10^{-7})^4 \quad E^{\circ'} = +0,82 \text{ V}$

b) $\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln Q$

$$\Delta G' = -30,5 \text{ kJ/mol} + RT \ln \frac{c(\text{ADP}) \cdot (1 \text{ mol/L})^{-1} \cdot c(\text{P}_i) \cdot (1 \text{ mol/L})^{-1}}{c(\text{ATP}) \cdot (1 \text{ mol/L})^{-1}}$$

$$\Delta G' = -30500 \text{ J/mol} + (8,314 \cdot 298,15) \text{ J/mol} \cdot \ln (0,00025 \cdot 0,00165 / 0,00225)$$

$$\Delta G' = -30,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 21,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G' = -51,8 \text{ kJ/mol}$$

c) $\Delta G^{\circ'} = -RT \cdot \ln K_2' \quad K_2' = e^{-\Delta G^{\circ'} / RT}$

$$K_2' = e^{-13800 \text{ J/mol} / (8,314 \text{ J/(mol K)} \cdot 298,15 \text{ K})} \quad K_2' = 0,0038$$

$$\frac{c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-})}{c(\text{Glucose})} = K_2' \cdot c(\text{P}_i) / (1 \text{ mol/L})$$

$$\frac{c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-})}{c(\text{Glucose})} = 0,0038 \cdot 0,00165 = 6,3 \cdot 10^{-6}$$

d) $\Delta G^{\circ'}(3) = \Delta G^{\circ'}(1) + \Delta G^{\circ'}(2)$

$$\Delta G^{\circ'}(3) = -30,5 \text{ kJ mol}^{-1} + 13,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G^{\circ'}(3) = -16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

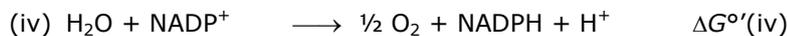
$$\Delta G^{\circ'} = -RT \cdot \ln K_3' \quad K_3' = e^{-\Delta G^{\circ'} / RT}$$

$$K_3' = e^{16700 \text{ J/mol} / (8,314 \text{ J/(mol K)} \cdot 298,15 \text{ K})} \quad K_3' = 843$$

$$K_3' = \frac{c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-}) \cdot c(\text{ADP})}{c(\text{Glucose}) \cdot c(\text{ATP})}$$

$$\frac{c(\text{Glucose-6-phosphat}^{2-})}{c(\text{Glucose})} = K_3' \cdot \frac{c(\text{ATP})}{c(\text{ADP})} = 843 \cdot 2,25 / 0,25 = 7587$$

e) Die Gesamtreaktion ist die Summe der beiden Einzelreaktionen



$\Delta G^{\circ'}(\text{iv})$ kann über die biochemischen Redoxpotenziale bestimmt werden:



$$\Delta G^{\circ'}(\text{iv}) = 2 \cdot F \cdot 0,32 \text{ V} - \frac{1}{2} \cdot (-4 \cdot F \cdot 0,82 \text{ V}) \quad \Delta G^{\circ'}(\text{iv}) = 220 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ'}(\text{gesamt}) = \Delta G^{\circ'}(\text{iii}) + \Delta G^{\circ'}(\text{iv}) \quad \Delta G^{\circ'}(\text{gesamt}) = 250,5 \text{ kJ/mol}$$

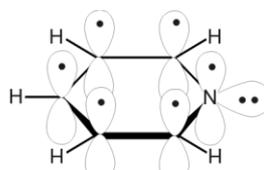
Für die Gesamtreaktion werden keine Protonen benötigt. Die H^+ -Ionenkonzentration taucht also nicht im Term für das Gleichgewicht auf $\Rightarrow \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ'}$.

f) $E_{\text{photon}} = h \cdot c / \lambda$

$$\frac{8800 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{N_A} = n \cdot \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{680 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \quad \Rightarrow n = \frac{8800 \cdot 10^3 \cdot 680 \cdot 10^{-9}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \quad n \approx 50$$

Lösung Aufgabe 4-08

a) Elektronenstruktur von Pyridin

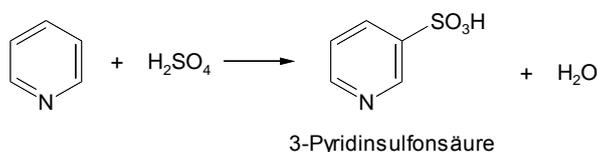


Aromatizität: 6 π -Elektronen im Ring: Jeweils ein Elektron von den 5-C-Atomen und ein Elektron vom N-Atom => Aromatisch (Hückel-Regel).

Das freie Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms ist nicht am aromatischen System beteiligt und befindet sich in einem sp^2 -Orbital. Es kann daher als Protonenakzeptor (Base) fungieren.

Die Elektronendichte am Ring ist durch den elektronenziehenden induktiven Effekt des stärker elektronegativen Stickstoffatoms verringert. Dadurch bildet das Stickstoffatom das negative Ende des Dipols.

b) Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure

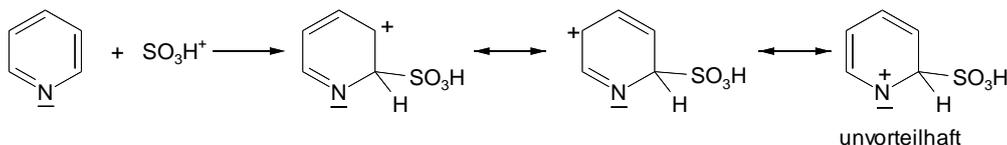


Art der Reaktion: Elektrophile Substitution an einem aromatischen System.

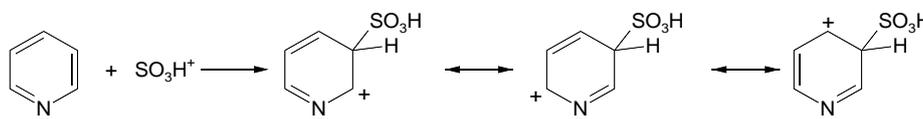
Anmerkung: Der Name des Produktes war nicht gefordert.

c) Carbokationen von Pyridin

Angriff des Elektrophils an C2:



Angriff des Elektrophils an C3:

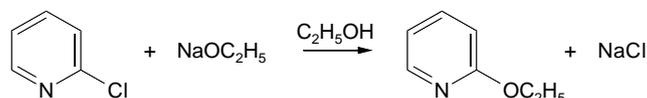


Fazit: Der Angriff des Elektrophils an C3 führt zu einem Übergangszustand, bei dem die positive Ladung des Carbokations über drei Kohlenstoffatome des Ringes verteilt wird.

Dagegen führt der Angriff an das C2-Atom zu einem energetisch instabileren Übergangszustand, bei dem die positive Ladung über nur zwei Kohlenstoffatome des Ringes und unvorteilhaft am Stickstoffatom verteilt ist.

Die Ausbeute des C3-Produktes ist daher höher als die des C2-Produktes.

d) Reaktionsgleichung zu 2-Ethoxypyridin



Art der Reaktion: Nucleophile Substitution an einem aromatischen System

Lösungen 4. Runde

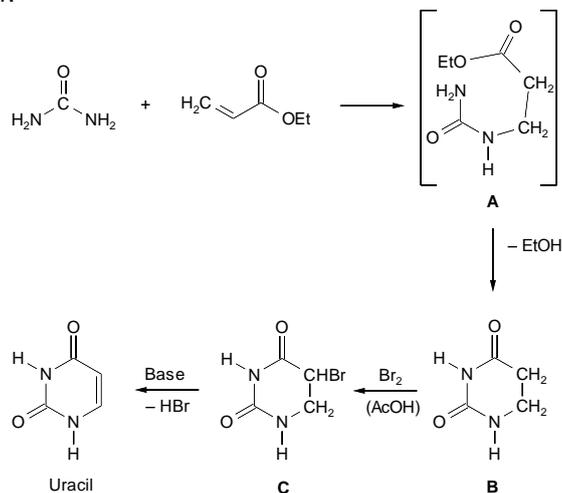
e)

Substitution	Benzol	Pyridin
elektrophil	viele unterschiedliche Substitutionen mit breiter Anwendung, hohe Ausbeute	erschwert nur unter besonderen Bedingungen möglich, geringe Ausbeute
nucleophil	Nur unter besonderen Bedingungen (z.B. Verringerung der Ladungsdichte am Ring, durch Cl-Substituenten) möglich, geringe Ausbeuten	breite Anwendung, hohe Reaktivität, hohe Ausbeute

Nucleophile Substitutionen werden durch das Stickstoff-Atom im Pyridin-Ring erleichtert. Der elektronegativere Stickstoff verringert die Elektronendichte an den C-Atomen des Rings (im Vergleich zu Benzol). Dadurch wird das bei der nucleophilen Substitution an einem C-Atom intermediär entstandene Anion stabilisiert und die Ausbeute erhöht.

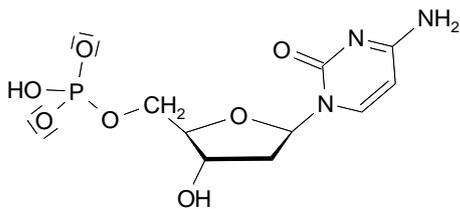
Durch die verminderte Elektronendichte an den C-Atomen im Ring sind diese positiver als beim Benzol und dadurch einer elektrophilen Substitution schwerer zugänglich. Pyridin ist daher gegenüber elektrophilen Reaktionen viel reaktionsträger als Benzol.

f) Darstellung von Uracil:



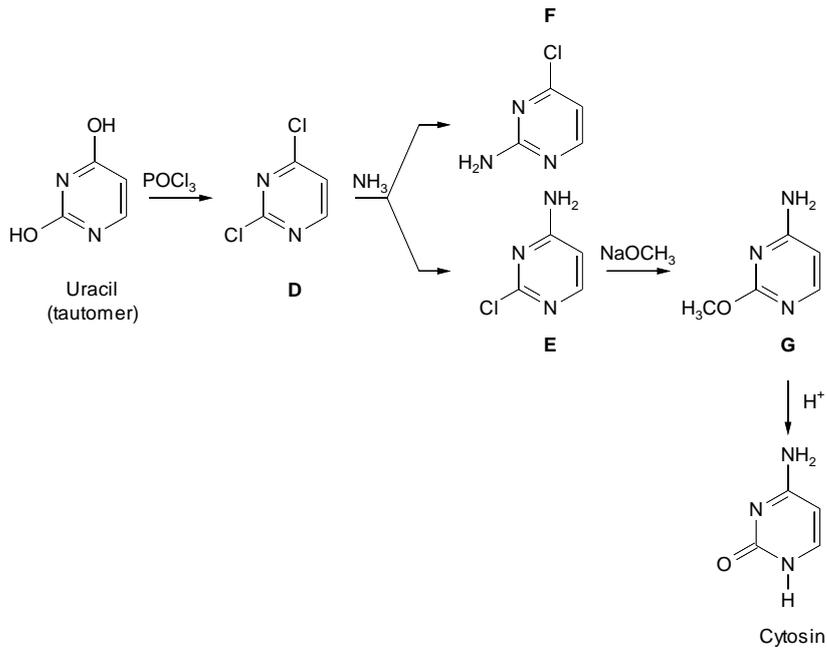
g) Darstellung von Cytosin auf der nächsten Seite

h)



Lösungen 4. Runde

g) Darstellung von Cytosin

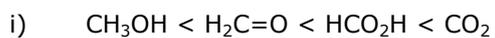


Lösung Aufgabe 4-09

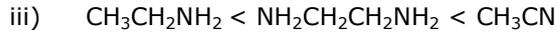
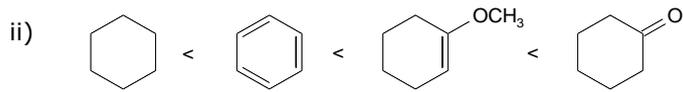
a)

	Oxidation
	Oxidation
	Reduktion
	Reduktion
	keine Redoxreaktion
	keine Redoxreaktion

b)



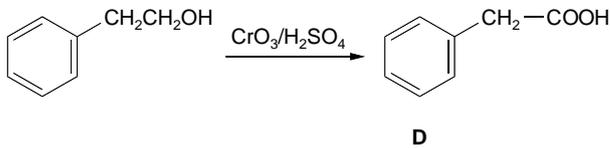
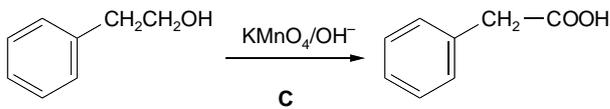
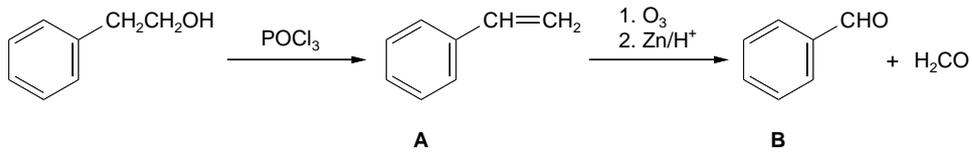
Lösungen 4. Runde



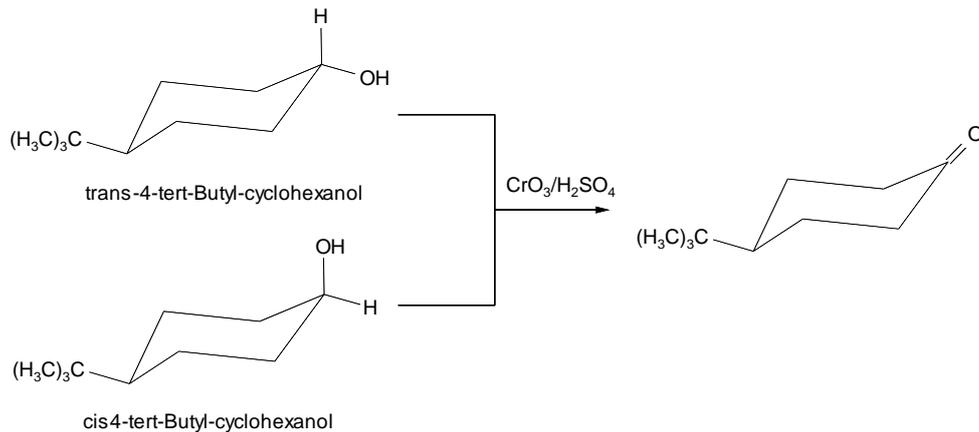
c) X = Lithiumaluminiumhydrid reduziert Carbonylgruppen ohne dabei Doppelbindungen zu reduzieren.

Y = Palladium/Wasserstoff reduziert ausschließlich Doppelbindungen, greift dabei Carbonylgruppen nicht an.

d)



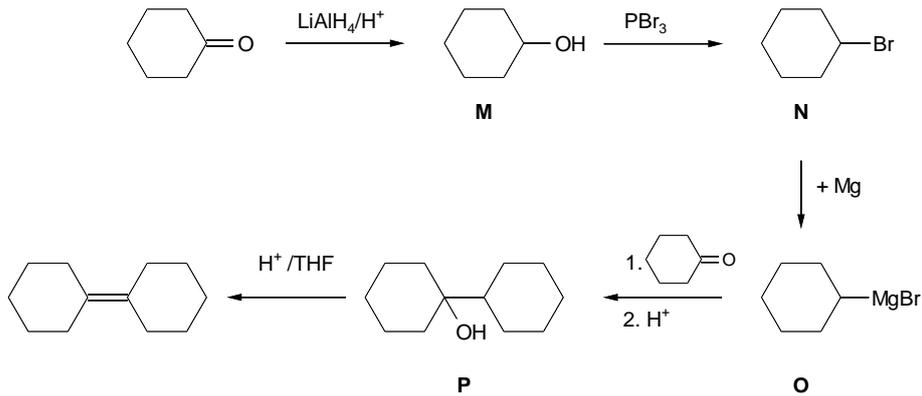
e)



Die sterisch anspruchsvolle t-Butylgruppe ordnet sich in äquatorialer Position an.

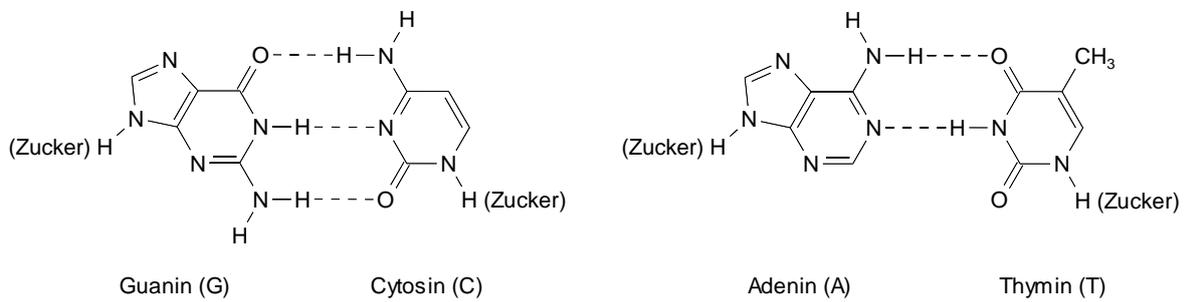
Lösungen 4. Runde

f)

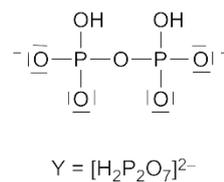
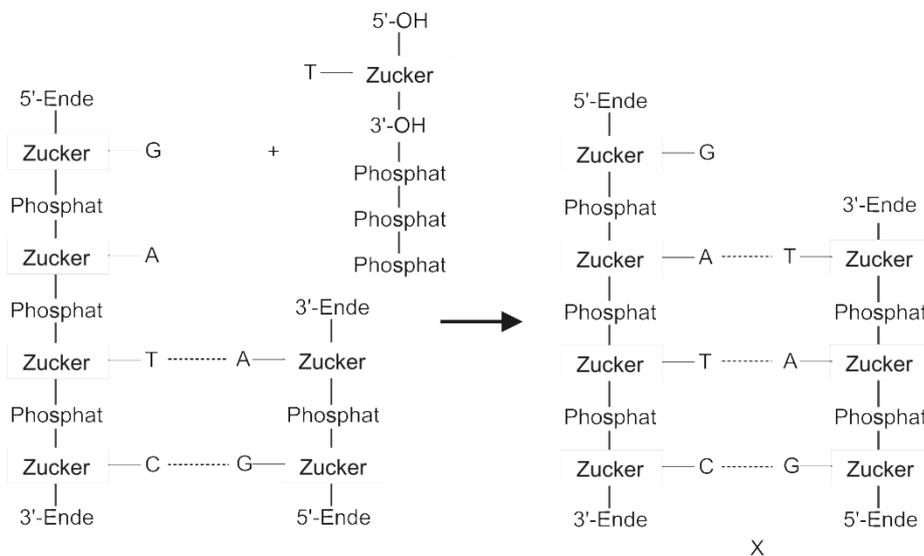


Lösung Aufgabe 4-10

a) Anmerkung: Purinbasen kombinieren mit Pyrimidinbasen in der Weise A---T und G---C.

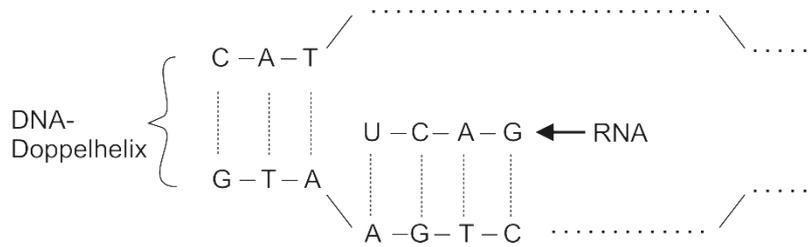


b)

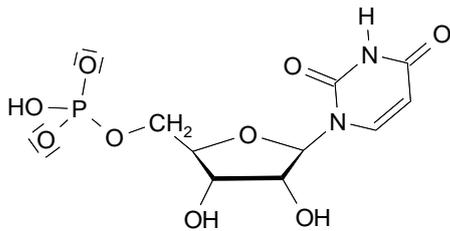


Lösungen 4. Runde

c)



d)



- e) - mRNA bindet an Ribosom,
- drei Basen auf der mRNA (Codon) kodieren jeweils eine Aminosäure (= genetischer Code der betreffenden Aminosäure), z.B. GAC für Asp.
 - tRNA_{Asp} hat das Anticodon GUC und hat die Aminosäure Asp gebunden,
 - tRNA_{Asp} bindet mit dem Anticodon an das Codon der mRNA
 - die Verknüpfung der Aminosäure Asp mit dem Peptid findet statt, die tRNA_{Asp} löst sich von der Aminosäure Asp.

Teil 3



15.-24. Juli 2013

Theoretische Klausur

Physikalische Konstanten, Einheiten, Formeln und Gleichungen

Avogadrokonstante	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Faradaykonstante	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Standarddruck	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Atmosphärendruck	$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Nullpunkt der Celsiusskala	273,15 K

1 Nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 Da = 1 atomare Masseneinheit

1 Elektronenvolt (eV) = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ J = $96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Energie eines Lichtquants mit der Wellenlänge λ	$E = hc / \lambda$
Energie von einem Mol Photonen	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbsenergie	$G = H - TS$
Zusammenhang zwischen Standard-Gibbsenergie und Gleichgewichtskonstante	$K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$
Zusammenhang zwischen Standard-Gibbsenergie und Differenz der Standardredoxpotentiale	$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$
Clapeyron-Gleichung für Phasenübergänge	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$
Integrierte Clausius-Clapeyron Gleichung für Phasenübergänge mit Gasphase	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
Abhängigkeit der Gibbsenergie von Konzentration und Druck	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$ $a = c / (1 \text{ mol/L})$ für gelöste Stoffe, $a = p / (1 \text{ bar})$ für Gase
Volumen einer Kugel mit Radius R	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
Oberfläche einer Kugel mit Radius R	$S = 4\pi R^2$
Hydrostatischer Druck	$p = \rho gh$

Außerdem stand eine Periodensystem zur Verfügung

Aufgabe 1 Clathrat-Bombe

Die einzige Waffe, die alle Menschen mit einem Schuss töten kann.

Am Boden der Meere und Ozeane existieren riesige Mengen Methan in Form von Clathraten, die als Methanhydrate bezeichnet werden. Diese Vorräte können abgebaut und als Energiequelle oder Rohstoff für organische Synthesen verwendet werden. Wissenschaftler sind ernsthaft besorgt, dass sich die Methanhydrate bei steigenden Ozeantemperaturen spontan zersetzen könnten. Falls ausreichend viel Methan in die Atmosphäre entweicht, könnten sich die Ozeane wegen des Treibhauseffektes noch schneller erwärmen und die Zersetzung der Clathrate weiter beschleunigen. Die Explosion des entstehenden Methan-Luftgemisches und/oder Änderungen in der Atmosphärenzusammensetzung könnte alles Leben auslöschen. Dieses apokalyptische Szenarium wird manchmal als Clathrat-Bombe bezeichnet. Bei der Zersetzung von 1,00 g eines Methanhydrats mit fester Zusammensetzung werden bei 25 °C unter Atmosphärendruck (101,3 kPa) 205 mL Methan freigesetzt.



1. *Bestimmen Sie n (nicht nötigerweise ganzzahlig) in der allgemeinen Formel von Methanhydrat: $CH_4 \cdot nH_2O$.*

Natürlich vorkommendes Methanhydrat hat eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung von näherungsweise $CH_4 \cdot 6H_2O$. Bei Atmosphärendruck zersetzt sich Methanhydrat bei -81°C . Unter hohem Druck (z. B. am Grund des Ozeans) ist Methanhydrat allerdings bei viel höheren Temperaturen stabil. Bei der Zersetzung entstehen abhängig von der Temperatur gasförmiges Methan und Eis oder Wasser.

2. *Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Zersetzung von 1 mol $CH_4 \cdot 6H_2O$ zu Eis, $H_2O(s)$ auf.*

Die Reaktionsenthalpie dieser Zersetzung beträgt $17,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nehmen Sie an, dass die Reaktionsenthalpie nicht von Temperatur und Druck abhängt und dass die Volumenänderung bei der Zersetzung des Hydrats dem Volumen des freigesetzten Methans entspricht. Behandeln Sie Methan als ideales Gas.

3. *Bei welchem Druck zersetzt sich Methanhydrat bei -5°C zu Methan und Eis?*

4. *Was ist die minimale Tiefe in reinem Wasser, in der Methanhydrat noch stabil ist? Um diese Frage zu beantworten, sollten Sie zuerst entscheiden, bei welcher minimalen Temperatur Methanhydrat in flüssigem Wasser noch existieren kann. Kreuzen Sie die richtige Antwort an.*

- 272,9 K 273,15 K 273,4 K

Am dem Grund des Baikalsees, des größten Süßwassersees Russlands und der Welt, befinden sich große Methanhydrat-Vorkommen. Sie wurden erst im Juli 2009 von der Besatzung des Tiefsee-U-Boots „Mir-2“ entdeckt. Während des Aufstiegs aus 1400 m Tiefe begannen die Methanhydrat-Proben sich bei einer Tiefe von 372 m zu zersetzen.

5. Berechnen Sie die Temperatur des Baikalsees in der Tiefe von 372 m. Die Schmelzenthalpie von Eis beträgt $6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Auf der Erde existieren gemäß Schätzungen mindestens $5\cdot 10^{11}$ Tonnen Methan in Methanhydraten.

6. Um wie viele °C würde sich die Erdatmosphäre erwärmen, wenn diese Menge Methan durch Reaktion mit Luftsauerstoff verbrennen würde? Die Verbrennungsenthalpie von Methan beträgt $889 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die gesamte Wärmekapazität der Erdatmosphäre ist etwa $4\cdot 10^{21} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Aufgabe 2 Zerlegung der Photosynthese – die Hill Reaktion

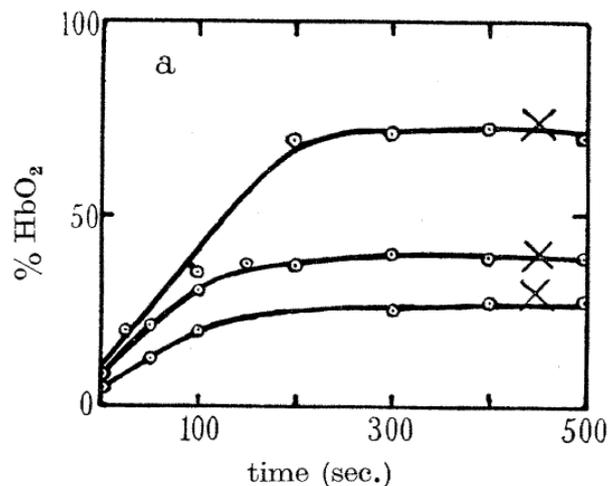
In der Geschichte der Photosynthese-Forschung gab es einige bahnbrechende Experimente, die viel zum Verständnis dieses komplexen Prozesses beitrugen. Eines dieser Experimente wurde um 1930 von Robert Hill, einem englischen Biochemiker, durchgeführt. In dieser Aufgabe betrachten wir einige seiner originalen Ergebnisse zusammen mit neueren Experimenten.

1. In Pflanzen wird, mit Hilfe von Licht, Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten (bezeichnen Sie diese als $\{\text{CH}_2\text{O}\}$) reduziert, wobei Sauerstoff entsteht. Schreiben Sie die allgemeine Reaktionsgleichung der pflanzlichen Photosynthese auf.

Ein großer Teil der Photosynthese findet in den Chloroplasten statt. Diese Organellen der Pflanzenzellen enthalten die lichtabsorbierende Substanz Chlorophyll. Hill gewann Chloroplasten aus den Zellen, indem er Blätter in Zuckerlösung zerrieb. Die isolierten Chloroplasten konnten selbst in Gegenwart von CO_2 keinen Sauerstoff mehr produzieren. Nach Zugabe von Kaliumtrioxalatoferat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (zusammen mit einem Überschuss an Kaliumoxalat) zur Suspension der Chloroplasten beobachtete Hill jedoch, dass unter Beleuchtung selbst ohne CO_2 wieder Sauerstoff entstand.

2. Dank Hills Experiment konnte die Quelle des Sauerstoffs in der Photosynthesereaktion bestimmt werden. Schreiben Sie die Summenformel der jeweiligen Oxidations- und Reduktionsmittel der Photosynthese in Pflanzenzellen bzw. in isolierten Chloroplasten (Hill-Reaktion) auf.

Hill bestimmte die Menge an produziertem Sauerstoff mit Hilfe von Muskel-Hämoglobin (bezeichnet als Hb), welches Sauerstoffmoleküle quantitativ im Verhältnis 1:1 unter Bildung von HbO₂ bindet. Die Anfangskonzentration von Hb war 0,6·10⁻⁴ M. In der folgenden Graphik ist die Kinetik der HbO₂-Bildung für verschiedene Kaliumtrioxalatoferrat-Konzentrationen dargestellt (die oberste Kurve entspricht einer Konzentration von 2,0·10⁻⁴ M).



Anteil an HbO₂ (bezüglich der Anfangskonzentration von Hb) als Funktion der Zeit.
Die Kreuze geben das Ende der Reaktion an.

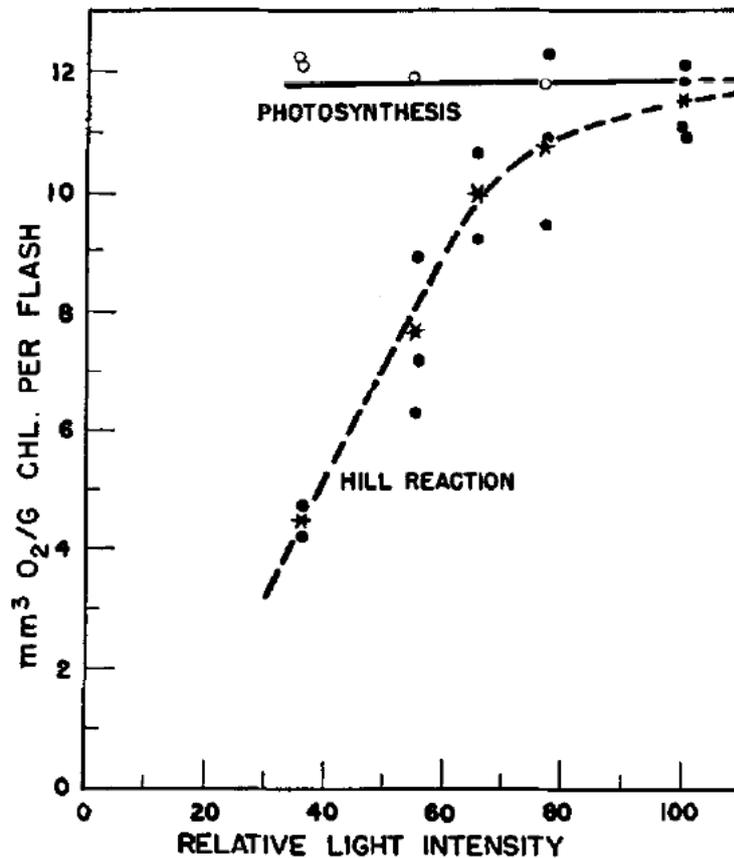
(Abbildung 2a aus Hills originaler Publikation: *R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. - Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210*)

- 3a. Schätzen Sie anhand der Abbildung 2a das molare Verhältnis Fe / O₂ am Ende der Reaktion ab. Berücksichtigen Sie dabei das in Hb enthaltene Eisen nicht.
- 3b. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Hill-Reaktion auf. Nehmen Sie an, dass die Reaktion mit einer hohen Ausbeute abläuft.
- 3c. Berechnen Sie die Gibbsenergie der Hill-Reaktion bei T = 298 K, einem Sauerstoff Partialdruck von 1 mmHg, pH = 8 und Standardkonzentrationen aller anderen Spezies. Verwenden Sie dazu die Standardelektrodenpotentiale aus der folgenden Tabelle. Läuft die Reaktion unter diesen Bedingungen spontan ab?

Halbreaktion	E°, V
O ₂ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O	+1,23
CO ₂ + 4H ⁺ + 8e → {CH ₂ O} + H ₂ O	-0,01
Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0,77
Fe ³⁺ + 3e → Fe ⁰	-0,04
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ + e → [Fe(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻	+0,05
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻ + 2e → Fe + 3C ₂ O ₄ ²⁻	-0,59

Im Folgenden wird unter der Hill-Reaktion eine photochemische Oxidation von Wasser durch ein beliebiges Oxidationsmittel außer CO_2 verstanden. In dieser Reaktion wird das Oxidationsmittel durch Pflanzenzellen oder isolierte Chloroplasten aktiviert.

In einem anderen Experiment von 1952 wurde die Alge *Chlorella* in saurer Lösung mit Chinon als Oxidationsmittel untersucht. Die Hill-Reaktion wurde dabei durch Lichtblitze ausgelöst. Die Ergebnisse des Experiments sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Das entstandene Sauerstoffvolumen (in mm^3 , bei 10°C und dem Druck 740 mmHg) pro Gramm Chlorophyll und pro Lichtblitz wurde als Funktion der Lichtintensität sowohl für die natürliche Photosynthese als auch für isolierte Chloroplasten gemessen. Es stellte sich heraus, dass die maximale Ausbeute an Sauerstoff für beide Reaktionen gleich war.



(Abbildung 1 aus: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Kinetics of Hill reaction. - Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, v. 38, pp. 67-84)

4a. Geben Sie die Reaktionsordnung der photochemischen Hill-Reaktion bezüglich der Lichtintensität an. Betrachten Sie die beiden Grenzfälle von niedriger und hoher Lichtintensität separat und kreuzen Sie jeweils eines der Kästchen an.

4b. Wie viele Chlorophyllmoleküle sind an der Bildung von einem Sauerstoffmolekül im Sättigungslimit der Hill-Reaktion direkt beteiligt? (Die Molekülmasse von Chlorophyll beträgt etwa 900 Da).

Der Photonenbedarf von lichtinduzierten Redoxreaktionen ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Photonen (nicht zwingend ganzzahlig), die für den Transfer eines Elektrons vom Reduktions- zum Oxidationsmittel benötigt werden.

Isolierte Chloroplasten wurden während 2 Stunden mit monochromatischem Licht (Wellenlänge 672 nm) bestrahlt. Bei einer absorbierten Leistung von 0,503 mJ/s entstanden insgesamt 47,6 mm³ Sauerstoff (unter den gleichen Bedingungen wie in Frage 4).

5. Berechnen Sie den Photonenbedarf der Hill-Reaktion.

6. Ziehen Sie Schlussfolgerungen aus den obigen Experimenten (Fragen 2-5). Wählen Sie für jede der folgenden Aussagen entweder "Ja" oder "Nein".

	Ja	Nein
In der natürlichen Photosynthese sind die Oxidation von Wasser und die Reduktion von CO ₂ räumlich getrennt.		
In Chloroplasten wird O ₂ aus CO ₂ produziert.		
Die Oxidation von Wasser in Chloroplasten benötigt Licht.		
Die meisten Chlorophyllmoleküle in Chloroplasten nehmen direkt an der photochemischen O ₂ -Produktion teil.		
In isolierten Chloroplasten löst jedes absorbierte Photon einen Elektronentransfer aus.		

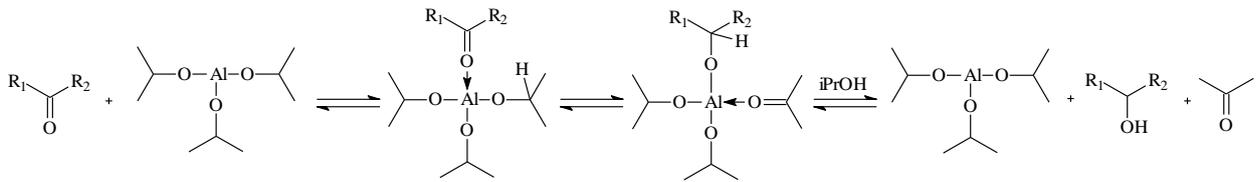
Aufgabe 3 Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Reaktion

Die Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley- (MSPV-) Reaktion stellt eine nützliche Möglichkeit der Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen dar. Sie besteht in der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit niedermolekularen Alkoholen in Gegenwart von Aluminium- oder anderen Metallalkoxiden:



(1)

Der Reaktionsmechanismus startet mit der Koordination der Carbonylverbindung an das Aluminiumalkoxid, gefolgt von einer Hydridübertragung innerhalb der Koordinations-sphäre des Komplexes und schließt mit dem Austausch der Alkoxygruppe am Metall (Alkoholyse). Er kann wie folgt dargestellt werden, wobei der Austausch der Alkoxygruppe verkürzt als ein Schritt gezeigt wird:



(2)

Die Reaktion ist reversibel und braucht einen Überschuss des Reduktionsmittels, um das Gleichgewicht auf die Seite der gewünschten Produkte zu verschieben. Bisweilen, etwa im Fall der Reduktion aromatischer Aldehyde und Ketone, ist die Gleichgewichtskonstante so groß, dass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann.

Die Tabelle enthält die Standardentropien und Standardbildungsenthalpien flüssiger Substanzen bei 298 K, sowie die Siedepunkte der Substanzen bei 1 bar.

Substanz	$\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	S°_{298} , J/(mol·K)	$T(\text{KP})$, °C
Aceton	-248,4	200,4	56
Isopropanol	-318,1	180,6	82
Cyclohexanon	-271,2	229,0	156
Cyclohexanol	-348,2	203,4	161

- 1a. Berechnen Sie das minimale Massenverhältnis Isopropanol:Cyclohexanon, das benötigt wird, um bei 298 K einen Reaktionsumsatz von 99% zu erzielen. Nehmen Sie an, dass (a) die Reaktionsmischung das Gleichgewicht erreicht und (b) zu Beginn kein Produkt vorliegt.
- 1b. Wählen Sie einen oder mehrere geeignete Wege, um die Cyclohexanolausbeute zu erhöhen.

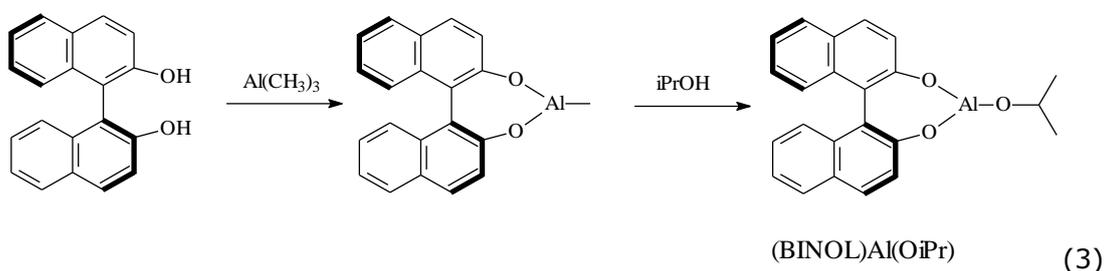
Temperaturerhöhung auf 50 °C unter Rückfluss	
Temperaturerhöhung auf 60 °C und Abdestillieren des Acetons	
Zusatz von etwas Ethanol zur Reaktionsmischung	
Zusatz von etwas Ethanal zur Reaktionsmischung	

Oftmals ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der MSPV-Reaktion die Hydridübertragung oder die auf diese folgende Alkoholyse.

2. Leiten Sie für beide Fälle einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der aktuellen Konzentrationen von Carbonylverbindung, Isopropanol und Katalysator her.
Bestimmen Sie für beide Fälle die Reaktionsordnungen hinsichtlich der Reaktanden und des Katalysators.

Verwenden Sie das Reaktionsschema (2). Nehmen Sie an, dass alle Reaktionsschritte vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schnell und reversibel sind. Nehmen Sie näherungsweise ein vorgelagertes Gleichgewicht an. Benutzen Sie folgende Abkürzungen: **A** für die Ausgangscarbonylverbindung, **B** für Isopropanol und **C** für den Katalysator. Für Zwischenprodukte können Sie eigene Abkürzungen wählen.

Die MSPV-Reaktion kann zur Herstellung chiraler Alkohole verwendet werden, wenn der Katalysator chiral ist. Beispielsweise haben Campbell *et al.* einen Katalysator basierend auf dem chiralen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphtyl (BINOL) entwickelt, welcher *in situ* aus Binaphthol und Trimethylaluminium hergestellt wird:



Die Chiralität von BINOL ist eine Folge der sterisch gehinderten Rotation um die C-C-Bindung. Obgleich stabil bei Raumtemperatur, kann BINOL bei erhöhten Temperaturen racemisieren.

3. Welche der folgenden Phenole besitzen bei Raumtemperatur stabile Enantiomere, sodass sie in gleicher Weise zur Bildung eines chiralen Katalysators herangezogen werden können?

Substanz	ist geeignet	Substanz	ist geeignet

Zur Beschreibung der Enantiomerenreinheit einer Substanz dient der Enantiomerenüberschuss ee (*enantiomeric excess*). Er ist definiert als der Quotient aus der Differenz der Konzentrationen der Enantiomere R und S und deren Summe:

$$ee = \frac{|[R]-[S]|}{[R]+[S]} \quad \text{Reines } R \text{ entspricht } ee = 1, \text{ ein Racemat hat } ee = 0.$$

Bei Verwendung von enantiomerenreinem (BINOL)Al(OiPr) als Katalysator für die Reduktion α -Bromacetophenon beträgt der ee des Produkts 81%.

4. *Wie groß ist der ee des Produkts, wenn der Katalysator einen ee von 50% besitzt? Zeigen Sie den Weg zu Ihrem Ergebnis durch eine Berechnung oder eine Illustration.*

Aufgabe 4 Ein einfaches anorganisches Experiment

Verbindung **A** enthält das Metall **X**, bildet farblose Kristalle und löst sich sehr gut in Wasser. Sie wird als Reagenz in der Analytik verwendet und liefert im basischen Medium eine binäre Verbindung **B**, welche 6,9% (m/m) Sauerstoff enthält.

Beim Erhitzen zerfällt **A** mit einem Masseverlust von 36,5%.

1. *Bestimmen Sie das Metall **X** und die Verbindungen **A** und **B**.*

Bei Zugabe von Natriumthiosulfat zur Lösung von **A** färbt sich diese sofort rot und wird dann rot-braun. Nach einigen Minuten bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag **C** (Reaktion 1). Die überstehende Lösung verbleibt farblos.

Wird **C** an Luft auf 600°C erhitzt, so bildet sich das graue Pulver **X** (Reaktion 2). Aus 1,10 g **C** werden so 0,90 g Rückstand erhalten.

Wird **C** im Vakuum erhitzt, entweicht ein Gas (Reaktion 3), welches von einer Calciumhydroxid-Suspension absorbiert werden kann (Reaktion 4).

Wird **C** für eine längere Zeit unter einer gesättigten Lösung von Bariumperchlorat in 0,1 M HClO₄ belassen, hellt sich der Niederschlag auf. Magnesiumperchlorat bewirkt nichts dergleichen.

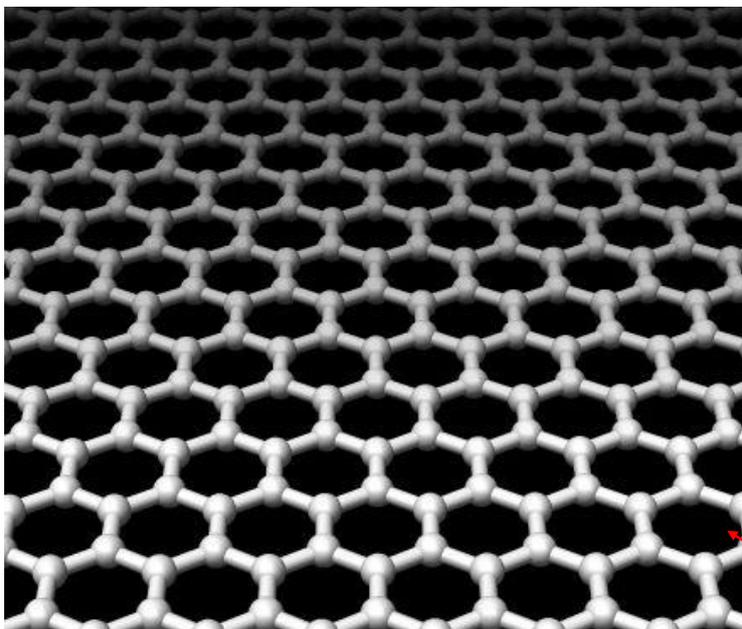
2. *Bestimmen Sie die Verbindung **C** und geben Sie die Gleichungen der Reaktionen 1 bis 4 an.*

Verbleibt **C** in seiner Mutterlauge, die einen Überschuss von **A** enthält, ändert sich seine Farbe nach gelb infolge der Umwandlung in **D**. Der Zusatz von Bariumionen zu einer Suspension von **C** in seiner Mutterlauge führt zur Bildung einer Mischung aus **D** und einem weißen Niederschlag.

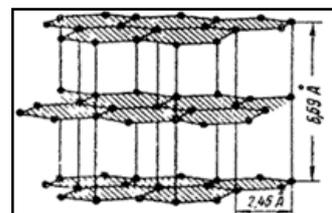
3. *Schlagen Sie eine Formel für Verbindung **D** (mit dem **X**-Gehalt 77,5% (m/m)) vor. Geben Sie die Gleichung der Bildung von **D** an.*

Aufgabe 5 Einfache Abschätzung der Eigenschaften von Graphen

Graphen ist eine zweidimensionale, einatomige Kohlenstoffmodifikation (Abb. 1(a)). Viele dieser Lagen ergeben zusammen Graphit (Abb. 1(b)).



(a)



(b)

$S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

Abb. 1(a): Graphenstruktur, die Kugeln bedeuten Kohlenstoffatome, welche in Sechsecken angeordnet sind. Die Fläche eines Kohlenstoffsechsecks beträgt $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Abb. 1(b): Kristallgitter von Graphit, drei Graphenschichten sind abgebildet.

Diese Atomstruktur wurde lange Zeit als nicht stabil betrachtet. 2004 jedoch haben Andrey Geim und Konstantin Novoselov von der Herstellung der ersten Proben dieses ungewöhnlichen Materials berichtet. Für diese bahnbrechende Erfindung erhielten beide 2010 den Nobelpreis.

Experimentelle Untersuchungen von Graphen sind immer noch beschränkt, da die Herstellung größerer Mengen der neuen Substanz noch immer eine synthetische Herausforderung ist. Viele Eigenschaften von Graphen werden daher *abgeschätzt*. Gewöhnlich gibt es nicht genügend Informationen für ausführliche Berechnungen, daher muss man Annahmen treffen und unwichtige Faktoren außer Acht lassen. In diesem Problem werden Sie die Adsorptionseigenschaften von Graphen abschätzen.

1a. Schätzen Sie die spezifische Oberfläche von Graphen, die für die Adsorption zur Verfügung steht, in der Einheit $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ab. Nehmen Sie dabei an, dass die Graphenschicht an keinen anderen Feststoff oder keiner anderen Flüssigkeit anhaftet.

Abb. 2 zeigt eine einzelne Schicht von Stickstoffmolekülen, die an der äußersten Schicht von Graphit adsorbiert ist. Nehmen Sie an, dass dieselbe Anordnung von Stickstoffmolekülen auch auf Graphen gebildet wird.

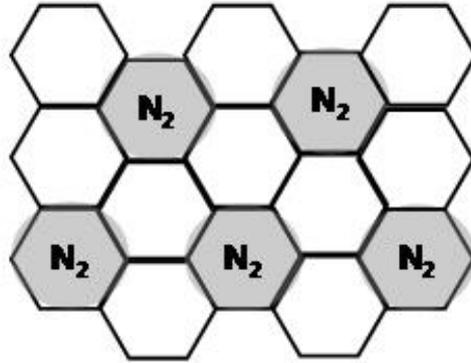


Abb. 2: Stickstoffmoleküle (graue Kreise) auf der äußersten Schicht von Graphit.

1b. Wie viele Gramm Stickstoff können von 1 g Graphen adsorbiert werden, wenn man annimmt, dass die Graphenschicht auf der Oberfläche eines festen Trägers aufgebracht wurde.

Schätzen Sie das von diesen Stickstoffmolekülen eingenommene Volumen ab, wenn der Stickstoff vollständig von 1 g Graphen desorbiert wurde ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$).

Betrachten wir die Adsorption wie ein chemisches Gleichgewicht



(A_{gas} = Moleküle von A im Gaszustand, A_{ads} = Moleküle von A an der Oberfläche adsorbiert)

mit der experimentellen Gleichgewichtskonstanten K_{ads} :
$$K_{\text{ads}} = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})}{p_{A_{\text{ads}}} (\text{bar})}$$

Diese Annahme gilt, wenn eine geringe Anzahl von Molekülen an der Oberfläche adsorbiert wird.

Die Adsorptionseigenschaften von Graphen können aus den Daten für die Adsorption an Graphit abgeschätzt werden. Die Adsorptionseenthalpie an Graphen (ΔH° für Reaktion (1)) für jedes beliebige Molekül A ist im Durchschnitt um 10% weniger negativ als die für Graphit. An Graphit werden die adsorbierten Moleküle stärker gebunden, weil durch die Wechselwirkung mit den weiter entfernt liegenden Graphenschichten (Abb. 1(b)) die Adsorptionseenthalpie negativer ist. Die Standardentropien der Adsorptionen an Graphen bzw. Graphit werden als gleich groß angenommen.

2. Wie viele Mol CCl_4 ($n(\text{CCl}_4)$) werden von 1 g Graphen adsorbiert, wenn $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4} \text{ bar}$ ist und $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol CCl}_4$ bei $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ an 1 m^2 Gra-

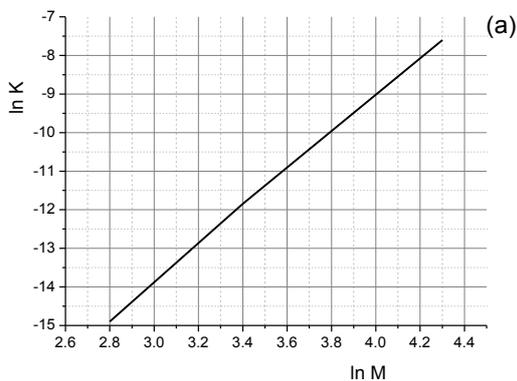
phit adsorbiert werden. $T = 293\text{ K}$ für beide Fälle, $\Delta H^\circ = -35,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Adsorption von CCl_4 an Graphit.

Nehmen Sie an, dass die Graphenschicht auf der Oberfläche eines festen Trägers aufgebracht wurde. Nehmen Sie weiter an, dass die Wechselwirkung von CCl_4 mit dem Träger die Adsorptionseenthalpie von CCl_4 an Graphen nicht verändert.

Graphenfilme können als sehr empfindliche Gasdetektoren betrachtet werden. 10^9 Gasteilchen, die auf 1 cm^2 einer Graphenoberfläche adsorbiert werden, genügen, um eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Graphenschicht messen zu können. Dadurch kann die Anwesenheit eines Gases in der Umgebung festgestellt werden.

3. Bestimmen Sie den Minimalgehalt von Ethan (C_2H_6) in mol% in der Luft, bei normalem Luftdruck und $T = 293\text{ K}$, bei dem dieses Gas vom Graphensensor detektiert wird. Aus Abb. 3 können die Daten der Adsorption von Alkanen an Graphit entnommen werden. Nehmen Sie an, dass Luft die Adsorptionseigenschaften von Ethan nicht beeinflusst.

a)



b)

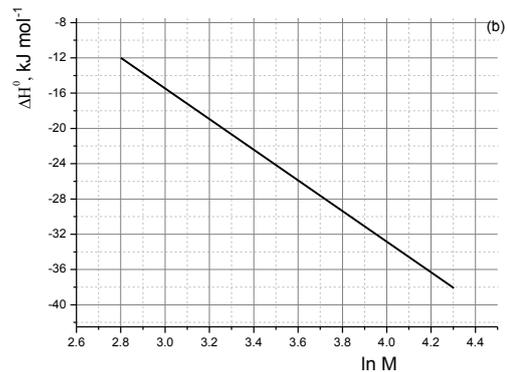


Abb. 3: Thermodynamische Daten für die Adsorption von Alkanen an eine Graphitoberfläche.

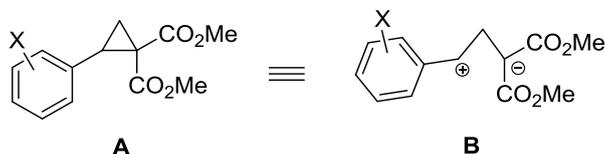
3(a): $\ln K_{ads}$ (K_{ads} in $\text{mol m}^{-2}\text{ bar}^{-1}$) abhängig von $\ln M$ ($M = \text{Molmasse von Alkanen in g mol}^{-1}$)

3(b): ΔH° (Adsorptionseenthalpie) abhängig von $\ln M$.

Für beide Fälle wird ein linearer Zusammenhang angenommen.

Aufgabe 6 Cyclopropan. So einfach und so interessant...

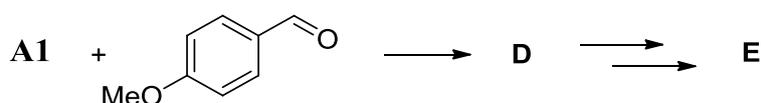
Cyclopropane, die Donor- und Akzeptor-Substituenten an den benachbarten C-Atomen haben, wie z. B. Verbindung **A**, besitzen eine hohe Reaktivität vergleichbar mit dem 1,3-Zwitterion **B**.



So geht **A1** (X = 4-OMe) eine Ringöffnungsreaktion ein: In einer Lewis-Säure katalysierten Reaktion mit 1,3-Dimethoxybenzen als Nukleophil bildet sich Verbindung **C**.

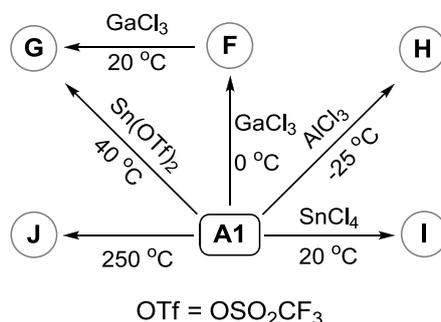
1. Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung **C**.

A1 kann an Cycloadditionen, Ring-Anellierungen, Oligomerisationen und weiteren Reaktionen teilnehmen. So ergibt die formale [3+2]-Cycloaddition von **A1** und 4-Methoxybenzaldehyd Verbindung **D** als Produkt. Verbindung **D** enthält einen fünfgliedrigen Ring. Nach der Decarboxylierung aller Carboxylgruppen in **D** entsteht Verbindung **E** ($C_{18}H_{20}O_3$). **E** enthält eine Symmetrieebene.



2. Zeichnen Sie die Strukturformeln von **D** und **E** (Konfigurationsformeln). Beachten Sie die Stereochemie.

Verbindung **A** kann in Gegenwart von Katalysatoren auch ohne weitere Reaktionspartner verschiedene Reaktionen eingehen. Einige Reaktionen, die typisch für **A1** sind, werden im folgenden Schema gezeigt.



Um die Strukturen der Verbindungen **F-J** zu bestimmen, wird Ihnen eine Reihe von Informationen zur Verfügung gestellt (siehe auch Tabelle 1). Es wurde weiterhin bestimmt:

- F** und **G** besitzen die gleiche Summenformel wie **A1**;
- G** wird als stabilstes Stereoisomer gebildet;
- H** und **I** sind Strukturisomere;
- H** wird als einziges Diastereomer gebildet und besitzt eine C_2 -Symmetriechse (das Molekül erscheint nach Drehung um einen Winkel von 180° unverändert);
- I** wird als Mischung zweier Diastereomere erhalten;
- J** ist ein Naphthalin-Derivat.

In der Reaktion zu Verbindung **I** besitzt ein Molekül **A1** die gleiche Reaktivität wie Verbindung **B**. Das andere Molekül **A1** zeigt eine andere Reaktivität. Die letztere wird auch bei der Reaktion von Cyclopropan-Derivat **A2** (Dimethyl 2-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)cyclopropan-1,1-dicarboxylat; X in **A** = 3,4,5-(MeO)₃) in Gegenwart von SnCl₄ be-

obachtet, wobei Verbindung **K** als eine Mischung von zwei Diastereomeren entsteht. Das Hauptisomer hat ein Inversionszentrum. Eine ähnliche Reaktivität von **A2** ist auch bei der $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ -katalysierten Reaktion mit **G** zu Verbindung **L** zu beobachten.



Tabelle 1. Informationen zu den Verbindungen.

	Verhältnis der Anzahl der Wasserstoff-enthaltenden Gruppen					Empirische Formel
	nicht aromatisch				aromatisch	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH		
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

3. Zeichnen Sie die Strukturformeln (Konfigurationsformeln) der Verbindungen **F-J**, **L** und dem Hauptisomer von **K**. Beachten Sie die Stereochemie!

Aufgabe 7 Verschiedene permanganometrische Bestimmungen

Die Stoffmenge vieler reduzierender Substanzen kann durch permanganometrische Titration in basischem Medium bestimmt werden, wobei Permanganat zu Manganat reduziert wird.

1. Schreiben Sie die Ionengleichung für die Titrationsreaktion von Formiat mit Permanganat in einer wässriger Lösung, die NaOH ($c \sim 0,5 \text{ mol/L}$) enthält, auf.

Die Titration mit Permanganat in basischem Medium wird oft durch Zugabe von Bariumsalzen unterstützt, was zum Ausfällen des Manganats als BaMnO_4 führt.

2. Welche Redox-Nebenreaktion von Manganat wird durch das Bariumsalz unterdrückt? Schreiben Sie die Gleichung für ein Beispiel der entsprechenden Reaktion auf.

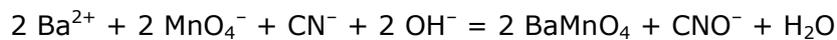
Je 10,00 mL (V_{Mn}) einer KMnO_4 -Lösung ($c_{\text{Mn}} = 0,0400 \text{ mol/L}$) wurden in drei Kolben **A**, **B** und **C** eingefüllt. In jedem dieser Kolben wurden unterschiedliche Reaktionen durchgeführt.

Kolben **A** enthielt eine Lösung mit unbekannter Menge von Crotonsäure (CA = CH₃-CH=CH-COOH), (Masse der Crotonsäure = m_{CA}). Base und Bariumnitrat wurden im Überschuss zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 45 Minuten stehen gelassen.

Es ist bekannt, dass jedes Molekül Crotonsäure unter diesen Versuchsbedingungen 10 Elektronen verliert. $M(CA) = 86,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3a) Schreiben Sie die Ionengleichung für die Gesamtreaktion auf.

Zur Mischung wurden nach den 45 Minuten 8,00 mL (V_{CN}) einer Kaliumcyanidlösung ($c_{CN} = 0,0100 \text{ mol/L}$) zugegeben. Dabei erfolgte die folgende Reaktion:



BaMnO₄ wurde abfiltriert. Der Überschuss Cyanid im Filtrat wurde dann mit AgNO₃ Lösung ($c_{Ag} = 0,0050 \text{ mol/L}$) titriert bis ein sichtbarer Niederschlag beobachtet wurde. Beachten Sie, dass CN⁻ und CNO⁻ analog zu den Halogenidionen reagieren. CNO⁻ bildet ein lösliches Silbersalz.

3b. Schreiben Sie die Formel für den Komplex auf, der entsteht, wenn Ag⁺-Ionen anfänglich zur Cyanidlösung gegeben werden (vor der Niederschlagsbildung).

3c. Schreiben Sie die Formel des Niederschlags auf.

3d. Berechnen Sie die Masse der Crotonsäure in mg, wenn 5,40 mL (V_{Ag}) der Silbersalzlösung für das Erreichen des Endpunktes verbraucht wurden.

Eine Probe mit einer anderen Konzentration an Crotonsäure wurde zusammen mit einem Überschuss an Base zu Kolben **B** gegeben. Diese Mischung enthielt kein Bariumsalz. Statt Cyanid wurde ein Überschuss an KI als Reduktionsmittel zugegeben. Diese Mischung wurde dann angesäuert und das gebildete Iod mit Thiosulfatlösung ($c_S = 0,1000 \text{ mol/L}$) titriert. Dabei wurden bis zum Endpunkt 4,90 mL (V_{S1}) verbraucht.

4. Berechnen Sie die Masse der Crotonsäure in mg.

Eine Probe mit Zinn(II) wurde zu Kolben **C** zugegeben. Die Lösung wurde schwach basisch eingestellt. Zinn(II) wurde dabei quantitativ zu Sn(OH)₆²⁻ oxidiert, daneben entstand ein Niederschlag aufgrund der Permanganatreduktion.

Der Niederschlag wurde isoliert, gewaschen und bei 250 °C getrocknet. Die Masse des wasserfreien Niederschlags (m_{prec}), einer binären Verbindung Mn_xO_y, betrug 28,6 mg. Der Niederschlag wurde in H₂SO₄ in Gegenwart eines Überschusses Kaliumiodid aufgelöst. Das gebildete Iod wurde mit Thiosulfatlösung ($c_S = 0,1000 \text{ mol/L}$) titriert, wobei 2,50 mL (V_{S2}) bis zum Endpunkt verbraucht wurden.

5a. Bestimmen Sie x und y und schreiben Sie die Gleichung für die Niederschlagsbildung auf.

5b. Berechnen Sie die Masse von Zinn in mg in der Probe.

Aufgabe 8 Das einzigartige Leben von Archae-Bakterien

Archaea (Archae-Bakterien) sind einzellige Mikroorganismen, die sich auf molekularer Ebene stark von Bakterien und Eukaryoten unterscheiden.

Die enzymatische Reaktion von Methylamin mit Wasser ist die Hauptenergiequelle einiger Archaea. Im folgenden Experiment wird ein Archaea-Stamm bei pH 7 unter anaeroben Bedingungen (sauerstofffrei) kultiviert. Das Nährmedium enthält $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ als einzige Energiequelle. Nach einer bestimmten Inkubationszeit wird das Gas über der Archaea-Kultur gesammelt und analysiert. Das Gas besteht aus zwei Substanzen **A** und **B** im molaren Verhältnis 1,00:3,00. Die relative Dichte der Gasmischung in Bezug auf H_2 ist 12,0.

1. Berechnen Sie die jeweiligen Volumenanteile (in %) von **A** und **B** in der Mischung.
2. Identifizieren Sie **A** und **B**. Im gesammelten Gas sind keine N-Atome enthalten.
3. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der enzymatischen Reaktion von Methylamin mit Wasser für obiges Experiment auf. Verwenden Sie die unter obigen Bedingungen hauptsächlich vorliegenden Formen der Spezies.

In Archaea-Bakterien werden Enzyme gefunden, die den Rest der α -Aminosäure **X** enthalten. Von **X** sind folgende Daten bekannt:

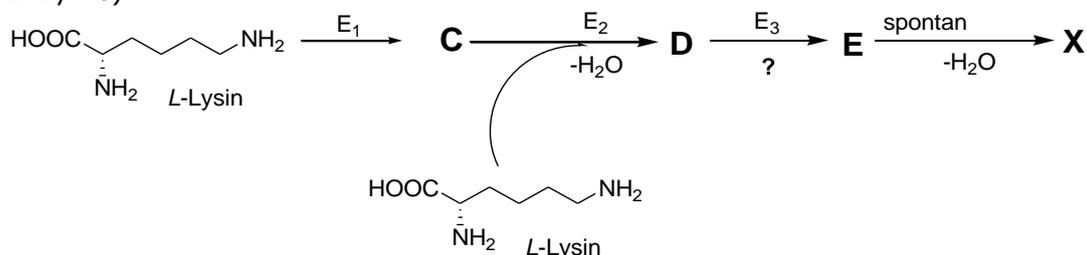
- Verbindung **X** besteht aus Atomen von 4 Elementen;
- Verbindung **X** enthält 18,8% (m/m) Sauerstoff;
- Verbindung **X** besitzt eine einzige individuelle tRNA und wird in Proteine während der Translation eingebaut.

Die Aminosäure *L*-Lysin (siehe Schema unten) wurde als Vorstufe von **X** in Archaea identifiziert. Alle C- und N-Atome in Verbindung **X** stammen von zwei Lysin-Molekülen. Um den Biosyntheseweg von **X** aufzuklären, wurden verschiedene isotoopenmarkierte *L*-Lysine in einem Modellsystem untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Isotopen-Zusammensetzung von <i>L</i> -Lysin	Molmasse des Fragments $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}]$ von X , gebunden an tRNA (gerundet), g/mol
normal	238
alle C-Atome ^{13}C , alle N-Atome ^{15}N	253
nur ϵ -Aminogruppe mit ^{15}N	239

4. Bestimmen Sie Summenformel von **X**.

Die Biosynthese von Verbindung **X** läuft in Archaea nach folgendem Schema ab (E_1 – E_3 sind Enzyme):

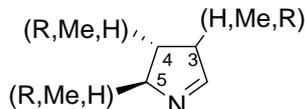


Im ersten Schritt wird *L*-Lysin in ein Strukturisomer, die α -Aminosäure **C** umgewandelt. Verbindung **D** enthält eine Peptidbindung und **E** eine Formyl-Gruppe [$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$]. Alle Reaktionskoeffizienten im obigen Schema sind 1.

5. Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **C**, **D** und **E**.

Geben Sie den Reaktionstyp der von E_3 katalysierten Reaktion an, kreuzen Sie genau ein Kästchen an.

Verbindung **X** enthält das folgende Fragment:

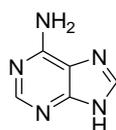


Der Rest R ist ein massiver Substituent mit $M > 100$ g/mol. Das C-3-Atom ist nicht asymmetrisch. Die C-4- und C-5-Atome sind stereogene Zentren. Alle C-Atome im Ring haben mindestens ein H-Atom gebunden. Jeder Substituent (H, Me und R) darf nur einmal zugeordnet werden.

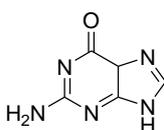
6. Bestimmen Sie die Positionen der Substituenten H, Me und R.

7. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C** und **X** mit stereochemischen Informationen (Konfigurationsformel). Auf dem Weg von **C** nach **X** bleiben alle Stereozentren unverändert. Geben Sie an jedem Stereozentrum der Verbindung **X** die absolute Konfiguration (R oder S) an.

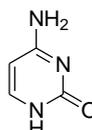
Nur ein Codon ist für den Einbau von **X** in Proteine in Archaea verantwortlich. Die Stickstoffbasen des Codons enthalten insgesamt zwei exozyklische Aminogruppen und drei exozyklische Sauerstoffatome.



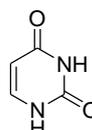
Adenin



Guanin



Cytosin



Uracil

8. Füllen Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen aus, um die Zusammensetzung des Codons für X zu bestimmen. Fügen Sie in jede Zeile genau ein Kreuzchen ein.

Im Folgenden wird ein mRNA-Fragment angegeben. Dieses enthält die Codons, die für den Einbau von X in Archaea-Enzymen verantwortlich sind.

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

- 9a. Entscheiden Sie mit Hilfe der Tabelle des genetischen Codes wie viele Aminosäure-Reste durch die Translation des obigen Fragments in die Enzym-Struktur eingebaut werden.
- 9b. Schreiben Sie die Aminosäure-Sequenz auf, die durch Translation des obigen Fragments entsteht. Beachten Sie bitte, dass mehr als einmal X im Fragment gefunden wurde.

Füllen Sie die Aminosäuren (3 Buchstaben-Abkürzung) in die vorgegebene Sequenz-box ein (vom N- zum C-Terminus).

Hinweis: Es sind mehr Kästchen angegeben als benötigt. Wenn es mehrere Möglichkeiten gibt, so geben Sie die Varianten durch Verwenden des Zeichens „/“ an. Falls die Translation an einer Stelle gestoppt wird, so schreiben Sie „STOP“ und lassen Sie alle Kästchen rechts davon leer.

RNA Codons für die 20 Aminosäuren

Abkürzungen für die Aminosäuren

		Zweite Base				
		U	C	A	G	
Erste Base	U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
		Phe	Ser	Tyr	Cys	C
		Leu	Ser	STOP	STOP	A
		Leu	Ser	STOP	Trp	G
	C	Leu	Pro	His	Arg	U
		Leu	Pro	His	Arg	C
		Leu	Pro	Gln	Arg	A
		Leu	Pro	Gln	Arg	G
	A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
		Ile	Thr	Asn	Ser	C
		Ile	Thr	Lys	Arg	A
		Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U	
	Val	Ala	Asp	Gly	C	
	Val	Ala	Glu	Gly	A	
	Val	Ala	Glu	Gly	G	

Ala = Alanin	Trp = Tryptophan
Arg = Arginin	Tyr = Tyrosin
Asn = Asparagin	Val = Valin
Asp = Asparaginsäure	
Cys = Cystein	
Glu = Glutaminsäure	
Gln = Glutamin	
Gly = Glycin	
His = Histidin	
Ile = Isoleucin	
Leu = Leucin	
Lys = Lysin	
Met = Methionin	
Phe = Phenylalanin	
Pro = Prolin	
Ser = Serin	
Thr = Threonin	

Praktische Klausur

18. JULI 2013

Chemikalienliste

Chemikalie	Menge	Gefäß	Beschriftung	Sicherheit
Problem 1				
2,4-Dinitrophenylhydrazin	Je 200 mg, 2 Gläschen	Gläschen mit Schraubverschluss	2,4-dinitrophenyl- hydrazine	H228, H302
Schwefelsäure, konzentriert	Je 1 mL, 2 Röhrchen	Plastikröhrchen mit Schraubverschluss	H ₂ SO ₄ conc.	H314
Aldehydlösung, 1 mmol in Ethanol	Je 4 mL, 2 Fläschchen	30 mL Fläschchen mit Glasstopfen	Aldehyde 1 und Aldehyde 2	H319 und H302
Ethanol	30 mL	Fläschchen mit Glas- stopfen	Ethanol	H225
NaOH-Lösung (verwendet in Aufgabe 1 und 2)	27 mL	60 mL Fläschchen mit Glasstopfen	NaOH 2M	H314
Aceton	30 mL	Braunglas Gläschen mit Schraubver- schluss	Acetone	H225, H319, H336
Problem 2				
EDTA, 0,0443 M* Standard- lösung	70 mL	125 mL Fläschchen mit Glasstopfen	EDTA 0.05M	H319
HCl, 0,0535 M* Standard- lösung	70 mL	125 mL Fläschchen mit Glasstopfen	HCl	H314, H335
Methylorange, 0,1% in Wasser	25 mL	Tropfflasche	Methyl orange	H301
Murexid-Indikator, fest, Mischung mit NaCl (1:250 Massenverhältnis)	in 10 mL Gläschen	Gläschen mit Schraubverschluss	Murexide	
Wasserprobe	500 mL	0,5 L Plastikgefäß	Water sample	
Problem 3				
Polyvinylalkohol	Je 40 mL, 5 Gläschen	Braunglas Gläschen mit Schraubver- schluss	P1, P2, P3, P4 und X	
In allen Aufgaben benötigt				
Destilliertes Wasser	500 mL	Plastikspritzenflasche	H ₂ O	
Für alle Schüler auf dem Gemeinschaftstisch				
Natriumhydrogencarbonat	800 mL	800 mL Becherglas	NaHCO ₃	

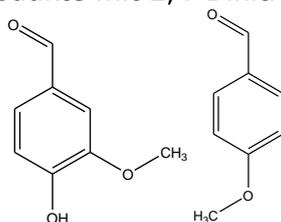
Glaswaren und Ausstattung

Gegenstand	Menge
Am Arbeitsplatz	
5 mL Plastikröhrchen mit Schraubverschluss	1
5 mL Plastikröhrchen mit Schraubverschluss	1
Stativ	1
50 mL Becherglas, 25 mL Becherglas	je 2
25 oder 50 mL Becherglas	1
Magnetrührer	1
Magnetrührstab	2
Glasfilter	2
Adapter	1
50 mL Rundkolben	1
Wasserstrahlpumpe	1
2 mL Pipette	2
5 mL Pipette	2
Pipettierhilfe	1
Spatel	2
500 mL Plastikspritze	1
800 mL Becherglas für Abfall („Waste“)	1
10 mL Messzylinder	1
Filterpapier, rund	2
Schere	1
Filterpapier	2
Glasstab	1
pH Indikatorpapier (im Plastikbeutel)	3
Viskosimeter	1
Stoppuhr	1
30 mL Saugball	1
Lineal	1
Filzstift	1
25 mL Bürette	1
25 mL Pipette	1
Plastiktrichter	1
Erlenmeyerkolben	2
Teststreifen zur Bestimmung der Gesamtmenge gelöster Feststoffe (im Plastikbeutel)	1
Papiertüchlein (am Rand des Arbeitsplatzes)	1 Packung
Plastikkorb	1
Millimeterpapier	4 Bögen
pH Skala (im Plastikbeutel)	1
Auf dem Gemeinschaftstisch	
Filterpapier, rund, Filterpapier	
Handschuhe	
Waagen	
Flasche, beschriftet mit „H ₂ O dist.“	
Thermometer, eingetaucht in H ₂ O	
100 mL Messzylinder	
pH-Meter	

Aufgabe 1 Synthese von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

Hydrazone gehören zur Klasse der *Imine*. Diese enthalten eine Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung benachbart zu einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung. Hydrazone entstehen, wenn ein Hydrazin mit einer NH_2 -Gruppe unter geeigneten Bedingungen mit Aldehyden oder Ketonen reagiert. Hydrazon-Derivate von Carbonylverbindungen sind oft stabil, kristallin und intensiv gefärbt, daher werden Sie zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen verwendet.

In dieser Aufgabe müssen Sie zwei substituierte Benzaldehyde (siehe unten) identifizieren, indem Sie deren Reaktionsprodukte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin untersuchen.



Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

Achtung! Führen Sie die beiden Synthesen nicht gleichzeitig aus, sonst könnte ein Becherglas vom Magnetrührer fallen, und Sie könnten Ihre Reaktionsmischung verlieren

Geben Sie einen Magnetrührstab in ein 50 mL Becherglas.

Fixieren Sie das Becherglas auf dem Magnetrührer mit dem Metallring am Stativ.

Überführen Sie den Inhalt eines Gläschens (enthält 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin) in das Becherglas und beginnen Sie vorsichtig zu Rühren

Nur unter Aufsicht des Laborassistenten: Gießen Sie vorsichtig den Inhalt eines Plastik-Röhrchens konzentrierter Schwefelsäure (1 mL) auf den Feststoff.

Geben Sie mit Hilfe von Pipetten 1,6 mL Wasser und 4 mL Ethanol zur Reaktionsmischung.

Geben Sie dann mit einer Pipette tropfenweise den Inhalt einer Aldehyd-Lösung zu (entweder "Aldehyd 1" oder "Aldehyd 2", enthält jeweils 1,00 mmol Aldehyd). Es entsteht sofort ein gefärbter Niederschlag. Rühren Sie die Mischung 10 Minuten lang nach, geben Sie dann 10 mL Wasser zu und rühren Sie weitere 3 Minuten.

Isolierung und Reinigung des Produktes

Schneiden Sie mit Hilfe einer Schere ein kreisrundes Filterpapier so zu, dass der Durchmesser ca. 1 cm größer ist als der Durchmesser der Glasfritte. Geben Sie das Filterpapier in die Glasfritte und befeuchten Sie es mit Wasser. Das Filterpapier sollte fest und dicht anliegen.

Hinweis: Sie können ggf. weitere Filterpapiere vom Gemeinschaftstisch nehmen und ausschneiden.

Bauen Sie ihre Filtrationsapparatur zusammen, entfernen Sie den Magnetrührstab aus dem Becherglas (mit Hilfe eines Spatels) und überführen Sie das Reaktionsprodukt auf den Filter. Drehen Sie die Wasserstrahlpumpe auf und filtrieren Sie den Niederschlag. Geben Sie eine kleine Menge Wasser in das Becherglas um restliches Produkt auf den Filter zu überführen.

Waschen Sie den Feststoff auf dem Filter mit Wasser, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. (Entleeren Sie den Rundkolben ggf. in das "WASTE"-Gefäß).

Waschen Sie anschließend den Niederschlag zweimal mit Ethanol. Verwenden Sie pro Ethanol-Wäsche nicht mehr als 3 mL (**Hinweis:** Hydrazone sind in Ethanol etwas löslich). Saugen Sie das Produkt trocken. Lockern Sie von Zeit zu Zeit mit Hilfe des Glasstabes den Filterkuchen auf und drücken Sie ihn wieder fest an.

Überführen Sie nach ca. 20-30 Minuten das getrocknete Produkt vorsichtig eine selbst gefaltete Filterpapierbox zur weiteren Trocknung an der Luft. Stellen Sie die Papierbox mit ihrem Produkt an einen sicheren Ort (z. B. in das Regal).

Stellen Sie die Wasserstrahlpumpe ab, wenn Sie sie nicht benötigen! Wiegen Sie Ihre Produkte, sobald diese trocken genug sind (um Warteschlangen an der Waage zu vermeiden). Überführen Sie ihre Produkte zur Abgabe in die vorgesehenen Plastikröhrchen (beschriftet mit Ihrem Studentencode). Füllen Sie die unten stehende Antwortbox aus.

Hinweis: Ihre hergestellten Produkte werden durch das Laborpersonal weiter untersucht.

Wiederholen Sie die obige Vorschrift für den zweiten Aldehyd.

1.1. Zeichnen Sie die Strukturformeln von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und den beiden Produkten.

1.2. Welche Art von Stereoisomerie (falls überhaupt) ist für diese Hydrazone möglich? Kreuzen Sie an!

<input type="checkbox"/> R/S	<input type="checkbox"/> E/Z	<input type="checkbox"/> threo/erythro	<input type="checkbox"/> manno/gluco	<input type="checkbox"/> D/L
------------------------------	------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------------

2.1. Was ist die Funktion von Schwefelsäure bei der Bildung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen? Kreuzen Sie an!

<input type="checkbox"/> stöchiometrisches Reagenz	<input type="checkbox"/> Katalysator
<input type="checkbox"/> Reduktionsmittel	<input type="checkbox"/> Oxidationsmittel

2.2. Wie würde sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändern, wenn die Reaktion in neutralem Medium durchgeführt würde? Kreuzen Sie an!

<input type="checkbox"/> starke Erhöhung	<input type="checkbox"/> geringfügige Erhöhung
<input type="checkbox"/> unverändert	<input type="checkbox"/> die Reaktion würde sehr langsam ablaufen

2.3. Wie würde sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändern, wenn die Reaktion in alkalischem Medium durchgeführt würde? Kreuzen Sie an!

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> starke Erhöhung | <input type="checkbox"/> geringfügige Erhöhung |
| <input type="checkbox"/> unverändert | <input type="checkbox"/> die Reaktion würde nicht ablaufen |

Charakterisierung

Geben Sie von beiden Produkten jeweils eine kleine Menge ("Spatelspitze") in jeweils ein 25 mL Becherglas. Geben Sie jeweils 10 mL Aceton zu.

Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Farbe und Farbintensität der entstehenden Lösungen in beiden Bechergläsern ähnlich gelb sind. Geben Sie 5 mL NaHCO₃ Lösung in jedes Becherglas. Rühren Sie die beiden Lösungen mit dem Glasstab um (verwenden Sie hierbei beide Enden des Glasstabes).

3.1. Welche Farbänderungen beobachten Sie? Kreuzen Sie an!

- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Keine Farbänderung in beiden Bechergläsern |
| <input type="checkbox"/> Deutliche Farbänderung in beiden Bechergläsern |
| <input type="checkbox"/> Deutliche Farbänderung nur in einem Becherglas |

Geben Sie nun 2 mL NaOH Lösung in jedes Becherglas (Lösung die in 3.1. erhalten wurde). Rühren Sie die beiden Lösungen mit dem Glasstab um.

3.2. Welche Farbänderungen beobachten Sie? Kreuzen Sie an!

- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Keine Farbänderung in beiden Bechergläsern |
| <input type="checkbox"/> Deutliche Farbänderung in beiden Bechergläsern |
| <input type="checkbox"/> Deutliche Farbänderung nur in einem Becherglas |

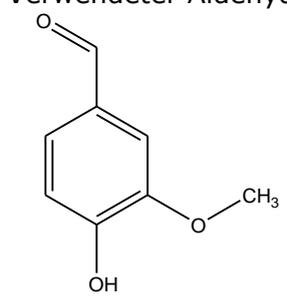
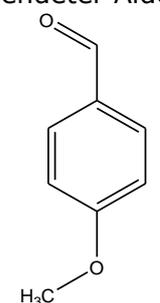
4.1. Welcher Strukturteil im Produkt erklärt den Farbwechsel bei Zugabe von NaHCO₃? Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen an!

- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Anwesenheit einer MeO-Gruppe in 4-Stellung im Benzen-Ring; |
| <input type="checkbox"/> Anwesenheit einer MeO-Gruppe in 3-Stellung im Benzen-Ring; |
| <input type="checkbox"/> Anwesenheit einer OH-Gruppe in 4-Stellung im Benzen-Ring; |
| <input type="checkbox"/> Anwesenheit von MeO- und OH-Gruppen. |

4.2. Welcher der angegebenen Reaktionstypen ist für den Farbwechsel bei Zugabe von NaOH-Lösung zu den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen verantwortlich? Kreuzen Sie an!

- | | | |
|---|--|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> alkalische Hydrolyse | <input type="checkbox"/> Dehydratation | <input type="checkbox"/> Hydratation |
| <input type="checkbox"/> Deprotonierung | <input type="checkbox"/> Dehydrierung | |

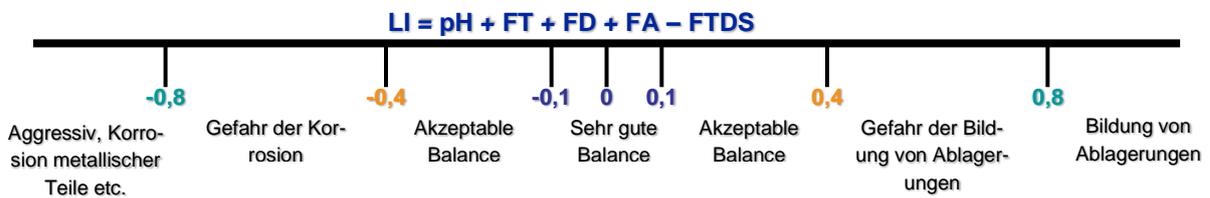
4.3. Zeichnen Sie die Strukturformeln der hauptsächlich vorliegenden organischen Spezies in beiden Charakterisierungs-Tests.

<p>Verwendeter Aldehyd:</p> 	<p>Verwendeter Aldehyd:</p> 
Zugabe von NaHCO ₃ ...	Zugabe von NaHCO ₃ ...
Zugabe von NaOH ...	Zugabe von NaOH ...

5. Ordnen Sie die Nummern **1** oder **2** den jeweiligen Strukturen zu! Berechnen Sie die Ausbeute beider Hydrazonsynthesen in % der Theorie.

Aufgabe 2. Bestimmung des Langelier Sättigungsindex von Schwimmbadwasser

Der Langelier Sättigungsindex (LI) ist ein Maß für die Korrosivität von Schwimmbadwasser sowie für dessen Fähigkeit Calciumcarbonat aufzulösen oder abzuscheiden. Ist der LI nahe null, wird das Wasser als „ausbalanciert“ betrachtet. Ist LI positiv, tendiert das Wasser dazu, Calciumcarbonat abzuscheiden und Ablagerungen zu bilden. Ist LI negativ, ist das Wasser korrosiv und löst Calciumcarbonat. Der LI ist eine Kombination physikalischer Messwerte (abzulesen aus Tabelle 1) und kann nach folgender Formel berechnet werden:



pH : pH-Wert

FT : Temperaturfaktor

FD : Faktor für Calciumhärte (Calcium hardness, CH)

FA : Faktor für Gesamtalkalinität (Total alkalinity, TA)

FTDS : Faktor für Gesamtmenge gelöster Feststoffe (Total dissolved solids, TDS)

Tabelle 1. Messwerte und entsprechende Faktoren

Temperatur, °C	FT	Calciumhärte (CH), mg/L CaCO ₃	FD	Gesamt- alkalinität (TA), mg/L CaCO ₃	FA	Gesamtmenge gel. Feststoffe (TDS), mg/L NaCl	FTDS
0	0,0	5	0,3	5	0,7	0	12,0
3	0,1	25	1,0	25	1,4	-	-
8	0,2	50	1,3	50	1,7	1000	12,1
12	0,3	75	1,5	75	1,9	-	-
16	0,4	100	1,6	100	2,0	2000	12,2
19	0,5	150	1,8	125	2,1	-	-
24	0,6	200	1,9	150	2,2	3000	12,25
29	0,7	250	2,0	200	2,3	-	-
34	0,8	300	2,1	300	2,5	4000	12,3
41	0,9	400	2,2	400	2,6	-	-
53	1,0	600	2,35	800	2,9	5000	12,35
-	-	800	2,5	1000	3,0	-	-
-	-	1000	2,6	-	-	6000	12,4

In dieser Aufgabe werden Sie den LI-Wert einer ausgegebenen Wasserprobe bestimmen. Beachten Sie, dass die Härte durch die Konzentration einer äquivalenten CaCO₃-Lösung (angegeben in mg/L) ausgedrückt wird. Die Gesamtalkalinität entspricht der Gesamtmenge an Carbonat und Hydrogencarbonat und wird ebenfalls in mg/L CaCO₃ angegeben. TDS wird in eine NaCl-Konzentration (mg/L) umgerechnet.

Arbeitsvorschriften

Die Calciumhärte wird durch komplexometrische Titration mit EDTA (Na₂H₂Y) bestimmt. Diese wird in stark basischer Lösung durchgeführt, um Magnesium zu maskieren. Große Mengen Mg²⁺ stören jedoch wegen der Mitfällung von Calcium mit Mg(OH)₂. Der Kompleksindikator kann ebenfalls an Mg(OH)₂ adsorbiert werden, was die Beobachtung des Farbumschlags erschweren würde. Deshalb sollte die Titration unmittelbar nach der Zugabe der Base erfolgen, um die Abscheidung von CaCO₃ zu vermeiden.

1.1. Geben Sie die Gleichung für die Reaktion bei der Titration mit Na₂H₂Y an:

Arbeitsvorschrift für die Calciumbestimmung

- Füllen Sie die EDTA-Standardlösung (exakte Konzentration 0,0443 M) in die Bürette.
- Pipettieren Sie ein 20mL-Aliquot der Wasserprobe in einen Erlenmeyerkolben.
- Fügen Sie mittels des 10mL-Messzylinders 3 mL der 2M NaOH-Lösung hinzu.
- Setzen Sie mit dem Spatel Murexid-Indikator gerade so zu, dass die Lösung eine erkennbare Rosafärbung aufweist.
- Titrieren Sie die Mischung binnen weniger Minuten mit EDTA bis zum Umschlag von rosa nach violett.

1.2. Führen Sie die Bestimmung entsprechend der Arbeitsvorschrift aus.

2. Berechnen Sie die Härte der Wasserprobe in mg/L CaCO_3 . Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 4 ein (siehe Aufgabenteil 7).

3.1. Bestimmen Sie den pH-Wert mit dem bereitgestellten pH-Meter und tragen Sie den pH-Wert in Tabelle 4 ein (siehe Aufgabenteil 7).

3.2. Welche Form der Kohlensäure liegt in Ihrer Wasserprobe hauptsächlich vor? Entscheiden Sie anhand einer Berechnung und kreuzen Sie ein Kästchen an.

Anmerkung: Dissoziationskonstanten von Kohlensäure: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Carbonat Hydrogencarbonat Kohlensäure

3.3. Geben Sie für die vorherrschende Reaktion bei der Titration der Wasserprobe mit HCl die Ionengleichung an.

Zur Bestimmung der Gesamtalkalinität wird die Wasserprobe bis zu H_2CO_3 titriert. Als Säure-Base-Indikator wird Methylorange verwendet, dessen Farbumschlag von gelb nach orange bei einem pH-Wert von etwa 4,5 beginnt.

- Spülen Sie die Bürette mit destilliertem Wasser und füllen Sie sie mit der HCl-Standardlösung (exakte Konzentration 0,0535 M).
- Pipettieren Sie ein 50,0 mL der Wasserprobe in einen Erlenmeyerkolben und fügen Sie 3 Tropfen der Methylorangefärbung hinzu.
- Ist die Lösung bereits vor der Zugabe von Säure orange, so ist die Gesamtalkalinität null. Ist die Lösung gelb, titrieren Sie mit der Säurestandardlösung bis zum ersten erkennbaren Farbwechsel nach orange. Notieren Sie den Verbrauch an Säurelösung.

4.1. Führen Sie die Bestimmung entsprechend der Arbeitsvorschrift aus.

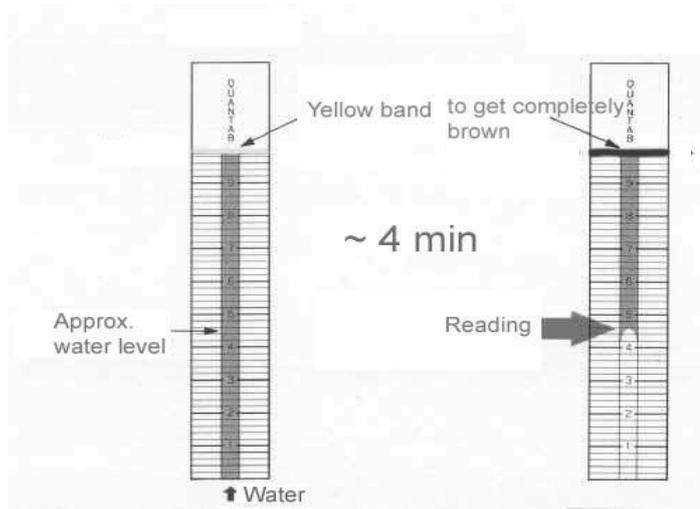
4.2. Berechnen Sie die Gesamtalkalinität (in mg/L CaCO_3). Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 4 ein (siehe Aufgabenteil 7).

5. Temperaturmessung. Lesen Sie das Thermometer auf dem Gemeinschaftstisch („table of common use“) ab und tragen Sie den Wert in Tabelle 4 ein (siehe Aufgabenteil 7).

6. TDS-Bestimmung der Wasserprobe mittels Teststreifen.

- Füllen Sie ein Becherglas etwa 3 cm hoch mit der Wasserprobe. Tauchen Sie den Teststreifen in das Wasser. Stellen Sie sicher, dass die gelbe Linie im oberen Teil des Streifens die Flüssigkeit nicht berührt.
- Warten Sie 3-4 Minuten bis die gelbe Linie vollständig braun geworden ist. Lesen Sie gemäß untenstehender Abbildung auf eine Dezimalstelle genau ab.
- Notieren Sie den abgelesenen Wert:

- d) Ermitteln Sie die TDS-Konzentration in mg/L NaCl mittels der Tabelle im rechten Teil der Abbildung.
- e) Tragen Sie die NaCl-Konzentration in Tabelle 4 ein (siehe Aufgabenteil 7).



Skala („Reading“)	NaCl mg/L
1,4	360
1,6	370
1,8	420
2,0	430
2,2	470
2,4	530
2,6	590
2,8	660
3,0	730
3,2	800
3,4	880
3,6	960
3,8	1050
4,0	1140
4,2	1240
4,4	1340
4,6	1450
4,8	1570
5,0	1700

7. Füllen Sie alle freien Zellen in Tabelle 4 aus. Berechnen Sie den Wert für LI und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 4 ein. Verwenden Sie dabei die Faktoren mit zwei Dezimalstellen.

Tabelle 4. LI-Berechnung für die Wasserprobe

Nummer der Wasserprobe _____

CH, mg/L CaCO ₃	TA, mg/L CaCO ₃	T, °C	pH	TDS, mg/L NaCl	LI
FD	FA	FT		FTDS	

Theoretische Fragestellungen – Korrektur der Wasserbalance.

Wenn LI von null signifikant abweicht, ist es nötig ihn auf null einzustellen.

Stellen Sie sich vor, Sie erhalten eine Probe von Schwimmbadwasser. Die Ergebnisse einer Analyse, wie Sie sie durchgeführt haben, seien: CH = 550 mg/L, FD = 2,31, TA = 180 mg/L, FA = 2,26, T = 24 °C, FT = 0,6; TDS = 1000 mg/L, FTDS = 12,1, pH = 7,9, LI = 0,97.

Ein Pooltechniker versetzt je 200 mL dieser Wasserprobe mit 10 mL einer der folgenden 0,0100 M Reagenzlösungen: NaHCO₃, NaOH, NaHSO₄, CaCl₂, EDTA (Dinatriumsalzdihydrat) oder HCl (ein Reagenz für eine Probe).

8. Entscheiden Sie, ob sich CaSO₄ bei Zusatz von NaHSO₄ abscheidet.

Anmerkung: Das Löslichkeitsprodukt von CaSO_4 beträgt $5 \cdot 10^{-5}$. Nehmen Sie an, dass bei keiner der genannten Reagenzzugaben ein CaCO_3 -Niederschlag auftritt.

9. Tragen Sie in Tabelle 5 die Trends der Änderungen, die nach Zugabe eines jeden Reagenzes zu dieser speziellen Wasserprobe auftreten, ein. Schreiben Sie „+“ für Zunahme, „-“ für Abnahme, und „0“ für Konstanz des entsprechenden Faktors.

Tabelle 5

Reagenz	pH	FA	FD	FTDS	LI
NaHCO_3					
NaOH					
NaHSO_4					
CaCl_2					
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$					
HCl					

Aufgabe 3 Bestimmung der Molekülmasse durch Viskosimetrie

Der Viskositätskoeffizient ist ein Maß für den Fließwiderstand einer Flüssigkeit.

Er kann durch Messung der Fließgeschwindigkeit durch eine dünne Kapillare bestimmt werden. Die Viskosität einer Polymerlösung steigt mit zunehmender Konzentration. Lässt man die Konzentration gleich, dann wirkt sich eine stärkere Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkung unter Entstehung stärker entfalteter Polymermoleküle aus und daher steigt die Viskosität.

Unter der Annahme, dass die Dichten der verdünnten Lösung und des Lösungsmittels gleich sind, ist die reduzierte Viskosität η_{red} der Polymerlösung mit der Konzentration c (g/mL) wie folgt definiert:

$$[\text{mL/g}], \quad \eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c}$$

dabei sind t und t_0 die Fließzeiten der Lösung bzw. des Lösungsmittels.

Die reduzierte Viskosität einer Polymerlösung hängt von der Konzentration ab:

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + k \cdot c$$

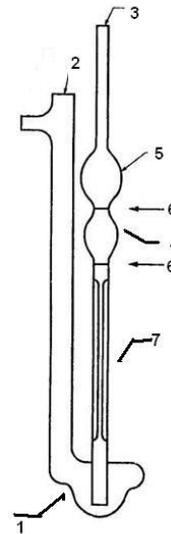
k ist ein Parameter mit der Einheit (mL^2/g^2) und $[\eta]$ die intrinsische Viskosität (mL/g). Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ erhält man durch Extrapolation der reduzierten Viskosität auf die Polymerkonzentration 0 g/mL. Die intrinsische Viskosität hängt über die Mark-Kuhn-Houwink-Gleichung von der Molekülmasse M des Polymers ab:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

K und a sind Konstanten für eine bestimmte Kombination Lösungsmittel und Polymer bei einer bestimmten Temperatur.

Daher kann M aus dem experimentell bestimmten $[\eta]$ und Literaturdaten für K und a ermittelt werden.

- | | |
|------------------|--------------------------|
| 1 – Auffanggefäß | 2, 3 – Viskosimeterrohre |
| 4 – Messgefäß | 5 – Sicherheitsgefäß |
| 6 – Ablesemarken | 7 – Kapillare |



Wie man das Viskosimeter benutzt:

- Befestigen Sie das Viskosimeter so, dass das Viskosimeterrohr (3) senkrecht ist und das Auffanggefäß (1) auf der Stativplatte steht. Fixieren Sie die Klemme so tief wie möglich.
- Füllen Sie 10 mL der zu analysierenden Lösung mit einer Pipette durch das Viskosimeterrohr (2) in das Auffanggefäß (1).
- Setzen Sie die Pipettierhilfe oder den Saugball auf das Viskosimeterrohr (3) und saugen Sie die Flüssigkeit in das Messgefäß (4) und darüber hinaus auch etwas in das Sicherheitsgefäß (5). Der Meniskus sollte etwa 10 mm über der oberen Ablesemarke (6) liegen. Achten Sie darauf, dass keine Luftbläschen in der Kapillare (7) und den Gefäßen (4, 5) vorhanden sind, da dies zu deutlichen Messfehlern führen kann.
- Stellen Sie die Stoppuhr auf null. Entfernen Sie die Pipettierhilfe bzw. den Saugball vom Viskosimeterrohr (3). Die Flüssigkeit fließt jetzt in das Auffanggefäß (1).
- Messen Sie die Fließzeit: Starten Sie die Stoppuhr, wenn der Flüssigkeitsmeniskus die obere Marke (6) erreicht und stoppen Sie sie, wenn er die untere Marke (6) passiert.

Bevor Sie eine neue Polymerlösung einfüllen reinigen Sie das Viskosimeter zuerst dreimal mit Leitungswasser und dann einmal mit destilliertem Wasser. Es ist nicht notwendig das Viskosimeter mit der neuen Polymerlösung zu spülen, da ein möglicher Messfehler vernachlässigbar ist. Führen Sie so viele Messungen durch, wie Sie für nötig erachten, um einen genauen Mittelwert zu erhalten.

Arbeitsvorschrift

Es stehen Ihnen verschiedene wässrige Lösungen von Polymeren (0,01 g/mL, Stammlösungen) zur Verfügung. Drei der vier Lösungen P1-P4 enthalten Polvinylalkohol, die vierte Lösung enthält teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat, in dem etwa 10% der Einheiten nicht hydrolysiert sind.

Sie wissen allerdings nicht, welche der Lösungen P1-P4 das teilweise hydrolysierte Polyvinylacetat enthält. Die Polymeren in P1-P4 haben folgende Molekülmassen.

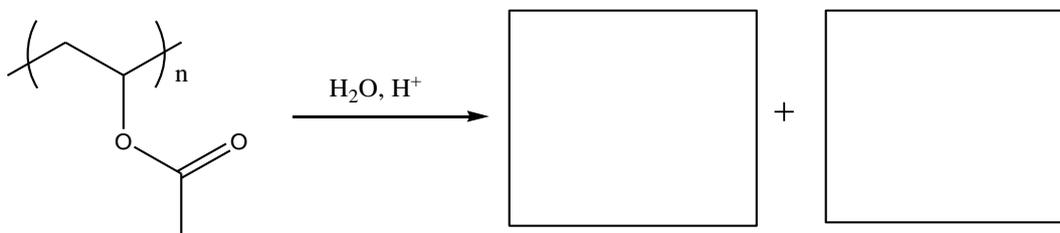
Mittlere Molekülmasse	Probennummer
26650	P2
50850	P1
65300	P4
91900	P3

Die Probe X enthält einen Polyvinylalkohol mit unbekannter Molekülmasse.

In dieser Aufgabe sollen Sie die Lösung des teilweise hydrolysierten Polyvinylacetats einer der Proben P1-P4 zuordnen und die Molekülmasse des Polymers X bestimmen.

1. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema der Polyvinylalkohol-Herstellung durch Hydrolyse von Polyvinylacetat.

Reaktionsschema:



2. Welches der Polymeren zeigt die stärkere Wechselwirkung mit Wasser? Kreuzen Sie die richtige Antwort an.

Vergleichen Sie die Viskositäten der wässrigen Lösungen des vollständig und des teilweise hydrolysierten Polyvinylacetats. Nehmen Sie dabei an, dass die Konzentrationen der Lösungen und die Molekülmassen der Polymeren gleich sind.

- | | |
|--|--------------------------|
| Polyvinylalkohol | <input type="checkbox"/> |
| Teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat | <input type="checkbox"/> |

Viskositätsvergleich:

η Polyvinylalkohol _____ η teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat (Alternativen: <, >, oder \approx)

3. Messen Sie die Fließzeiten des Lösungsmittels (destilliertes Wasser). Sie müssen nicht alle Felder ausfüllen.
4. Messen Sie die Fließzeiten der Polymerlösungen P1-P4 und von Lösung X. Berechnen sie die reduzierten Viskositäten.

Sie müssen NICHT alle Felder der Tabelle in der Antwortbox ausfüllen. Führen Sie so viele Messungen durch, wie Sie für nötig erachten, um einen genauen Mittelwert zu erhalten.

Probe→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
Fließzeit, s					

Gewählte Fließzeit:	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s
Probe→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
η_{red} , mL/g					

5. Kreisen Sie die Lösung ein, die das teilweise hydrolysierte Polyvinylacetat enthält.
Hinweis: Beachten Sie die gegebenen Molekülmassen der Polymeren in P1-P4.

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

VERWENDEN SIE DIESE POLYMERLÖSUNG NICHT IM NÄCHSTEN AUFGABENTEIL

6. Wählen Sie die zwei Polymerlösungen mit unterschiedlichen Molekülmassen (einkreisen), die am besten geeignet sind, um die Parameter der Mark-Kuhn-Houwink-Gleichung und somit die unbekannte Molekülmasse von X zu bestimmen. Nehmen Sie dabei an, dass der Absolutfehler in der Bestimmung der intrinsischen Viskosität nicht von der Molekülmasse abhängt.

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

7. Stellen Sie von Lösung X und den zwei von Ihnen gewählten Polymerlösungen von Punkt 6. eine Serie von Verdünnungen her, indem Sie geeignete volumetrische Gefäße verwenden.

Messen Sie die Fließzeiten aller Lösungen und berechnen Sie die reduzierten Viskositäten. Nehmen Sie bei Ihren Berechnungen an, dass die Dichten von Wasser und Lösungen gleich sind.

Bestimmen Sie graphisch die intrinsischen Viskositäten der drei Proben. Geben Sie die verwendeten Millimeterpapiere zusammen mit dem Aufgaben-Antwortbogen ab.

Hinweis: Verwenden Sie klar unterscheidbare Symbole für jeden Datensatz, wenn Sie alle drei Graphen in ein Diagramm zeichnen.

Sie müssen NICHT alle Felder der Tabelle in der Antwortbox ausfüllen.

Folgende Tabelle für jede Probe:

Probe: ____

Konzentration, g/mL:					
Stammlösung, mL					
Wasser, mL					
Fließzeit, s:					
Gewählte Fließzeit, s					
η_{red} , mL/g					
Intrinsische Viskosität [\square], mL/g					

Zusammenfassung der Ergebnisse (tragen Sie nur die gemessenen Werte ein)

Probe→	P__	P__	X
Konzentration (c), g/mL:	0,01	0,01	0,01
Reduzierte Viskosität (η_{red}), mL/g			
c (erste Verdünnung), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (zweite Verdünnung), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (dritte Verdünnung), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (vierte Verdünnung), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (fünfte Verdünnung), g/mL:			
η_{red} , mL/g			

8. Schreiben Sie die Gleichungsform auf, die Sie verwenden um K und α zu berechnen.

Berechnen Sie K und a für eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol.

9. Verwenden Sie die erhaltenen Werte für K , α und die intrinsische Viskosität der Lösung X , um die Molekülmasse des Polymers X zu berechnen. Sollten Sie keine Werte für K und a erhalten haben, verwenden Sie $K = 0,1$ mL/g und $a = 0,5$.

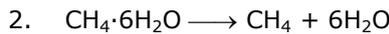
Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

$$1. \quad n(\text{Methan}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad n(\text{Methan}) = \frac{101300 \text{ Pa} \cdot 205 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,313 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Wasser}) = \frac{1 \text{ g} - 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ s mol} \cdot 16 \text{ g/mol}}{18 \text{ g/mol}} = 48,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Wasser}) / n(\text{Methan}) = 48,1 / 8,38 = 5,74 \quad \text{Formel: CH}_4 \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$$



3. Der Zerfall von Methanhydrat kann als Phasenübergang betrachtet werden, der der Clausius-Clapeyron Gleichung genügt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad \Delta V = \frac{R \cdot T}{p} + \frac{6 \cdot M(\text{H}_2\text{O}_{(s)})}{p(\text{H}_2\text{O}_{(s)})} - \frac{M(\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})}{p(\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})}$$

Die Differenz der letzten beiden Terme ist gegenüber dem ersten Term vernachlässigbar klein.

$$\Rightarrow \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} dT \quad \Rightarrow \ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$p = p_0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)} \quad \text{mit } T_0 = 192,15 \text{ K} \quad T = 268,15 \text{ K} \quad p_0 = 101300 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow p = 2,2 \text{ MPa}$$

4. Bei der minimalen Tiefe ist der Dissoziationsdruck von Methanhydrat gleich der Summe aus Atmosphärendruck und Wasserdruck. Die Temperatur sollte so tief wie möglich sein, jedoch nicht niedriger als die Schmelztemperatur von Wasser bei dem herrschenden Druck. Damit entsprechen Temperatur und Druck dem Punkt an dem Wasser, Eis, Methanhydrat und gasförmiges Methanhydrat gleichzeitig existieren. Deshalb kann nur 272.9 K zutreffen.

$$\boxed{\text{X}} \quad 272.9 \text{ K} \quad \square \quad 273.15 \text{ K} \quad \square \quad 273.4 \text{ K}$$

Setzt man $T = 272.9 \text{ K}$ in die obige Gleichung ein, erhält man $p = 2,58 \text{ MPa}$.

$$\text{Für die Wasserhöhe gilt: } h = \frac{p - p_{\text{atm}}}{g \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{mit } g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \quad \Rightarrow \quad h = 250 \text{ m}$$

5. Nach dem Gesetz Hess ist die Enthalpie der Reaktion $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H = (17,47 + 6 \cdot 6,01) \text{ kJ/mol} = 53,53 \text{ kJ/mol}$$

Aus Frage 4. ist bekannt, dass bei $T_0 = 272,9 \text{ K}$ und $p_0 = 2,58 \text{ MPa}$ zwischen Methan, Wasser und Methanhydrat ein Gleichgewicht herrscht.

$$\text{Deshalb kann man mit der Gleichung } \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta H} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \quad \text{die Zersetzungstemperatur bei}$$

$$p = (9,8 \cdot 1000 \cdot 372 + 101000) \text{ Pa} = 3746600 \text{ Pa} \text{ berechnen: } T = 277,3 \text{ K} \approx 4 \text{ }^\circ\text{C}.$$

(Dieser Wert stimmt mit der Messung der Temperatur im Baikalsee bei dieser Tiefe überein.)

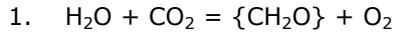
6. $M(\text{CH}_4) = 16 \text{ g/mol}$

$$5 \cdot 10^{11} \text{ t CH}_4 \triangleq 5 \cdot 10^{17} \text{ g} / 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,125 \cdot 10^{16} \text{ mol CH}_4$$

$$\text{freigesetzte Wärme} = 3,125 \cdot 10^{16} \text{ mol} \cdot 889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,78 \cdot 10^{22} \text{ J}$$

$$\Delta T = 2,78 \cdot 10^{22} \text{ J} / 4 \cdot 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 7 \text{ K}$$

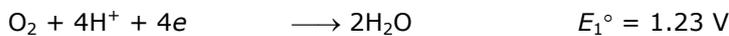
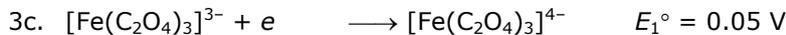
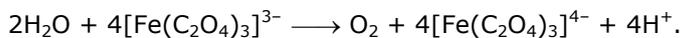
Lösung Aufgabe 2



3a. Die obere Kurve ergibt ~ 75% HbO_2 .

$$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) = c(\text{Fe}) / c(\text{HbO}_2) = 2,0 \cdot 10^{-4} / (0,75 \cdot 0,6 \cdot 10^{-4}) = 4,4 : 1$$

3b. Das Verhältnis von ~ 4 : 1 zeigt, dass Fe(III) zu Fe(II) reduziert wird, das in Gegenwart von einem Überschuss an Oxalat als Komplex existent ist:



$$\text{EMK: } E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -1.18 \text{ V}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) = [-4 \cdot 96500 \cdot (-1,18) + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(\frac{1}{750} \cdot (10^{-8})^4)] \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = 257 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktion verläuft nicht spontan, sie ist endergonisch.

4a. Reaktionsordnung



4b. $n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) = 1/900 / [(12 \cdot 10^{-6} \cdot (740/760) \cdot 101,3) / (8,314 \cdot 283)] = 2200$

5. Insgesamt absorbiert: $E = 0,503 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot 2 \text{ J} = 3,62 \text{ J}$

Energie eines Mols von Photonen: $E_m = hcN_A / \lambda$

$$E_m = [6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / (672 \cdot 10^{-9})] \text{ J/mol} = 1,78 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

$$n(\text{phot}) = E / E_m = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = PV / RT = (740/760) \cdot 101,3 \cdot 47,6 \cdot 10^{-6} / (8,314 \cdot 283) = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

Die Bildung von einem O_2 Molekül benötigt die Übertragung von 4 Elektronen:

$$n(e) = 8,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol, } n(\text{phot}) / n(e) = 2,5.$$

6.

	Ja	Nein
In der natürlichen Photosynthese sind die Oxidation von Wasser und die Reduktion von CO_2 räumlich getrennt.	√	
In Chloroplasten wird O_2 aus CO_2 produziert.		√
Die Oxidation von Wasser in Chloroplasten benötigt Licht.	√	
Die meisten Chlorophyllmoleküle in Chloroplasten nehmen direkt an der photochemischen O_2 -Produktion teil.		√
In isolierten Chloroplasten löst jedes absorbierte Photon einen Elektronentransfer aus.	√	

Lösung Aufgabe 3

$$1a. \Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [(-248,4) + (-348,2) - (-318,1) - (-271,2)] \text{ kJ/mol} = -7,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = [200,4 + 203,4 - 180,6 - 229,0] \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = -5,8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298} = -5,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow K = e^{-\Delta_r G^\circ_{298}/RT} = 9,6$$

$$K = \frac{x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})}{x(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})} = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})}{n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})} \quad \text{mit } x = \text{Molfraktion und } n = \text{Stoffmenge}$$

Die Stoffmenge an Cyclohexanon zu Beginn sei y . 99% davon müssen reagieren. Dann sind die Stoffmengen von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ im Gleichgewicht $0,01y$ bzw. $0,99y$.

Die Stoffmenge an Isopropanol zu Beginn sei z . Entsprechend der stöchiometrischen Beziehungen in der Reaktion sind die Stoffmengen von $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ und $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ im Gleichgewicht $0,99y$ bzw. $(z - 0,99y)$.

Setzt man diese Terme in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante ein, ergibt sich

$$K = 9,6 = \frac{0,99y \cdot 0,99y}{0,01z \cdot (z - 0,99y)} = \frac{98,01}{\frac{z}{y} - 0,99} \quad \Rightarrow \frac{z}{y} = n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = 11,2$$

$$\Rightarrow m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = v(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) \cdot M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) / (v(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}))$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = 11,2 \cdot 60 / 98 = 6,9$$

1b.

Temperaturerhöhung auf 50 °C unter Rückfluss	
Temperaturerhöhung auf 60 °C und Abdestillieren des Acetons	✓
Zusatz von etwas Ethanol zur Reaktionsmischung	✓
Zusatz von etwas Ethanal zur Reaktionsmischung	

2. Der Geschwindigkeit bestimmende Schritt sei die Hydridübertragung:



$$K = \frac{[A \cdot C]}{[A] \cdot [C]}$$

$$r = k \cdot [A \cdot C] \quad \Rightarrow \quad r = k \cdot K \cdot [A] \cdot [C]$$

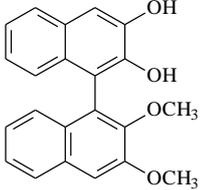
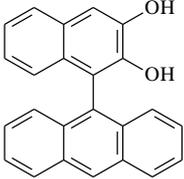
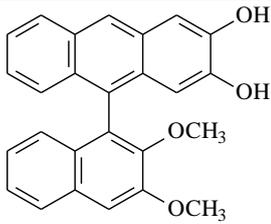
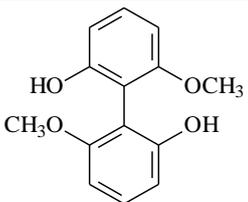
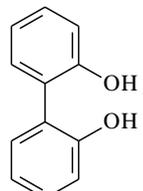
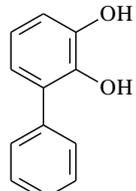
Der Geschwindigkeit bestimmende Schritt sei die auf die Hydridübertragung folgende Alkoholyse:



$$K_1 = \frac{[A \cdot C]}{[A] \cdot [C]} \quad K_2 = \frac{[A' \cdot C']}{[A \cdot C]}$$

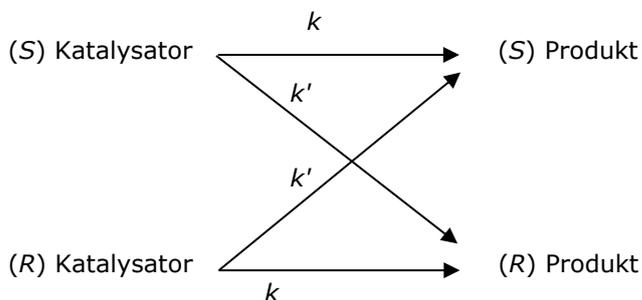
$$r = k \cdot [A' \cdot C'] \cdot [B] \quad \Rightarrow \quad r = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

3.

Substanz	ist geeignet	Substanz	ist geeignet
	✓		
	✓		✓
			

4. Lösung 1

Das gesamte kinetische Schema hat die folgende Form:



Diesem Schema entsprechend ist das R/S - Verhältnis

$$\frac{[(R)\text{-Produkt}]}{[(S)\text{-Produkt}]} = \frac{k \cdot [(R)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(S)\text{-Katalysator}]}{k \cdot [(S)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(R)\text{-Katalysator}]}$$

eingesetzt in die ee-Definition:

$$ee_{\text{Produkt}} = \frac{[(R)\text{-Produkt}] - [(S)\text{-Produkt}]}{[(R)\text{-Produkt}] + [(S)\text{-Produkt}]} = \left(\frac{[(R)\text{-Produkt}]}{[(S)\text{-Produkt}]} - 1 \right) / \left(\frac{[(R)\text{-Produkt}]}{[(S)\text{-Produkt}]} + 1 \right)$$

$$ee_{\text{Produkt}} = \frac{k \cdot [(R)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(S)\text{-Katalysator}] - k \cdot [(S)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(R)\text{-Katalysator}]}{k \cdot [(R)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(S)\text{-Katalysator}] + k \cdot [(S)\text{-Katalysator}] + k' \cdot [(R)\text{-Katalysator}]}$$

$$ee_{\text{Produkt}} = \frac{[(R)\text{-Katalysator}] - [(S)\text{-Katalysator}]}{[(R)\text{-Katalysator}] + [(S)\text{-Katalysator}]} \cdot \frac{k-k'}{k+k'} = ee_{\text{Katalysator}} \cdot \frac{k-k'}{k+k'}$$

Damit ist das ee-Produkt proportional zum ee-Katalysator:

$$ee_{\text{Produkt}} = ee_{\text{Katalysator}} \cdot \frac{k-k'}{k+k'}, \quad \text{eingesetzt: } ee_{\text{Produkt}} = 0,50 \cdot 0,81 = 0,41$$

Lösung 2

50% ee \triangleq 50% Rac. und 50% R

R-Katalysator \longrightarrow 90,5% R + 9,5% S

Rac-Katalysator \longrightarrow 50% R + 50% S

% des R-Produkts = $0,5 \cdot 0,905 + 0,5 \cdot 0,5 = 0,7025$

% des R-Produkts = $0,5 \cdot 0,095 + 0,5 \cdot 0,5 = 0,2975$

ee-Produkt = $0,7025 - 0,2975 = 0,405$

Lösung Aufgabe 4

1. (a) Die allgemeine Formel für eine binäre Verbindung ist XO_n . Das molare Verhältnis von **X** zu O in **B** sollte $93,1/X : 6,9/16 = 1 : n$ sein, wobei X die molare Masse des Metalls X und $n \in \{0,5; 1; 1,5; 2\dots\}$ ist.

$n = 0,5$ ergibt $X = 107,9 = M(\text{Silber}) \Rightarrow \mathbf{X} = \text{Ag}, \mathbf{B} = \text{Ag}_2\text{O}$.

(b) Beim Erhitzen von Silbersalzen findet allgemein eine Reduktion des Metalls statt. Entsprechend dem Massenverlust beträgt die molare Masse von **A** 170 g/mol, das ist die molare Masse von Silbernitrat $\Rightarrow \mathbf{A} = \text{AgNO}_3$.

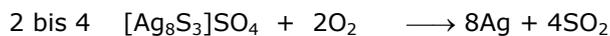
2. (a) Der Rest, der beim Erhitzen an der Luft entsteht, ist metallisches Silber, da Silbersalze leicht zerfallen. Verbindung **C** enthält Silber und wahrscheinlich Schwefel und Sauerstoff, da beim Erhitzen im Vakuum Schwefeloxid entweicht.

1,10 g **C** enthält 0,90 g Silber, also ist 1 mol Silber in 132 g **C** enthalten. Die Masse der anderen Elemente neben Silber ist $132 - 108 = 24$ g, was der Masse von $\frac{1}{2} \text{S} + \frac{1}{2} \text{O}$ entspricht. Damit lautet die Verhältnisformel von **C** $\text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ oder Ag_2SO .

b) Die leicht braune Farbe des Niederschlags nach der Zugabe des Bariumsalzes zeigt die Bildung von Bariumsulfat an, das in Säuren unlöslich ist. Die Sulfatgruppen auf der Oberfläche des Niederschlags werden durch Perchlorationen der Lösung substituiert.

Basierend auf der Formel Ag_2SO und unter der Annahme, dass Sulfat anwesend ist, kann die Formel $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ angenommen werden.

c) Die Gleichung für die Reaktionen 1 bis 4 lauten



3. Man kann annehmen, dass die Sulfationen in **C** durch Nitrationen substituiert sind.

Für eine Formeleinheit, die n Silberatome enthält, beträgt die molare Masse $(108n / 0,775)$ g/mol = $139,35n$ g/mol. Für $n = 3$ erhält man $M = 418$ g/mol. $418 - 108 \cdot 3 = 94$ entspricht der Masse von $\text{NO}_3 + \text{S}$. $\Rightarrow \mathbf{D} = [\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$.



Lösung Aufgabe 5

- 1a. Die Fläche S eines Sechsecks beträgt $S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Anzahl n der Sechsecke pro Gramm Kohlenstoff: $n = N_A \cdot \frac{3}{6} \cdot \frac{1}{12} = 2,51 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1}$

Fläche S pro Gramm Kohlenstoff:

$$S_{\text{gesamt}} = S \cdot n \cdot 2 = 2590 \text{ m}^2/\text{g}$$

(Bei einem zweidimensionalen Material sind beide Seiten der Schicht offen für Absorption und müssen deshalb dadurch in Betracht gezogen werden, dass die Sechsecksfläche mit 2 multipliziert wird.

- 1b. Da Graphen auf der Oberfläche eines festen Trägers aufgebracht ist, wirkt nur eine Seite der Fläche absorbierend. 1 Stickstoffmolekül kommt auf 6 Kohlenstoffatome (3 Sechsecke, siehe Abb. 2).

Masse Stickstoff, die pro Gramm Kohlenstoff absorbiert wird:

$$\frac{m_{N_2}}{m_C} = \frac{1 \cdot 28}{6 \cdot 12} = 0,39; m_{N_2} = 0,39 \text{ g}$$

$$V_{N_2} = \frac{\left(\frac{m}{M}\right) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{\left(\frac{0,39}{28}\right) \cdot 8,314 \cdot 298}{100000} \text{ m}^3 = 0,34 \text{ dm}^3.$$

2. Die Gleichgewichtskonstante K für die Absorption an einer Graphitoberfläche ist

$$K(\text{Graphit}) = \frac{n(\text{CCl}_4 \text{ an Graphit})}{p(\text{CCl}_4)} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2}{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$$

Für eine Graphenoberfläche muss die Gleichgewichtskonstante neu berechnet werden. Die Enthalpien der Absorption unterscheiden sich um 10%, während die Entropien gleich sind.

$$\frac{K(\text{Graphen})}{K(\text{Graphit})} = e^{-(\Delta H_{\text{Graphen}} - \Delta H_{\text{Graphit}})/RT} = e^{-3510/8,314 \cdot 298} = 0,24$$

$$K(\text{Graphen}) = 0,24 K(\text{Graphit}) \quad K(\text{Graphen}) = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$$

Die Absorption von CCl₄ an Graphen basiert auf der Gleichgewichtskonstante für eine Graphenoberfläche und der Graphenoberfläche in m²/g. Es ist nur eine Seite der Graphenoberfläche zu berücksichtigen.

$$S_{\text{gesamt}} = 2590/2 \text{ m}^2\text{g}^{-1} = 1295 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

$$n = K(\text{Graphen}) \cdot p(\text{CCl}_4) \cdot S_{\text{gesamt}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ bar} \cdot 1295 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

$$n = 9,3 \text{ mol/g}$$

3. Die Untergrenze der detektierbaren Konzentration einer Substanz an einer Graphenoberfläche ist $n = \left(\frac{10^9}{6,022 \cdot 12^{23} / \text{mol}}\right) / 10^{-4} \text{ m}^2 = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/m}^2$

Die Gleichgewichtskonstante und die Enthalpie der Absorption von Ethan an Graphit sind in Abb. 3 gegeben:

$$M(\text{Ethan}) = 30 \text{ g/mol}; \ln 30 = 3,4; \ln K = -11,8; \Delta H^\circ = -22,5 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{\text{Ethan}} = 7,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$$

Die Gleichgewichtskonstante muss wie in Teil 2 für Graphen neu berechnet werden:

$$K_{\text{Ethan}}(\text{Graphen}) = K_{\text{Ethan}}(\text{Graphit}) \cdot e^{-2250/8,314 \cdot 293} = 7,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot 0,4$$

$$K_{\text{Ethan}}(\text{Graphen}) = 3,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$$

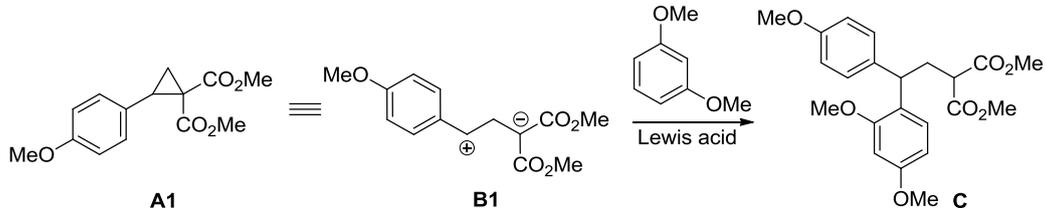
Der Partialdruck von Ethan ist dann

$$p_{\text{Ethan}} = \frac{n(\text{Ethan an Graphen})}{K_{\text{Ethan}}(\text{Graphen})} = \frac{1,7 \cdot 10^{-11}}{3,0 \cdot 10^{-6}} \text{ bar} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$\text{Gehalt an Ethan} = 5,7 \cdot 10^{-6} / 1,013 \cdot 100\% = 5,6 \cdot 10^{-4} \%$$

Lösung Aufgabe 6

1. Die Reaktionen von **A1** mit 1,3-Dimethoxybenzen ist eine Friedel-Crafts-Alkylierung. Elektrophile greifen in ortho/para-Position an. Der Angriff auf die C4-Position des Arens geht einfacher vonstatten als auf das sterisch stärker behinderte C2-Atom.

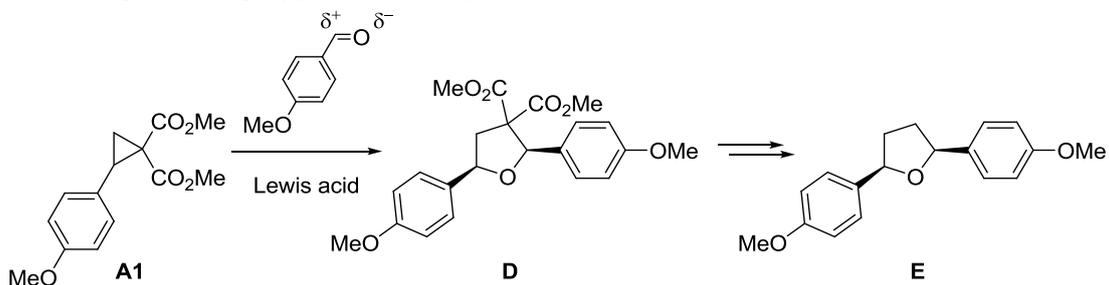


2. **A1** reagiert in gleicher Weise zum 1,3-Zwitterion **B1**. Es ist dann die 3-Atomkomponente. Deshalb ist 4-Methoxybenzaldehyd die 2-Atomkomponente.

Benzen neigt nicht dazu, als 2-Atomkomponente zu reagieren. Deshalb ist die C=O-Gruppe an der Reaktion beteiligt. Entsprechend seiner Polarisierung reagiert der Sauerstoff mit dem positiven Ende des 1,3-Zwitterions **B1**.

Das Produkt hat die cis-Konfiguration (siehe unten), deshalb ist **D** *cis*-Dimethyl-2,5-diaryltetrahydrofuran-3,3-dicarboxylat.

Decarboxylation von **D** ergibt 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)tetrahydrofuran **E**. Es liegt eine cis-Anordnung der Arylgruppen vor, da E planar ist.



3.

	Verhältnis der Anzahl der Wasserstoff enthaltenden Gruppen				Zusammensetzung	
	nicht aromatisch					aromatisch
	CH	CH ₂	CH ₃	OH		
F	1	1	1+1+1	0	4 in total	C 63.62%, H 6.11%
G	1+1+1	0	2+1	0	4 in total	C 63.62%, H 6.11%
H	1	1	1+1+1	0	4 in total	C 63.62%, H 6.11%
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	7 in total	C 63.62%, H 6.11%
J	0	0	1+1	1	5 in total	C 67.22%, H 5.22%
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	C 59.24%, H 6.23%
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	5 in total	C 61.21%, H 6.18%

F und **G** sind Isomere von **A1**. **G** hat drei CH-Gruppen anstelle des Cyclopropan-Fragments, zwei äquivalente Estergruppen und unverändert den aromatischen Ring. Deshalb ist **G**

$\text{ArCH}=\text{CHCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, das durch eine "Cyclopropan zu Alken – Isomerisierung" als das stabilere (E)-Isomer gebildet wird.

F hat CH_2 - und CH -Gruppen, zwei verschiedene Estergruppen und unverändert den aromatischen Ring. **F** wird aus **A1** gebildet und unterliegt sekundärer Isomerisierung zu **G**. **F** ist $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$.

I hat doppelt so viele Protonen wie **A1**. Das heißt, dass die **H** und **I** isomer und Dimere von **A1** sind. In der Aufgabe wird ja auch angegeben, dass 2 Moleküle von **A1** zu **I** reagieren.

H ist hoch symmetrisch. Das aromatische Fragment verändert sich bei der Bildung nicht. Deshalb ist **H** das Ergebnis einer symmetrischen Dimerisierung von **A1**, wobei das positive Ende von **B1** eines Moleküls mit dem negativen Ende von **B1** des anderen Moleküls (und umgekehrt) reagiert. Bei dieser Dimerisierung entsteht Cyclohexan. Sein cis-Isomer hat eine C_2 -Symmetrieachse; das trans-Isomer hat ein Symmetriezentrum. Deshalb ist **H** das cis-Isomer.

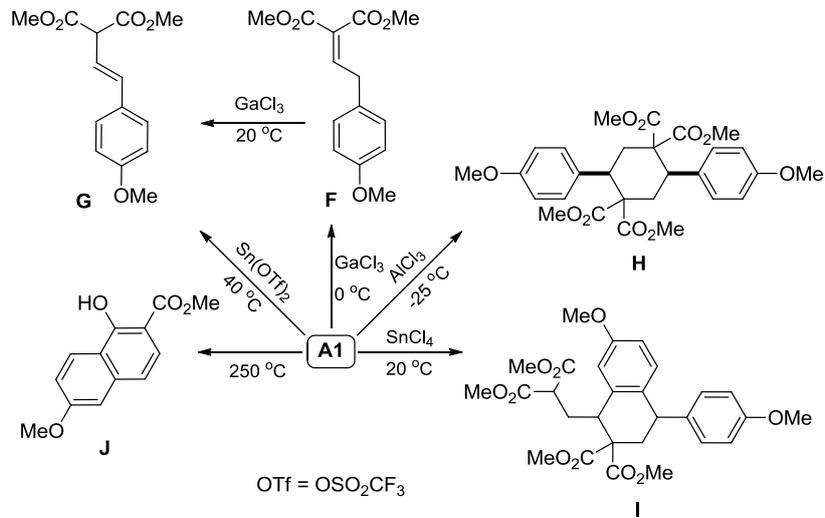
Entsprechend der Symmetrie und den Daten aus der Tabelle ist **K** ein symmetrisches Dimer von **A2**. Darüber hinaus ist das (aromatisch/nicht aromatisch)-Protonenverhältnis in **K** kleiner als in **A2**. Bezugnehmend auf Frage 1 kann man ableiten, dass das Benzyl-C-Atom eines **A2**-Moleküls als Elektrophil mit der ortho-Position des aromatischen Fragments (nucleophiles Zentrum) eines anderen Moleküls reagiert (und umgekehrt). In dieser Reaktion reagiert **A2** äquivalent zum 1,3-Zwitterion **B2**. Deshalb ist **K** ein 9,10-Dihydroanthracen-Derivat. Das Hauptisomer hat ein Symmetriezentrum, d.h. die Alkylsubstituenten stehen in trans-Stellung.

I hat 7 aromatische Protonen, d.h. es hat ein aromatisches Proton weniger als **H**, in dem die Arenfragmente intakt sind. In dem Prozess, der zu **I** führt, reagiert ein **A1**-Molekül als Äquivalent von **B1**, ein anderes **A1** als Äquivalent von **B2**. In anderen Worten, es wird eine neue C-C-Bindung in **I** gebildet durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung einer aromatischen Gruppe im ersten **A1**-Molekül mit dem positiven Ende des 1,3-Zwitterions aus dem zweiten **A1**-Molekül.

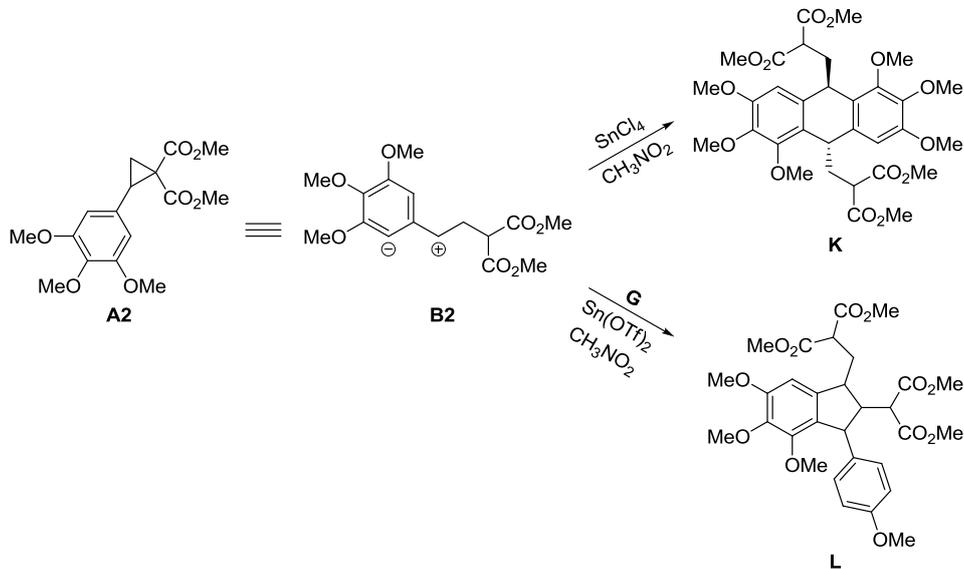
Eine weitere C-C-Bindung wird durch Kupplung eines elektrophilen Benzyl-Kohlenstoffatoms des ersten **A1**-Moleküls mit dem nucleophilen Malonat-Kohlenstoffatom des zweiten **A1**-Moleküls aufgebaut. Deshalb ist **I** ein Tetralin-Derivat.

J hat 12 Protonen. Aus den Daten der Zusammensetzung ergibt sich die Molekülformel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, d.h. es hat ein C-Atom, vier H-Atome und ein O-Atom weniger als **A1**. Darüber hinaus hat **J** kein aliphatisches H-Atom außer den Protonen der Methyl- und OH-Gruppen. Das ist möglich, wenn ein neuer aromatischer Ring durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion gebildet wird. Dazu wird **A1** unter Erhitzung zum Z-Isomer von **G** isomerisiert gefolgt von einer intramolekularen Acylierung des aromatischen Körpers zu 1-Hydroxy-7-methoxynaphthalen-2-carboxylate (**J**).

IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur



L hat 36 Protonen. Nach der Zusammensetzung hat **L** die Summenformel C₃₀H₃₆O₁₂. Das entspricht einer Kombination von **A2** und **G**. Da **A2** mit einem Äquivalent **B2** reagiert, kann angenommen werden, dass das elektrophile Zentrum von **B2** die C=C-Bindung von **G** angreift, entsprechend der Regel von Markovnikov. Es folgt dann eine Reaktion zwischen dem gebildeten kationischen Zentrum und dem ortho Kohlenstoffatom des Trimethoxyphenyl-Substituenten zum Indanderivate **L**.



Lösung Aufgabe 7

1. $2\text{MnO}_4^- + \text{HCOO}^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ oder
 $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^-$
- 3a. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^- + 10\text{MnO}_4^- + 14\text{OH}^- + 12\text{Ba}^{2+} \longrightarrow 10\text{BaMnO}_4 + \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{BaCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3b. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- 3c. $\text{Ag}^+ + \text{Ag}(\text{CN})_2^- \longrightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \downarrow$, or $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \longrightarrow \text{AgCN} \downarrow$
 AgCN oder Ag[Ag(CN)₂] ist die Antwort

- 3d. Überschüssiges Permanganat nach der Reaktion mit Crotonsäure: $c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA}$
 Verbrauchtes Cyanid für das restliche Permanganat: $\frac{1}{2}(c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA})$
 Cyanidüberschuss: $c_{CN}V_{CN} - \frac{1}{2}(c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA})$
 $2c_{Ag}V_{Ag} = c_{CN}V_{CN} - \frac{1}{2}(c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA})$,
 $\Rightarrow n_{CA} = (2c_{Ag}V_{Ag} - c_{CN}V_{CN} + \frac{1}{2}c_{Mn}V_{Mn})/5$
 $n_{CA} = [(2 \cdot 0,005 \cdot 5,40 - 0,0100 \cdot 8,00 + 0,5 \cdot 0,0400 \cdot 10,00)/5]$ mmol = 0,0348 mmol
 $\Rightarrow m_{CA} = (0,0348 \cdot 86,09)$ mg = 3,00 mg ($M_{CA} = 86,09$ g/mol)

4. $10 \text{ MnO}_4^- + 1 \text{ Crotonate} \longrightarrow 10 \text{ MnO}_4^{2-} + \text{sonstige Produkte}$
 Überschüssiges Permanganat nach der Reaktion mit Crotonsäure: $c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA}$
 gebildetes Manganat: $10n_{CA}$ mmol
 Reaktionen nach dem Zufügen von Iodid:
 $2 \text{ MnO}_4^- + 10 \text{ I}^- + 16 \text{ H}^+ \longrightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ I}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$ und
 $\text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{ I}^- + 8 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ I}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$
 Stoffmenge entstandenes Iod (in mmol I_2):
 $2,5n_{\text{KMnO}_4 \text{ left}} + 2n_{\text{K}_2\text{MnO}_4} = 2,5(c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA}) + 2 \cdot 10n_{CA}$,
 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2n_{\text{I}_2} = 5(c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA}) + 40n_{CA}$
 $\Rightarrow 5 \cdot (c_{Mn}V_{Mn} - 10n_{CA}) + 40n_{CA} = c_S V_{S1}$ und $n_{CA} = \frac{1}{2}c_{Mn}V_{Mn} - 0,1c_S V_{S1}$
 $n_{CA} = (0,5 \times 0,0400 \times 10,00 - 0,1 \times 0,1000 \times 4,90)$ mmol = 0,151 mmol,
 $m_{CA} = n_{CA}M_{CA} = 13,00$ mg

(Anmerkung Wolfgang Hampe: 0,151 mmol Crotonsäure benötigen zur Oxidation 1,51 mmol MnO_4^- . Im Gefäß B liegen aber nur 0,4 mmol vor!)

- 5a. Die Reduktion von Permanganat mit Zinn(II) führt zu einer unlöslichen binären Manganverbindung. Die Bedingungen der Trocknung legen nahe, dass es sich entweder um ein Manganoxid oder der Mischung mehrerer Manganoxide handelt.

Die äquivalente Menge ist für Thiosulfat, Iod und den Niederschlag gleich.

$$n_{\text{eq}} = V_{S2} c_S = 0,1000 \cdot 2,5 \text{ mmol} = 0,25 \text{ mmol}$$

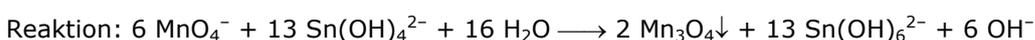
$$M_{\text{eq}} = 28,6 \text{ mg} / 0,25 \text{ mmol} = 114,4 \text{ g/mol},$$

Das ist die sog. molare Masse des Niederschlags.

Es sollen die folgenden Fälle betrachtet werden

- Falls MnO_2 gebildet wurde (Reaktion: $2 \text{ MnO}_4^- + 3 \text{ Sn(II)} \longrightarrow 2 \text{ MnO}_2 \downarrow + 3 \text{ Sn(IV)}$ und $\text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{ I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), ergäbe sich die molare Masse aus der Reaktion mit Iodid: $86,94 / 2 = 43,47$ g/mol.
- Falls Mn_2O_3 gebildet wurde ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{ I}^- + 6 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$), ergäbe sich die molare Masse aus der Reaktion mit Iodid: $(157,88/4)$ g/mol = 78,9 g/mol.
- Im Experiment ist aber die molare Masse noch höher \Rightarrow auch Manganverbindungen, die Iodid nicht oxidieren, könnten im Niederschlag vorhanden sein (d.h. Mangan (II)). Die einzig mögliche Variante ist Mangan(II, III)-oxid ($\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2 \text{ I}^- + 8 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 3 \text{ Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$).

Die molare Masse des letzteren ist: $228,9/2$ g/mol = 114,4 g/mol.



- 5b. $n_{\text{Sn}} = 13/2 \cdot n_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$
 $n_{\text{Sn}} = ((28,6 / 228,9) \cdot 13/2) \text{ mmol} = 0,812 \text{ mmol}$
 $m_{\text{Sn}} = 96,4 \text{ mg}$

Lösung Aufgabe 8

- $V(\mathbf{A}) : V(\mathbf{B}) = n(\mathbf{A}) : n(\mathbf{B}) = 1 : 3 \Rightarrow$ Volumenanteil **A** = 25 %; Volumenanteil **B** = 75 %.
- Die molare Masse der Mischung beträgt $2 \cdot 12,0 \text{ g/mol} = 24,0 \text{ g/mol}$.
 Es gibt keine zwei Gase mit der molaren Masse von 24 g/mol, also muss das eine eine größere, das andere eine kleinere molare Masse haben.
 Die Reaktion von ^{13}C -Methylamin mit Wasser unter anaeroben Bedingungen kann theoretisch zu zwei Stickstoff freien Gasen mit $M < 24 \text{ g/mol}$ führen: H_2 und $^{13}\text{CH}_3$.

Die weiteren Überlegungen sind in der Tabelle aufgeführt:

	Volumenanteil %	Molare Masse des "schwereren" Gases, in g/mol
H_2	25	31,3
	75	90,0
$^{13}\text{CH}_4$	25	26,3
	75	45,0

Die einzige Möglichkeit stellen $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (**A**) und $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$ (**B**) dar.

- $4 \text{ } ^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{ } ^{13}\text{CH}_4 + ^{13}\text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_4^+$
- $M(\mathbf{X}) = (238 + 17 \text{ (OH-Gruppe)}) \text{ g/mol} = 255 \text{ g/mol}$

Anzahl der Sauerstoffatome in **X**: $\frac{255 \cdot 0,188}{16} = 3$

2 Lysinmoleküle enthalten 12 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatome, also insgesamt 16 Atome.
 Vergleich der Zeilen 1 und 2 der Tabelle: 15 von 16 Kohlenstoff- und Stickstoffatomen werden in **X** gefunden.

Vergleich der Zeilen 1 und 3 der Tabelle 1: von 2 ϵ -Aminostickstoffatomen ist bei der Biosynthese von **X** verloren gegangen.

X enthält 12 Kohlenstoff- und 3 Stickstoffatome.

Der Rest der molaren Masse $(255 - 12 \cdot 12 - 3 \cdot 14 - 3 \cdot 16) \text{ g/mol} = 21 \text{ g/mol}$ entspricht der von 21 Wasserstoffatomen $\Rightarrow \mathbf{X} = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$

- C** ist ein Isomer von Lysin, also treten $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ in die Synthese von **D** ein.
 In jedem der Schritte wird ein Molekül Wasser gebildet [**C** + Lysine \longrightarrow **D** ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$)] und [**E** \longrightarrow **X** ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$)].
 Damit ist die Abgabe/Aufnahme von Atomen im Schritt **D** \longrightarrow **E**: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3 - \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4 =$ minus NH_3 , plus O , es handelt sich also um eine oxidative Desaminierung:
 (schematisch) $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2 + [\text{O}] \longrightarrow \text{R-CH=O} + \text{NH}_3$

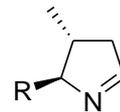
C	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	D	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$	E	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$
<input checked="" type="checkbox"/>	Oxidative deamination;	<input type="checkbox"/>	Decarboxylation;	<input type="checkbox"/>	Intermolecular deamination;
<input type="checkbox"/>	Hydroxylation;	<input type="checkbox"/>	Peptide bond hydrolysis.		

6. Wäre das H-Atom an das 4. oder 5. C-Atom gebunden, ginge die Chiralität verloren \Rightarrow H ist an das 3. C-Atom gebunden.

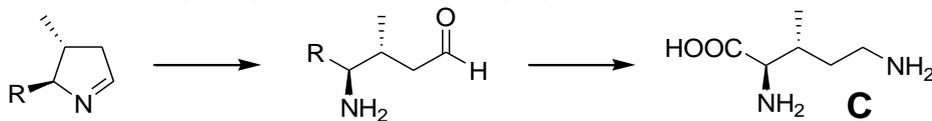
Über die Stellung der Aminogruppe muss vor der des heterocyclischen Stickstoffs entschieden werden, um die Positionen der anderen beiden Substituenten zu bestimmen.

Stickstoff ist in den Ring einbezogen wegen der Reaktion einer Amino- und Formylgruppe, letztere als Ergebnis der oxidativen Desaminierung.

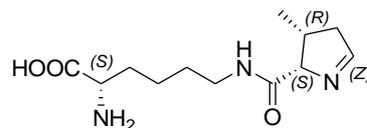
Die Größe des Rings lässt vermuten, dass es die α -Aminogruppe war \Rightarrow H an Position 3, Me an Position 4; R an Position 5.



7. Geht man rückwärts (**X** \rightarrow **D**), erhält man für **C** (3*R*)-3-Methyl-*D*-ornithin:



Beide Aminogruppen von Lysin können eine Peptidbindung mit der Carboxylgruppe von **C** ausbilden. Die Beteiligung nur der ϵ -Aminogruppe liefert **X** als α -Aminosäure. **X** ist Pyrrolysin, die 22. Aminosäure des genetischen Codes:



- 8.

Stickstoffbase	Anzahl der Basen im Codon				
	1	2	3	0 or 1	1 or 2
A	<input checked="" type="checkbox"/>				
C				<input checked="" type="checkbox"/>	
G				<input checked="" type="checkbox"/>	
U	<input checked="" type="checkbox"/>				

A hat 1 Aminogruppe und 0 Sauerstoffatome,

C hat 1 Aminogruppe und 1 Sauerstoffatom,

G hat 1 Aminogruppe und 1 Sauerstoffatom,

U hat 0 Aminogruppen und 2 Sauerstoffatome,

2 Aminogruppen pro 3 Basen lassen auf ein U schließen.

2 Aminogruppen und 1 Sauerstoffatome pro 2 Basen bleiben übrig. A ist eine davon.

Entweder G oder C ist die verbleibende.

- 9a. Das Fragment enthält nur vier U, was als Beginn der Bestimmung benutzt werden kann.

Es sollte sich nur ein A im Triplet befinden. UGA und UAG sind die Optionen, die letztere zweimal. Beide sind STOP-Codons in der Tabelle. Aber das Fragment der mRNA repräsentiert eine codierende Sequenz. In definierten Nucleotidmotiven können STOP-Codons verantwortlich für den Einbau von Aminosäuren in Proteine sein. Demnach sind 8 Aminosäuren im Fragment codiert (wenn UGA ein STOP-Codon ist, dann 7 Aminosäurereste):

...AA|UAG|AAU|UAG|CGG|AAC|AGA|GGG|UGA|C...

IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

Anzahl der Aminosäuren = 8

- 9b. Da nur ein Codon für die Inkorporation von **X**-Resten in die Proteine von Archaea verantwortlich ist, kommen nur UGA oder UAG in Frage. Es befinden sich mehr als ein **X** im Polypeptidfragment \Rightarrow es muss UAG (zweimal) sein, während UGA Sec kodiert.

X	Asn	X	Arg	Asn	Arg	Gly	Sec		
---	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	--	--

Die deutsche Mannschaft

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

Jörn Bannies	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	12	Sachs.
Georg Berger	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen	10	NRW
Philipp Gerdt	Clemens-Brentano-Gymnasium, Dülmen	12	NRW
Robert Hein	Carl-Friedrich-Gauss-Gymnasium, Frankfurt (Oder)	12	Brand.
Karsten Hengefeld	Kurfürst-Balduin-Gymnasium, Münstermaifeld	13	Rh-Pf
Maximilian Keitel	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig	11	Sachs.
Can Kocer	Franziskusgymnasium, Lingen	12	Nieder.
Dominik Nehls	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	12	Berlin
Richard Neuschulz	Carl-Friedrich-Gauss-Gymnasium, Frankfurt (Oder)	12	Brand.
Anne Omlor	Gymnasium am Krebsberg, Neunkirchen	10	Saarl.
Florian Siekmann	Kurfürst-Balduin-Gymnasium, Münstermaifeld	12	Rh-Pf
Morian Sonnet	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim	11	Nieder.
Florian Stuhlmann	Tilemannschule, Limburg	12	Hessen
Conrad Szczuka	Erftgymnasium, Bergheim	13	NRW
Felix Wenzel	Gymnasium „Werner von Siemens“, Magdeburg	12	Sa-An
Yeong-Chul Yun	Gymnasium, Oberursel	12	Hessen

An der **45. Internationalen Chemie-Olympiade 2013 in Moskau** nahmen 73 Länder mit insgesamt 291 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 20.

Maximilian Keitel	(Rang 44)	Silbermedaille
Can Kocer	(Rang 95)	Silbermedaille
Morian Sonnet	(Rang 46)	Silbermedaille
Conrad Szczuka	(Rang 136)	Bronzemedaille

Betreuer:

Dr. Timo Gehring	(Headmentor)
Alexander Rodenberg	(Mentor)
Sascha Jähnigen	(Scientific observer)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO



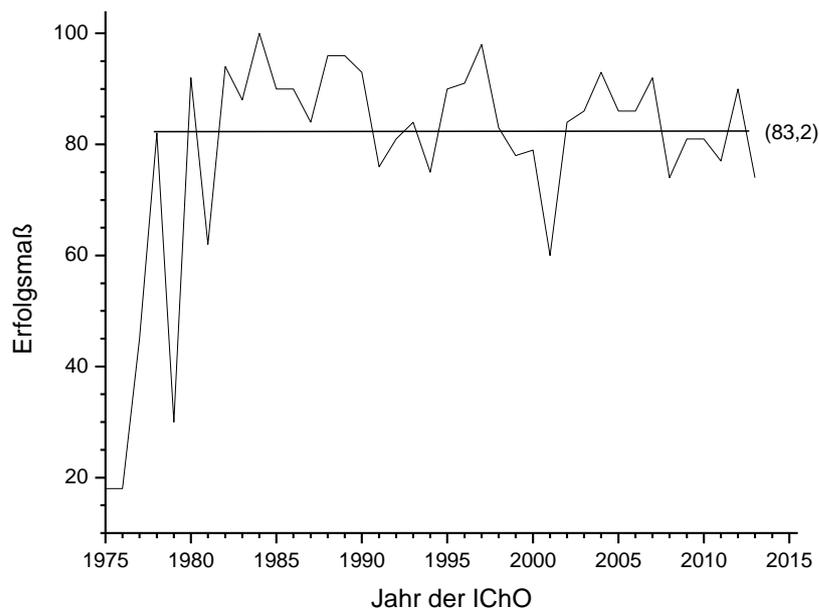
Maximilian

Can

Conrad

Morian

Erfolge der deutschen Mannschaft.



Aufgetragen ist jeweils der Prozentsatz der teilnehmenden Mannschaften, die hinter der deutschen Mannschaft platziert sind. 83,2 (Mittelwert ab 1978) bedeutet, dass 83,2 % der übrigen Nationen einen niedrigeren, 16,8 % einen besseren Rang als die deutsche Mannschaft erreicht hatten.

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 Finstertal Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls-Gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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
2007	Dimitri Loutchko Christian Oberender Stefan Pusch Philipp Steininger	(Gold, Rang 6) (Silber, Rang 81) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer Markus Mittnenezweig Peter Pinski Stefan Pusch	(Bronze, Rang 87) (Bronze, Rang 88) (Bronze, Rang 147) (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf

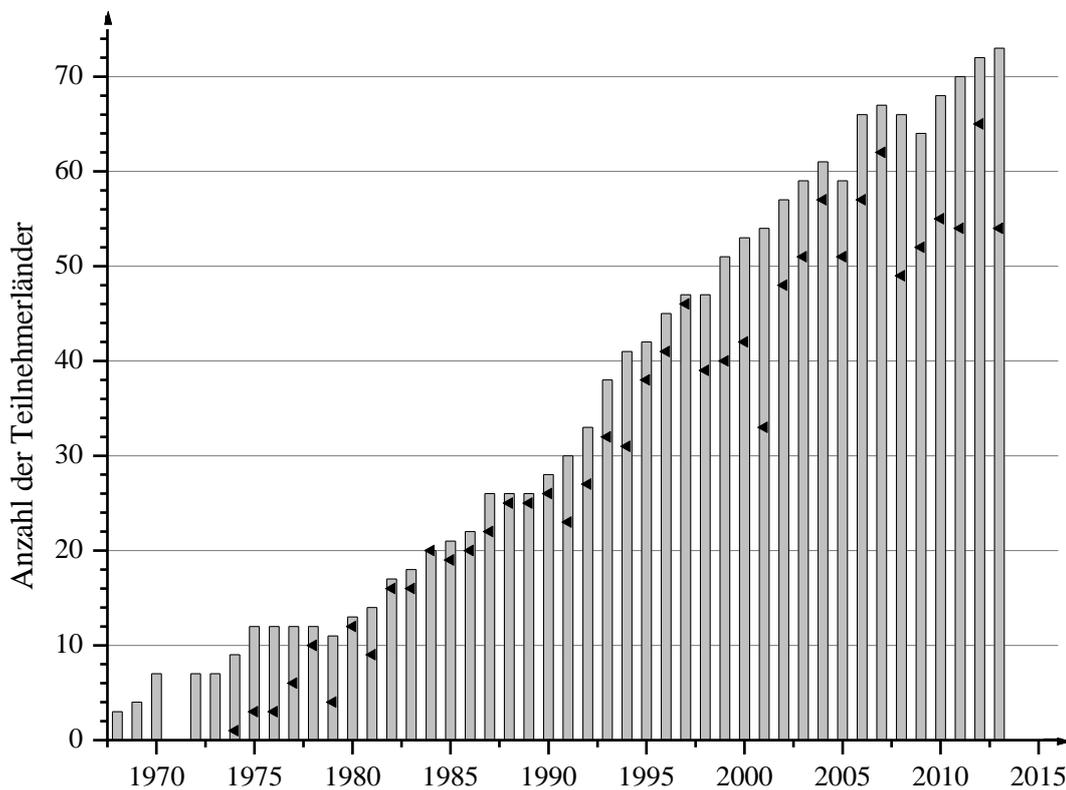
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2009	Florian Berger	(Silber, Rang 39)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Yorck Mohr	(Bronze, Rang 109)	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz
	Matthias Schmid	(Silber, Rang 60)	Gymnasium Füssen
	Martin Strebl	(Gold, Rang 28)	Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger	(Silber, Rang 37)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Manuel Eberl	(Silber, Rang 48)	Gymnasium Dingolfing, Dingolfing
	Leonard Hasenclever	(Silber, Rang 67)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lukas Wagner	(Bronze, Rang 129)	Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger	(Gold, Rang 14)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 74)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Georg Krause	(Silber, Rang 72)	Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden
	Andreas Ohligschläger	(Bronze, Rang 111)	Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger	(Gold, Rang 1)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 40)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Patrick Pfaff	(Bronze, Rang 100)	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz
	Frederik Stein	(Silber, Rang 73)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2013	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 44)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Can Kocer	(Silber, Rang 95)	Franziskusgymnasium, Lingen
	Morian Sonnet	(Silber, Rang 46)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
	Conrad Szczuka	(Bronze, Rang 136)	Erftgymnasium, Bergheim

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil.

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



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

Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der Tabelle ab Seite 160 zu entnehmen.

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

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

IChO in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15									DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

(Liste der Abkürzungen Seite 159)

Zur Geschichte der IChO

IChO in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 DK
1	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.	.	KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.	.	CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.	.	.	CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30	.	.	SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.	.	.	.	GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.	.	.	.	CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.	.	.	.	MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.	N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35	CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.	YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.	CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.	KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.	YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40	C	YV	B	FIN	GR	EST	CY
.	KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.	C	FIN	YV	E	SLO	I
.	YV	GR	IRL	YV	RI
.	C	B	B	BR	N
45	KWT	RI	KS	E	AZ
.	KWT	YV	N	IRL
.	C	RI	RI	E
.	GR	LV
.	ROU	GR
50	C	BR

(Liste der Abkürzungen Seite 159)

Zur Geschichte der IChO

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

(Liste der Abkürzungen Seite 159)

Zur Geschichte der IChO

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

(Liste der Abkürzungen Seite 159)

Liste der Abkürzungen

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

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter

Country ↓ \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
Italy													+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Japan																																
Yugoslavia																																
Kazakhstan																																
Kenya																																
Korea																																
Kuwait																																
Kyrgyzstan																																
Liechtenstein																																
Latvia																																
Lithuania																																
Malaysia																																
Mexico																																
Moldova																																
Mongolia																																
Montenegro																																
Netherlands																																
New Zealand																																
Nigeria																																
Norway																																
Oman																																
Pakistan																																
Peru																																
Philippines																																
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Portugal																																
Romania																																
GUS/Russ.Fed																																
Saudi Arabia																																
Serbia																																
Singapore																																
Slovakia																																
Slovenia																																
Spain																																
Sweden																																
Switzerland																																
↑ Country \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter

Country ↓ \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
Syria																																
Tajikistan																																
Thailand																																
Turkey																																
Turkmenistan																																
UdSSR																																
Ukraine																																
United Kingdom																																
United States																																
Uruguay																																
Uzbekistan																																
Venezuela																																
Vietnam																																
↑ Country \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	

