

# IChO

**46. Internationale  
Chemie-Olympiade  
Hanoi 2014**

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

Band 20

## 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 2014 in Vietnam 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 Hanoi 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](mailto: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](mailto:barfknecht@ipn.uni-kiel.de)

Wolfgang Hampe  
Habichtweg 11  
24222 Schwentinental

Tel: 0431-79433  
E-Mail: [Hampe@t-online.de](mailto:Hampe@t-online.de)

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)      [www.fcho.de](http://www.fcho.de)  
Fakultät für Chemie und Mineralogie      E-mail: [info@fcho.de](mailto:info@fcho.de)  
Johannisallee 29  
04103 Leipzig

**Dieses Heft mit den Aufgaben und Statistiken der 46. IchO kann ab September 2014 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	12
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite	21
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite	30
Vierte Runde (Theorie) .....	Seite	43
Vierte Runde (Praxis) .....	Seite	58

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

Erste Runde .....	Seite	64
Zweite Runde .....	Seite	68
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite	75
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite	82
Vierte Runde (Theorie) .....	Seite	90

### Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur .....	Seite	102
Praktische Klausur .....	Seite	119
Lösungen .....	Seite	135

### Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Moskau .....	Seite	147
Zur Geschichte der IChO .....	Seite	151

Chemie-Olympiade 2014

# **Teil 1**

## **Die Aufgaben der vier Auswahlrunden**

## Erste Runde

### 1-1 Chemie und Pferde

In Pferdeställen riecht es typisch nach einer Verbindung **A**, die durch die bakterielle Zersetzung des im Pferdeharn enthaltenen Harnstoffes entsteht.

a) *Um welche Verbindung **A** handelt es sich? Formulieren Sie die Zersetzungsreaktion von Harnstoff!*

Ein Pferd lässt am Tag pro Kilogramm Körpergewicht 15 – 50 mL Urin ab. Der Harnstoffgehalt ist erwartungsgemäß vom Proteingehalt der Nahrung abhängig und beträgt durchschnittlich 5 mmol/L (3,3 – 6,7 mmol/L).

b) *Wie viel Gramm der Verbindung **A** könnten in einem Stall, in dem 23 Pferde mit einem Körpergewicht von 550 kg untergestellt sind, theoretisch gebildet werden? (Nehmen Sie als Harnmenge pro Pferd 35 mL/kg und als Dichte für den Pferdeharn näherungsweise  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$  an.)*

Im 19. Jahrhundert beschäftigen sich viele Naturforscher mit der Analyse von allen möglichen Materialien und Stoffen. Justus von Liebig schrieb im Jahr 1829 in Poggendorfs Annalen: *"Der Harn von Pferden giebt, mit Salzsäure im Ueberschuß vermischt, nach einiger Zeit einen gelblich braunen krystallinischen Niederschlag, welchem durch bloßes Waschen mit Wasser sein eigenthümlich unangenehmer Geruch nicht entzogen werden kann."*

Er hatte aus dem Pferdeurin eine neue Verbindung **B** isoliert, für deren Zusammensetzung er folgende Massenanteile der Elemente angab:

Stickstoff	7,337 Teile in 100 Teilen	Kohlenstoff	63,032 Teile in 100 Teilen
Wasserstoff	5,000 Teile in 100 Teilen	Sauerstoff	24,631 Teile in 100 Teilen

c) *Bestimmen Sie die Verhältnisformel der Verbindung **B**.*

Liebigs Entdeckung war wegweisend, da er frühere Annahmen, bei der Verbindung **B** handele es sich um Benzoesäure, mit seinen Untersuchungen widerlegen konnte, da die von ihm isolierte Verbindung Stickstoff enthielt. Dennoch revidierte er seine Bestimmungsergebnisse und veröffentlichte fünf Jahre später, neue Werte (Verbindung **B'**):

Stickstoff	7,816 /100	Kohlenstoff	60,742 /100
Wasserstoff	4,959 /100	Sauerstoff	26,483 /100

Verbindung **B'** löst sich gut in heißem Wasser, mit Zink reagiert **B'** unter Wasserstoffentwicklung und bildet zahlreiche andere Metallsalze. Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Basen zerfällt **B'** in Benzoesäure und eine Aminosäure.

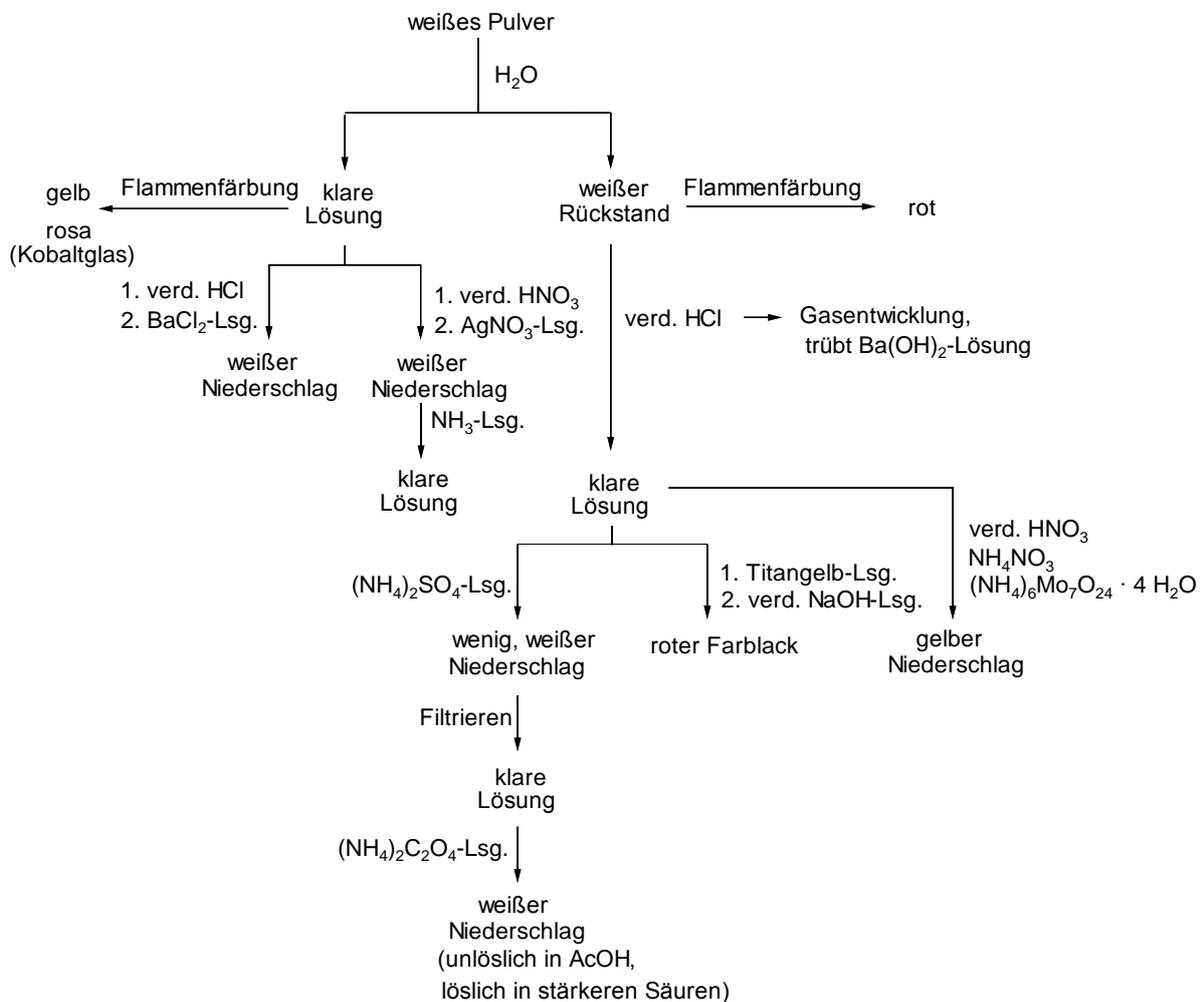
Aufgaben Runde 1

d) Ermitteln Sie, um welche Verbindung **B'** es sich handelt? Wie heißt die Verbindung?  
Zeichnen Sie eine Strukturformel!

Wird Verbindung **B'** bis zur Zersetzung erhitzt, entsteht neben Benzoesäure und einem harzartigen Rückstand eine weitere Verbindung **C**, mit der Summenformel  $C_7H_5N$ , die Liebig als "...flüssiges, gelbliches, angenehm riechendes, ammoniakhaltiges Oel, welches mit fetten Oelen große Aehnlichkeit besitzt...." beschreibt.

e) Um welche Verbindung handelt es sich bei **C**? Wie kann aus **C** Ammoniak entstehen?  
Zeichnen Sie ein Reaktionsschema das die Ammoniak-Bildung verdeutlicht!

In der Nähe der Boxen von Legolas, Baryt und Strontian liegt ein Plastikbeutel mit einem weißen Pulver. Ein Teil des Pulvers ist schon herausgefallen und liegt jetzt direkt vor den Boxen. Natürlich will es niemand gewesen sein und niemand weiß, was das für ein Pulver sein könnte. Mareike nimmt etwas von dem Pulver mit und gibt es ihrer großen Schwester Margot, die Chemie studiert hat. Margot erinnert sich an ihr Quali-Praktikum und ermittelt folgende Ergebnisse:



Mareike ist erleichtert, denn Margot hat nichts Gefährliches gefunden.

## Aufgaben Runde 1

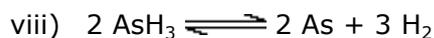
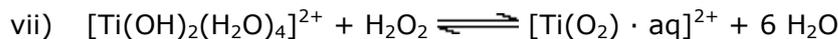
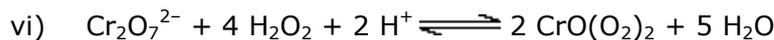
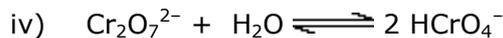
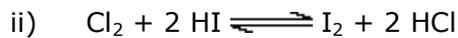
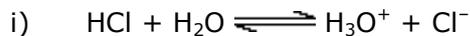
- f) Welche Ionen enthält das Pulver aus dem Pferdestall, wenn ausschließlich die im Schema angegebenen Reaktionen/Beobachtungen berücksichtigt werden? Welche Salze könnten nach den angebenen Reaktionen/Beobachtungen theoretisch im weißen Pulver vorliegen?

### 1-2 Redoxreaktionen

Redoxreaktionen sind einer der wichtigen Typen chemischer Reaktionen.

- a) Erklären Sie kurz den Begriff der "Redox-Reaktion" am Beispiel der Reaktion von elementarem Natrium und Wasser. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichung(en) und ordnen Sie alle Oxidationszahlen zu.

- b) Welche der folgenden Gleichungen repräsentiert eine Redoxreaktion, welche nicht?



Redoxreaktionen sind die Basis für galvanische Elemente, mit denen durch chemische Reaktion Energie gewonnen werden kann.

- c) Nennen Sie den Hauptunterschied von Primär- und Sekundärelementen!

Die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie hat eine lange Tradition. So wurden in einer Siedlung in der Nähe von Bagdad, die man auf 250 v. Chr. – 225 n. Chr. datiert, bei Ausgrabungen kleine Tongefäße gefunden, die jeweils einen Zylinder aus Kupfer und zusätzlich einen Eisenstab enthalten.

- d) Wenn diese Gefäße zur Stromerzeugung genutzt wurden, welches Metall hätte als Anode und welches als Kathode verwendet werden können? Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Elektrodenreaktionen (Anode und Kathode) auf.

$$(E^0 (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ V}, E^0 (\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V})$$

- e) Nennen Sie zwei weitere Voraussetzungen für die Konstruktion einer Strom erzeugenden Batterie.

Aufgaben Runde 1

f) Welche Spannung würde die Bagdad-Batterie unter Standardbedingungen idealerweise liefern?

Die Tabelle zeigt einen Ausschnitt aus der elektrochemischen Spannungsreihe.

oxidierte Form		reduzierte Form	E° in V
Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Zn	-0,76
Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	⇌	Fe	-0,04
<b>2 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup></b>	⇌	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>± 0,00</b>
Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Cu	+0,34
I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	2 I <sup>-</sup>	+0,54
Fe <sup>3+</sup> + 1 e <sup>-</sup>	⇌	Fe <sup>2+</sup>	+0,77
Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	2 Cl <sup>-</sup>	+1,36

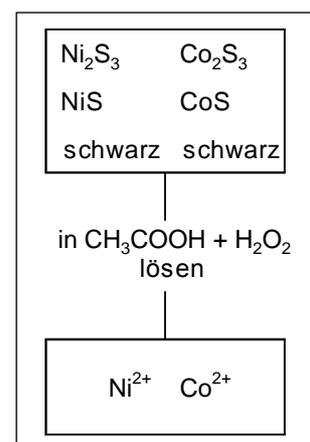
g) Welche Aussagen sind aufgrund der durch die Standardpotenziale vorgegebenen Reaktionen bei den unten beschriebenen Experimenten zutreffend, welche nicht?

- i) Zinkgranulat wird mit verdünnter Salzsäure übergossen:
  1. es entsteht Chlor
  2. es entsteht Wasserstoff
  3. es passiert nichts
  4. das Zink löst sich auf
- ii) Kupferspäne werden mit verdünnter Salzsäure übergossen:
  1. es entsteht Chlor
  2. es entsteht Wasserstoff
  3. es passiert nichts
  4. das Kupfer löst sich auf
- iii) Eine Eisen(III)-chlorid-Lösung wird mit einer Kaliumiodid-Lösung versetzt:
  1. es entsteht Iod
  2. es fällt Eisen aus
  3. es passiert nichts
  4. die Lösung färbt sich blau

Im Trennungsgang der Kationen, werden Kobalt und Nickel in Form ihrer Sulfide ausgefällt (s. rechts). Zur weiteren Identifizierung werden diese dann mit H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder konzentrierter HNO<sub>3</sub> gelöst.

h) Handelt es sich beim Lösen von NiS und CoS um eine Redoxreaktion? Begründen Sie Ihre Antwort!

i) Aus welchem Grund sollte besser mit H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anstelle von konzentrierter HNO<sub>3</sub> gearbeitet werden?



### 1-3 Thermischer Abbau einer Verbindung

Im Rahmen der Synthese einer Koordinationsverbindung wurden 1 mmol Kupfer(I)-bromid mit 1 mmol 2,5-Dimethylpyrazin in Acetonitril gerührt. Dabei fiel ein Feststoff **X** aus, der abfiltriert, getrocknet und einer Elementaranalyse (Verbrennungsanalyse) unterzogen wurde, welche die folgende Werte lieferte: C: 28,65%, N: 11,12%, H: 3,21%. Der Gehalt an Kupfer und an Brom wurde zusätzlich durch Atomabsorptions-spektroskopie (AAS) bestimmt: (Cu: 25,25%, Br: 31,75%).

a) Ermitteln Sie die Summenformel, die Molekülformel sowie die molare Masse von **X**!

Zur weiteren Charakterisierung von **X** wurden die thermischen Eigenschaften mit simultaner Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit der Massenspektroskopie (MS) untersucht. Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung. In der massenspektroskopischen Messung wurde das im Verlauf der Reaktion auftretende Fragment verfolgt, welche das größte  $m/Z$ -Verhältnis aufwies.

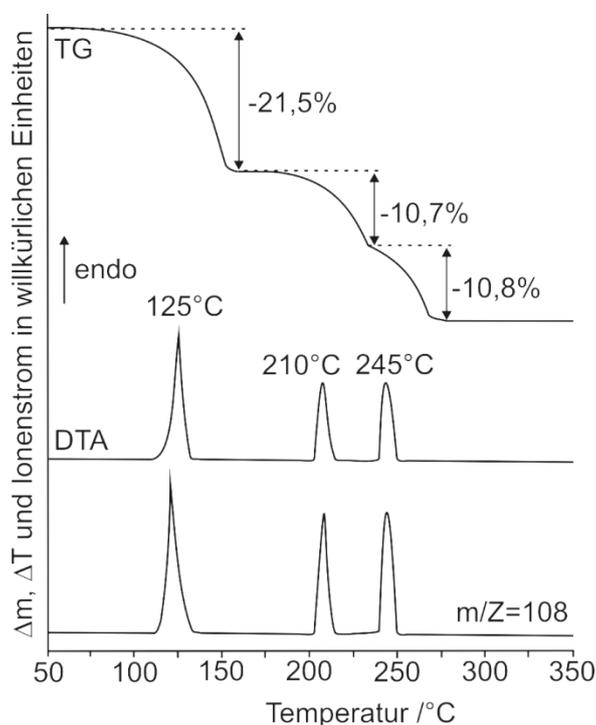


Abb. DTA-, TG-, und MS-Trend-Scan-Kurve der Verbindung **X** (die Massenverluste der TG-Kurve beziehen sich alle auf die ursprünglich vorhandene Masse)

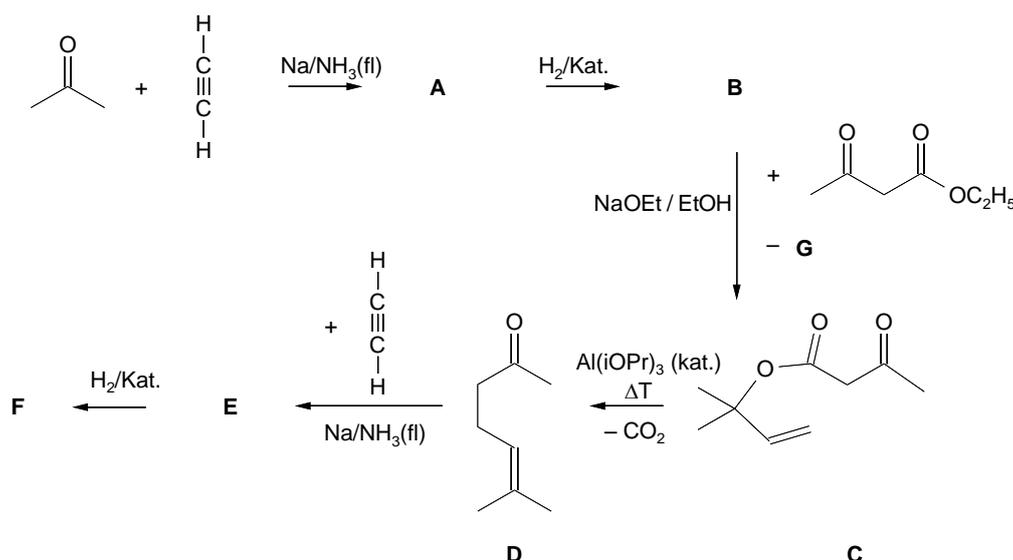
b) Welche Informationen über die thermische Reaktivität ("Verhalten beim Erwärmen") von **X** liefert

- i) die TG-Kurve hinsichtlich der Massenverluste,
- ii) die DTA- Kurve hinsichtlich der Energietönungen der Ereignisse,
- iii) die MS-Trend-Scan-Kurve hinsichtlich der austretenden Komponente.

- c) Ermitteln Sie die chemische Zusammensetzung (Molekülformel) der bei der thermischen Abbaureaktion nach der 1., 2. und 3. Massestufe gebildeten Produkte. (Vergleichen Sie zur Lösung die experimentellen Massenverluste mit theoretisch möglichen Massenverlusten.)

### 1-4 Nasen vor(n)!

Gegeben ist das Syntheschema einer Verbindung **F**, die eine Zwischenverbindung der Herstellung der Verbindung **H** darstellt. **H** ist ein Naturstoff und wird sowohl synthetisch als auch aus natürlicher Quelle gewonnen.



- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **E**, **F** und **G** an!  
(Hinweis: Bei Schritt **A** nach **B** sowie Schritt **E** nach **F** reagiert jeweils 1 mol Wasserstoff mit 1 mol **A** bzw. **E**)
- b) Stellen Sie den Mechanismus der Reaktion von **C** nach **D** dar.

**F** reagiert mit t-Butylacetat unter Abspaltung von t-Butanol zur Zielverbindung **H**.

- c) Geben Sie die Strukturformel und Namen der Verbindung **H** an?
- d) Nennen Sie eine natürliche Quelle von **H**.

Wird Verbindung **F** in wässriger Lösung mit Säure behandelt, lassen sich zwei Verbindungen **I** bzw. **J** mit der identischen Summenformel wie **F** gewinnen:



- e) Geben Sie die Strukturformeln und Namen der Verbindungen **I** und **J** an und erklären Sie, warum beide Produkte entstehen können.

## Zweite Runde

### Aufgabe 2-1

### Was ist X?

Gesucht ist eine Verbindung **X** die ein Metall **M** in der Oxidationsstufe +IV enthält. **X** kristallisiert aus wässriger Lösung als Monohydrat. Der Massenanteil von **M** im Monohydrat von **X** beträgt etwa 18 %.

**X** ist unlöslich in kaltem Wasser und zersetzt sich beim Erhitzen. **X** glänzt metallisch schwarzviolett. Im Festkörper von **X** ist das Metall **M** oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Das einfachste Oxid von **M** kristallisiert in einer Natriumchlorid-Struktur.

Zur Darstellung von **X** werden die Verbindungen **A**, **B** und **C** benötigt.

Verbindung **A** bildet weiße, nicht hygroskopische Kristalle. **A** kann durch Oxidation von Natriumiodat oder Natriumiodid mit Chlor oder Brom in alkalischer wässriger Lösung erhalten werden. Bei **A** handelt es sich um eine ortho-Form ("wasserreich"), die molare Masse von **A** liegt über 250 g/mol, das stöchiometrische Verhältnis von Natrium zu Sauerstoff beträgt in **A**  $n(\text{Na}):n(\text{O}) = 1 : 2$ .

**B** ist eine ionische Verbindung. Das enthaltene Anion ist ein starkes Oxidationsmittel und kann durch Oxidation von Sulfaten oder Hydrogensulfaten mit sehr starken Oxidationsmitteln (Fluor oder elektrochemisch) gewonnen werden. Das Kation führt zu einer gelben Flammenfärbung.

Eine wässrige Lösung der Verbindung **C** zeigt folgende Reaktionen:

- mit wässriger NaOH-Lösung bildet sich ein Niederschlag, der sich im Überschuss von NaOH nicht wieder löst, aber in Säuren löslich ist
- mit Bariumchlorid entsteht ein weißer Niederschlag, der sich in Säuren nicht löst
- aus ammoniakalischer Lösung fällt mit Schwefelwasserstoff ein schwarzer Feststoff
- mit einer wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat entsteht keine Färbung

a) Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** an.

b) Welche Oxidationszahl besitzt Schwefel im Anion der Verbindung **B**? Begründen Sie Ihre Antwort!

c) Geben Sie die Summenformel der Verbindung **X** an. Formulieren Sie Reaktionsgleichung der Bildung von  $\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ordnen Sie allen Atomen bzw. Ionen in Ihrer Gleichung Oxidationszahlen zu!

d) Erwarten Sie für die Verbindung **X** theoretisch ein dia- oder paramagnetisches Verhalten. Begründen Sie Ihre Antwort anhand eines Orbitalschemas und überlegen Sie, welche Faktoren die Orbitalbesetzung beeinflussen!

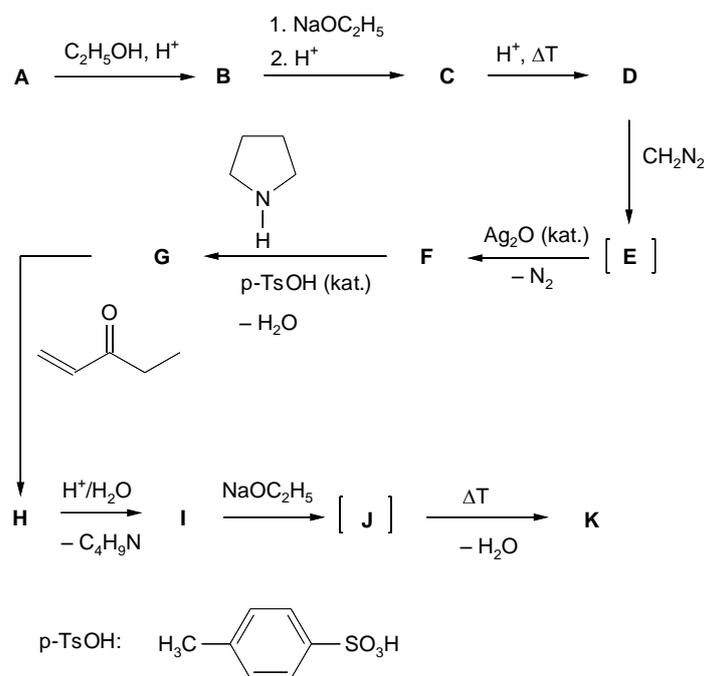
## Aufgaben Runde 2

Das Metall **M** und Titan sind Hauptbestandteile eines Vertreters einer modernen Legierungsklasse!

e) *Unter welchem Namen ist die Legierung bekannt? Welche außergewöhnliche Eigenschaft besitzen derartige Legierungen?*

### Aufgabe 2-2 Synthesechemie

Nachfolgend ist das Syntheschema der Verbindung **K** gezeigt:



- **K** enthält mindestens einen Kohlenstoffring.
- **K** bildet mit Dinitrophenylhydrazin einen Niederschlag.
- Die Fehling-Probe mit **K** verläuft negativ.
- 1 Mol der Verbindung **K** addiert nach und nach 1 Mol Brom ( $\text{Br}_2$ ).
- Eine Elementaranalyse von **K** liefert folgendes Ergebnis: C: 80,44 %, H: 9,82 %, O: 9,74 %.

Weitere Informationen:

- Bei Verbindung **A** handelt es sich um eine unverzweigte Alkandisäure.
- Verbindung **A** besteht zu fast 50 % aus Kohlenstoff.
- Verbindung **A** reagiert mit Ethanol im molaren Verhältnis  $n(\text{A}):n(\text{Ethanol}) = 1:2$ .
- Verbindung **D** besitzt die Summenformel  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ .
- Bei der Umsetzung von **C** nach **D** entsteht als Nebenprodukt eine gasförmige Verbindung (im Schema nicht gezeigt).
- Bei Verbindung **F** handelt es sich um eine ringförmige Verbindung.

## Aufgaben Runde 2

- Das  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung **F** zeigt drei Gruppen von Protonen (1,74 ppm, 1,88 ppm, 2,22 ppm), das  $^{13}\text{C}$ -NMR deutet auf Kohlenstoff in vier verschiedenen chemischen Umgebungen hin (23,8 ppm, 26,5 ppm, 40,4 ppm, 208,5 ppm)
- Die Reaktion von **F** nach **G** wird in Toluol unter Einsatz eines Wasserabscheiders ausgeführt
- Verbindung **I** hat die Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$
- Bei den Verbindungen **E** und **J** handelt es sich um Zwischenverbindungen, die nicht isoliert werden.

a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** – **K** an!

b) Kennzeichnen Sie im Zwischenprodukt **J** alle Chiralitätszentren mit einem Sternchen, zeichnen Sie räumliche Darstellungen aller Stereoisomere und geben Sie an, in welcher stereochemischen Beziehung diese zu einander stehen. Geben Sie in Ihren Darstellungen bei jedem Chiralitätszentrum an, ob es sich um eine R- oder eine S-Konfiguration handelt.

Verwenden Sie zur Darstellung die Keilstrich-Schreibweise (Bindung hinter der Zeichenebene:  $\text{-----}$ ), Bindung vor der Zeichenebene:  $\text{<img alt="wedge symbol" data-bbox="585 455 625 470" style="vertical-align: middle;"/>).$

c) Skizzieren Sie jeweils kurz den Reaktionsmechanismus folgender Reaktionen! Unter welchem Namen sind die Reaktionsschritte (i, iii und iv) sowie eine Kombination von iii und iv bekannt?



d) Aus welchem Grund wird Verbindung **F** nicht direkt mit Ethylvinylketon umgesetzt sondern der "Reaktionsumweg" über Verbindung **G** genommen?

e) Bei der Umsetzung von **I** mit Natriumethanolat unter Bildung von **J** können auch noch andere Konstitutionsisomere von **J** als Produkte entstehen. Zeichnen Sie die Strukturformeln dieser Konstitutionsisomere. Wieso werden diese nicht gebildet, sondern ausschließlich **J**?

### Aufgabe 2-3                      Spektroskopie

Spektroskopische Methoden sind heutzutage aus der Chemie nicht mehr wegzudenken. NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie werden zur Strukturbestimmung unbekannter Substanzen eingesetzt, der Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf bekannte Verbindungen kann mit der Schwingungs-Rotations-Spektroskopie untersucht werden. Die verwendeten Verfahren sind die IR- und die Raman-Spektroskopie.

a) Worin bestehen die grundlegenden Unterschiede dieser beiden Techniken im Hinblick auf die Art der Messung?

## Aufgaben Runde 2

Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Verfahren sind die Auswahlregeln, die bestimmen, welche Schwingung untersucht werden kann. Bei der IR-Spektroskopie muss durch die Schwingung eine Änderung des Dipolmomentes erfolgen, bei der Raman-Spektroskopie die Polarisierbarkeit der untersuchten Verbindung.

Die Anzahl der Schwingungen  $z$  eines Moleküls mit  $N$  Atomen ergibt sich zu:

lineare Moleküle	$z = 3N - 5$
nicht-lineare Moleküle	$z = 3N - 6$

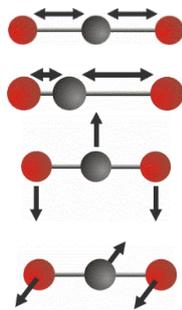
b) Skizzieren Sie für die folgenden Moleküle i) und ii) alle möglichen Schwingungen, für iii) 4 der möglichen Schwingungen

i)  $H_2O$                       ii)  $N_2$                       iii)  $BF_3$

und geben Sie jeweils an, ob diese IR- und/oder Raman-aktiv sind!

Zeichnen Sie für jede Schwingung eine eigene Darstellung.

Beispiel:  $CO_2$



symmetrische Streckschwingung

asymmetrische Streckschwingung

Deformationsschwingung

Deformationsschwingung  
(Atome schwingen ober- und unterhalb der Papierebene)

c) Wie viele Signale (Banden) erwarten Sie im IR-Spektrum von Kohlenstoffdioxid? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

d) Aus welchem Grund werden bei der Berechnung der Anzahl der möglichen Schwingungen eines linearen Moleküls nur "5" und nicht "6" abgezogen?

Die Spektren sollen Aussagen über Schwingungen in einem Molekül liefern. Die Auflösung solcher Spektren ist oft schlecht, d.h. die Banden sind sehr breit. Der Grund dafür ist, dass neben den Schwingungen auch immer Molekülrotationen angeregt werden.

Eine Möglichkeit, die Rotation auszuschalten, besteht in der Abkühlung der Proben. Dies kann durch eine Expansion in einem Trägergas ins Vakuum geschehen (Überschallexpansion). Um die Überschallexpansion zu gewährleisten, müssen der Druck eines Systems aus Reservoirs und Kammer dem folgenden Verhältnis genügen:

$$\frac{p_{\text{Kammer}}}{p_{\text{Reservoir}}} \leq \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma + 1}}$$

( $\gamma$  ist der Adiabatenkoeffizient des Gases und ergibt sich z.B. aus den Freiheitsgraden.)

e) Berechnen Sie den maximalen Kammerdruck für eine Überschallexpansion bei einem Reservoirdruck von 650 mbar und Helium als Gas!

## Aufgaben Runde 2

S-(-)-Limonen wurde in einer Messreihe untersucht. Nach dem Verdampfen wurde es mittels Helium als Trägergas in die Kammer expandiert. In der Kammer konnte das Gasgemisch dann Raman-spektroskopisch untersucht werden. Dabei wurden Schwingungen verschiedener Konformere beobachtet.

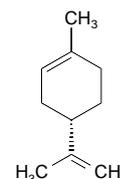
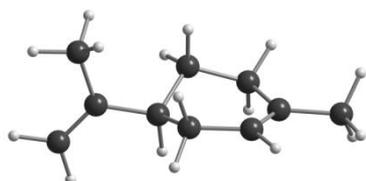


Abb. 1: S-(-)-Limonen

f) *Wie viele und welche Art von Schwingungen erwarten Sie im S-(-)-Limonen? Geben Sie jeweils auch ungefähre Wellenzahlenbereiche an, in denen diese Schwingungen beobachtbar sein sollten!*

Die Zuordnung der Schwingungen zu den einzelnen Konformeren geschieht mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier Konformere ist es möglich, die Temperatur der Expansion zu bestimmen.

Konformer A



Konformer B

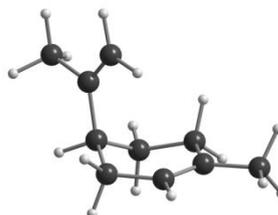


Abb. 2: Konformere von S-(-)-Limonen: äquatoriales Konformer (A, links), axiales Konformer (B, rechts)

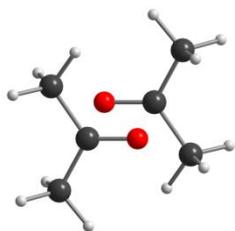
Das energetisch günstigere ist das (pseudo)-äquatoriale Konformer A. (Es existieren noch zwei weitere energetisch zueinander fast gleiche Konformere, die sich nur in der Rotation der Isopropenyl-Gruppe unterscheiden. Die Energie des axialen Konformers B liegt unterhalb der Energie dieser beiden anderen Konformere ("Rotamere")). Die berechnete Energiedifferenz zwischen Konformer A und Konformer B beträgt  $6,475 \cdot 10^{-5}$  Hartree.

- g) *Berechnen Sie die Energiedifferenz in kJ/mol und eV! Ist der Übergang von Konformer A zu Konformer B bei Raumtemperatur (25 °C) möglich? Begründen Sie anhand der Wahrscheinlichkeit, dass Konformer B bei dieser Temperatur auftritt (Boltzmann-Verteilung).*
- h) *Das Intensitätsverhältnis betrage  $i(A):i(B) = 7:1$ . Wie groß ist die Expansionstemperatur?*
- i) *Warum ist in Ringsystemen eine äquatoriale Anordnung von Substituenten zumeist energetisch günstiger als eine axiale Anordnung?*
- j) *Welchen zusätzlichen Grund könnte es haben, dass im Falle von Limonen das Konformere B jedoch energetisch günstiger ist als die beiden anderen Rotamere?*

Aceton und sein Dimerisierungsprodukt werden auf gleiche Weise untersucht. Für das Aceton-Dimer sind in Abbildung 2 zwei theoretisch mögliche Anordnungen dargestellt.

## Aufgaben Runde 2

Dimer 1:



Dimer 2:

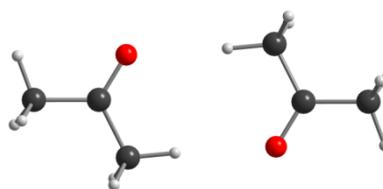


Abb. 3: Mögliche Dimere von Aceton

Im Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen konnte aufgrund der Messung vorausgesagt werden, in welcher Anordnung das Dimer vorliegt. Bei hoher Temperatur und geringer Konzentration wurde nur das Monomer detektiert, bei tiefen Temperaturen und hoher Konzentration auch das Dimer.

Wichtig für die Spektroskopie ist die Symmetrie eines Moleküls, da daraus Rückschlüsse gezogen werden können, welche Schwingungen beobachtbar sind. Allgemein werden die Symmetrieelemente in sogenannten Punktgruppen zusammengefasst. Eine gebräuchliche Schreibweise für Punktgruppen ist die sogenannte Schönflies-Notation.

k) Bestimmen Sie die Punktgruppe nach Schönflies von Aceton und die der beiden in Frage kommenden Dimere! Skizzieren Sie in einer Zeichnung jeweils die entsprechenden Symmetrieelemente.

Besonders bedeutsam für die Dimerisierung ist die Carbonylgruppe des Aceton-Moleküls, deren Streckschwingung detektiert werden kann. Abbildung 4 zeigt diesen Bereich für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen. In Abbildung 5 ist das Ergebnis theoretischer Berechnungen der C=O-Streckschwingungen in Aceton und den beiden theoretisch möglichen Dimeren dargestellt.

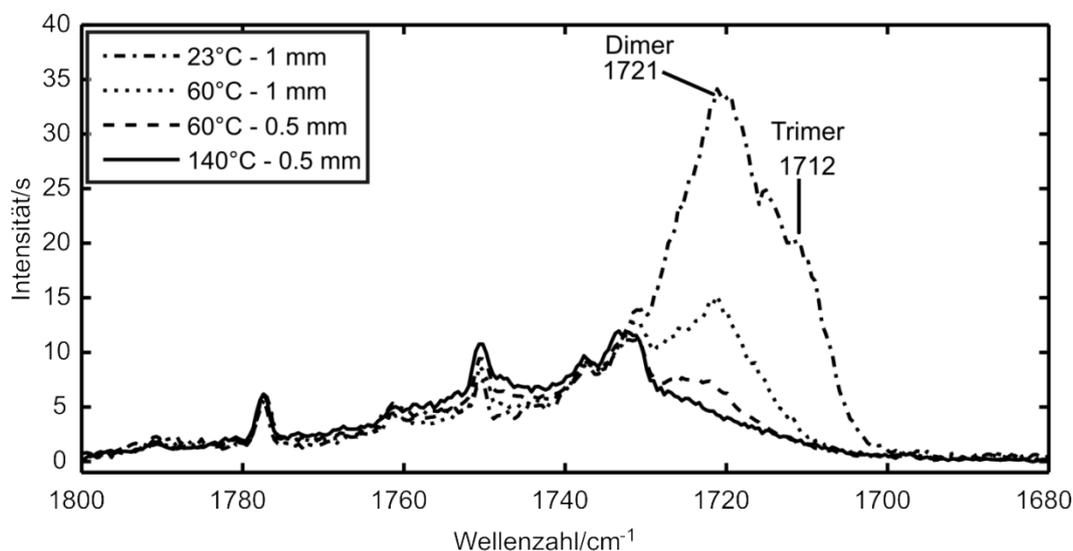


Abb. 4: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von Aceton bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen (die durchgezogene schwarze Linie zeigt die gesamte C=O-Bande)

Aufgaben Runde 2

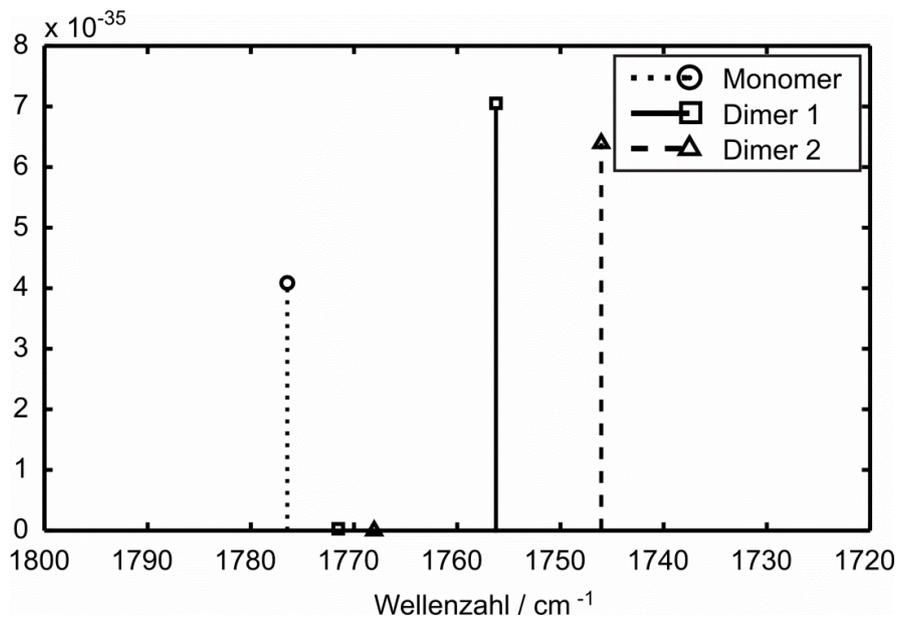


Abb. 5. Berechnete Wellenzahlen für Aceton und die beiden Aceton-Dimere

- 1) Welches der beiden theoretisch möglichen Dimere ist wahrscheinlich das Dimer des Acetons?

## Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

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

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

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

**Viel Erfolg  
FORMELN und DATEN**

Aufgaben 3. Runde, Klausuren 1 und 2

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

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

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

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

Sonderformen

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

Geschwindigkeitsgesetze:

0. Ordnung	$c = c_0 - k \cdot t$
1. Ordnung	$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$
2. Ordnung	$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$

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

mit A Stoßfaktor, präexponentieller Faktor  
 $E_a$  Aktivierungsenergie

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

mit A Absorbanz  
 $\varepsilon$  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) In einem Experiment wird Magnesium mit verdünnter Chlorwasserstofflösung nach folgender Gleichung umgesetzt:  $\text{Mg(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{MgCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$ . Durch welche Messung könnte man die Reaktionsgeschwindigkeit am einfachsten bestimmen?

<b>A</b> Die Masse von Mg	<b>B</b> Der pH-Wert der Lösung	<b>C</b> Die Konzentration von $\text{MgCl}_2$	<b>D</b> Das Volumen von $\text{H}_2$
---------------------------	---------------------------------	--	---------------------------------------

- b) Welches der Zentralatome befolgt die Oktettregel?

<b>A</b> NO	<b>B</b> $\text{BH}_4^-$	<b>C</b> $\text{PCl}_5$	<b>D</b> $\text{BF}_3$	<b>E</b> $\text{XeF}_4$
-------------	--------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------

- c) Welche der folgenden Aussagen ist korrekt?

<b>A</b> $\text{KNO}_3$ ist ein Salz ohne Oxidationswirkung.
<b>B</b> In $\text{PbO}_2$ hat Sauerstoff die Oxidationszahl -1, es liegt also ein Peroxid vor.
<b>C</b> C und Si befinden sich in derselben Gruppe, also sind $\text{CO}_2$ und $\text{SiO}_2$ beide gasförmig.
<b>D</b> Die Oxidationszahl von Sauerstoff in $\text{OF}_2$ ist +2.
<b>E</b> Mit $\text{H}_2\text{O}_2$ kann man oxidieren, die Verbindung besitzt aber keine Reduktionswirkung.

- d) Durch stille elektrische Entladungen bildet sich in einem Ozonisator Ozon aus Sauerstoff. Aus 10 mL Sauerstoff erhält man so ein Gemisch von 9,3 mL (Volumenangaben bei Standardbedingungen). Wie viel Ozon hat sich gebildet?

<b>A</b> 0,35 mL	<b>B</b> 0,7 mL	<b>C</b> 1,05 mL	<b>D</b> 1,4 mL	<b>E</b> 2,8 mL
------------------	-----------------	------------------	-----------------	-----------------

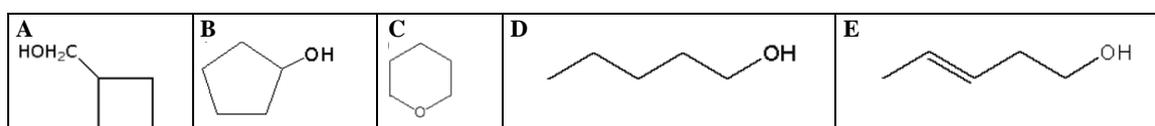
- e) Eine farblose Gasportion könnte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , HCl und HI enthalten. Die Gasportion wurde durch eine ausreichende Menge Chlorwasser geleitet und löste sich dabei vollständig. Die erhaltene farblose Lösung wurde danach angesäuert, auf zwei Reagenzgläser verteilt und mit  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{BaCl}_2$  versetzt. In beiden Reagenzgläsern bildeten sich weiße Niederschläge. Welche der folgenden Aussagen ist dann korrekt?

<b>A</b> Die Gasportion enthält $\text{CO}_2$ .
<b>B</b> Die Gasportion enthält $\text{SO}_2$ .
<b>C</b> Die Gasportion könnte HCl enthalten.
<b>D</b> Die Gasportion könnte HI enthalten.
<b>E</b> Die Niederschläge in den Reagenzgläsern könnten $\text{AgCl}$ bzw. $\text{BaSO}_4$ sein.

- f) Welche der folgenden Aussagen über Halogene bzw. deren Wasserstoffsäuren ist korrekt?

<b>A</b> Die Anordnung nach der Elektronenaffinität ist $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .
<b>B</b> Die Anordnung nach Elektronegativität ist $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .
<b>C</b> Die Anordnung nach Polarität des Moleküls ist $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ .
<b>D</b> Die Anordnung nach der Säurestärke ist $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ .
<b>E</b> Die Anordnung nach der Größe der Bindungsenthalpie ist $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ .

- g) Die folgenden fünf Verbindungen haben alle 5 Kohlenstoffatome. Welche hat die niedrigste Siedetemperatur?



### Aufgabe 3-02 Stöchiometrische Rechnungen I

1,000 g einer Mischung von Kaliumchromat und Kaliumdichromat wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100,0 mL aufgefüllt. 10,0 mL davon wurden mit  $\approx 0,5$  g Kaliumiodid und 20 mL verd. Schwefelsäure versetzt.

Iodidionen reagieren sowohl mit Chromat- als auch mit Dichromationen zu Chrom(III)-Ionen ( $\text{Cr}^{3+}$ ) und elementarem Iod ( $\text{I}_2$ ).

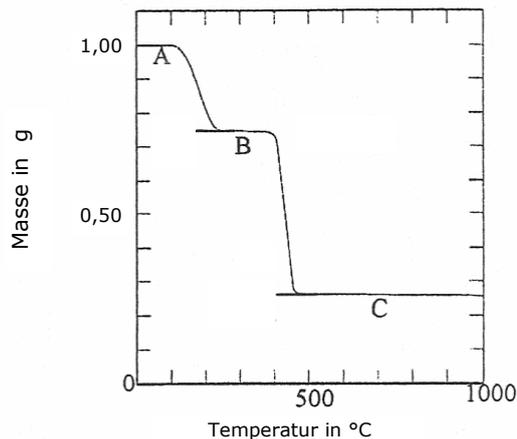
a) Geben Sie die beiden ausgeglichenen Reaktionsgleichungen an.

Das elementare Iod wurde mit Thiosulfatlösung ( $c = 0,100$  mol/L) titriert. Verbrauch: 18,40 mL.

b) Bestimmen Sie die Masse von Kaliumchromat in der ursprünglichen Mischung.

c) Begründen Sie, warum die Massenangabe des zugefügten Kaliumiodids so ungenau sein kann, ohne dass die Genauigkeit des Ergebnisses darunter leidet.

1,00 g Magnesiumoxalat ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , genannt A) wird langsam im trockenen Stickstoffstrom erhitzt. Dabei nimmt die Masse von A wie im Bild gezeigt ab und es bilden sich die Verbindungen B und C. Es ist bekannt, dass zwischen 100 °C und 250 °C nur Wasser abgespalten wird.



d) Geben Sie die Gleichung für die Reaktion  $B \rightarrow C$  an.

e) Bestimmen Sie  $x$  (ganzzahlig)!

### Aufgabe 3-03 Strukturen

a) Benutzen Sie die „Elektronenpaarabstoßungstheorie“ (VSEPR-Theorie), um die Struktur der unten angegebenen Moleküle vorausszusagen und zeichnen Sie sie anschaulich (auch die freien Elektronenpaare).



Geben Sie den Typ der jeweiligen Verbindung an.

(Beispiel: Der Typ der  $\text{SnCl}_3^-$ -Struktur ist  $\text{AX}_3\text{E}$ , mit A = Zentralatom, X = Ligand, E = Elektronenpaar)

Unter bestimmten Bedingungen existiert das trigonal bipyramidale Kation  $\text{OsO}_2\text{F}_3^+$ .

b) *Zeichnen Sie alle möglichen geometrischen Isomere dieses Kations.*

### **Aufgabe 3-04 Komplexe**

Die drei Verbindungen A, B und C sind bei Zimmertemperatur weiße kristalline Festkörper. In allen drei Verbindungen ist  $n(\text{Pt}):n(\text{Cl}):n(\text{NH}_3) = 1:2:2$ .

A ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Ethanol, B dagegen ist in Petrolether (einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen) und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

A und B sind keine Elektrolyte, C dagegen ist ein starker Elektrolyt.

Eine der Verbindungen wird in der Krebstherapie verwendet.

a) *Zeichnen Sie die Strukturformeln dieser Verbindungen.*

b) *Begründen Sie, warum A sich in polaren, B in unpolaren Lösungsmitteln löst.*

c) *Welche Elektronenkonfiguration hat das freie  $\text{Pt}^{2+}$ -Ion?*

### **Aufgabe 3-05 Alkalimetalle**

Die Metalle der ersten Gruppe des Periodensystems sind sehr reaktiv.

a) *Begründen Sie diese Tatsache! Welches Redox-Verhalten weisen die Alkalimetalle auf?*

Außer Lithium lassen sich die Alkalimetalle im Hochvakuum schon bei moderaten Temperaturen in die Gasphase bringen. Im Metalldampf liegen neben Atomen auch zweiatomige Moleküle vor.

b) *Zeigen Sie anhand eines MO-Schemas, dass Natrium-Dimere existieren können. (Es müssen nur die äußeren besetzten Atomorbitale berücksichtigt werden!) Geben Sie die Bindungsordnung an!*

Alle Alkalimetalle bilden Oxide  $\text{Me}_2\text{O}$ , Peroxide  $\text{Me}_2\text{O}_2$  und Hyperoxide  $\text{MeO}_2$  (Me = Alkalimetall). Die Stabilität dieser Spezies ist je nach Alkalimetall verschieden.

c) *Zeichnen Sie Lewis-Strukturformeln der Anionen! Nennen Sie ein zum Peroxid-Anion isoelektronisches System.*

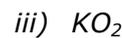
Von Kalium, Rubidium und Cäsium lassen sich auch Doppeloxide  $\text{Me}_4\text{O}_6$  erhalten, in denen sowohl Peroxid als auch Hyperoxid zu finden ist.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

- d) Wie lässt  $Me_4O_6$  mit Hilfe der beiden Sauerstoffspezies stöchiometrisch beschreiben?  
(Beispiel:  $Fe_3O_4$  lässt sich als  $FeO \cdot Fe_2O_3$  beschreiben)

Oxide und Hydroxide der Alkalimetalle werden als Kohlenstoffdioxid-Absorber bei der Feuerwehr, beim Tauchen und auch in der Raumfahrt eingesetzt. Lithiumhydroxid rettete der Besatzung von Apollo 13 das Leben, da schädliches  $CO_2$  aus der Raumluft absorbiert werden konnte.

- e) Formulieren Sie für folgende Verbindungen die Reaktionsgleichungen für die Reaktion mit Kohlenstoffdioxid



Lithium-Kationen zeigen im Vergleich zu den anderen Ionen eine sehr kleine Ionenbeweglichkeit in Wasser (siehe Tabelle). In Kationenaustauschern beispielsweise erfolgt die Anlagerung der Alkalimetall-Kationen in der Reihenfolge  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ . Cäsium wird also am schnellsten angelagert, Lithium recht langsam.

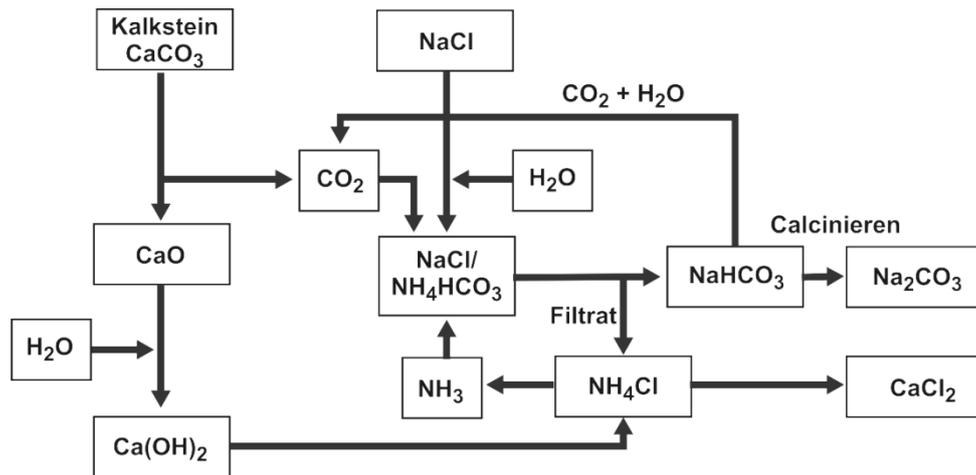
Ionenbeweglichkeit ausgewählter Kationen in Wasser bei 25 °C in  $10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}$

$Ag^+$	$Ca^{2+}$	$H^+$	$K^+$	$Na^+$	$Li^+$	$NH_4^+$	$[N(CH_3)_4]^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
6,42	6,17	36,23	7,62	5,19	4,01	7,63	4,65	7,92	8,00

- f) Wovon hängt nach den gegebenen Daten der Tabelle die Ionenbeweglichkeit vorrangig ab? Geben Sie eine mögliche Erklärung für die geringere Ionenbeweglichkeit von Lithium-Kationen in wässriger Lösung!

Die auf der nächsten Seite stehende Abbildung zeigt ein Fließ-Schema des Solvay-Verfahrens. In diesem Verfahren sind die Reaktionsschritte aufeinander so abgestimmt, dass viele Chemikalien im Kreislauf geführt werden können.

- g) Für welches Produkt wurde das Solvay-Verfahren eingerichtet? Formulieren Sie die Brutto-Gleichung der Reaktion.



Das Solvay-Verfahren beruht auf dem Salzpaar  $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , dessen Gleichgewichtslage man in einer Umsatzungs-Reaktion nutzt. Während  $\text{NaCl}$  in den Prozess eingebracht werden muss, wird  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  im Prozessverlauf gewonnen.

- h) Formulieren Sie das Reaktionsgleichgewicht des Salzpaars, auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht? Aus welchen Edukten wird  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  gewonnen? Formulieren Sie die Bildungsgleichung.
- i) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Calcinierens!
- j) Welchen Zweck erfüllt Calciumhydroxid? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

### Aufgabe 3-06 Säuren

Eine schwache Säure ist mit einer Gesamtkonzentration von  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  in einer Pufferlösung mit dem  $\text{pH} = 8,8$  gelöst. Das Anion  $\text{A}^-$  dieser Säure ist gefärbt und besitzt bei der relevanten Wellenlänge den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon = 21 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

In einer Küvette mit der Dicke  $1,0 \text{ cm}$  werden  $60 \%$  des einfallenden Lichtes der entsprechenden Wellenlänge absorbiert.

- a) Berechnen Sie den  $\text{pK}_S$ -Wert der Säure.

$20 \text{ mL}$  3-Chlorbutansäure ( $c = 1,00 \text{ mol/L}$ ) werden mit Natronlauge ( $c = 1,00 \text{ mol/L}$ ) bis zum Äquivalenzpunkt titriert ( $\text{pK}_S(3\text{-Chlorbutansäure}) = 4,05$ ).

- b) Bestimmen Sie den  $\text{pH}$ -Wert am Äquivalenzpunkt.
- c) Geben Sie an, welcher Indikator für diese Titration geeignet ist.

Die Farbänderung des Indikators Methylorange erfolgt bei  $\text{pH} = 3,7$ .

- d) Bestimmen Sie, wie viel Natronlauge bis zum Umschlag dieses Indikators bei der Titration der 3-Chlorbutansäure verbraucht wird.

### Aufgabe 3-07

### Qualitative Analyse

Sieben Reagenzgläser enthalten verdünnte Lösungen der folgenden Verbindungen: Ammoniak, Bariumnitrat, Bleiacetat, Kaliumiodid, Kupfersulfat, Natriumhydroxid (10 %-ig), Silbernitrat.

Die Beobachtungen der Reaktionen der Lösungen untereinander sind in dem unten stehenden Schema angegeben.

	A	B	C	D	E	F	G
A		-	-	-	weiße Trübung	weiße Trübung	weißer Nd.
B			gelber Nd. lösl. Üb.	hellgelber Nd.	-	-	hellbrauner Nd., $\Delta T$ : violette Dämpfe
C				-	weißer Nd. lösl. Üb.	weißer Nd.	weißer Nd.
D					brauner Nd.	brauner Nd. lösl. Üb.	-
E						-	blauer Nd. $\Delta T$ : schwarz
F							blauer Nd. lösl. Üb.

Nd. Es bildet sich ein Niederschlag

lösl. Üb. Der Niederschlag löst sich im Überschuss von einer der Komponenten auf

$\Delta T$  Verhalten beim Erhitzen

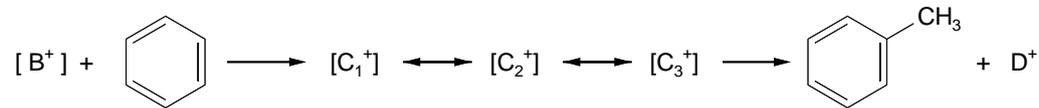
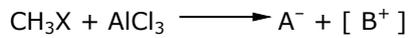
- keine beobachtbare Reaktion

Ordnen Sie den Buchstaben die in Frage kommenden Stoffe zu. Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen zwischen folgenden Komponenten an: B und C, B und G, C und E, C und F, D und F, E und G, F und G. Berücksichtigen Sie hierbei auch die angegebenen Folgereaktionen. Indizieren Sie in Ihren Gleichungen die Aggregatzustände und Hydratation durch (s), (l), (g), (aq).

### Aufgabe 3-08 Elektrophile Substitution

Methylchlorid reagiert mit Benzol in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid zu Methylbenzol (Toluol).

a) Vervollständigen Sie die Spezies A bis D in den folgenden Reaktionsschemata!



Methylgruppen haben einen elektronenschiebenden Effekt (+I-Effekt) und können so die Lage eines Zweitsubstituenten beeinflussen. Setzt man beispielsweise Toluol mit einem Gemisch aus konz. Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitriersäure) um, entsteht ein Gemisch aus Nitrotoluol mit folgender Zusammensetzung:

2-Nitrotoluol 63 %, 3-Nitrotoluol 3%, 4-Nitrotoluol 34 %.

b) Begründen Sie die unterschiedlichen Ausbeuten von Nitrotoluol mit Hilfe möglicher Resonanzstrukturen für die unterschiedlichen Substitutionsmuster sowie dem Einfluss der Methylgruppe!

4-Nitrotoluol wird mit Nitriersäure umgesetzt.

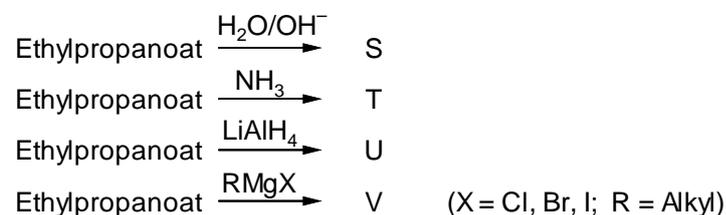
c) Welche Verbindung entsteht überwiegend? Geben Sie den Namen der Verbindung und die Strukturformel an. Begründen Sie die erhöhte Ausbeute durch die dirigierende Wirkung des Substituenten. (Eine Begründung für die dirigierende Wirkung soll nicht gegeben werden.)

4-Methylphenol wird mit Brom in Gegenwart von Eisen(III)-bromid umgesetzt. Es entsteht ein Produktgemisch, wobei eine Verbindung überwiegt.

d) Geben Sie die Strukturformel und den Namen der bevorzugt gebildeten Verbindung an und begründen Sie die gegenüber den anderen Produkten erhöhte Ausbeute wie in c).

### Aufgabe 3-09 Reaktionen von Estern

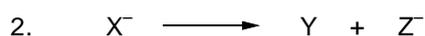
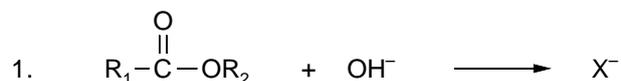
Ethylpropanoat ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) lässt sich vielfach umsetzen:



S, T, U und V repräsentieren die aus der Propaneinheit entstehenden Produkte.

- a) Geben Sie die Formeln der Verbindungen S bis V an. Nennen Sie für jede der angegebenen Verbindungen die entsprechende Stoffklasse.

Die Hydrolyse von Estern verläuft über eine nucleophile Substitution. Nachfolgend sind zwei typische Zwischenschritte dieser Hydrolyse formuliert.



- b) Geben Sie die Verbindungen  $\text{X}^-$ , Y und  $\text{Z}^-$  der Hydrolyse an!

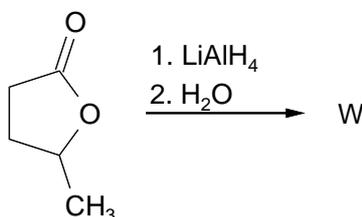
Der Reaktionsmechanismus der Esterhydrolyse wurde durch eine Isotopenmarkierung des Sauerstoffs ( $^{18}\text{O}$ ) in der Estergruppe ( $\text{R}_1\text{CO}^{18}\text{OR}_2$ ) untersucht.

- c) Welches Untersuchungsergebnis würde für Ihre in b) formulierten Zwischenverbindungen sprechen?

Der Ester Ethyl-2-pentenoat ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) wird mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether und danach mit Wasser umgesetzt. Es entstehen zwei Verbindungen Q und R. Verbindung Q entfärbt eine Bromlösung.

- d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Hydrierung von Ethyl-2-pentenoat! Wie heißen die Verbindung Q und R?

Das untenstehende Lacton wird ebenfalls mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt:



- e) Geben Sie die Strukturformel und den Namen von W an?

### Aufgabe 3-10

### Isomere Verbindungen

Bei Isomeren werden Konstitutionsisomere (Strukturisomere) und Stereoisomere unterschieden. Stereoisomere werden weiter unterteilt in Konfigurationsisomere (Enantiomere und Diastereomere) und Konformationsisomere (Konformere).

- a) Zeigen Sie je ein Beispiel für

i) Konstitutionsisomere

ii) Konformere

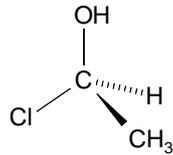
iii) Enantiomere

iv) Diastereomere

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

- b) Zu welcher Art Stereoisomerie gehören cis-trans-Isomere (E/Z-Isomere)?
- c) Kennzeichnen Sie in den Verbindungen auf Ihrem Antwortblatt alle Chiralitätszentren mit einem Sternchen (\*).

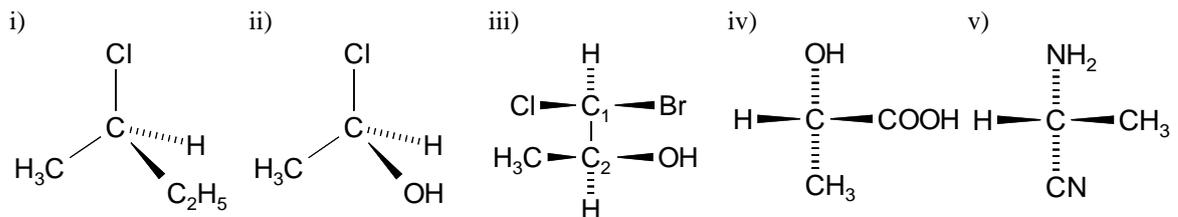
Um die absolute dreidimensionale Struktur eines Enantiomeren zu bezeichnen, benutzt man in den meisten Fällen\* das R/S-Nomenklatur-System. Die nachfolgende Verbindung hat nach dessen Regeln eine R-Konfiguration:



(Erklärung der Zeichnung: Bindung in der Zeichenebene: —, Bindung hinter der Zeichenebene: - - - - - , Bindung vor der Zeichenebene: <math>\blacktriangleleft</math> ).

\* es gibt auch Enantiomere, die sich nicht mit Hilfe der R/S-Nomenklatur beschreiben lassen

- d) Geben Sie die R/S-Regeln, die die R-Konfiguration dieser Verbindung begründen, an.
- e) Welche Konfigurationen haben die nachfolgenden Verbindungen nach der R/S-Nomenklatur?



### Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Es können bei allen Aufgaben auch mehrere Antworten richtig sein!

a) In welchem Beispiel tritt eine (formale) Oxidationsstufe von +VI auf?

<b>A</b> $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	<b>B</b> $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<b>C</b> $\text{CoAl}_2\text{O}_4$	<b>D</b> $\text{Na}_2\text{FeO}_4$	<b>E</b> $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
--	--	------------------------------------	------------------------------------	--

b) Welches Element zeigt im sichtbaren Bereich eine Flammenfärbung?

<b>A</b> Cu	<b>B</b> Ba	<b>C</b> Mg	<b>D</b> Zn	<b>E</b> As
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

c) Welcher Stoff ist im Festkörper ionisch aufgebaut?

<b>A</b> $\text{FeCl}_3$	<b>B</b> $\text{BCl}_3$	<b>C</b> $\text{HgCl}_2$	<b>D</b> $\text{ZnCl}_2$	<b>E</b> $\text{AgCl}$
--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	------------------------

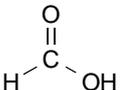
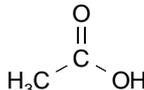
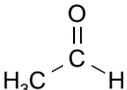
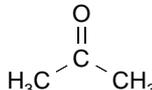
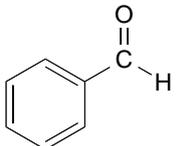
d) Alle unten stehenden Säuren reagieren in wässriger Lösung sauer! Welche Säure reagiert nicht als Brönsted-Säure?

<b>A</b> $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>B</b> $\text{H}_3\text{PO}_4$	<b>C</b> $\text{H}_3\text{BO}_3$	<b>D</b> $\text{H}_4\text{SiO}_4$	<b>E</b> $\text{H}_2\text{CrO}_4$
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

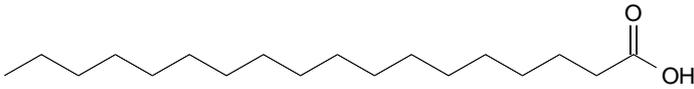
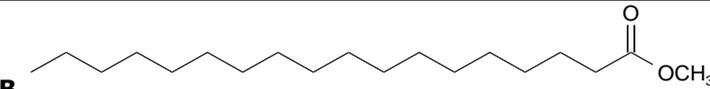
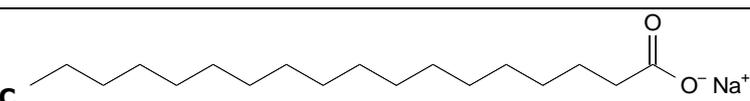
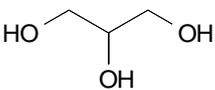
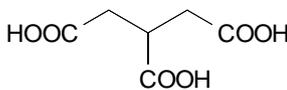
e) Welcher Stoff reagiert amphoter?

<b>A</b> $\text{Be}(\text{OH})_2$	<b>B</b> $\text{Cu}(\text{OH})_2$	<b>C</b> $\text{Zn}(\text{OH})_2$	<b>D</b> $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<b>E</b> $\text{Ba}(\text{OH})_2$
-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

f) In der Fehling-Probe werden eine verdünnte Kupfer(II)-sulfat-Lösung (Fehling I) und eine alkalische Kaliumnatriumtartrat-Lösung (Fehling II) eingesetzt. Bei welcher Verbindung verläuft die Fehling-Probe positiv?

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

g) Welche Verbindungen könnten durch alkalische Verseifung und anschließender Behandlung mit Säure aus einem natürlichen Fett erhalten werden?

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

### Aufgabe 3-12 Rauchen

Zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid im Zigarettenrauch oxidiert man es mit Iod(V)-oxid. Dabei entsteht u.a. Iod. Die Reaktion findet in Methanol statt. Iod(V)-oxid bildet darin eine farblose, Iod eine bräunliche Lösung. Das gebildete Iod kann photometrisch quantitativ bestimmt werden.

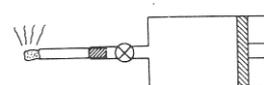
Zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten wurden Standardlösungen verwendet. Standardlösung I enthielt  $1,00 \cdot 10^{-3}$  mol  $I_2/L$ . Die Standardlösungen II, III und IV wurden wie folgt hergestellt: Man pipettierte 50,0 mL, 25,0 mL bzw. 15,0 mL der Standardlösung I in 100 mL Messkolben und füllte bis zur Eichmarke mit Methanol auf.

Durch Messungen in einem Photometer in einer 1 cm langen Küvette ergaben sich die folgenden Resultate:

Standardlösung	I	II	III	IV
Absorption A (Extinktion)	0,89	0,44	0,23	0,13

a) Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten.

Von einer Zigarette werden, wie in der Figur gezeigt, 500 mL Rauch ( $p = 102,4$  kPa,  $\vartheta = 30$  °C) abgesogen und hinreichend langsam durch eine Waschflasche mit 100 mL einer Lösung von Iod(V)-oxid in Methanol gedrückt. Die Lösung war anfangs farblos, zum Schluss bräunlich.



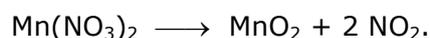
Die Extinktion dieser Lösung betrug unter den gleichen Bedingungen wie oben 0,69.

b) Berechnen Sie den Gehalt (Vol.%) von CO im Zigarettenrauch.

(Falls Sie a) nicht gelöst haben, wählen Sie  $\varepsilon = 901$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.)

### Aufgabe 3-13 Stöchiometrische Rechnungen II

Der Zerfall von Mangan(II)-nitrat wird normalerweise durch die folgende Gleichung beschrieben:



Tatsächlich hat das gebildete Manganoxid eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung mit einem Sauerstoff-Manganverhältnis  $n(\text{O}):n(\text{Mn}) < 2$ .

In einem Experiment wurde ein Massenverlust von 52,04 % festgestellt, nachdem Mangan(II)-nitrat auf 200 °C erhitzt wurde. Dabei entstand noch ein weiteres, Stickstoff enthaltendes Gas.

a) Geben Sie die Formel des gebildeten Oxids an, d.h. bestimmen Sie  $x$  in  $\text{MnO}_x$ . Welches andere Stickstoff enthaltende Gas wurde neben  $\text{NO}_2$  gebildet? Geben Sie das Volumenverhältnis der gebildeten Gase an.

Cyanid kann indirekt mit Hilfe einer Titration mit EDTA bestimmt werden. (EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure bindet 1 mol Metallionen pro 1 mol EDTA.)

Eine genau bekannte Menge von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen wird im Überschuss zu einer Cyanidionen haltigen Lösung gegeben. Dabei findet die Reaktion  $\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  statt.  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  reagiert im Gegensatz zu  $\text{Ni}^{2+}$  nicht mit EDTA.

Bei einer Analyse werden 20,0 ml Cyanidlösung mit 20,0 mL einer Nickellösung versetzt.

Bei der Titration werden dann 21,3 mL EDTA-Lösung ( $c = 0,0100 \text{ mol/L}$ ) verbraucht.

In einem anderen Experiment werden für die Titration von 10,0 mL der verwendeten Nickellösung 17,1 mL EDTA-Lösung benötigt.

b) Bestimmen Sie die Konzentration von  $\text{CN}^-$  in der ursprünglichen Cyanidlösung.

### Aufgabe 3-14 Umklappen von Sesselkonformationen

Der Sechsring in Sesselkonformation ist eine wichtige Struktureinheit in der organischen Chemie. Das "Umklappen" einer Sesselstruktur, eine Konformationsänderung, läuft über verschiedene Zwischenschritte ab. Das folgende Potenzialdiagramm beschreibt dieses Umklappen.

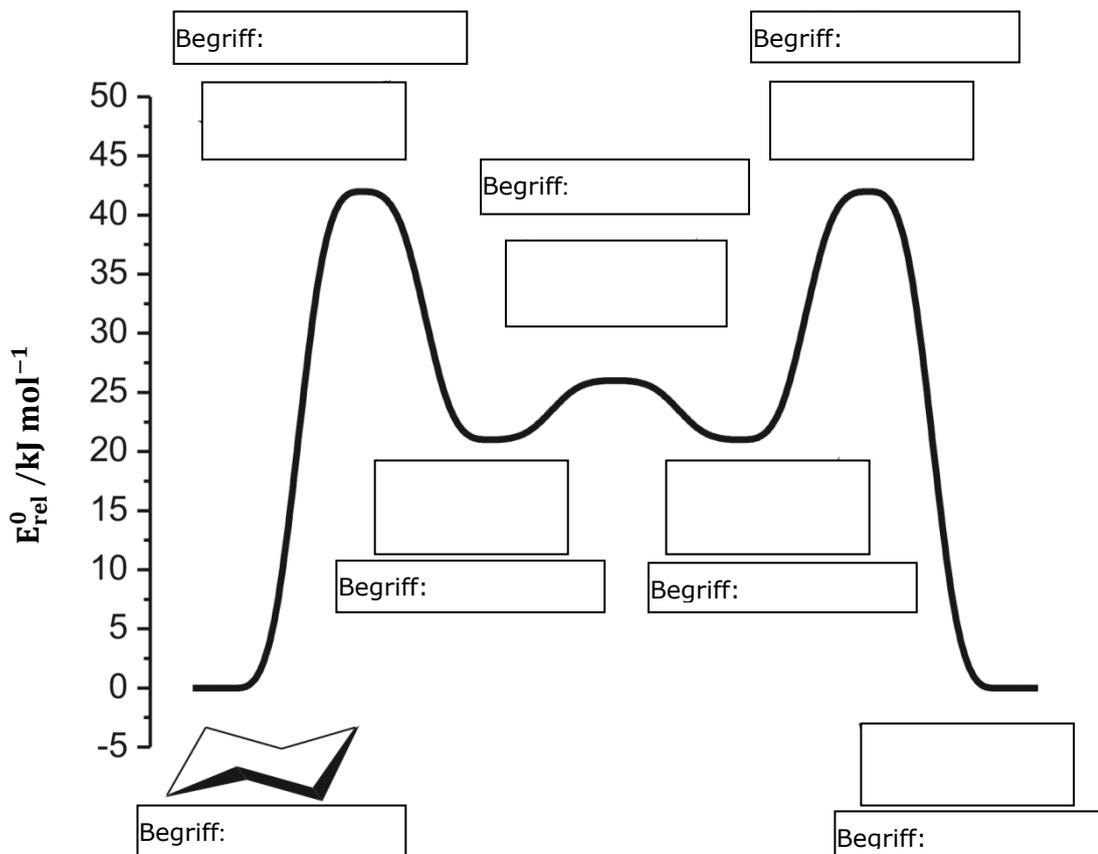
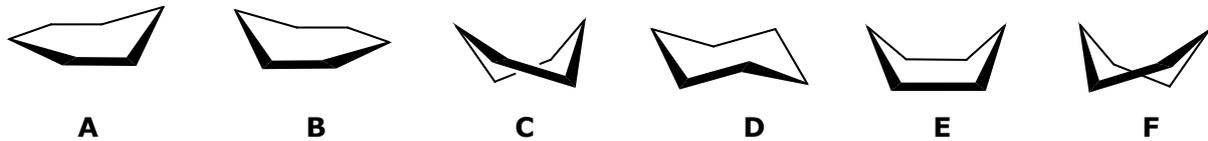


Abbildung: Potenzialdiagramm für das Umklappen einer Cyclohexan-Sesselkonformation.

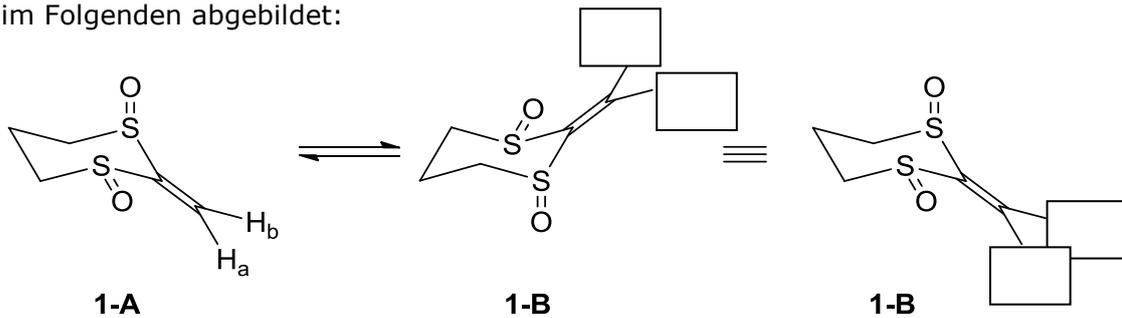
Konformationen:



Begriffe: Sessel, Wanne, Twist-Boot, Halbsessel

- a) Tragen Sie in die leeren Kästchen die zugehörigen Begriffe und die Buchstaben der zugehörigen Konformationen ein!
- b) Wie hoch ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  für das Umklappen des Sessels? Welche Konformere können isoliert werden?

In einer Studie zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Umklappen der Sesselkonformation von Verbindung **1** werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der beiden Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Die Sesselkonformationen 1-A und 1-B sind im Folgenden abgebildet:



- c) Füllen Sie die vier Rechtecke in **1-B** in der Mitte sowie der rechten Darstellung (die eine gedrehte Darstellung der mittleren Struktur darstellt) jeweils mit  $\text{H}_a$  bzw.  $\text{H}_b$  aus. Was passiert insgesamt mit  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  beim Umklappen der Sesselkonformation?

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben die beiden diastereotopen Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  in Verbindung **1** sowohl bei 25 °C als auch bei -55 °C zusammen ein Singulett bei  $\delta = 6,54 \text{ ppm}$ . Beim Abkühlen auf -84 °C werden hingegen zwei Signale mit einem Abstand 182 Hz beobachtet. Ein Spektrenausschnitt, der die Signale der Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  bei verschiedenen Temperaturen zeigt, ist auf der nächsten Seite abgebildet.

- d) Erklären Sie dieses Verhalten bei -84 °C und -55°C.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

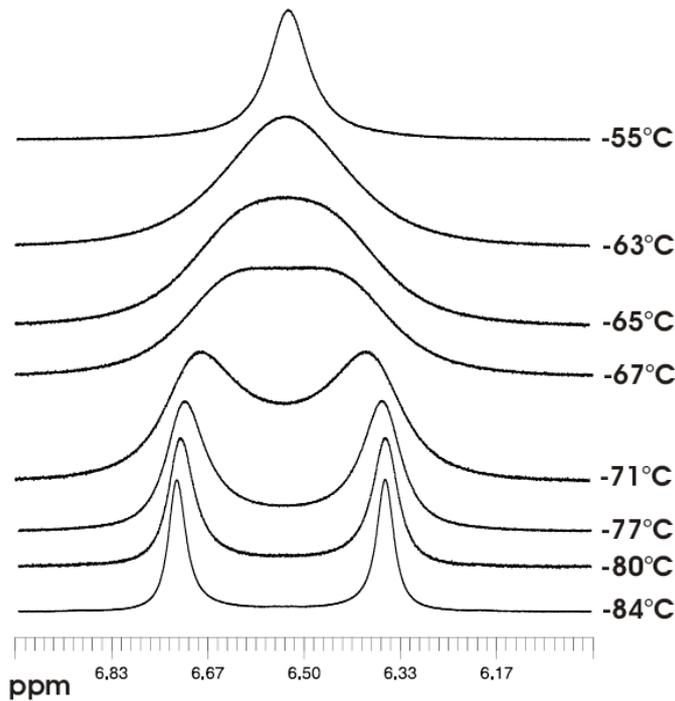


Abbildung:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von **1** bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aus der Form der NMR-Kurven sowie dem Abstand der beiden Peaks können mit einem Simulationsprogramm die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  für das Umklappen zwischen den Sesselkonformationen bei entsprechenden Temperaturen erhalten werden.

Tabelle: Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  aus Simulationen

$\vartheta/^\circ\text{C}$	-55	-63	-65	-67	-71	-77	-80
$k/\text{s}^{-1}$	2000	540	400	356	200	70	40

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  geben hierbei die mittlere Umwandlungsfrequenz für das Gleichgewicht **1-A**  $\rightleftharpoons$  **1-B** an.

e) Tragen Sie die Daten in einem Diagramm  $\ln[(k/\text{s}^{-1})/(T/\text{K})]$  in Abhängigkeit von  $1/(T/\text{K})$  auf und bestimmen Sie die Gleichung des Graphen.

Die Eyring-Gleichung gibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der freien Aktivierungsenthalpie (Gibbs-Energie)  $\Delta G^\ddagger$  an.

Eyring-Gleichung  $k = k_B/h \cdot T \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$

mit  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$$k = 2,084 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot (T/\text{K}) \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \text{bzw.}$$

$$\ln(k/\text{s}^{-1}) = 23,76 + \ln(T/\text{K}) - \Delta G^\ddagger/RT \quad (1)$$

Außerdem gilt  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (2)$

f) Bestimmen Sie  $\Delta G^\ddagger$  für das Umklappen der Sesselkonformation bei  $-63^\circ\text{C}$ . Nehmen Sie hier als Ergebnis von e) die Gleichung  $\ln \frac{k/\text{s}^{-1}}{T/\text{K}} = -6200 \cdot \frac{1}{T/\text{K}} + 30,00$  an.

### Aufgabe 3-15 Thermodynamik

Für die Dehydrierung von Ethan seien die folgenden Daten gegeben:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{900\text{ K}} &= 22,39 \text{ kJ/mol} \\ S^\circ_{900\text{ K}}(\text{H}_2) &= 163,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ S^\circ_{900\text{ K}}(\text{Ethan}) &= 319,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ S^\circ_{900\text{ K}}(\text{Ethen}) &= 291,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Dehydrierung an.
- Berechnen Sie  $K_{p900}$  für die Dehydrierungsreaktion bei 900 K.
- Ermitteln Sie die Hydrierungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Hydr}}$  von Ethen bei 900 K.
- Welche Zusammensetzung (in Vol. %) hat das Reaktionsgemisch, wenn man Ethan bei 900 K über einen Dehydrierungskatalysator leitet? Der Gesamtdruck im Gleichgewicht beträgt 1013 hPa.  
(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, wählen Sie  $K_{p900} = 6,00 \cdot 10^{-2}$ .)
- Berechnen Sie  $K_p$  bei 600 K unter der Voraussetzung, dass die Enthalpie der Dehydrierung im Intervall  $600\text{ K} \leq T \leq 900\text{ K}$  temperaturunabhängig ist.  
(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, wählen Sie  $K_{p900} = 6,00 \cdot 10^{-2}$ , sollten Sie c) nicht gelöst haben, wählen Sie  $\Delta H_{\text{Hydr}}$  mit  $|\Delta H_{\text{Hydr}}| = 140 \text{ kJ/mol}$ .)
- Vergleichen Sie die  $K_p$ -Werte bei 900 K und 600 K und interpretieren Sie kurz.

### Aufgabe 3-16 Eisen

Gegeben ist das Reaktionsschema auf der nächsten Seite.

- Ergänzen Sie das Reaktionsschema (es müssen jeweils nur die Eisenspezies eingetragen werden). Zur Hilfe steht Ihnen der Ausschnitt aus der Spannungsreihe zur Verfügung:

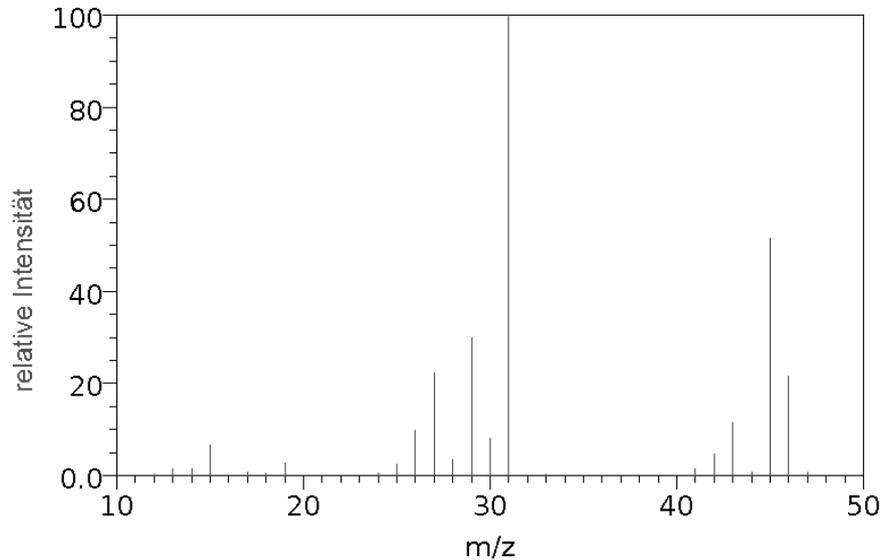
oxidierte Form		reduzierte Form	$E^\circ$ in V
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons$	Fe	-0,44
$\frac{1}{8} \text{S}_8 + 2 e^- + 2 \text{H}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{S}$	-0,14
$\text{Fe}^{3+} + 3 e^-$	$\rightleftharpoons$	Fe	-0,04
<b><math>2 \text{H}^+ + 2 e^-</math></b>	<b><math>\rightleftharpoons</math></b>	<b><math>\text{H}_2</math></b>	<b><math>\pm 0,00</math></b>
$\text{I}_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{Fe}^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cl}_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Cl}^-$	+1,36



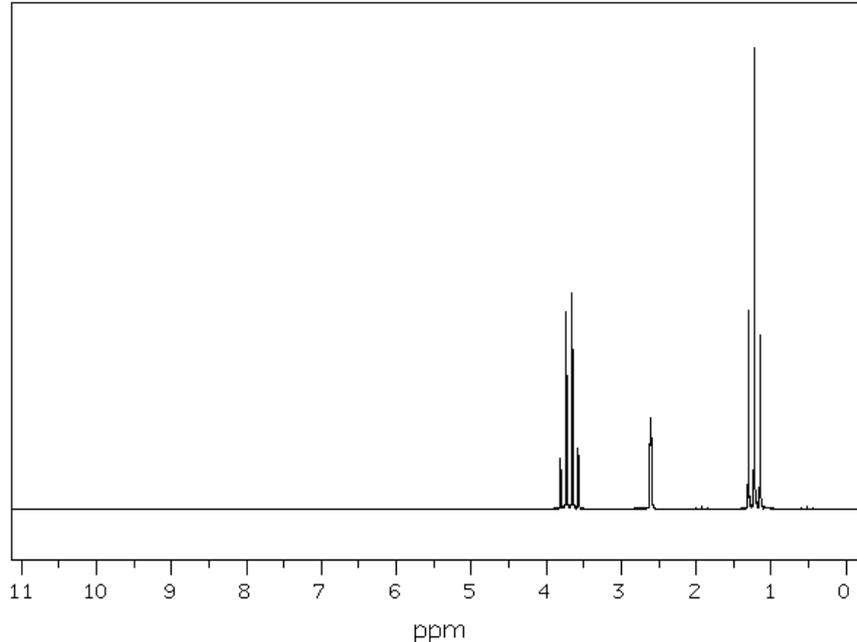


### Aufgabe 3-18 Spektroskopie organischer Verbindungen

Gegeben sind ein Massenspektrum und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer unbekanntes Substanz X.



Massenspektrum der Substanz X ( $m/e = 46$  ist der Molekülpeak von X)  
Quelle: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz X in  $\text{CDCl}_3$ . Quelle: SDBSWeb : <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 27.01.14)

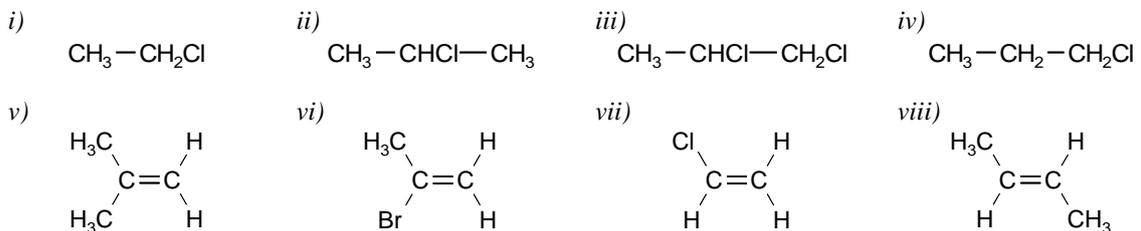
- Um welche Substanz handelt es sich bei X?
- Bestimmen Sie die Fragmente der Verbindung X, deren Peaks im Massenspektrum bei  $m/e = 45$ ;  $m/e = 31$  und  $m/e = 29$  erscheinen.

c) Ordnen Sie den Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die entsprechenden H-Atome der Substanz X zu.

Von Verbindung X gibt es eine strukturisomere Verbindung Y.

d) Um welche Verbindung Y handelt es sich? Wie viele Signale mit welcher Multiplizität erwarten Sie im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Y? (Die chemischen Verschiebungen sollen nicht angegeben werden!)

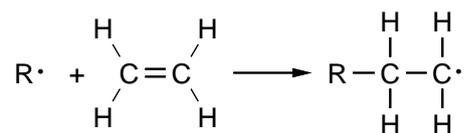
e) Geben Sie an, wie viele Signale jeweils bei den folgenden Verbindungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erwarten sind? (Multiplizitäten sollen nicht angegeben werden!)



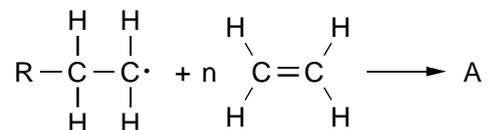
### Aufgabe 3-19 Radikalische Polymerisation

Das allgemeine Schema einer radikalischen Polymerisation eines Alkens lässt sich in drei Schritte unterteilen.

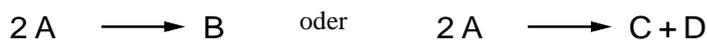
Radikalstart:



Kettenverlängerung:



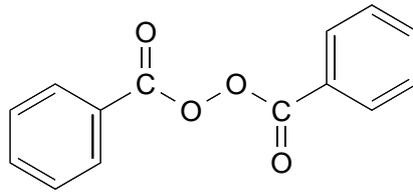
Kettenschluss:



a) Geben Sie Strukturformeln der Polymere A bis D an.

Ethen wird mit Dibenzoylperoxid als radikalischen Starter umgesetzt.

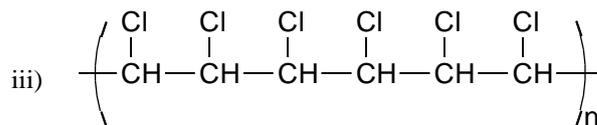
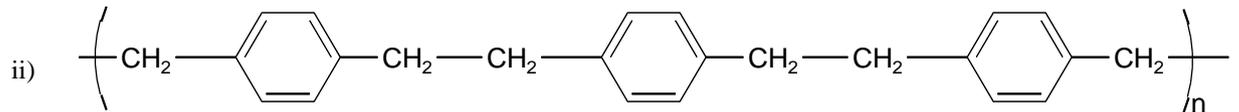
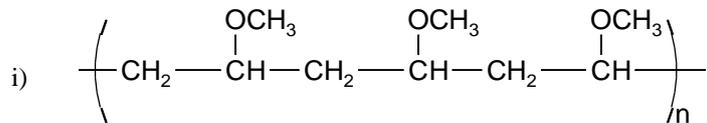
Aufgaben 3. Runde, Klausur 2



Benzoylperoxid

b) Geben Sie die Startreaktion und den ersten Schritt einer Kettenverlängerung der Polymerisation von Ethen mit Dibenzoylperoxid wieder.

c) Aus welchen Monomeren lassen sich die folgenden Polymere gewinnen?



Die Polymerisation substituierter Vinylmonomere kann zu einem Polymer mit vielen stereogenen Zentren in der Kohlenstoffkette führen. Polymerisiert man z.B. Propylen, kann der Substituent immer auf der gleichen Seite des Kohlenstoffgerüsts stehen oder regelmäßig immer abwechselnd nach oben und nach unten zeigen oder ganz unregelmäßig angeordnet sein. Man spricht dann von isotaktischer (immer gleich), syndiotaktischer (abwechselnd) bzw. ataktischer (willkürlich) Anordnung.

Polypropylene unterschiedlicher Taktizität unterscheiden sich in manchen Eigenschaften: So löst sich z. B. ataktisches Polypropylen in Heptan, isotaktisches Polypropylen dagegen nicht.

d) Zeichnen Sie die räumliche Struktur von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen.

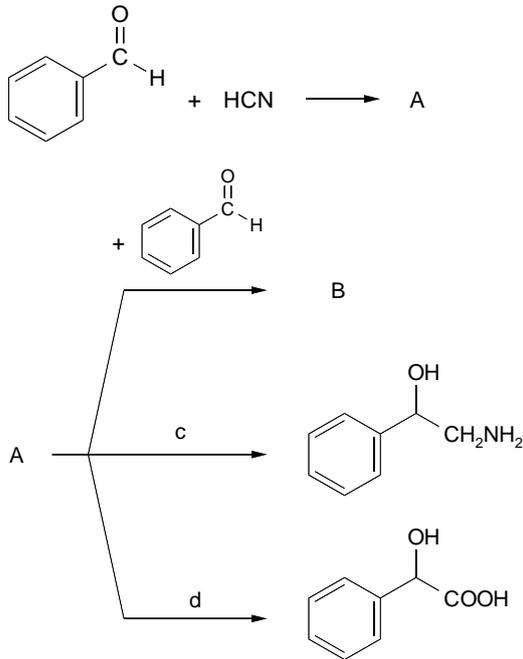
(Benutzen Sie die Keilstrichschreibweise: Bindung in der Zeichenebene: —, Bindung hinter der Zeichenebene: ▨, Bindung vor der Zeichenebene: ◀.)

1,3-Butadien polymerisiert in zwei unterschiedlichen räumlichen Strukturen, die beide eine regelmäßige Abfolge der Struktureinheiten aufweisen.

e) Formulieren Sie die Strukturformeln der beiden Polymere.

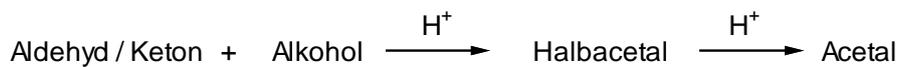
### Aufgabe 3-20 Reaktionen von Aldehyden und Ketonen

Gegeben sind folgende Reaktionsschemata:

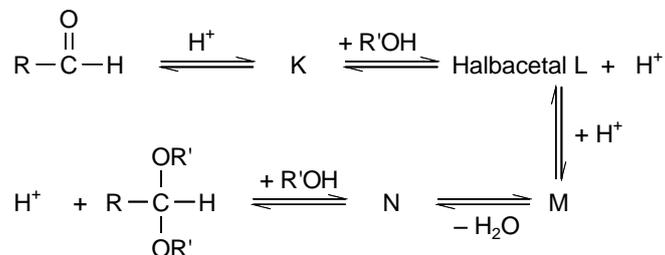


- Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B** sowie der Reagenzien **c** und **d** an!
- Wie heißt die Art der Reaktion bei der Bildung von **A** aus Benzaldehyd?  
Stellen Sie den Reaktionsmechanismus mit Hilfe von Strukturformeln und Pfeilen, die die Verschiebung der Elektronen anzeigen, dar!

Auch Alkohole reagieren mit Aldehyden und Ketonen. Dabei bilden sich zuerst Halbacetale und dann Acetale:



Im Einzelnen verläuft die Acetalbildung über folgende Stufen:

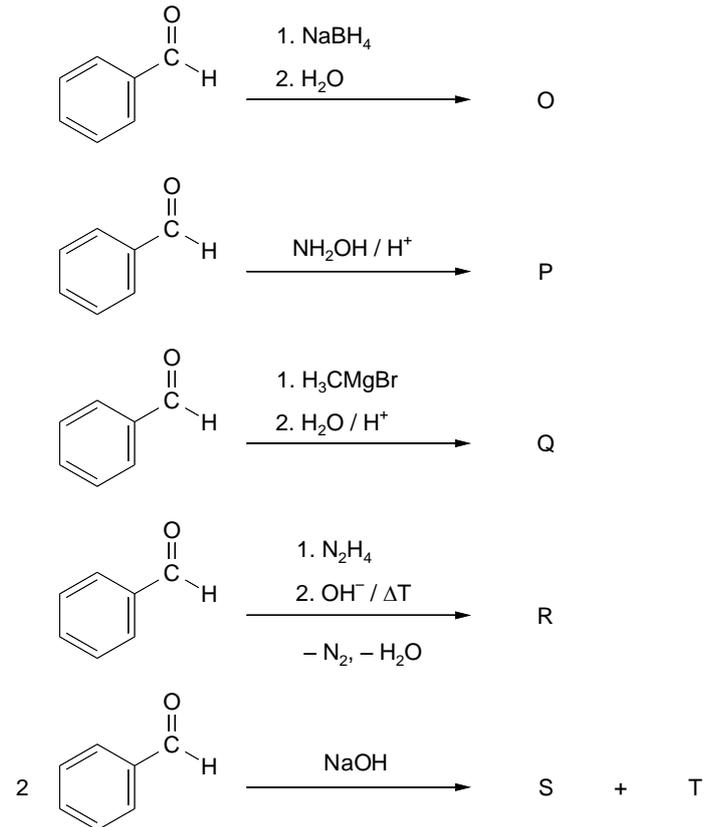


- Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen und Zwischenstufen **K** bis **N** an!
- Wie lässt sich bei der Synthese das Gleichgewicht in Richtung der Acetalbildung verschieben?

Auch mehrwertige Alkohole wie etwa Glycerin (Propan-1,2,3-triol) reagieren mit Ketonen unter Acetalbildung.

e) Formulieren Sie mit Strukturformeln die Reaktion von Aceton und Glycerin.

Folgende Reaktionen von Benzaldehyd sind gegeben:



f) Geben Sie Strukturformeln für die Verbindungen O bis T an.

Die unterste Reaktion, bei der Benzaldehyd zu S und T reagiert, ist ein Beispiel für eine Cannizzaro-Reaktion, bei der eine Disproportionierung von Kohlenstoff auftritt. Aldehyde ohne  $\alpha$ -ständige Wasserstoff-Atome reagieren in dieser Weise. Im ersten Schritt der Cannizzaro Reaktion entsteht eine Zwischenverbindung mit einem vierbindigen Kohlenstoff-Atom.

g) Stellen Sie den Reaktionsmechanismus der Cannizzaro-Reaktion am gegebenen Beispiel Benzaldehyd mit Hilfe von Strukturformeln und Pfeilen, die die Verschiebung der Elektronen zeigen, dar.

h) Aus welchem Grund reagieren Carbonylverbindungen mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff-Atomen nicht nach der Cannizzaro-Reaktion?

## Vierte Runde (Theorie)

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

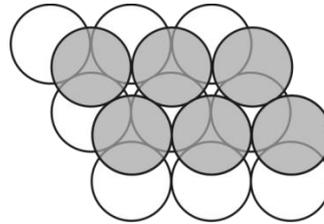
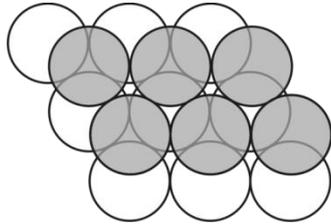
### 4-01 Festkörperstrukturen

Bei dichtesten Kugelpackungen unterscheidet man zwischen der kubisch- dichtesten und der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Unten sehen Sie einen Ausschnitt mit zwei Schichten dieser Kugelpackung.

- a) Zeichnen Sie in die Darstellung auf Ihrem Antwortblatt jeweils drei aneinandergrenzende Kugeln (als ausgefüllte Kreise ●) der nächsten Schicht ein.

kubisch dichteste Packung

hexagonal dichteste Packung



Neben den dichtesten Kugelpackungen, gibt es noch zwei weitere Kugelpackungen, in denen Metalle kristallisieren. In der unten stehenden Tabelle sind die Elementarzellen der drei kubischen Kugelpackungen skizziert.

- b) Ergänzen Sie die fehlenden Daten auf Ihrem Antwortblatt!

Elementar- zelle	Bezeichnung	Koordinations- zahl	Metallatome pro Zelle

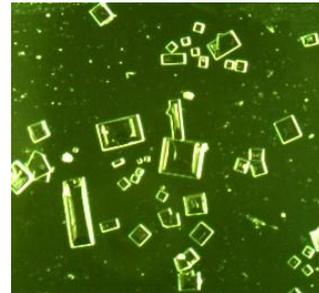
Dichteste Kugelpackungen spielen nicht nur in den Festkörperstrukturen von Metallen eine Rolle, sondern auch salzartige Strukturen lassen sich ausgehend von Kugelpackungen

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

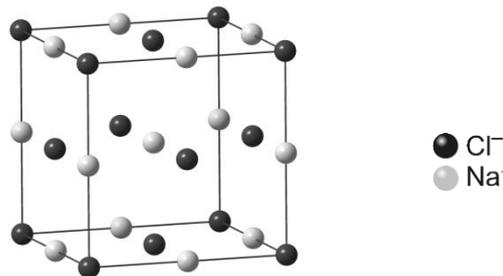
herleiten. Eine Ionensorte bildet beispielsweise eine kubisch dichteste Packung, die Gegenionen besetzen (manchmal auch nur teilweise) die Oktaeder- und Tetraederlücken.

- c) Zeichnen Sie in die beiden, auf Ihrem Antwortblatt vorgegebenen, Packungsausschnitte eine Tetraeder- und eine Oktaederlücke.
- d) Wie viele Tetraeder-, wie viele Oktaederlücken finden sich in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung aus  $n$  Kugeln?

In der Festkörperstruktur von Natriumchlorid bildet jede Ionensorte eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Diese Kristallsymmetrie lässt sich auch unter dem Mikroskop gut erkennen (rechts). Die Koordinationszahlen betragen (6,6).



Unten ist eine Elementarzelle von Natriumchlorid dargestellt. Die Kantenlänge der Zelle beträgt 562 pm.

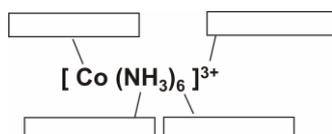


- e) Bestimmen Sie die Summenformel der Elementarzelle.
- f) Berechnen Sie die Radien der Chlorid- und der Natrium-Ionen! Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass die kleinere Ionensorte sich so einfügt, dass die größeren Ionen sich berühren.

## 4-02 Komplexe, Liganden und trans-Effekt

### A

- a) Was versteht man in der Chemie unter einem „Komplex“? Ergänzen Sie auf Ihrem Antwortblatt die fehlenden Begriffe!



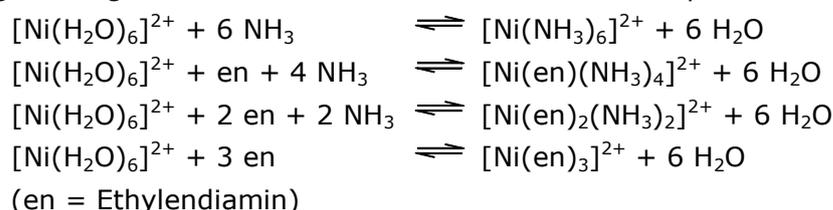
Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Die Stabilität von Komplexen ist sehr unterschiedlich. Besonders stabile Koordinationsverbindungen entstehen, wenn mehrzählige Liganden an ein Metall-Kation koordinieren.

b) Zeichnen Sie für die folgenden Liganden eine (räumliche) Darstellung des zu erwartenden Metall-Komplexes (Me: Metall), die die Koordination verdeutlicht. (Bei der Möglichkeit mehrere Liganden zu koordinieren, muss nur ein Ligand berücksichtigt werden! Bei Isomeren reicht die Darstellung eines Isomers!)

- i) Ethylendiamin (1,2-Diaminoethan),  $C_2H_8N_2$
- ii) Oxalat-Dianion,  $C_2O_4^{2-}$
- iii) Ethylendiammintetracetat-Tetraanion,  $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$
- iv) 18-Krone-6,  $C_{12}H_{24}O_6$

Folgende Ligandenaustausch-Reaktionen eines Hexaaquanickel-Komplexes sind gegeben:



c) Welcher wasserfreie Komplex sollte die kleinste, welcher die größte Komplexstabilität aufweisen? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe des thermodynamischen Chelat-Effektes!

Bei nucleophilen Substitutionen an quadratisch-planaren Komplexen wurde entdeckt, dass die vorhandenen Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die gebildeten Produkte besitzen.

Ausgehend von einem quadratisch-planaren Komplex  $[MeLX_3]$  sind bei Substitution eines Liganden X durch einen Liganden Y zwei Reaktionsprodukte denkbar.

d) Zeichnen Sie räumliche Darstellungen der beiden möglichen Reaktionsprodukte.

In Abhängigkeit des Liganden wird eine in die trans-Stellung dirigierende Fähigkeit beobachtet (<: trans-Direktion kleiner als):



Dieser sogenannte trans-Effekt ist eine kinetische Erscheinung und beschreibt den Einfluss eines Liganden auf die Austauschgeschwindigkeit in seiner trans-Position.

Ein sehr bekanntes Beispiel ist cis-Platin ( $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ ), welches als Antitumormittel eingesetzt wird. Sie haben  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[PtCl_4]^{2-}$ ,  $NH_3$  und  $HCl$  zur Verfügung.

e) Entwerfen Sie, unter Berücksichtigung des trans-Effektes, einen Synthesepfad zur gezielten Darstellung des cis- und des trans-Isomeren!

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

**B**

Viele schwerlösliche Salze lassen sich durch Bildung von Ammin-Komplexen in Lösung bringen. Ein solches Beispiel ist Nickelhydroxid, das sich zwar nicht im Überschuss von Natronlauge, jedoch in stark ammoniakalischer Lösung als  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$  lösen lässt.

f) Berechnen Sie die Mindest-Konzentration an freiem  $\text{NH}_3$  in mol/L, die für die Herstellung einer Lösung von  $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}) = 0,1 \text{ mol/L}$  benötigt wird.

$$K_L(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 3,2 \cdot 10^{-17}, K_D([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}) = 10^{-8,7} \text{ (Komplexdissoziationskonstante)}$$

**C**

Salz X enthält einen Hexaaquakomplex und ein Metall in der Oxidationsstufe +III. In wässriger Lösung reagiert es sauer. Das wasserfreie Salz kann sublimiert werden, während das wasserhaltige Salz beim Erwärmen in ein festes und zwei gasförmige Produkte zerfällt.

Werden die beiden gasförmigen Produkte durch zwei gefüllte U-Rohre (Rohr 1 mit wasserfreiem Calciumchlorid, Rohr 2 mit gekörntem Natriumhydroxid) geleitet, lassen sie sich absorbieren.

Eine Portion von 830 mg des wasserhaltigen Salzes wird unter Erwärmung zersetzt. Die Massezunahme des Calciumchlorid-Rohres beträgt 281 mg, die des Natriumhydroxid-Rohres 376 mg.

g) Bestimmen Sie X!

**4-03 Kinetik schwefelhaltiger Spezies**

**A**

Sulfuryldichlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) ist eine Verbindung, die als Chlorierungs-/Sulfonierungsmittel und auch in Batteriesystemen benutzt wird. Bei Raumtemperatur ist  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  eine farblose Flüssigkeit mit durchdringendem Geruch und einer Siedetemperatur von 70 °C. Bei 100 °C zerfällt es in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$ .

Ein leerer Behälter wird mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gefüllt. Der Zerfall in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  wird durch Messungen des Gesamtdrucks bei 375 K verfolgt. Dabei ergab sich

Zeit in s	0	2500	5000	7500	10000
Gesamtdruck in atm	0,500	0,527	0,553	0,576	0,599

a) Zeigen Sie mit Hilfe einer Zeichnung, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

Wird die Zerfallsreaktion bei 112 °C (wieder ausgehend von  $p_0 = 0,5 \text{ atm}$ ) ausgeführt, ergibt sich nach 1 Stunde ein Gesamtdruck von 0,78 atm.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

b) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie für die Zerfallsreaktion.

**B**

Bei Berechnungen, in denen  $\Delta H^\circ$  und  $S^\circ$  beteiligt sind, wird oft angenommen, dass sich diese Werte nicht ändern, wenn die Temperatur nicht zu weit von 298 K abweicht.

Für die Stoffe aus dem Abschnitt **A** gelten die folgenden Standardwerte:

	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ$ in kJ/mol	0	-296,8	-354,8
$S^\circ$ in J/(K·mol)	223,1	248,2	311,1

c) Berechnen Sie mit Hilfe der Gibbs-Gleichung  $\Delta G$  für die Zerfallsreaktion bei 400 K unter der Annahme, dass  $\Delta H$  und  $\Delta S$  konstant bleiben. Bestimmen Sie  $K_p$  aus dem für  $\Delta G$  errechneten Wert.

Tatsächlich ändern sich diese Zustandsgrößen aber mit der Temperatur entsprechend der folgenden (stark vereinfachten) Gleichungen:

	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$\Delta_f H(T)$ in kJ/mol	$-10,2 + 34,2 \cdot 10^{-3} \cdot T/K$	$-309,1 + 41,4 \cdot 10^{-3} \cdot T/K$	$-369,2 + 48,2 \cdot 10^{-3} \cdot T/K$
$S(T)$ in J/(K·mol)	$28,3 + 34,2 \cdot \ln T/K$	$12,34 + 41,4 \cdot \ln T/K$	$36,5 + 48,2 \cdot \ln T/K$

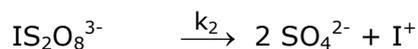
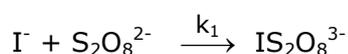
d) Berechnen Sie  $\Delta G$  für die Zerfallsreaktion bei 400 K unter Verwendung der für die Temperaturänderungen von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  relevanten Gleichungen. Bestimmen Sie auch hier  $K_p$  aus dem für  $\Delta G$  errechneten Wert. Beurteilen Sie, ob die Annahme in c) für diesen Fall gerechtfertigt ist.

**C**

Die Reaktion  $S_2O_8^{2-}(aq) + 3 I^-(aq) \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$

hat das Geschwindigkeitsgesetz  $v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = k \cdot c(S_2O_8^{2-}) \cdot c(I^-)$ .

Dazu wird der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



e) Prüfen Sie, ob dieser Mechanismus mit dem gegebenen Geschwindigkeitsgesetz verträglich ist. Nehmen Sie dabei für alle Zwischenprodukte die Steady-State-Annäherung an.

#### 4-04 Verteilungen

Für die Verteilung einer schwachen einprotonigen Säure zwischen den nicht mischbaren Lösungsmitteln Wasser (w) und Ether (e) gilt das Nernstsche Verteilungsgesetz

$$\frac{c(\text{HA}_e)}{c(\text{HA}_w)} = K_D \quad (1).$$

$\text{HA}_e$ : Moleküle der Säure in Ether

$\text{HA}_w$ : Moleküle der Säure in Wasser

Es sei hier  $K_D = 5,4$ .

1 L der verdünnten schwachen Säure HA wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit 500 mL Ether ausgeschüttelt. Dabei geht Salzsäure nicht in Ether über.

- a) *Welcher molare Anteil der Säure HA kann so mit Ether extrahiert werden? Begründen Sie, warum mit Salzsäure angesäuert wurde.*

Wirkungsvoller ist die Extraktion, wenn man die Etherportion in n gleich große, aber kleinere Portionen teilt und mit ihnen nacheinander Extraktionen ausführt.

- b) *Bestimmen Sie, in wie viele Portionen man 500 mL Ether aufteilen muss, damit 89 % der Säure extrahiert werden.*

Der Verteilungskoeffizient  $K_D$  für eine Stoffart A zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln  $S_1$  und  $S_2$  (siehe Gleichung (1)) bezieht sich auf die in beiden Lösungsmitteln vorliegende Stoffart A. Tritt in einer Lösung Dissoziation, Dimerisierung oder Komplexbildung auf, wird die Rechnung komplizierter.

In 100 mL einer Pufferlösung mit  $\text{pH} = 3,0$  befindet sich neben anderen Stoffen auch die einprotonige Säure HA ( $\text{p}K_S = 2,89$ ). Ein Teil der Säure wird mit 50 mL Ether extrahiert. Der  $K_D$ -Wert für diese Säure betrage 4,3.

In der Etherportion befinden sich nach der Extraktion 0,0432 mol Säure.

- c) *Bestimmen Sie die Gesamtkonzentration der Säure, die sich anfangs in der Pufferlösung befand.  
Annahme: Der pH-Wert des Puffers ist vor und nach der Extraktion gleich, in Ether findet keine Protolyse der Säure statt.*

Für die in c) geschilderten Fälle verwendet man oft das Verteilungsverhältnis D:

$$D = \frac{\text{Gesamtkonzentration aller Spezies von A in } S_1}{\text{Gesamtkonzentration aller Spezies von A in } S_2}$$

- d) *Berechnen Sie D für die Säure HA unter den in c) genannten Bedingungen.*  
e) *Leiten Sie eine Formel für D ab, die nur  $K_S$ ,  $K_D$  und  $c(\text{H}^+)$  enthält.*

#### 4-05 Ligandenfeldtheorie und Magnetismus

Nach der Ligandenfeldtheorie kommt es bei der Bildung von Komplexen zu einer Aufspaltung der d-Orbitale. Die Art der Liganden und der Metallzentren entscheiden darüber, ob high- oder low-spin Komplexe gebildet werden.

- a) Für welche d-Elektronenkonfigurationen können in einem oktaedrischen Ligandenfeld "high-spin" oder "low-spin"-Komplexe auftreten? Begründen Sie Ihre Aussage kurz!
- b) Ergänzen Sie (auf dem Antwortblatt) die d-Elektronen in den vorgegebenen Orbitalschemata und entscheiden Sie, welches magnetische Verhalten (para- oder diamagnetisch) für die jeweilige Komplexverbindung theoretisch zu erwarten ist.

In Komplexen, deren magnetisches Moment nur durch den Spin-Drehimpuls der ungepaarten Elektronen des Metallzentrums hervorgerufen wird (ohne Spin-Bahn-Kopplung) lässt sich das magnetische Moment  $\mu_{\text{theo}}$  für die erste Reihe der Übergangsmetalle als "spin-only-Wert" berechnen:

$$\mu_{\text{theo}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$$

BM: Bohrsche Magneton

n: Anzahl der ungepaarten Elektronen

- c) Berechnen Sie die spin-only-Werte für Metallzentren mit 1, 2, 3, 4 und 5 ungepaarten Elektronen!

Ob ein high- oder ein low-spin-Komplex vorliegt, kann durch den Vergleich von dem experimentell ermittelten Moment  $\mu_{\text{exp}}$  mit dem theoretischen  $\mu_{\text{theo}}$  entschieden werden.

$\mu_{\text{exp}}$  errechnet sich nach einer komplizierten Formel, die in sich in dem unten behandelten Fall vereinfachen lässt zu

$$\mu_{\text{exp}} = 2,83 \cdot \sqrt{C / (\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})} \text{ BM} \quad \text{C: Curie-Konstante}$$

Für die Curie-Konstante gilt

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{T: Temperatur} \quad \chi: \text{Suszeptibilität}$$

Die Messung der Suszeptibilität  $\chi$  erfolgt bei verschiedenen Temperaturen mit einer Magnetwaage.

Für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  eines oktaedrischen Mangan(II)-Komplexes wurden (auszugsweise) folgende Daten gemessen:

T in K	2	10	20	30	60	90	120	220	270	300
$\chi$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	1,804	0,442	0,226	0,152	0,076	0,051	0,038	0,021	0,017	0,015

Durch Auftragen von  $1/\chi$  gegen die Temperatur lässt sich die Curie-Konstante ermitteln und mit dieser, dann das magnetische Moment  $\mu_{\text{exp}}$  berechnen.

- d) Bestimmen Sie die Curie-Konstante des Komplexes (auf 2 Stellen nach dem Komma genau) durch Auftragen von  $1/\chi$  gegen T!

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

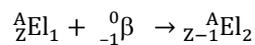
- e) Berechnen Sie das experimentelle magnetische Moment  $\mu_{\text{exp}}$ !
- f) Liegt Mangan(II) in der untersuchten Verbindung als high- oder low-spin-Komplex vor? Begründen Sie Ihre Aussage!

**4-06**

**Uran**

**A**

Radioaktive Zerfallsreaktionen lassen sich in allgemeingültigen Gleichungen systematisieren. Bei einem Elektroneneinfang beispielsweise bleibt die Nukleonenzahl A konstant, die Ordnungszahl Z verringert sich um 1:



- a) Formulieren Sie allgemeingültige Gleichungen für die Änderungen der Nukleon- und Ordnungszahlen für einen  $\alpha$ - und für einen  $\beta^-$ -Zerfall. Ladungs- und masselose Teilchen müssen dabei nicht berücksichtigt werden!

Natürliches Uran besteht heute aus mehreren Isotopen. Die langlebigsten sind  ${}^{238}\text{U}$  (99,275 Massen-%,  $t_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$  a) und  ${}^{235}\text{U}$  (0,720 Massen-%,  $t_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$  a). Die anderen Uranisotope haben wesentlich kürzere Halbwertszeiten (a = Jahre).

- b) Vor wie vielen Jahren ( $t_x$ ) war die Masse von  ${}^{235}\text{U}$  halb so groß wie die von  ${}^{238}\text{U}$ ?

Bei der Entstehung der Elemente sind neben  ${}^{238}\text{U}$  und  ${}^{235}\text{U}$  weitere Radionuklide wie u.a.  ${}^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$  a) und  ${}^{237}\text{Np}$  ( $t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$  a) entstanden. Alle diese Isotope unterliegen dem  $\alpha$ -Zerfall.

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

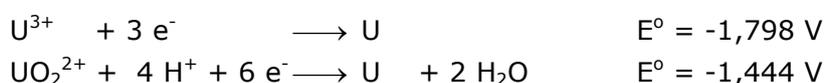
- c) Aus welchem der oben genannten Isotope entsteht  ${}^{234}\text{U}$  durch eine Reihe von  $\alpha$ - und  $\beta^-$ -Zerfällen? Geben Sie den Bildungsweg an.

- d) Berechnen Sie die Halbwertszeit von  ${}^{234}\text{U}$ .

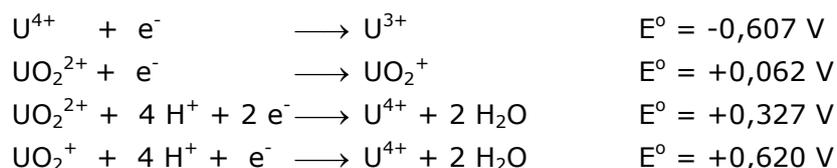
**B**

Uran ist auch als Partner chemischer Reaktionen interessant und existiert als Ion in vielen Oxidationsstufen.

Für die folgenden Halbreaktionen sind Standardpotenziale gegeben:



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



e) Ordnen Sie jeder der oben angeführten Uranspezies ihre Oxidationszahl zu.

Eine kleine Uranportion wird in Gegenwart von Wasserstoff (1 bar) in eine starke einprotonige Säure HX ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) gegeben ( $T = 298 \text{ K}$ ). Dabei soll angenommen werden, dass die konjugierte Base  $\text{X}^-$  nicht mit Uran oder seinen Ionen reagiert. Für die Beantwortung der Frage ist es sinnvoll, sich die Reaktionen in einer entsprechenden galvanischen Zelle und die Konzentration der jeweiligen Uranspezies mit  $1 \text{ mol/L}$  vorzustellen.

f) Bestimmen Sie das „Schicksal“ der Uranportion. Geben Sie dazu für die ablaufenden Reaktionen abgestimmte Gleichungen an. Begründen Sie den Ablauf der Reaktionen durch den Vergleich der Potenziale der entsprechenden Halbzellen. Geben Sie dann die Spannung der entsprechenden Zelle an.

#### 4-07

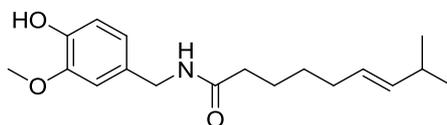
#### Totalsynthese von Capsaicin



Schote der Sorte Carolina Reaper – der schärfste Chili der Welt

Paprika und insbesondere Chilis wurden schon 7000 v. Chr. in Mittel- und Südamerika angebaut. Nach der Entdeckung Amerikas durch Columbus wurden die ersten Pflanzen nach Europa gebracht. Heutzutage sind Chilis Bestandteil der traditionellen Küche vieler Länder auf der ganzen Welt. Die daraus gewonnenen Wirkstoffe können außerdem in der Medizin, im Pflanzenschutz, sowie für nichttödliche Waffen (Tränengas und Pfefferspray) eingesetzt werden.

Die Substanz, die für die Schärfe von Chilis verantwortlich ist, ist das Alkaloid Capsaicin (8-Methyl-*N*-vanillyl-6-nonenamid):



a) Kennzeichnen und benennen Sie die funktionellen Gruppen von Capsaicin.

b) Bestimmen Sie nach der *E/Z*-Nomenklatur die Konfiguration der Doppelbindung in Capsaicin?

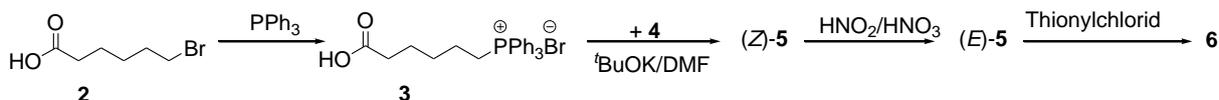
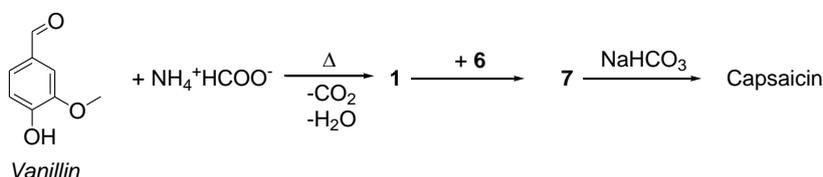
Der Schärfegrad von Chilis wird mittels der sog. Scoville-Scala angegeben. Die maximale Verdünnung, bei der ein Chili-Extrakt nicht mehr als scharf wahrgenommen wird, gibt die

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Schärfe-Einheiten, genannt *Scoville Heat Units* (SHU), an. Heutzutage wird diese Schärfe mittels HPLC bestimmt, wobei 1 ppm Capsaicin (bezogen auf der Masse) 16 SHU entspricht.

- c) Berechnen Sie den Gehalt (in ppm und  $\mu\text{g/g}$ ) von Capsaicin im aktuellen Guinness-Rekordhalter für den schärfsten Chili, die Sorte *Carolina Reaper*, welche 2 200 000 SHU Schärfe hat (zum Vergleich, reines Capsaicin besitzt 16 000 000 SHU).

Oft werden Naturstoffe in größeren Mengen mit Hilfe von Totalsynthesen erhalten – also durch chemische Synthesen aus einfach aufgebauten, leicht erhältlichen organischen Ausgangsstoffen. Eine der möglichen Totalsynthesen von Capsaicin, die 1989 von *Kaga et al.* entwickelt wurde, verwendet als Ausgangsstoff Vanillin – den Hauptbestandteil des Vanille-Aromas:



Totalsynthese von Capsaicin aus Vanillin (Kaga, 1989)

Der erste Schritt der Synthese ist eine *Leuckart-Wallach-Reaktion*. Dies ist eine Reaktion einer Carbonylgruppe mit Ammoniak und Ameisensäure, welche beim Erhitzen *in situ* aus Ammoniumformiat erzeugt werden. Die Carbonylgruppe wird vom Ammoniak nucleophil angegriffen, die entstandene Hydroxylgruppe wird nach Protonierung als Wasser abgespalten. Das dadurch gebildete Carbeniumion wird von der Ameisensäure reduziert, wobei Kohlenstoffdioxid als Nebenprodukt entweicht. Bei der Umsetzung von Vanillin in der *Leuckart-Wallach-Reaktion* entsteht ein Produkt mit der Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

- d) Geben Sie die Strukturformel von **1** an.
- e) Formulieren Sie mit Hilfe von Strukturformeln den Mechanismus zur Bildung des Carbeniumions in der *Leuckart-Wallach-Reaktion*. Zeigen Sie mit Hilfe möglicher Resonanzstrukturen, wie dieses stabilisiert wird! (Hinweis: Berücksichtigen Sie die Beteiligung des Stickstoffs.)

Die zweite Komponente der Totalsynthese wird aus der käuflich erhältlichen 6-Bromohexansäure **2** hergestellt. Dafür setzt man **2** mit Triphenylphosphan zum entsprechenden Triphenylphosphoniumsalz **3** um. **3** reagiert in einer *Wittig-Reaktion* mit Isobutylaldehyd **4** und  $t\text{BuOK}$  in DMF. Das gebildete Produkt (*Z*)-**5** isomerisiert bei Behandlung mit einem Gemisch aus salpetriger Säure und Salpetersäure zu (*E*)-**5**.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

f) Geben Sie die Strukturformeln von (Z)-**5** und (E)-**5** an. Wie bezeichnet man diese Art von Isomerie?

(E)-**5** wird anschließend mit Thionylchlorid zum Säurechlorid **6** ( $C_{10}H_{17}ClO$ ) umgesetzt.

g) Formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung.

Im letzten Schritt reagieren die Substanzen **1** und **6** in einer Kondensationsreaktion. Das gewünschte Produkt Capsaicin wird zunächst als Salz **7** erhalten. Das freie Capsaicin wird durch Behandlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung erhalten.

h) Geben Sie die Strukturformel von **7** an.

i) Geben Sie den Mechanismus der Reaktion zwischen **1** und **6** an.

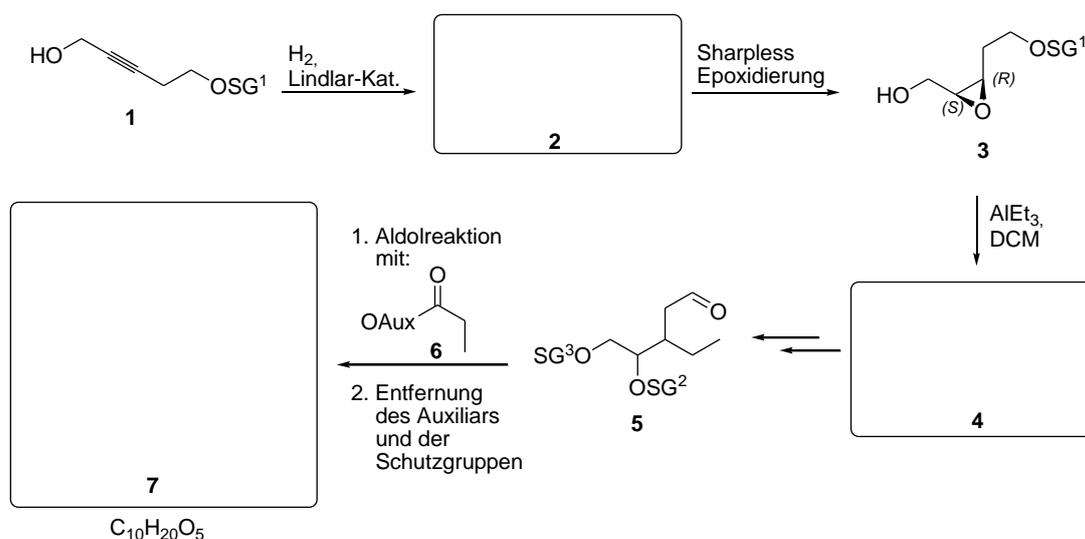
j) Wieso lässt sich Capsaicin nicht direkt aus **1** und (E)-**5** synthetisieren?

k) Wie nennt sich die Bindung, die bei der Reaktion zwischen **1** und **6** geknüpft wird? Kann man bei diesem Typ von Bindungen eine freie Rotation analog der Rotation um die C-C-Bindung im Ethan beobachten? Begründen Sie Ihre Aussage.

## 4-08 Stereoselektive Reaktionen

Bei der Synthese von Molekülen mit vielen Stereozentren steht dem organischen Chemiker eine Reihe von stereoselektiven Reaktionen zur Verfügung. Dabei können Stereozentren neu eingeführt werden oder bereits im Molekül vorhandene genutzt werden, um selektiv weitere Stereozentren aufzubauen.

Der hier gezeigte Syntheseweg stellt einen Ausschnitt der Totalsynthese eines Naturstoffes mit einer Vielzahl an Stereozentren dar:



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

Im ersten Schritt wird das Alkin **1**, welches mit einer Schutzgruppe SG<sup>1</sup> versehen ist, selektiv zum cis-Alken **2** reduziert.

Im zweiten Schritt schließt sich eine Sharpless-Epoxidierung am Alken **2** an. Durch die Wahl der Reagenzien kann diese so durchgeführt werden, dass beide möglichen Epoxide zugänglich sind (nach vorne oder nach hinten zeigend). In diesem Fall wurde das (2S,3R)-Enantiomer **3** hergestellt (die Nummerierung beginnt beim C-Atom mit der freien OH-Gruppe von **3**).

a) *Zeichnen Sie die Strukturformel von Alken 2.*

Im folgenden Reaktionsschritt wird das Epoxid durch Einführung einer Ethylgruppe mit Hilfe von Triethylaluminium (AlEt<sub>3</sub>) in Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel durch einen nucleophilen Rückseitenangriff stereo- und regioselektiv an der 3-Position geöffnet.

b) *Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung 4. Verwenden Sie bei allen zu zeichnenden Molekülen die Keilstrich-Schreibweise, um die Stereozentren richtig zu markieren. (Bindung in der Zeichenebene: —, Bindung hinter der Zeichenebene: ▨, Bindung vor der Zeichenebene: ◀).*

c) *Geben Sie die Konfiguration der Stereozentren von 4 nach der CIP-Nomenklatur an.*

Man möchte nun auch das Enantiomer **4'** zu Verbindung **4** herstellen.

d) *Welche der bis dahin durchgeführten Reaktionen müssen verändert werden? Zeichnen Sie das neue Syntheschema ab Verbindung 1 bis zur neuen Verbindung 4'.*

Anschließend werden die Schutzgruppen SG<sup>2</sup> und SG<sup>3</sup> eingeführt, SG<sup>1</sup> entfernt und der Alkohol zum Aldehyd oxidiert.

Dann wird eine stereoselektive Aldolreaktion mit dem Carbonsäureester **6** durchgeführt, welcher mit einem sogenannten chiralen Auxiliar (Aux) versehen ist. Ein solches ist eine Verbindung, die man für eine stereoselektive Reaktion an ein Molekül anbringen kann, so dass nur ein bestimmtes Stereoisomer gebildet wird. Bei der Aldolreaktion wird zunächst der Ester **6** zu einem Enolat deprotoniert und dann der Aldehyd **5** hinzugegeben. Dieses Vorgehen führt in diesem Fall zu einer **(5R,6R)-Konfiguration** und zwar unabhängig von der Konfiguration der anderen Stereozentren im Molekül.

Die Summenformel des Produkts nach Entfernung des Auxiliars und der beiden Schutzgruppen SG<sup>2</sup> und SG<sup>3</sup> lautet C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Verbindung **7** enthält drei OH-Gruppen und eine freie Carbonsäure.

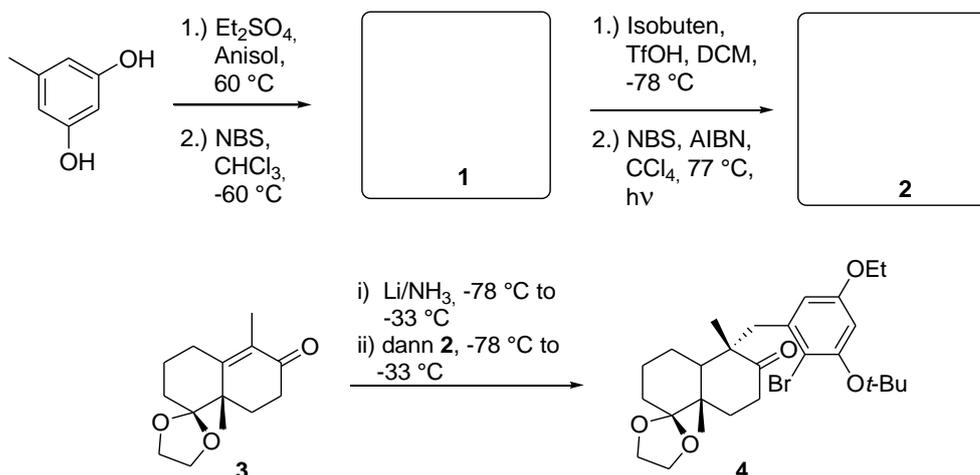
e) *Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung 7.*

- f) Würde man die Reaktionssequenz mit dem Enantiomer **4'** bis zum Ende durchführen, würde man dann ein Enantiomer oder ein Diastereomer zu Produkt **7** erhalten? Begründen Sie Ihre Antwort!

#### 4-09 Naturstoff aus dem Meer

Dysidavaron A ist eine Verbindung, die aus dem im Mittelmeer vorkommenden Schwamm *Dysidea avara* isoliert wurde. Erst kürzlich gelang die Totalsynthese dieses Naturstoffes.

Die Synthese beginnt mit 3,5-Dihydroxytoluol, welches in vier Schritten zu Verbindung **2** so modifiziert wird, dass es mit dem Keton **3** in einer reduktiven, stereoselektiven Alkylierung zur Verbindung **4** verknüpft wird. Dabei findet eine nukleophile Substitutionsreaktion durch das Keton **3** an Verbindung **2** statt. (Hinweise zu den Reagenzien stehen am Ende der Aufgabe!)



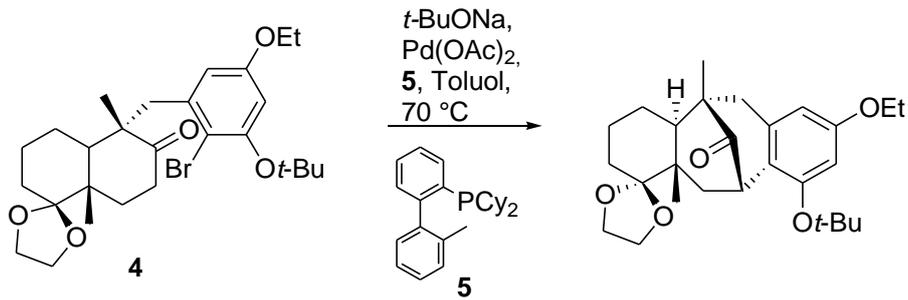
- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **1** und **2** an! Betrachten Sie dazu auch die Verbindung **4** genau!

Von beiden Reaktionen mit NBS läuft eine über eine radikalische Substitution und die andere über eine elektrophile Substitution ab.

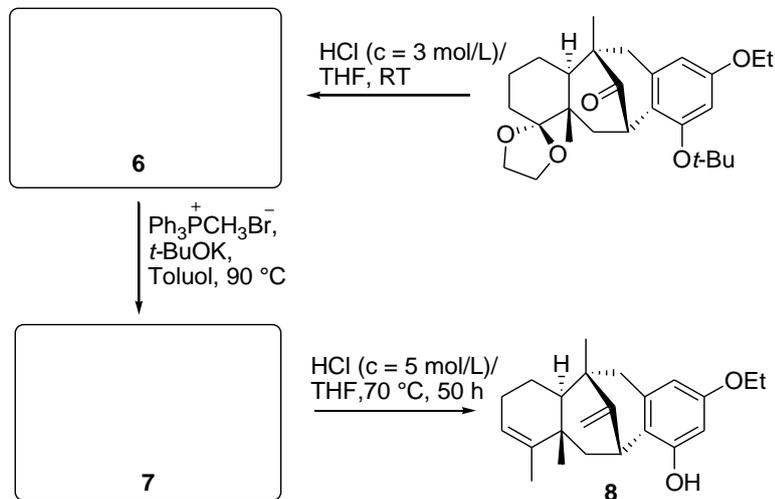
- b) Geben Sie an, unter welchen Bedingungen welche Reaktion bevorzugt wird und an welcher Position im Molekül (Kern oder Seitenkette) welche Reaktion stattfindet.

Im weiteren Reaktionsverlauf findet ein Ringschluss mit Hilfe des Katalysators  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und dem Liganden **5** statt:

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)



Das resultierende Ketal wird im Anschluss weiter in Verbindung **6** umgewandelt und diese in einer Wittig-Reaktion zu Verbindung **7** umgesetzt. Verbindung **7** enthält keine Carbonylgruppe!



c) Geben Sie die Strukturformel von Verbindung **6** an! (Hinweis: Die *t*-But- und die Et-Gruppen sind unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil.)

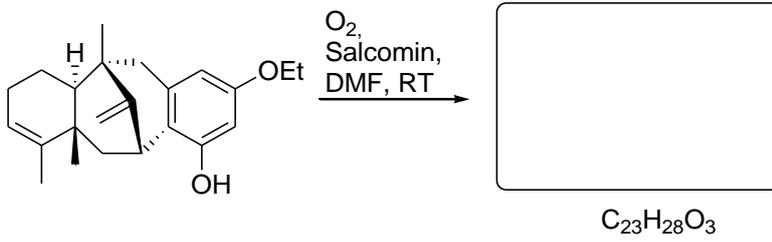
d) Geben Sie die Strukturformel von Verbindung **7** an!

Im letzten Schritt der gezeigten Reaktionssequenz zu **8** finden zwei Reaktionen statt: Zum einen wird die *t*-But-Gruppe abgespalten, zum anderen findet eine Umlagerung statt, die zu einem stabileren Produkt führt.

e) Handelt es sich dabei um das kinetisch oder thermodynamisch stabilere Produkt? Begründen Sie Ihre Antwort und gehen Sie dabei auf die angegebenen Reaktionsbedingungen ein.

Schließlich wird im letzten Syntheseschritt der Aromat in Verbindung **8** zu einem Chinonring oxidiert und der synthetische Naturstoff Dysidavaron A erhalten.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)



f) Geben Sie die Strukturformel von Dysidavaron A an!

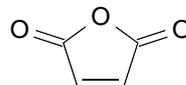
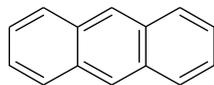
**Hinweise zu den verwendeten Abkürzungen und Reagenzien:**

- NBS:** *N*-Bromsuccinimid ist ein Reagenz, welches für milde Bromierungen verwendet wird. Es wirkt hier auch ohne Katalysator.
- TfOH:** Trifluormethansulfonsäure,  $\text{p}K_s = -20$
- DCM:** Dichlormethan
- AIBN:** Azo-bis-(isobutyronitril). Es zersetzt sich ab einer Temperatur von 25 °C und ist ein Radikalstarter.
- THF:** Tetrahydrofuran

## Vierte Runde (Praxis)

### 4-10 Synthese einer organischen Verbindung

In diesem Experiment wird polycyclischer Aromat mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt:



#### Geräte:

Stativ, Stativklammern und Muffen (jeweils 2 x), 2 Rundhalskolben (100 mL), 2 Korkringe, Rückflusskühler, Schläuche, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, Kristallisierschale für Ölbad, Spatel, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, 3 passende Papierfilter, tariertes 100-mL-Becherglas mit Nummer für Abgabe des Produktes

Laufkammer für DC-Karten, 1 DC-Karte, Filterpapier zur Sättigung der Kammer, 2 Präparatgläschen zum Ansetzen der Lösungen, 2 Kapillaren zum Auftragen der Substanzen, 25-mL-Messzylinder, Druckverschlussbeutel zur Abgabe einer DC-Karte, Pinzette, Bleistift.

#### Chemikalien:

Anthracen (1 g)	
Maleinsäureanhydrid (0,4 g)	
Xylol (am Ende der Laborbank)	
Silikon-Öl für Ölbad (am Ende der Laborbank)	
Essigsäureethylester (am Ende der Laborbank)	
Cyclohexan (am Ende der Laborbank)	
Anthracen für DC (am Ende der Laborbank)	

#### Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung, Handschuhe und Schutzbrille tragen!

#### Durchführung:

##### Synthese

Anthracen und Maleinsäureanhydrid werden in 15 bis 20 mL Xylol gegeben und unter Rühren für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dabei sollte die zu Anfang gelbe Lösung deutlich heller bis farblos werden. Die Lösung wird zum Abkühlen stehengelassen. Dabei fällt ein Feststoff aus. Der Feststoff wird mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert und aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Das umkristallisierte Produkt wird mit dem Büchner-Trichter abfiltriert und für 10 bis 15 Minuten bei etwa 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

##### Dünnschichtchromatografische Untersuchung

Lösen Sie jeweils etwas Anthracen und Produkt in den bereitgestellten Probegläschen in wenig Essigsäureethylester (es muss keine klare Lösung vorliegen). Kennzeichnen Sie mit einem Bleistift auf einer DC-Karte zwei Auftragepunkte und tragen Sie dort mit Hilfe der Kapillaren jeweils etwas von den Lösungen auf. Stellen Sie die DC-Karte mit der Pinzette in die, mit Lösungsmittel gesättigte, Laufkammer. Entwickeln Sie Ihre Karte im Laufmittel Cyclohexan:Essigsäureethylester 1:1. Markieren Sie nach der Entnahme die Laufmittelfront mit einem Bleistift. Bestimmen Sie die  $R_f$ -Werte. Betrachten Sie Ihre entwickelte Karte unter dem UV-Licht bei 366 nm.

Füllen Sie Ihre DC-Karte in den bereitgelegten Druckverschlussbeutel.

##### Entsorgung:

Die Mutterlauge und Filterpapiere werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt.

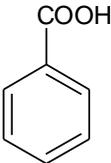
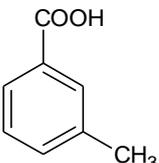
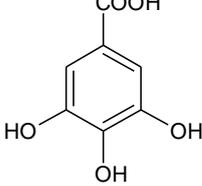
##### **Aufgaben:**

- Um welche Art von Reaktion handelt es sich bei der Umsetzung?
- Zeichnen Sie eine Strukturformel des Produktes.
- Bestimmen Sie Ihre Ausbeute in % der theoretischen Ausbeute.
- Geben Sie Ihr Produkt, nachdem Sie die Ausbeute bestimmt haben, in dem bereitgestellten Becherglas beim Assistenten ab. Tragen Sie die Nummer Ihres Becherglases auf dem Antwortbogen ein.
- Übertragen Sie Ihre DC-Karte auf Ihren Antwortbogen. Geben Sie Ihren Druckverschlussbeutel mit DC-Karte beim Assistenten ab.
- Wie unterscheiden sich die beiden Verbindungen bei 366 nm und warum?

#### **4-11 Alkalimetrische Identifikation einer organischen Säure**

In dieser Aufgabe erhalten Sie eine Probelösung mit der Lösung einer organischen Säure. Durch eine Säure-Base-Titration ermitteln Sie, durch Abgleich von Verbrauch an Maßlösung und Einwaage, um welche Säure es sich in Ihrer Probenlösung handelt.

Ihr Messkolben enthält eine der drei unten angegebenen Säuren. Alle haben vergleichbare (erste)  $pK_S$ -Werte und sind mit dem Indikator gut zu bestimmen.

Benzoessäure	3-Methylbenzoessäure	Gallussäure-Monohydrat
		
$C_7H_6O_2$	$C_8H_8O_2$	$C_7H_6O_5 \cdot H_2O$
M = 122,12 g/mol	M = 136,15 g/mol	M = 188,13 g/mol

## Aufgaben 4. Runde (Praxis)

### Geräte:

100-mL-Messkolben mit Probelösung, 20-mL-Vollpipette, 2 Erlenmeyerkolben, kleines Becherglas, Peleusball, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Spatel, Mikroskopatel.

### Chemikalien:

Probelösung mit einer bestimmten Einwaage einer organischen Säure	
Natriumhydroxid-Maßlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/L}$	
Tashiro-Indikator (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

### **Durchführung:**

Lösen Sie eventuell vorhandenen Feststoff durch Zugabe von demineralisiertem Wasser. Füllen Sie erst dann den Messkolben mit der Probelösung bis zur Eichmarke auf und durchmischen Sie die Lösung gründlich.

### Bestimmung des Säuregehaltes

Genau 20 mL der Probelösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 bis 10 Tropfen Tashiro-Indikator-Lösung wird von violett nach rein grün titriert.

### 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 NaOH-Maßlösung auf Ihrem Antwortbogen und berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration  $c$  an Säure in mol/L in Ihrer Probelösung!
- Gleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Einwaage an Säure ab und ermitteln Sie, welche der drei Säuren sich in Ihrer Probelösung befindet. (Die Einwaage erfahren Sie vom Assistenten! Halten Sie dafür die Nummer Ihres Messkolbens bereit)

## **4-12 Bestimmung von Calcium und Magnesium**

In dieser Aufgabe werden in einer Probelösung Calcium und Magnesium komplexometrisch bestimmt. Zunächst wird das Calcium mit Calconcarbonsäure als Indikator titriert, dann wird der Indikatorfarbstoff durch Kochen mit Wasserstoffperoxid-Lösung zerstört und im Anschluss das Magnesium mit Indikatorpuffertabletten bestimmt.

## Aufgaben 4. Runde (Praxis)

### Geräte:

250-mL-Messkolben mit Probelösung, 25-mL-Vollpipette, 2 Erlenmeyerkolben, kleines Becherglas, Peleusball, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Spatel, Mikrospatel.

### Chemikalien:

Calcium- und Magnesiumhaltige Probelösung	
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ ,	
Indikator-Puffertabletten	
Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ (im Abzug)	  
Calconcarbonsäure (s), Verreibung mit Natriumchlorid, $w(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}) = 0,2 \%$	
Natriumhydroxid-Lösung, $w(\text{NaOH}) = 15 \%$	
Wasserstoffperoxid-Lösung, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35 \%$	 
Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$	
demineralisiertes Wasser	

### Sicherheitsvorschriften:

Konzentrierte Ammoniak-Lösung unter dem Abzug handhaben! Vorsicht beim Umgang mit konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung!

### Durchführung:

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

### Bestimmung von Calcium

Mit der Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in einen Erlenmeyerkolben überführt und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Die Lösung wird mit 2 mL Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von einer Spatelspitze Calconcarbonsäure-Indikator-Verreibung wird mit  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung bis zum Farbumschlag von rosarot nach himmelblau titriert. Die Farbe muss mindestens für 1 Minute bestehen bleiben.

### Bestimmung von Magnesium

Die austitrierte Lösung der Calciumbestimmung wird mit etwa 1 mL Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt und auf dem Magnetheizrührer erhitzt, bis Lösung und Trübung fast entfärbt sind (die Lösung sollte nicht lange kochen!). Das durch das Natriumhydroxid ausgefallene Magnesiumhydroxid wird mit Salzsäure gerade wieder gelöst. Eine eventuell noch bestehende, leichte Färbung der klaren Lösung stört nicht bei der weiteren Bestimmung.

#### Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und 1 – 2 mL Ammoniak-Lösung wird mit  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung bis zum Farbumschlag von rot nach grün titriert.

#### Entsorgung:

Die austitrierte Lösung wird neutralisiert und kann, wie auch Reste der  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Lösung, in den Ausguss gegeben werden.

#### **Aufgaben**

- a) *Tragen Sie in Ihrem Antwortbogen die Nummer Ihres Messkolbens (Probelösung) ein.*
- b) *Notieren Sie für beide Bestimmungen jeweils Ihren durchschnittlichen Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Maßlösung auf Ihrem Antwortbogen!*
- c) *Berechnen Sie die Massenkonzentration in mg/L an Calcium-Ionen in Ihrer Probelösung!*
- d) *Berechnen Sie die Massenkonzentration in mg/L an Magnesium-Ionen in Ihrer Probelösung!*

## **Teil 2**

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

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

## Die Lösungen der ersten Runde

### Lösung Aufgabe 1-1:

a) A = Ammoniak



b)  $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}) = 60,06 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{NH}_3) = 17,031 \text{ g/mol}$

$$m(\text{Harnstoff}) = 550 \text{ kg/Pferd} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ L/kg} \cdot 23 \text{ Pferde} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 60,06 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Harnstoff}) = 132,96 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol CH}_4\text{N}_2\text{O} \triangleq 2 \text{ mol NH}_3, 132,96 \text{ g CH}_4\text{N}_2\text{O} \triangleq 132,96/60,06 \text{ mol} = 2,214 \text{ mol}$$

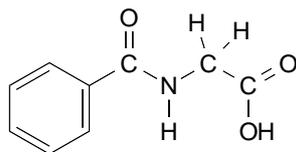
$$2,214 \text{ mol CH}_4\text{N}_2\text{O} \text{ liefern } 4,428 \text{ mol NH}_3 \cdot \triangleq 75,4 \text{ g NH}_3.$$

$$\begin{aligned} \text{c) } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) &= \frac{63,032}{12,01} : \frac{5,000}{1,008} : \frac{24,631}{16,00} : \frac{7,337}{14,01} = 5,428 : 4,960 : 1,539 : 0,524 \\ &= 10,35 : 9,47 : 2,94 : 1,00 \Rightarrow \text{Verhältnisformel: C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2 \\ &\quad (\text{bzw. bei Aufrundung C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2) \end{aligned}$$

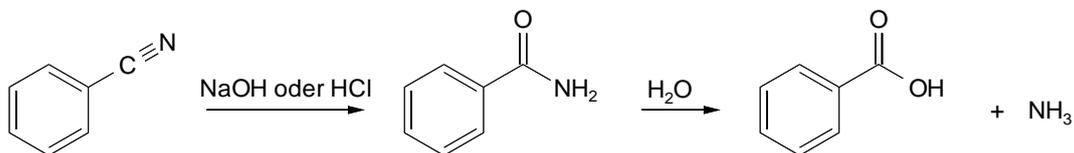
$$\begin{aligned} \text{d) } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) &= \frac{60,742}{12,01} : \frac{4,959}{1,008} : \frac{26,483}{16,00} : \frac{7,816}{14,01} = 5,058 : 4,920 : 1,655 : 0,558 \\ &= 9,07 : 8,82 : 2,97 : 1,00 \Rightarrow \text{Verhältnisformel: C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N} \end{aligned}$$

Verbindung B' muss eine Säure sein. Sie wird zu Benzoesäure und einer Aminosäure hydrolysiert: 7 C-Atome zählen zur Benzoesäure, 2 C-Atome bleiben für die Aminosäure, d.h. es kann sich nur um die einfachste Aminosäure, Glycin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , handeln.

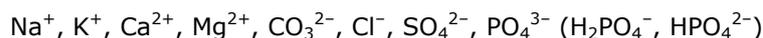
B' ist ein Säureamid der Benzoesäure. Es handelt sich um Hippursäure (N-Benzoylglycin, Benzamidoessigsäure, Benzylaminoessigsäure):



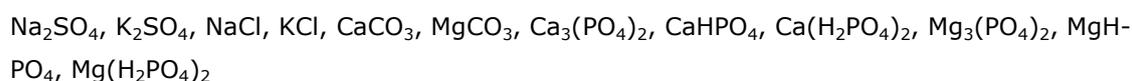
e) Bei C handelt es sich um Benzonitril, das durch Hydrolyse mit starken Säuren oder Basen über das Amid in Benzoesäure und Ammoniak zerfällt.



f) Das weiße Pulver enthält folgende Ionen:



aufgrund der Löslichkeit sind folgende Salze als Bestandteil des Pulvers möglich:



Auch MgO und CaO kämen in Frage, werden hier aber nicht verlangt, da keine Information zum pH-Wert der Lösung gegeben wird.

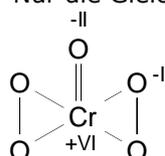
Anmerkung: Bei dem weißen Pulver handelt es sich um ein typisches Mineral-Nahrungsergänzungsmittel für Pferde. Zusammensetzung:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Andere Zusätze, wie Vitamine und Spurenelemente, wurden in der Aufgabenstellung nicht berücksichtigt.

## Lösung Aufgabe 1-2

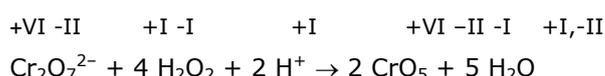
- a) In einer Redox-Reaktion werden (formal) Elektronen übertragen. Damit erhöhen/erniedrigen sich entsprechend die Oxidationszahlen. Bei der Reaktion von Natrium und Wasser gibt Natrium ein Elektron ab, wird oxidiert, der Wasserstoff des Wassers wird durch dieses Elektron zu elementarem Wasserstoff reduziert:



- b) Nur die Gleichungen ii) und iii) stellen Redoxreaktionen dar.

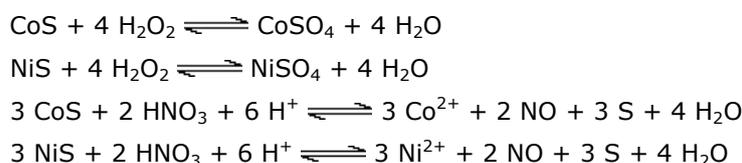


Bei vi) (und analog bei vii)) ändern sich die Oxidationsstufen nicht.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagert sich als Peroxid-Dianion an das Chrom-Zentrum an.



Bei viii) haben Arsen und Wasserstoff gleiche Elektronegativitäten also die Oxidationszahlen 0, die sich bei der homolytischen Spaltung nicht ändern.

- c) Primärelemente lassen sich nicht wieder aufladen.
- d) Kupfer als Kathode:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$ , Eisen als Anode:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ e}^-$
- e) Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine semipermeable Schicht sowie eine Elektrolyt-/Salzlösung.
- f)  $0,34 \text{ V} - (-0,41 \text{ V}) = 0,75 \text{ V}$
- g) korrekte Aussagen: i) 2, 4; ii) 3; iii) 1.
- h) Ja, es handelt sich um Redoxreaktionen:



Sauerstoff bzw. Stickstoff werden reduziert, Schwefel wird oxidiert. Die Metall-Kationen ändern ihre Oxidationsstufe nicht.

- i) Bei der Reaktion mit Salpetersäure fällt elementarer, unlöslicher Schwefel aus, der weitere analytische Reaktionen stören könnte bzw. erst abgetrennt werden muss. Mit Wasserstoffperoxid erfolgt die Oxidation des Schwefels bis zum Sulfat. (Zusätzlich: Keine Entstehung von Stickoxiden.)

## Lösung Aufgabe 1-3:

- a)  $n(\text{C}) : n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Br}) =$   
 $\frac{28,65}{12,01} : \frac{11,12}{14,01} : \frac{3,21}{1,008} : \frac{25,25}{63,55} : \frac{31,75}{79,90} = 2,386 : 0,794 : 3,185 : 0,397 : 0,397$

Summenformel (= Verhältnisformel):  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8\text{CuBr}$       Molekülformel:  $(\text{CuBr})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)$

molare Masse:  $M(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8\text{CuBr}) = 251,59 \text{ g/mol}$

## Lösungen 1. Runde

- b) i) TG-Kurve: Die Verbindung zersetzt sich in drei Stufen, bei der sie jeweils Masse verliert. Dabei sollten sich drei feste Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung bilden.  
 ii) DTA-Kurve: Alle Masseverluste sind mit endothermen Ereignissen verbunden.  
 iii) MS-Trend-Scan-Kurve: In jeder der drei Stufen wird eine Fragment mit dem Masse-Ladungs-Verhältnis von 108 abgespalten, welches der molaren Masse von 2,5-Dimethylpyrazin entspricht. In allen drei Stufen wird daher 2,5-Dimethylpyrazin abgespalten.

c)  $M(C_6H_8N_2) = 108,14 \text{ g/mol}$

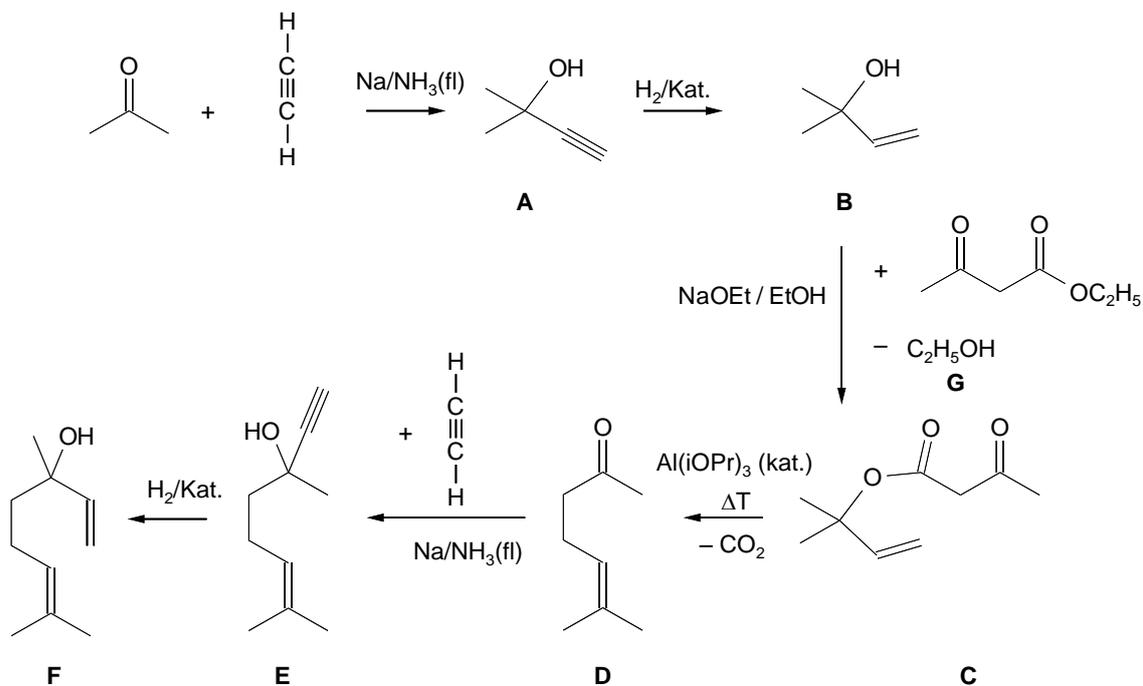
Ausgehend von der ursprünglichen Verbindung lassen sich folgende Masseverluste theoretisch annehmen:

Abspaltung von 1 Mol Dimethylpyrazin:	$\Delta m = \frac{108,14}{251,59} \cdot 100\%$	= 42,98%
Abspaltung von 0,5 Mol Dimethylpyrazin:	$\Delta m = \frac{1}{2} \cdot 42,98\%$	= 21,49 %
Abspaltung von 0,25 Mol Dimethylpyrazin:	$\Delta m = \frac{1}{4} \cdot 42,98\%$	= 10,74 %

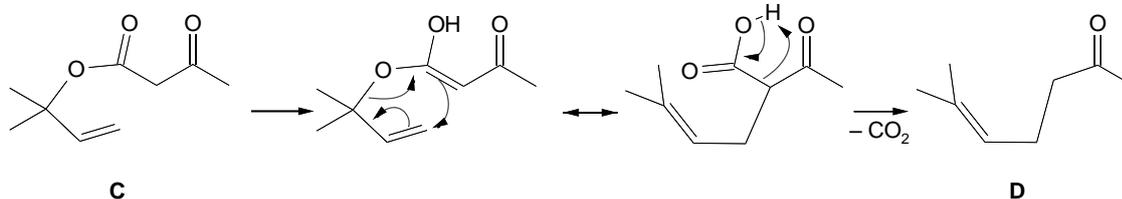
- ⇒ 1. Stufe: Abspaltung von  $\frac{1}{2}$  Dimethylpyrazin    Produkt:  $(CuBr)_2(C_6H_8N_2)$   
 2. Stufe: Abspaltung von  $\frac{1}{4}$  Dimethylpyrazin    Produkt:  $(CuBr)_4(C_6H_8N_2)$   
 3. Stufe: Abspaltung von  $\frac{1}{4}$  Dimethylpyrazin    Produkt:  $(CuBr)$

### Lösung Aufgabe 1-4

a)

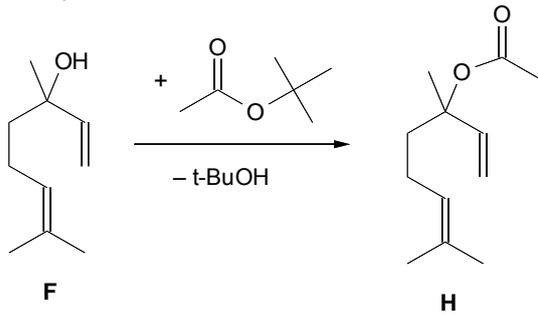


b) Reaktion von C nach D (Mitte: Claisen-Umlagerung):



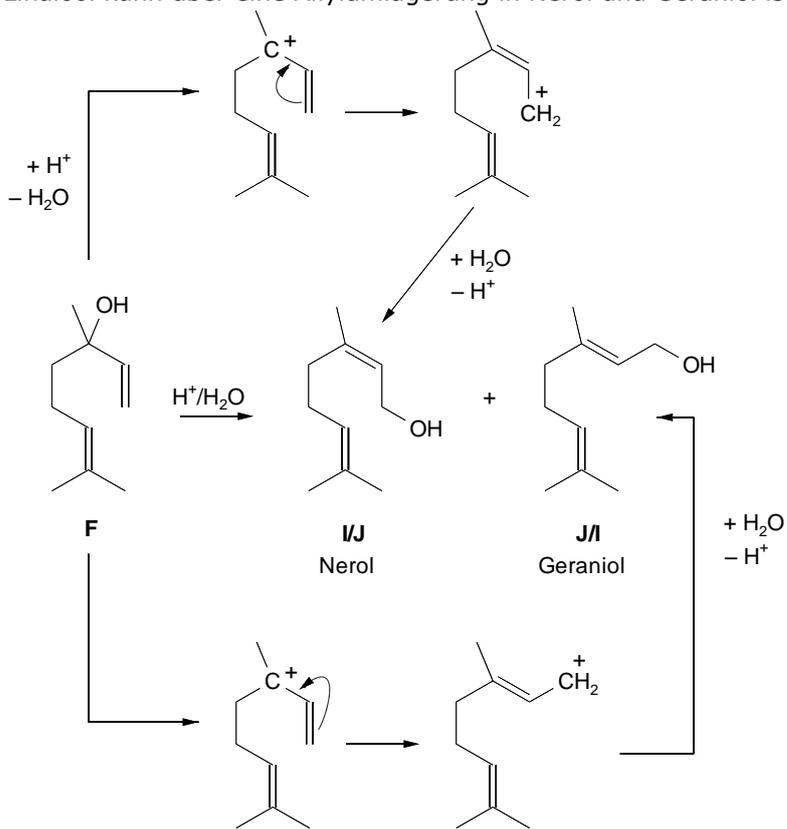
Lösungen 1. Runde

c) Linalylacetat



d) Linalylacetat ist Bestandteil in Lavendelöl, Lavaninöl, Muskatellersalbeiöl, Bergamotteöl.

e) Linalool kann über eine Allylumlagerung in Nerol und Geraniol isomerisieren:



## Die Lösungen der zweiten Runde

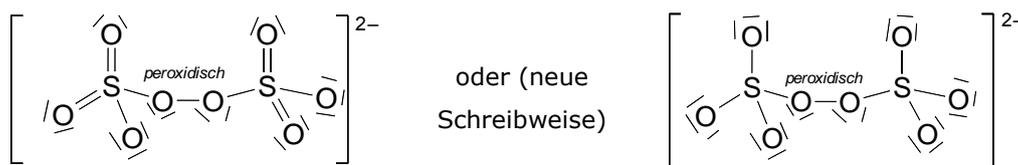
### Lösung Aufgabe 2-1

- a) A:  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$                       B:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$                       C:  $\text{NiSO}_4$

Anmerkung: Nickelsulfat kristallisiert aus wässriger Lösung mit 6 oder 7 Molekülen Kristallwasser und wird zumeist auch als solches vermarktet.

- b) Der Schwefel hat eine Oxidationszahl von +VI.

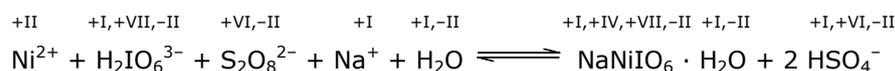
Begründung: Zwei der Sauerstoffe sind peroxidisch und tragen so formal nur eine Oxidationsstufe von -I.



- c) Verbindung X:  $\text{NaNiIO}_6$



oder als Ionengleichung der beteiligten Spezies:

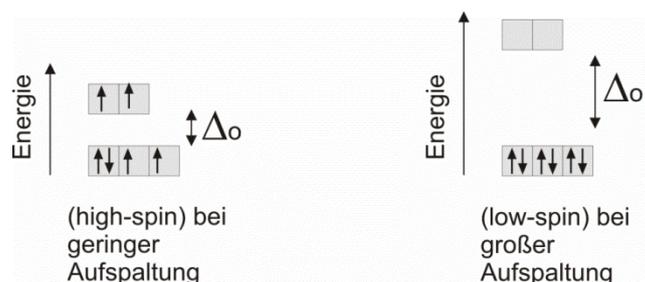


Hinweis: Berechnung Massenprozent Nickel:

$$M(\text{NaNiIO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 322,60 \text{ g/mol} \quad w(\text{Ni}) = (58,69/322,60) \cdot 100\% = 18,19 \%$$

- d) Für eine Ni(IV)-Verbindung ist ein diamagnetisches Verhalten (kein ungepaartes Elektron) zu erwarten. Nickel hat eine formale Oxidationsstufe von +IV und besitzt damit ein  $d^6$ -Elektronensystem.

Ob eine low- oder high-spin-Konfiguration auftritt, hängt von der Ligandenfeldaufspaltung ab. Diese wird beeinflusst von den **Liganden** (hier Sauerstoff – mittleres Feld, spektrochemische Reihe), dem **Metallzentrum** (hier Nickel – eher geringe Aufspaltung (3d-System), je höher die Quantenzahl, desto größer die Aufspaltung) und der **Ladung des Zentralatoms** (hier hohe Ladung – große Aufspaltung). Die Ladung sollte im gegebenen Beispiel entscheidend sein:



Anmerkung: Tatsächlich finden sich in diesen Verbindungen auch Ni(III)-Zentren (insbesondere bei Alterung), so dass ein geringer Paramagnetismus beobachtet wird. Dies soll hier aber nicht berücksichtigt werden.

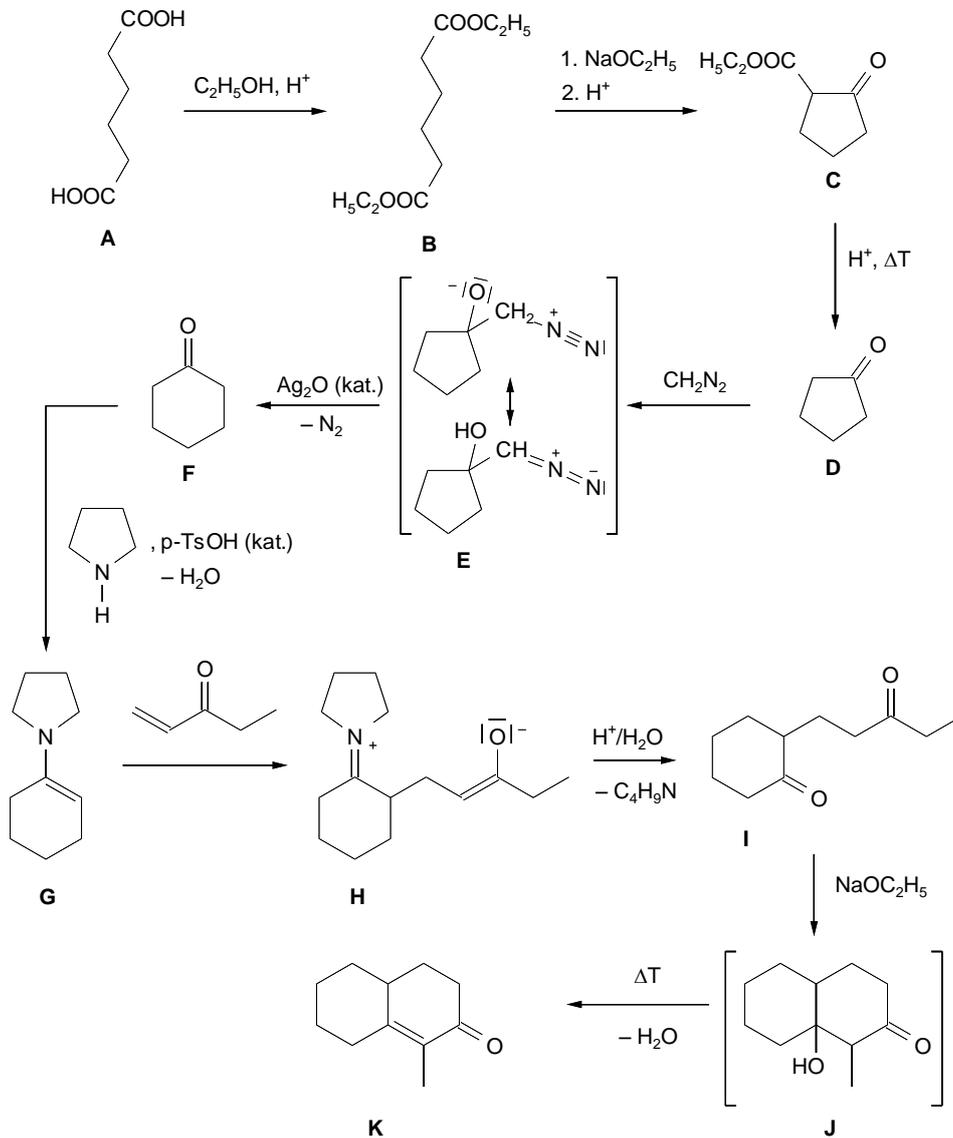
- e) Bei der Legierung handelt es sich um Nitinol, eine Formgedächtnislegierung. Beim Erwärmen nimmt diese nach einer Verformung ihre ursprünglich gegebene Form wieder ein.

**Lösung Aufgabe 2-2**

Disäure	Summenformel	% C
HOOC-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	26,68
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	34,63
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	40,68
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	45,46
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	49,31
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	52,50

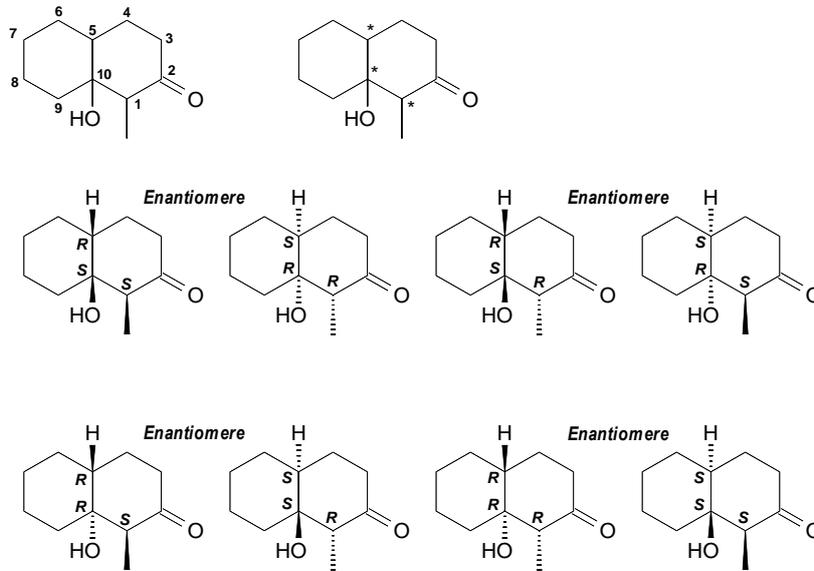
Bei **A** handelt es sich somit wahrscheinlich um Adipinsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

Nachfolgend das um die Strukturformeln ergänzte Syntheschema:



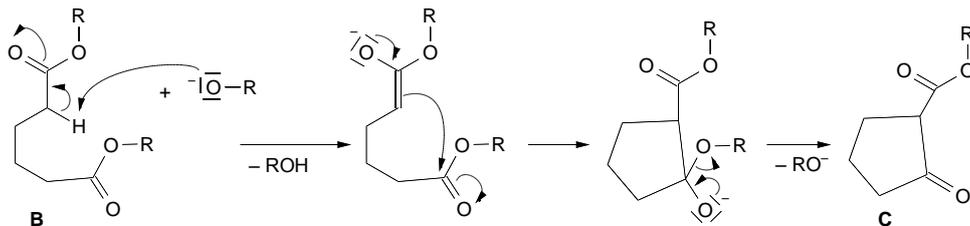
Lösungen 2. Runde

- b) Bei Verbindung **J** handelt es sich um eine bicyclische Verbindung mit drei Chiralitätszentren. Daher gibt es acht Stereoisomere.



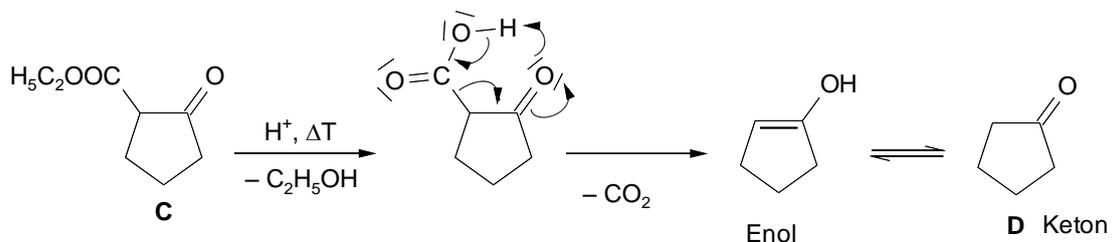
Die Enantiomerenpaare verhalten sich zueinander diastereomer.

- c) i) Bei der Reaktion handelt es sich um eine Dieckmann-Kondensation (intramolekulare Claisen-Kondensation,  $R = C_2H_5$ ):



Anmerkung (nicht in der Lösung erwartet): Es erfolgt ein nukleophiler Angriff eines Enolats an eine Carbonylgruppe und nachfolgende Abspaltung eines Alkoholats.

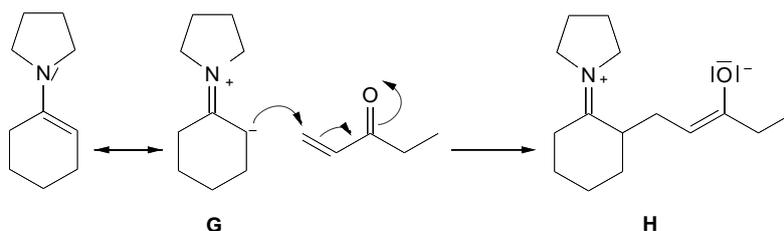
ii)



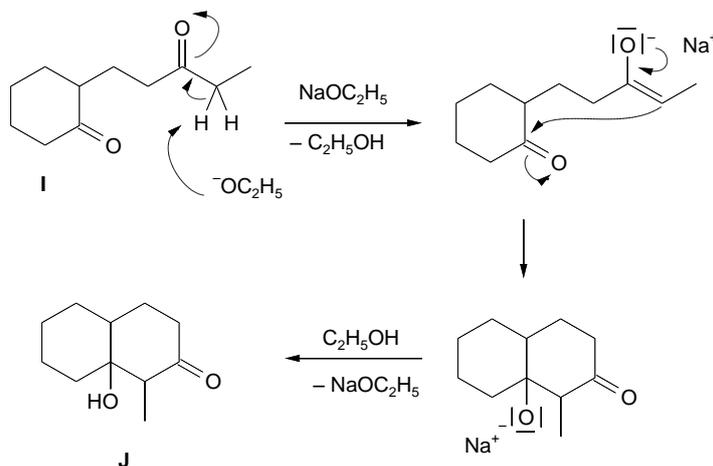
Anmerkung (nicht in der Lösung erwartet): Bei der Reaktion handelt es sich um die Decarboxylierung einer  $\beta$ -Ketosäure (verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand).

- iii) Bei der Reaktion handelt es sich um eine Michael-Addition eines Nucleophils (Enamins) an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung:

## Lösungen 2. Runde



iv) Bei der Reaktion handelt es sich um eine intramolekulare Aldolreaktion.



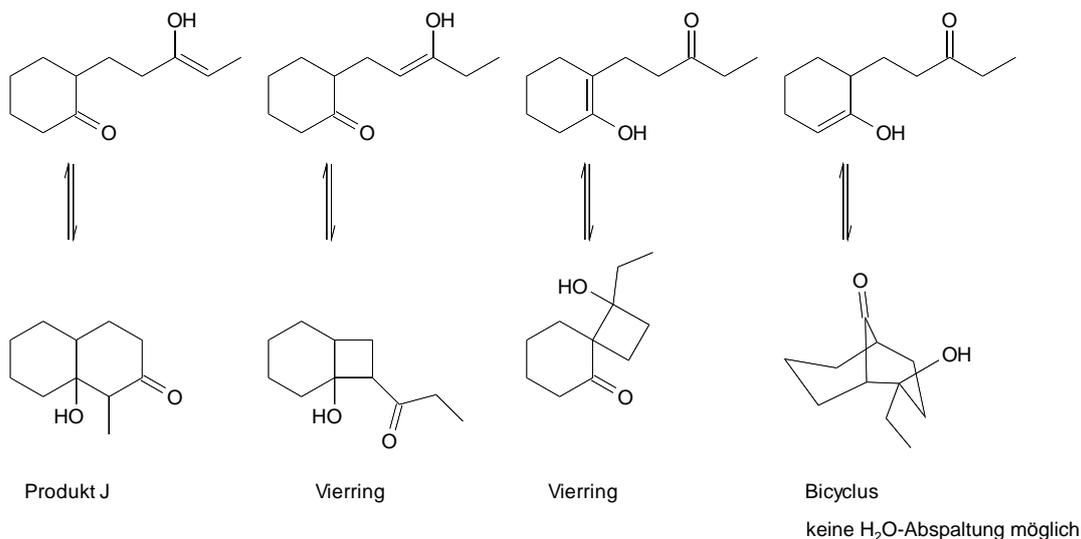
Anmerkung (nicht in der Lösung erwartet): Es erfolgt ein nukleophiler Angriff an eine Carbonylgruppe.

Eine Kombination von iii und iv (Michael-Addition mit nachfolgender intramolekularer Aldolreaktion) wird auch als Robinson-Anellierung bezeichnet.

- d) Bei der direkten Umsetzung von Cyclohexanon mit Ethylvinylketon in Gegenwart einer Base besteht zum einen die Gefahr der Mehrfachalkylierung. Das heißt, das Alkylierungsprodukt kann mit weiterem Ethylvinylketon reagieren und entsprechende  $\alpha, \alpha'$ -di-alkylierte Produkte ergeben. Vor allem aber ist das Ethylvinylketon in basischer Lösung nicht stabil, sondern neigt zur Polymerisation. Die Ausbeuten der direkten Michael-Addition sind daher in der Regel sehr schlecht. Die Synthese über das Enamin hat den Vorteil, dass keine basischen Bedingungen nötig sind, die Polymerisation des Vinylketons also unterbunden ist und nach erfolgter Alkylierung das gebildete Produkt (ein Iminiumion) nicht erneut reagieren kann, also keine Mehrfachalkylierung stattfindet.
- e) Verbindung I enthält zwei Carbonylgruppen, die jeweils auf beiden Seiten zu einem Enolat deprotoniert werden können. Das heißt, es können sich bei der intramolekularen Aldoladdition vier verschiedene Produkte bilden. Da es sich in allen Fällen um reversible Reaktionen handelt, entsteht letztendlich das thermodynamisch stabilste Produkt. Zwei der vier Aldoladdukte enthalten gespannte Vierringe und sind damit instabil. Ein weiteres Produkt enthält eine bicyclische Struktur, aus der heraus keine Wasserabspaltung stattfinden kann. Das einzig stabile Produkt ist daher das gezeigte Aldoladdukt J (zwei spannungsfreie Sechsringe, Wasserabspaltung möglich).

## Lösungen 2. Runde

Mögliche Enolate aus I:



### Lösung Aufgabe 2-3

- a) Bei der IR-Spektroskopie handelt es sich um eine direkte Transmissionstechnik, während bei der Raman-Spektroskopie die Schwingungen indirekt (Emissionstechnik) bestimmt werden. Bei der IR-Spektroskopie wird infrarotes Licht eingestrahlt, welches von den Molekülen absorbiert wird. Bei der Raman-Spektroskopie wird sichtbares (Laser-)Licht verwendet, welches von den Molekülen absorbiert und anschließend wieder emittiert wird. Das emittierte Licht unterscheidet sich dann um die absorbierte Schwingungsenergie vom ursprünglich eingestrahltten Licht.

IR-Spektroskopie	Raman-Spektroskopie
direkte Messung (Transmission)	indirekte Messung (Emission)
Absorption von infrarotem Licht	Absorption von sichtbarem Licht mit nachfolgender Emission
aufgenommene Schwingungsenergie = eingestrahlttes Licht - durchgelassenes (nicht absorbiertes) Licht	aufgenommene Schwingungsenergie = eingestrahlttes Licht - emittiertes Licht

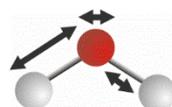
- b) i)  $z = 3 \cdot 3 - 6 = 3$



Raman aktiv  
IR aktiv



Raman aktiv  
IR aktiv



Raman aktiv  
IR aktiv

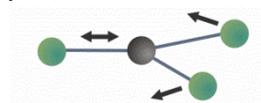
- ii)  $z = 3 \cdot 2 - 5 = 1$



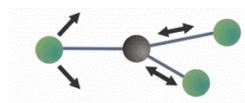
Raman aktiv

IR inaktiv

- iii)  $z = 4 \cdot 3 - 6 = 6$

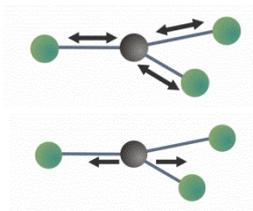


Raman aktiv  
IR aktiv



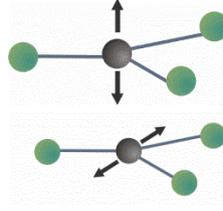
Raman aktiv  
IR aktiv

Lösungen 2. Runde



Raman aktiv  
IR inaktiv

Raman aktiv  
IR aktiv



Raman inaktiv  
IR aktiv

Raman aktiv  
IR aktive

- c) Es sind drei Signale zu erwarten, da sich nur bei der asymmetrischen Streckschwingung und den Deformationsschwingungen das Dipolmoment ändert und somit im IR detektiert werden können.

Hinweis: Tatsächlich beobachtet werden nur zwei Signale: die beiden Deformationsschwingungen sind entartet, so dass anstelle von 3 nur 2 Banden detektiert werden ( $2350,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $667,5 \text{ cm}^{-1}$ , Phys. Rev. 41 (1932), 291–303).

- d) Zur Beschreibung der Schwingungsbewegung von Atomen, müssen jeweils die ursprüngliche Lage im Koordinatensystem sowie die durch die Schwingung verursachte Änderung dieser Lage betrachtet werden. Die Position von N Atomen (vor und nach der Schwingung) wird jeweils durch 3 N Koordinaten (x, y, z) beschrieben. Festgelegt sind dabei jedoch die Lage des Gesamtmoleküls im Raum (Translation) sowie seine Orientierung zum Koordinatensystem (Rotation). Bei einem linearen Molekül ist die Orientierung in einer Richtung festgelegt, so dass zwei Koordinaten ausreichen um die Lage der Molekülachse zu beschreiben (-3 Translation, -2 Rotation). Bei nichtlinearen Molekülen muss zusätzlich angegeben werden, wie das Molekül zu einer solchen Achse steht (-3 Translation, -3 Rotation).

e)  $\gamma = \frac{f+2}{f}$  Anzahl der Freiheitsgrade f von He: 3  $\Rightarrow \gamma_{\text{He}} = 5/3 = 1,67$

$$p_{\text{Kammer}} \leq p_{\text{Reservoir}} \cdot \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma+1}} = 650 \text{ mbar} \cdot \left( \frac{2}{1,67+1} \right)^{\frac{1,67}{1,67+1}} = 543 \text{ mbar}$$

- f) Limonen hat die Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  und damit 26 Atome.

Damit ergibt sich mit  $f = 3N - 6$  für die Anzahl der Schwingungen:  $f = 3 \cdot 26 - 6 = 72$

Da es sich bei Limonen um einen Kohlenwasserstoff ohne Heteroatome handelt, beschränken sich die Schwingungen auf C-H-Streckschwingungen ( $2700\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C-Streckschwingungen ( $1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ ) und Gerüstschwingungen (unterhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ).

- g) 1 Hartree entspricht  $4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ , damit ergibt sich für die Energie:

$$\Delta E = E(B) - E(A) = 6,475 \cdot 10^{-5} \text{ Hartree} = 2,823 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$\text{Für ein Mol: } 2,8231 \cdot 10^{-22} \text{ J} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 170,00 \text{ J} = 0,17 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ eV} = 96,49 \text{ kJ/mol} \text{ damit folgt: } \Delta E = 1,762 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Eine Konformationsänderung ist bei Raumtemperatur möglich.

Begründung über Boltzmann-Verteilung bei  $25^\circ\text{C}$ :

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad N_1 = \text{Anzahl der angeregten Moleküle B,}$$

$N_2 = \text{Gesamtzahl der Moleküle im Grundzustand (A),}$

$k_B = \text{Boltzmannkonstante} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

## Lösungen 2. Runde

eingesetzt:  $\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 0,934$

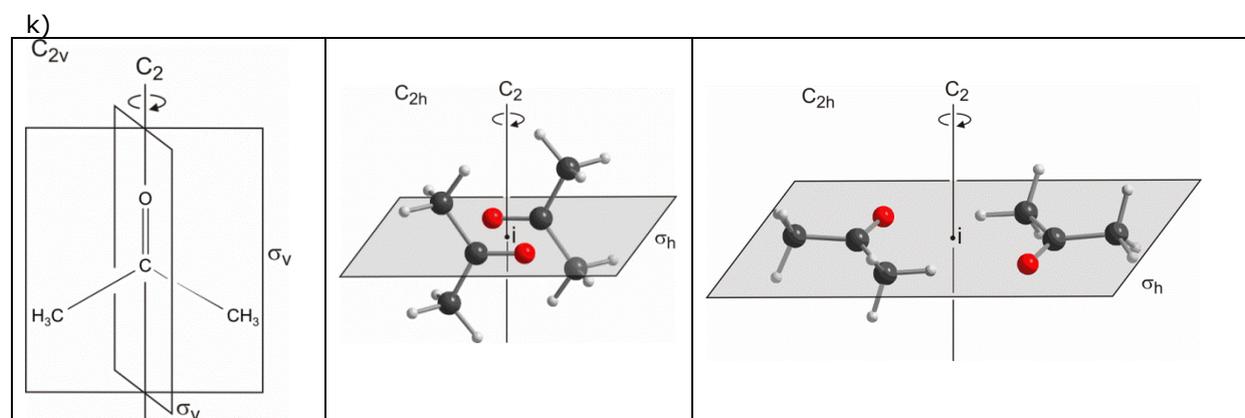
Dies bedeutet, die beiden Zustände sind nahezu gleich besetzt. Auf 100 Moleküle im Grundzustand (A) kommen 93 Moleküle im angeregten (anderen Konformations-)Zustand (B), d. h. das energetisch ungünstigere Konformer kommt fast genauso häufig vor wie das günstige. Begründung ohne Statistik: Derartig kleine Energiebarrieren können bei Raumtemperatur immer überwunden werden.

h) Die Berechnung erfolgt über die Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \Rightarrow \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) = -\frac{\Delta E}{k_B T} \Rightarrow T = -\frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right)}$$

Mit den Werten ergibt sich:  $T = -\frac{170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{1}{7}\right)} = 10,5 \text{ K}$

- i) Axiale Substituenten in einem Ringsystem kommen sich sehr nahe, d.h. es entsteht eine Abstoßung aufgrund sterischer Effekte. Je größer ein Substituent ist, desto stärker ist auch diese Abstoßung. In der äquatorialen Position ist der Platz viel größer, so dass vor allem große Substituenten bevorzugt äquatorial stehen. Inversion des Ringes kann zum energetisch günstigeren Konformer führen.
- j) Die Stabilität des Konformers B gegenüber den beiden Rotameren resultiert aus der intramolekularen Wechselwirkung der Isopropylen-Gruppe mit der Doppelbindung im Ring. Steht die Methyleneinheit der Isopropylen-Gruppe zur Doppelbindung hin, so kann es zu einer schwachen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung kommen. (Methylengruppe = Donator, Doppelbindung = Akzeptor)



- l) Aus dem Spektrum (Abb. 4) lässt sich das Bandenzentrum der C=O-Schwingung für das Monomer auf etwa 1740 cm<sup>-1</sup> schätzen. Wenn man der Rechnung entnimmt, dass Dimer 1 um ca. 20 cm<sup>-1</sup> vom Monomer abweicht und Dimer 2 etwa 30 cm<sup>-1</sup>, so lässt sich der Dimerpeak bei 1721 cm<sup>-1</sup> berechtigterweise dem Dimer 1 zuordnen.

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

### Lösung Aufgabe 3-01

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

### Lösung Aufgabe 3-02



- b) In der Mischung:  $m_1 = \text{Masse Chromat}$  mit  $M_1 = 194,2 \text{ g/mol}$

$$m_2 = \text{Masse Dichromat} \quad \text{mit } M_2 = 294,2 \text{ g/mol}$$

$$n_1 \cdot 194,2 \text{ g/mol} + n_2 \cdot 294,2 \text{ g/mol} = 1,000 \text{ g} \quad (n_i = \text{Stoffmengen})$$

$$n_2 = \frac{1,000 \text{ g}}{294,2 \text{ g/mol}} - \frac{194,2}{294,2} \cdot n_1 \quad n_2 = 3,399 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,660 \cdot n_1 \quad (1)$$



$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 18,40 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol/L} = 1,840 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

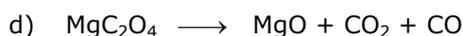
$$\Rightarrow n(\text{I}_2) = 0,920 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{3}{2} \cdot n_1/10 + 3 \cdot n_2/10 \quad (2)$$

$$(1) \text{ in } (2): \quad 0,920 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,15 \cdot n_1 + 0,3 \cdot (3,399 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,660 \cdot n_1)$$

$$\Rightarrow n_1 = 2,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad m_1 = 2,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 194,2 \text{ g/mol} = 0,403 \text{ g}$$

- c) Kaliumiodid liegt in der Lösung für die Reaktionen aus a) im Überschuss vor. Für die genaue Berechnung ist nur die zu Iod umgewandelte Menge relevant. Diese Menge wird durch die Titration mit Thiosulfat genau bestimmt.



- e) B =  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  mit  $M(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 112,3 \text{ g/mol}$

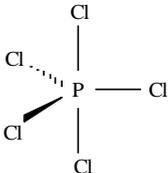
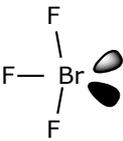
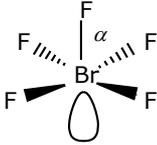
$$\text{Aus der Zeichnung: } m(\text{B}) = 0,75 \text{ g} \Rightarrow n(\text{MgC}_2\text{O}_4) = \frac{0,75 \text{ g}}{112,3 \text{ g/mol}} = 6,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,25 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} = 0,0139 \text{ mol}$$

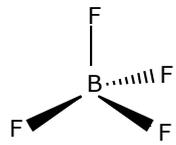
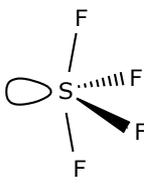
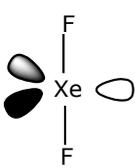
$$n(\text{MgC}_2\text{O}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 6,68 \cdot 10^{-3} : 0,0139 = 1,00 : 2,08 \quad \Rightarrow x = 2$$

### Lösung Aufgabe 3-03

- a) Die Elektronenpaare versuchen sich nach dieser Theorie möglichst weit auszuweichen. Dabei ist zu beachten, dass freie, nichtbindende Elektronenpaare einen höheren Platzbedarf haben, was zu verzerrten Strukturen führen kann.

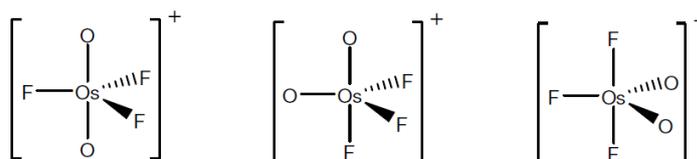
Formel, Typ	$\text{PCl}_5$ $\text{AX}_5$	$\text{BrF}_3$ $\text{AX}_3\text{E}_2$	$\text{BrF}_5$ $\text{AX}_5\text{E}$
Struktur	(trig. Bipyramide)	(verzerrte T-Form)	(verz. tetrag. Pyramide)
			
		(Winkel FBrF = $86,2^\circ$ )	( $\alpha = 81,9^\circ$ , Br liegt unterhalb der Ebene der 4 äquatorialen F)

Lösungen 3. Runde, Klausur 1

Formel, Typ	$\text{BF}_4^-$ $\text{AX}_4$	$\text{SF}_4$ $\text{AX}_4\text{E}$	$\text{XeF}_2$ $\text{AX}_2\text{E}_3$
Struktur	(Tetraeder) 	(verzerrter Tetraeder)  Winkel FSF(äqu.) = $101^\circ$ Winkel FSF (axial) = $173^\circ$	(linear) 

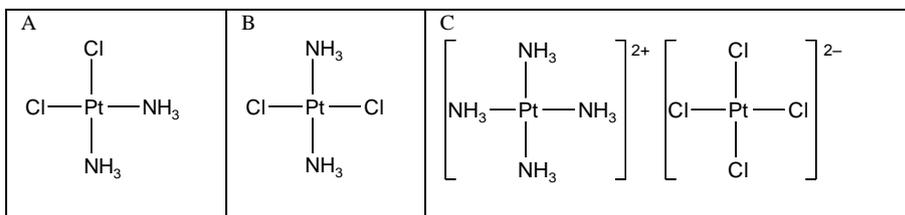
Die Angaben in den Klammern und die Winkel werden nicht erwartet.

b)



### Lösung Aufgabe 3-04

a)



b) A ist polar und löst sich deshalb in polaren Lösungsmitteln.

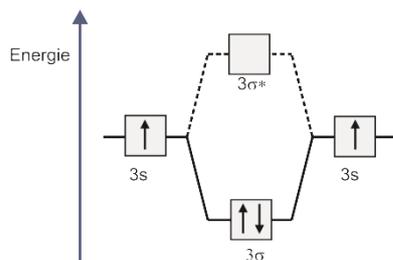
B ist unpolar und löst sich deshalb in unpolaren Lösungsmitteln.

c)  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$

### Lösung Aufgabe 3-05

a) Die Alkalimetalle besitzen nur ein Valenzelektron und eine geringe erste Ionisierungsenergie. Daher bestreben sie durch Abgabe des äußeren Elektrons Edelgaselektronenkonfiguration zu erreichen. Sie wirken stark reduzierend.

b)

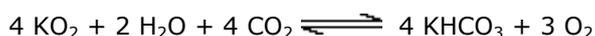
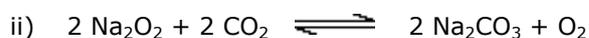
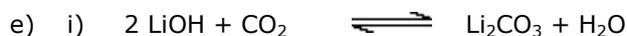
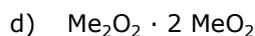


$$\text{BO} = \frac{\text{Anzahl bindende Elektronen} - \text{Anzahl antibindende Elektronen}}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

Erklärung (in dieser Form nicht erwartet): Ausgehend von zwei einfach besetzten 3s-Atomorbitalen erfolgt die Bildung von zwei  $\sigma$ -Molekülorbitalen, eines bindend, das andere antibindend. Das bin-

### Lösungen 3. Runde, Klausur 1

dende wird mit zwei Elektronen besetzt, das antibindende ist unbesetzt. Das führt so zu einer Einfachbindung zwischen den beiden Atomen.



f) Die Tabelle zeigt, dass die Ionenbeweglichkeit von der Größe der Ionen abhängt: Große Ionen zeigen eine geringere Beweglichkeit als kleine Ionen. Lithium-Kationen haben in wässriger Lösung eine sehr große Hydrathülle und sind damit weniger beweglich.

g) Das Solvay-Verfahren dient zur Herstellung von Natriumcarbonat:



h)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$  Das Gleichgewicht liegt rechts!



i)  $2 \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

j) Das Calciumhydroxid dient zur Rückgewinnung des Ammoniaks (Wirkung als stärkere Base):



### Lösung Aufgabe 3-06

a)  $A = \epsilon \cdot c \cdot d$  mit der Absorbanz  $A = \lg \frac{I_0}{I}$  und  $I = 0,4 \cdot I_0$

$\Rightarrow c(\text{A}^-) = -\lg 0,4 / (21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm})$   $c(\text{A}^-) = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$\text{pH} = 8,8 \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-8,8} \text{ mol/L}$

$K_S = \frac{c(\text{H}^+)/c_0 \cdot c(\text{A}^-)/c_0}{c(\text{HA})/c_0}$  mit  $c_0 = 1 \text{ mol/L}$   $K_S = \frac{10^{-8,8} \cdot 1,9 \cdot 10^{-2}}{(2,0-1,9) \cdot 10^{-2}}$

$K_S = 3,0 \cdot 10^{-8}$   $\text{p}K_S = -\lg K_S$   $\text{p}K_S = 7,5$

b) Es werden 20 mL Natronlauge gebraucht und es entstehen 40 mL einer Lösung des Natriumsalzes der 3-Chlorbutansäure mit  $c = 0,5 \text{ mol/L}$  (3-Chlorbutansäure wird im Folgenden als HR benannt).

$\text{R}^-$  ist eine schwache Base mit  $K_B = 10^{-14} / 10^{-4,05}$   $K_B = 10^{-9,95}$

$10^{-9,95} = \frac{c(\text{HR})/c_0 \cdot c(\text{OH}^-)/c_0}{c(\text{R}^-)/c_0}$   $x \text{ mol/L} = c(\text{HR}) = c(\text{OH}^-) \ll c(\text{R}^-) = 0,50 \text{ mol/L}$

$10^{-9,95} = x^2 / 0,5$   $x = 7,49 \cdot 10^{-6}$   $c(\text{OH}^-) = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pOH} = 5,13$   $\text{pH} = 14 - 5,13$   $\text{pH} \approx 8,9$

c) Phenolphthalein

d)  $\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$   $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{n(\text{R}^-)}{n(\text{HR})}$

$n(\text{R}^-) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \cdot 1 \text{ mol/L}$

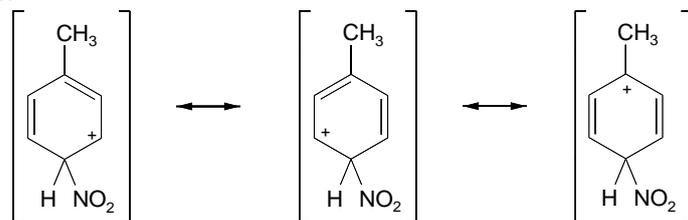
$n(\text{HR}) = V_0(\text{HR}) \cdot c_0(\text{HR}) - n(\text{R}^-) = 20 \text{ mmol} - V(\text{NaOH}) \cdot 1 \text{ mol/L}$

$\Rightarrow 3,7 = 4,05 + \lg \frac{V(\text{NaOH}) \cdot 1 \text{ mol/L}}{20 \text{ mmol} - V(\text{NaOH}) \cdot 1 \text{ mol/L}}$

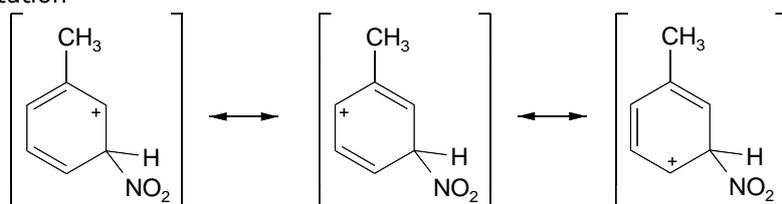
$\Rightarrow V(\text{NaOH}) = \frac{20 \cdot 10^{-0,35}}{1 + 10^{-0,35}} \text{ mL}$   $V(\text{NaOH}) = 6,2 \text{ mL}$



para-Substitution



meta-Substitution

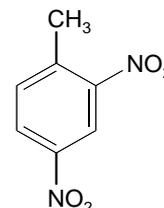


Bei ortho- und para-Substitution lassen sich Resonanzformeln mit der positiven Ladung am methylsubstituierten Kohlenstoffatom formulieren. Diese Resonanzstrukturen werden durch den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe (+I-Effekt) stabilisiert. Daher ist die Bildung des ortho- und para-Produktes bevorzugt.

(Anmerkung: In der Literatur findet sich für die Resonanzstabilisierung der mesomeren Grenzstruktur durch die Methylgruppe auch der Begriff der Hyperkonjugation, dies ist hier aber nicht gefordert).

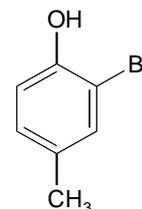
- c) Hauptprodukt ist 2,4-Dinitrotoluol bzw. 1-Methyl-2,4-dinitrobenzol:

Begründung: Die Methyl-Gruppe dirigiert die neue Nitro-Gruppe in 2- und 6-Stellung (ortho-Position zur Methyl-Gruppe). Die vorhandene Nitro-Gruppe dirigiert die neue Nitro-Gruppe ebenfalls in 2,6-Stellung im Molekül (meta-Stellung zur Nitro-Gruppe).



- d) Hauptprodukt ist 2-Brom-4-methylphenol bzw. 2-Brom-p-kresol:

Begründung: Die Hydroxyl-Gruppe dirigiert den Brom-Substituenten in die 2- und 6-Stellung (ortho-Position zur Hydroxyl-Gruppe). Dagegen dirigiert die Methyl-Gruppe in 3- und 5-Stellung im Molekül (ortho-Position zur Methyl-Gruppe). Da die Hydroxyl-Gruppe stärker aktivierend wirkt, entsteht überwiegend 2-Brom-4-methylphenol.

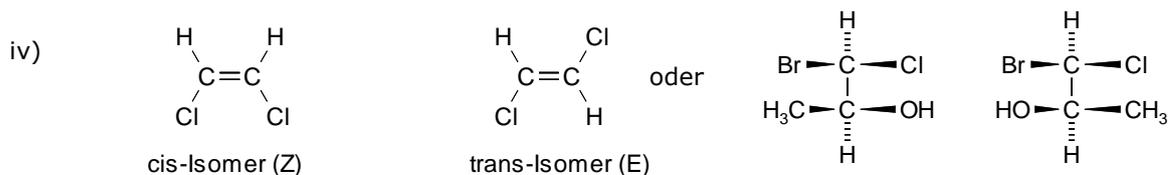


### Lösung Aufgabe 3-09



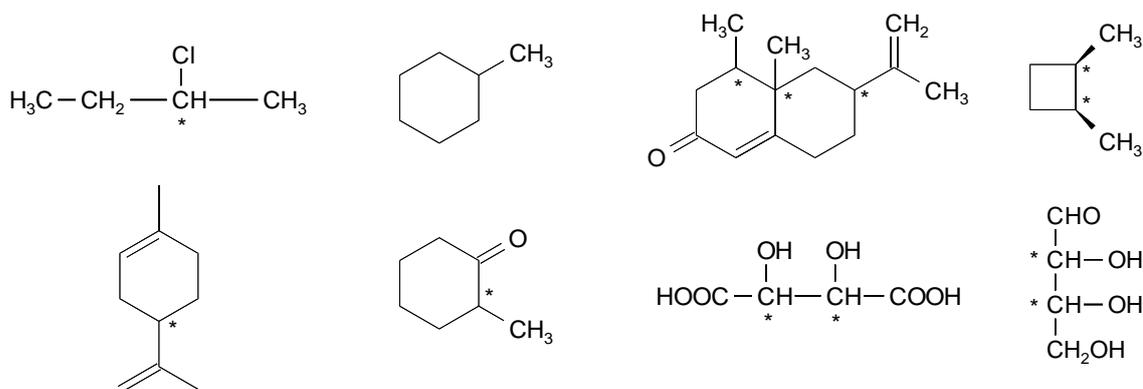


Lösungen 3. Runde, Klausur 1



b) Cis-trans-Isomere zählen zu den Diastereomeren.

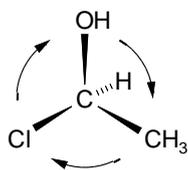
c)



d) Regel 1: Bestimmung der Prioritäten der vier direkt an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome in Abhängigkeit der Ordnungszahlen. Das Atom mit der höchsten Ordnungszahl erhält Rang 1, das mit der niedrigsten Rang 4:  $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$ .

Regel 2: Zeichnen Sie das Molekül so, dass die die Gruppe mit der niedrigsten Priorität nach hinten zeigt (im Beispiel "H"). Die anderen drei Substituenten zeigen dann nach vorne.

Regel 3: Bestimmung der Drehrichtung der vor der Zeichenebene liegenden drei Gruppen in Richtung abnehmender Priorität. Drehrichtung im Uhrzeigersinn: R-Konfiguration, Drehrichtung gegen den Uhrzeigersinn: S-Konfiguration.



Hier liegt R-Konfiguration vor.

e) i) R    ii) R    iii) 1S, 2S    iv) S    v) R

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

### Lösung Aufgabe 3-11

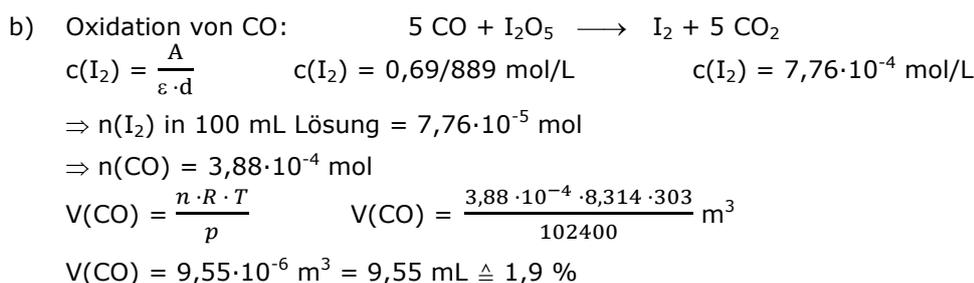
a) B,D   b) A,B,E   c) A,D,E   d) C   e)A,B,C   f) A,C   g) A,D

### Lösung Aufgabe 3-12

a)  $\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d}$

Lösung Nr.	I	II	III	IV
c in mol/L	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$
$\varepsilon$ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	890	880	920	867

Mittelwert  $\varepsilon = 889 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



### Lösung Aufgabe 3-13

a) Angenommen es werden  $m = 178,96 \text{ g}$  ( $\triangleq 1 \text{ mol Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) umgesetzt.

$$178,96 \text{ g} \cdot 52,04 \% = 93,13 \text{ g}$$

$\Rightarrow m(\text{MnO}_x) = 85,83 \text{ g}$  mit  $54,94 \text{ g}$  Mangan und  $30,89 \text{ g}$  Sauerstoff

$$n(\text{O}) = \frac{30,89 \text{ g}}{16,00 \text{ g/mol}} = 1,93 \text{ mol} \quad x = 1,93$$

Es handelt sich um ein sauerstoffreicheres Gas als  $\text{NO}_2$ :  $\text{N}_2\text{O}_5$

Stoffmengenbilanz für die Umsetzung von  $1 \text{ mol Mn}(\text{NO}_3)_2$

für Stickstoff:  $n(\text{NO}_2) + 2 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \text{ mol}$

für Sauerstoff:  $x \text{ mol} + 2 \cdot n(\text{NO}_2) + 5 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_5) = 6,00 \text{ mol}$  mit  $x = 1,93$

$$2 \cdot n(\text{NO}_2) + 5 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_5) = 4,07 \text{ mol}$$

$$\underline{- 2 \cdot n(\text{NO}_2) - 4 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_5) = - 4,00 \text{ mol}}$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_5) = 0,07 \text{ mol} \quad \text{und} \quad n(\text{NO}_2) = 1,86 \text{ mol}$$

$$V(\text{NO}_2) : V(\text{N}_2\text{O}_5) = n(\text{NO}_2) : n(\text{N}_2\text{O}_5) = 1,86 : 0,07 \approx 25,6 : 1$$

b) Konzentration von  $\text{Ni}^{2+}$ :

$$10,0 \text{ mL} \cdot c(\text{Ni}^{2+}) = 17,1 \text{ mL} \cdot 0,0100 \text{ mol/L} \quad \Rightarrow c(\text{Ni}^{2+}) = 0,0171 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{Ni}^{2+}) \text{ in } 20,0 \text{ mL} : \quad 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0171 \text{ mol/L} = 3,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Überschuss von } \text{Ni}^{2+} : \quad 21,3 \text{ mL} \cdot 0,0100 \text{ mol/L} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

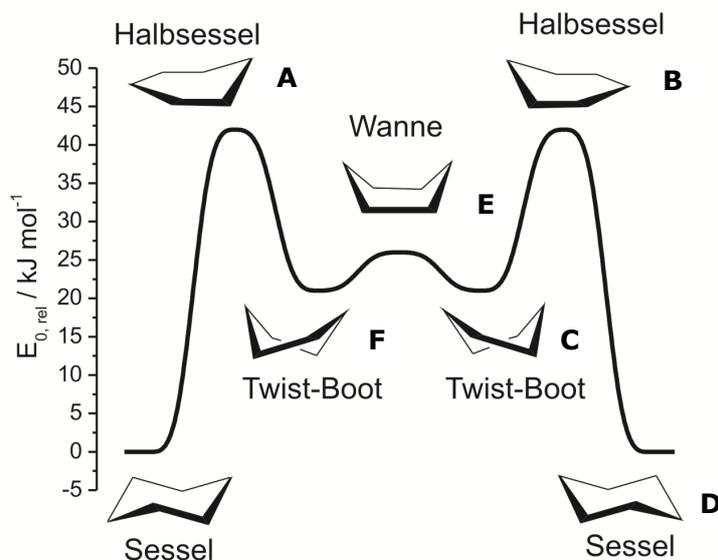
$$\text{durch } \text{CN}^- \text{ gebundenes } \text{Ni}^{2+} = 3,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CN}^-) \text{ in } 20 \text{ mL} = 4 \cdot n(\text{Ni}^{2+}) \text{ durch } \text{CN}^- \text{ gebunden} = 5,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c(\text{CN}^-) = 5,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 0,0258 \text{ mol/L}$$

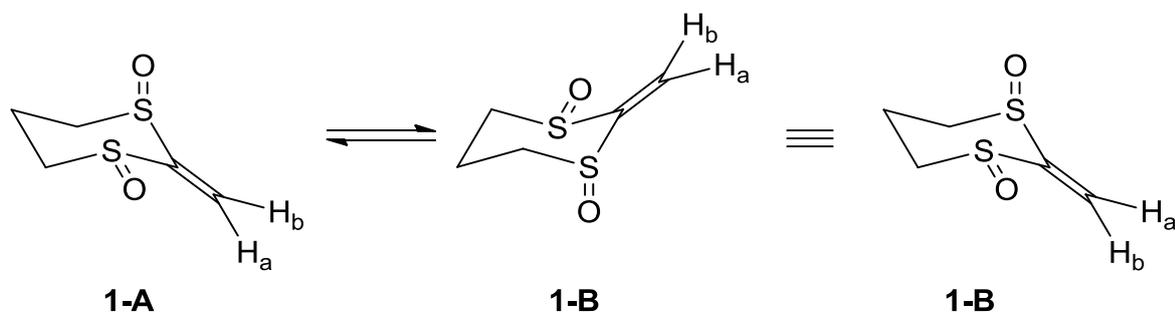
### Lösung Aufgabe 3-14

a)



b) Abgelesen aus dem Diagramm:  $E_A \approx 42\text{--}43 \text{ kJ/mol}$ , Sessel- und Twist-Boot-Konformere.

c) Bei der Sesselinversion von **1-A** in **1-B** tauschen die Protonen  $H_a$  und  $H_b$  ihr Positionen.



d)

Bei tiefen Temperaturen wird für jedes der beiden Protonen  $H_a$  und  $H_b$  jeweils ein Singulett beobachtet. Die Sesselinversion ist langsamer als die Zeitspanne einer NMR-Messung (Lebenszeit des NMR-Signals) und daher können für die beiden Protonen  $H_a$  und  $H_b$  getrennte Signale beobachtet werden.

Bei höheren Temperaturen wird nur ein Singulett beobachtet. Dies ist auf eine schnelle Inversion zurückzuführen. Ein Singulett wird beobachtet, wenn gilt:  $t(\text{Sesselinversion}) \ll t(\text{NMR-Messung})$ .

e) (In e) und f) werden die Einheiten weggelassen, um die Rechnungen übersichtlicher zu gestalten.)

$\vartheta/^\circ\text{C}$	T/K	$\text{k/s}^{-1}$	$1/(T/\text{K}) \cdot 10^3$	$\ln \frac{\text{k/s}^{-1}}{T/\text{K}}$
- 55	218	2000	4,59	2,216
- 63	210	540	4,76	0,944
- 65	208	400	4,81	0,654
- 67	206	356	4,85	0,547
- 71	202	200	4,95	- 0,010
- 77	196	70	5,10	- 1,030
- 80	193	40	5,18	- 1,574

### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

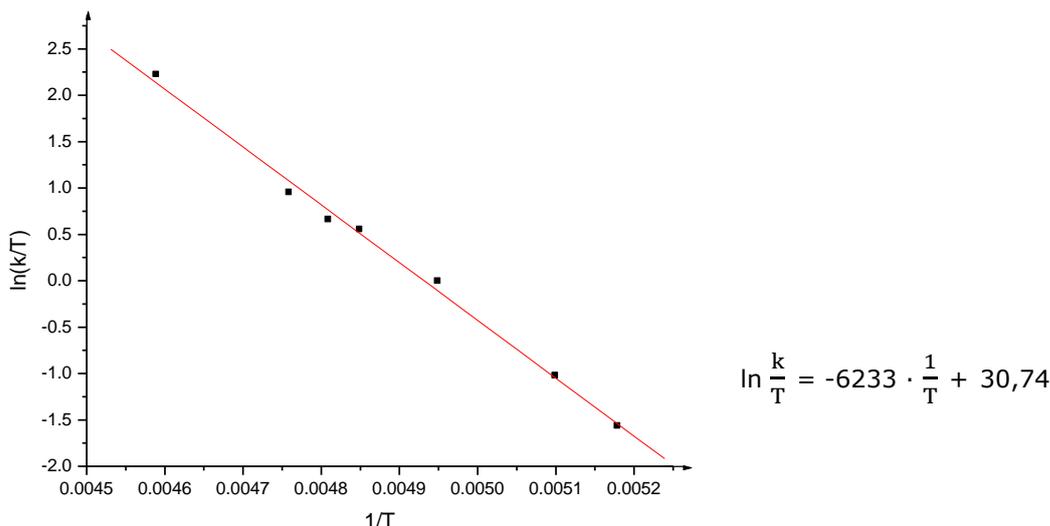
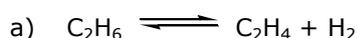


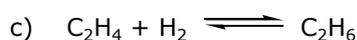
Abbildung: Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  mit linearer Regression

- f) (2)  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$  eingesetzt in (1)  $\ln k = \ln T + 23,76 - \Delta G^\ddagger/(RT)$ :  
 $\ln \frac{k}{T} = -(\Delta H^\ddagger/R) \cdot \frac{1}{T} + 23,76 + \Delta S^\ddagger/R$
- Durch den Vergleich mit der Geradengleichung  $\ln \frac{k}{T} = -6200 \cdot \frac{1}{T} + 30,00$  ergibt sich
- i)  $\Delta H^\ddagger/(R/K^{-1}) = 6200 \quad \Rightarrow \Delta H^\ddagger = 51,55 \text{ kJ/mol}$   
 ii)  $30 = 23,76 + \Delta S^\ddagger/R \quad \Rightarrow \Delta S^\ddagger = 51,88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $\Delta G^\ddagger = 51,55 \text{ kJ/mol} - (273 - 63) \text{ K} \cdot 51,88/1000 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \Delta G^\ddagger = 40,66 \text{ kJ/mol}$

### Lösung Aufgabe 3-15



b)  $K_{p900} = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad K_{p900} = e^{-\frac{22390}{8,314 \cdot 900}} \quad K_{p900} = 5,02 \cdot 10^{-2}$

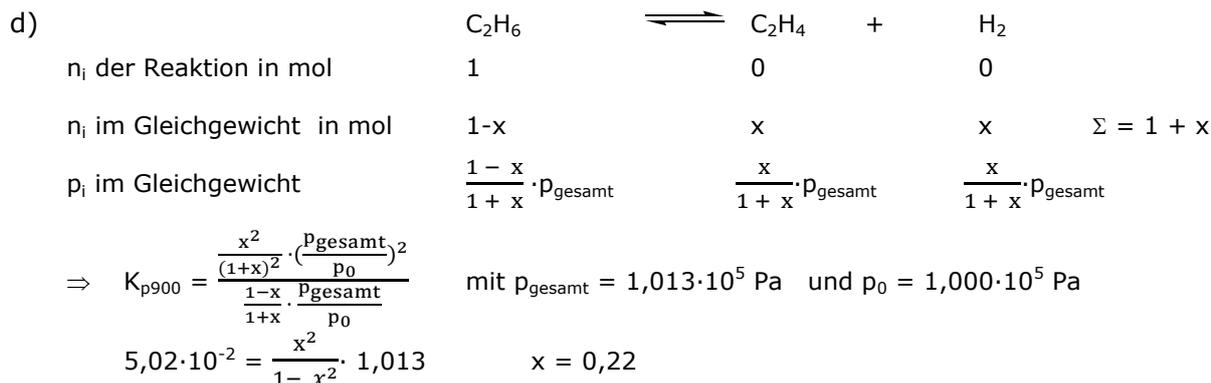


$\Delta S^\circ_{\text{hyd}} = S^\circ_{900 \text{ K}}(\text{Ethan}) - S^\circ_{900 \text{ K}}(\text{Ethen}) - S^\circ_{900 \text{ K}}(\text{H}_2)$

$\Delta S^\circ_{\text{hyd}} = 319,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 291,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 163,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -135 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta H^\circ_{\text{hyd}} = -22,39 \text{ kJ/mol} + 900 \text{ K} \cdot (-135 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$\Delta H^\circ_{\text{hyd}} = -143,9 \text{ kJ/mol}$



### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

$$\Rightarrow p(\text{H}_2) = p(\text{Ethen}) = \frac{0,22}{1,22} \cdot p_{\text{gesamt}} = 0,18 \cdot p_{\text{gesamt}}$$

$$p(\text{Ethan}) = \frac{0,78}{1,22} \cdot p_{\text{gesamt}} = 0,64 \cdot p_{\text{gesamt}}$$

$$\Rightarrow V(\text{H}_2) = V(\text{Ethen}) \triangleq \text{je } 18 \% \quad V(\text{Ethan}) \triangleq 64 \%$$

e)  $\ln(K_{p600}/K_{p900}) = \frac{-\Delta H}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad \ln(K_{p600}) = \frac{-143900}{8,314} \cdot (600^{-1} - 900^{-1}) + \ln 5,02 \cdot 10^{-2}$

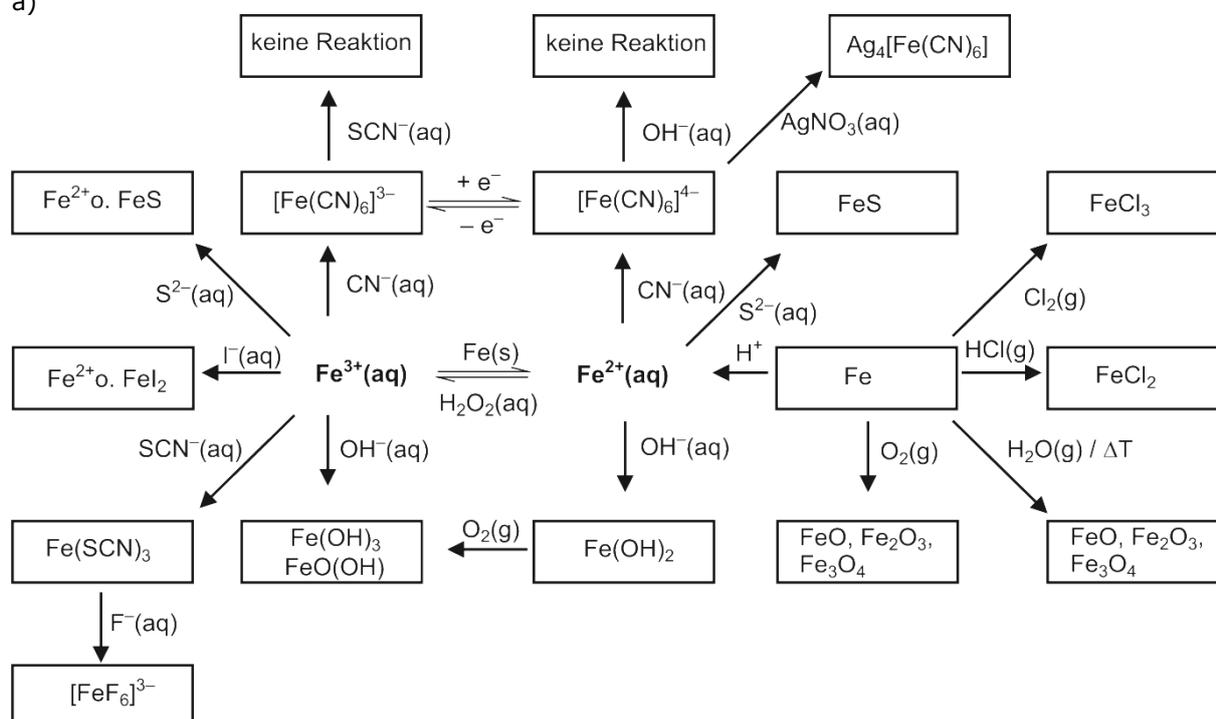
$$\ln(K_{p600}) = -12,6 \quad K_{p600} = 3,4 \cdot 10^{-6}$$

f)  $K_{p600} < K_{p900}$

Die Dehydrierung ist endotherm, deshalb verringert sich  $K_p$  bei Temperaturniedrigung – oder umgekehrt, bei Temperaturerhöhung verlagert sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der Wärme verbraucht wird (Prinzip von Le Chatelier).

### Lösung Aufgabe 3-16

a)



Anmerkung: Sind als Lösung mehrere Verbindungen eingetragen, reicht eine dieser Antworten. Teilweise sind die Spezies komplizierter aufgebaut als dargestellt.

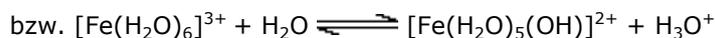
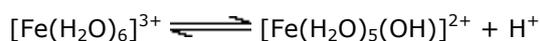
b) Im gelben Blutlaugensalz  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  liegt das Eisen in der Oxidationsstufe II vor. Dies entspricht einer Elektronenzahl von 24 Elektronen bzw. 6 Valenzelektronen. Durch die Cyanid-Liganden kommen  $6 \times 2 = 12$  Elektronen hinzu, es wird eine Edelgaskonfiguration erzielt (36 bzw. 18 Elektronen). Im roten Blutlaugensalz fehlt dagegen ein Elektron für die stabile Edelgaskonfiguration. Dieses ist daher instabiler und wirkt stärker oxidierend.

c) Eine Thermitmischung bezeichnet eine Mischung von Eisen(II)-oxid und elementarem Aluminium, die nach folgender Gleichung reagieren:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$ .

Anmerkung: Im Thermitverfahren wird eine Temperatur von ungefähr 2400°C erreicht, so dass das Eisen flüssig anfällt.

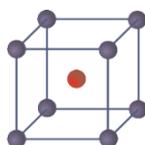
## Lösungen 3. Runde, Klausur 2

d) Die Wassermoleküle der Aquakomplexe des Eisens setzen Protonen frei.



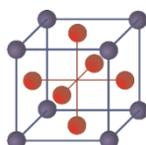
e)

kubisch raumzentriert



$$Z = 2$$

kubisch flächenzentriert



$$Z = 4$$

f) Für die Dichte ergibt sich  $\rho = \frac{Z \cdot M(\text{Fe})}{V_{\text{Zelle}} \cdot N_A}$

### $\alpha$ -Eisen:

Raumdiagonale eines Würfels:  $d_R = a \cdot \sqrt{3}$  (a = Kantenlänge des Würfels).

Auf  $d_R$  sitzen 2 halbe sowie eine ganze Kugel:

$$d_R = 4 \cdot r(\text{Fe}) \quad \Rightarrow \quad 4 \cdot r(\text{Fe}) = a \cdot \sqrt{3}$$

$$\Rightarrow a = \frac{4 \cdot r(\text{Fe})}{\sqrt{3}} \quad \text{mit } r(\text{Fe}) = 126 \text{ pm} = 126 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \text{Kantenlänge der Elementarzelle: } a = 2,91 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Zellvolumen: } V_{\text{Zelle}} = a^3 \quad V_{\text{Zelle}} = 2,46 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{mit } Z = 2: \quad \rho = \frac{2 \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,46 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

### $\gamma$ -Eisen:

Flächendiagonale eines Würfels:  $d_F = a \cdot \sqrt{2}$  (a = Kantenlänge des Würfels).

Auf  $d_F$  sitzen 2 halbe sowie eine ganze Kugel:

$$d_F = 4 r(\text{Fe}) \quad \Rightarrow \quad 4 r(\text{Fe}) = a \cdot \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow a = \frac{4 \cdot r(\text{Fe})}{\sqrt{2}} \quad \text{mit } r(\text{Fe}) = 126 \text{ pm} = 126 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \text{Kantenlänge der Elementarzelle: } a = 3,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Zellvolumen: } V_{\text{Zelle}} = a^3 \quad V_{\text{Zelle}} = 4,53 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{mit } Z = 4: \quad \rho = \frac{4 \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4,53 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

## Lösung Aufgabe 3-17

a) Es gibt zwei Möglichkeiten für das Potenzial der Bleielektrode:

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = (0,238 - 0,478) \text{ V} = -0,240 \text{ V} \quad \text{oder} \quad E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = (0,478 + 0,238) \text{ V} = +0,716 \text{ V}.$$

Da die Bleikonzentration sehr klein sein wird, kommt nur der erste Wert in Frage.

$$-0,240 \text{ V} = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln [c(\text{Pb}^{2+})/(1 \text{ molL}^{-1})]$$

$$\ln [c(\text{Pb}^{2+})/(1 \text{ molL}^{-1})] = -0,114 \text{ V} \cdot \frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} \quad \ln c(\text{Pb}^{2+}) = -8,879$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,393 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_L(\text{PbSO}_4) = 1,94 \cdot 10^{-8}$$

### Lösungen 3. Runde, Klausur 2

b)  $\text{pH} = 3,00 \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$   
 $K_L = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Pb}^{2+}) / (1 \text{ mol/L})^2 \quad 2,00 \cdot 10^{-8} = \frac{1}{2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot c(\text{Pb}^{2+}) / (1 \text{ mol/L})^2$   
 $c(\text{Pb}^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$   
 $E_{\text{Pb-Elektrode}} = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln 4,00 \cdot 10^{-5} \quad E_{\text{Pb-Elektrode}} = -0,256 \text{ V}$   
 $\Delta E = E_{\text{Ref}}^0 - E_{\text{Pb-Elektrode}} \quad \Delta E = 0,494 \text{ V}$   
 \* Genau genommen muss auch die Stoffmenge  $\text{SO}_4^{2-}$ , die durch das Auflösen des Bleisulfats entsteht, berücksichtigt werden. Der sich ergebende Unterschied ist minimal:  
 $c(\text{Pb}^{2+}) \cdot [c(\text{Pb}^{2+}) + \frac{1}{2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}] = 2,00 \cdot 10^{-8} (\text{mol/L})^2 \Rightarrow c(\text{Pb}^{2+}) = 3,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$   
 $E_{\text{Pb-Elektrode}}^* = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln 3,72 \cdot 10^{-5} \quad E_{\text{Pb-Elektrode}}^* = -0,257 \text{ V}$   
 $\Delta E^* = 0,495 \text{ V}$

### Lösung Aufgabe 3-18

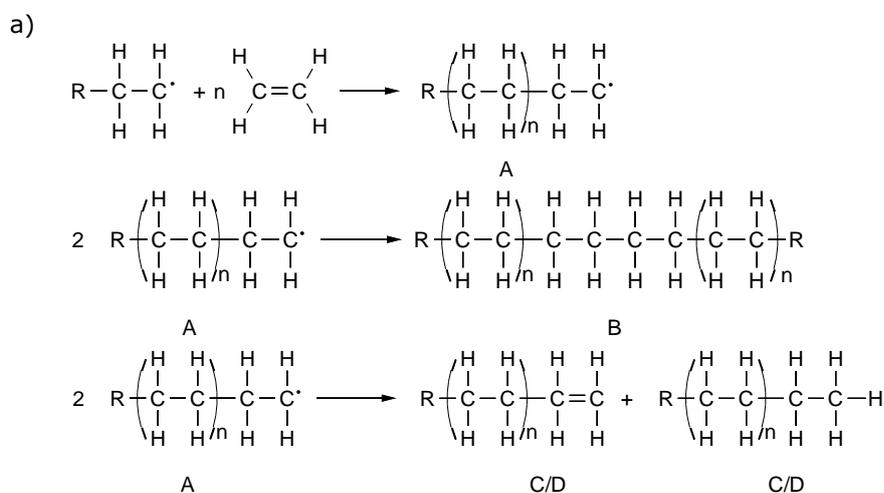
- a) Bei X handelt es sich um Ethanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
 b) Fragmente im Massenspektrum

m/e = 45	m/e = 31	m/e = 29
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{H} \leftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{O}}-\text{H}$	$\text{H}_2\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$

Anmerkung: Es ist jeweils nur eine der möglichen Resonanzformeln gefordert.

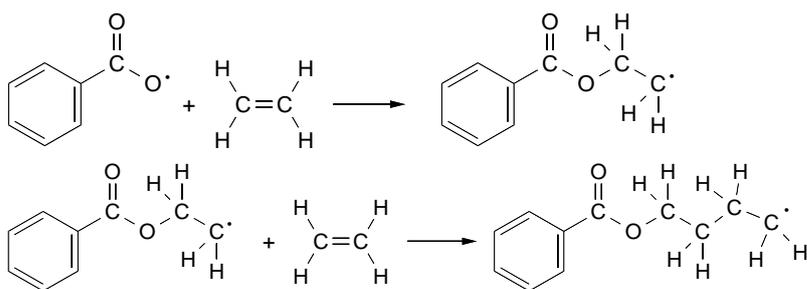
- c) Zuordnungen  $^1\text{H-NMR}$ :  
 Quartett bei  $\sim 3,7$  (3,687) ppm: Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe  
 Triplet bei  $\sim 1,2$  (1,226) ppm: Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe  
 Singulett bei  $\sim 2,6$  (2,61) ppm: Signal der OH-Gruppe
- d) Bei Y handelt es sich um den Dimethylether. Im  $^1\text{H-NMR}$  würde man ein Singulett erwarten.
- e) i) 2    ii) 2    iii) 4 (die beiden H-Atome der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe sind diastereotop, da sie sich in Nachbarschaft zu einem stereogenen Zentrum befinden)    iv) 3    v) 2    vi) 3    vii) 3    viii) 2

### Lösung Aufgabe 3-19

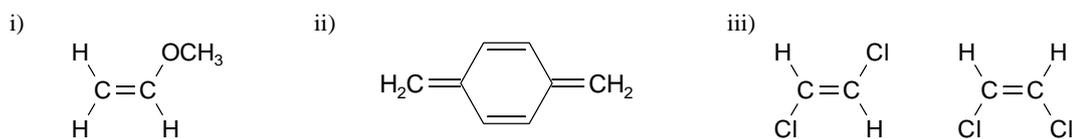


b)

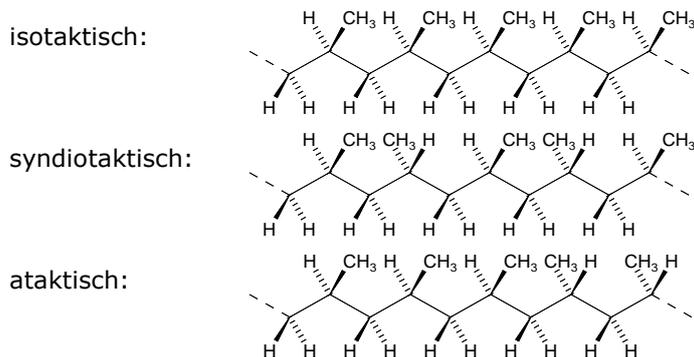
Lösungen 3. Runde, Klausur 2



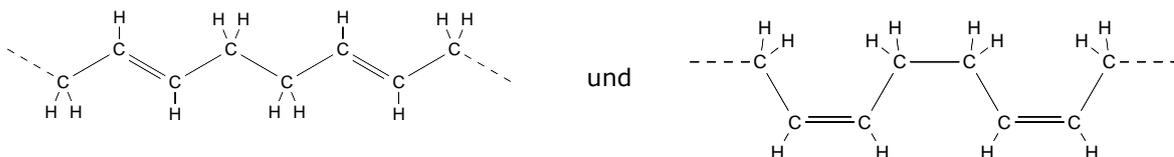
c)



d)

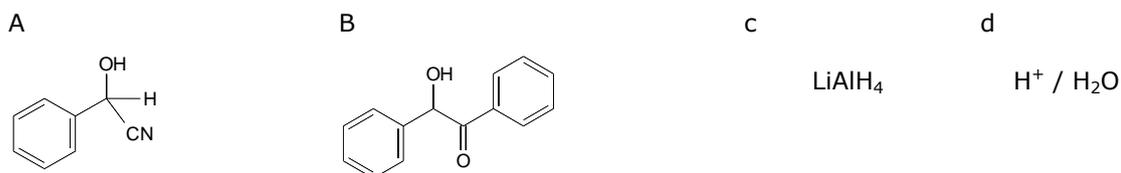


e)

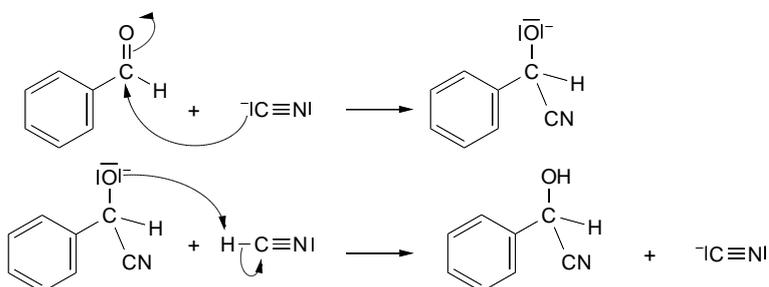


**Lösung Aufgabe 3-20**

a)



b) Es handelt sich um eine nukleophile Addition.



Lösungen 3. Runde, Klausur 2

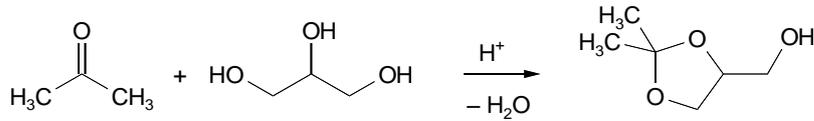
Anmerkung: Die Reaktion von Blausäure mit Aldehyden oder Ketonen ist auch unter dem Namen Cyanhydrin-Reaktion bekannt.

c)

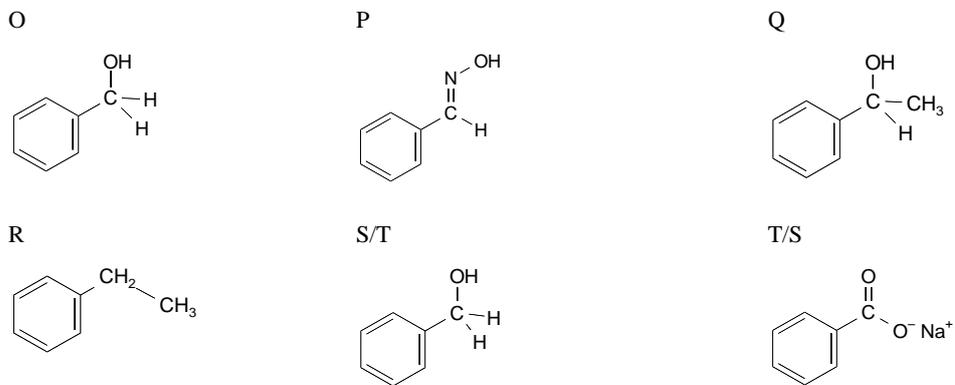


d) Das Gleichgewicht lässt sich durch Entzug des Wassers verschieben, z. B. durch den Einsatz eines Wasserabscheiders.

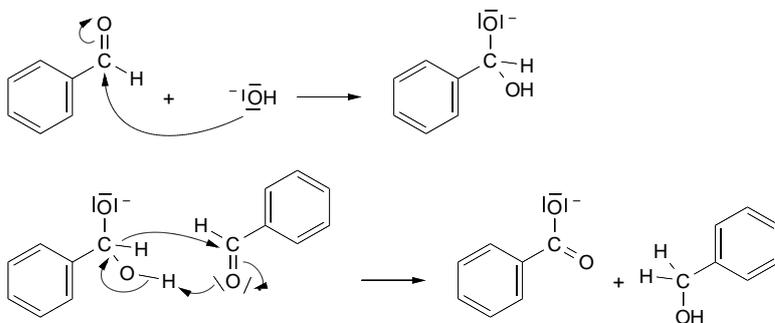
e)



f)



g)



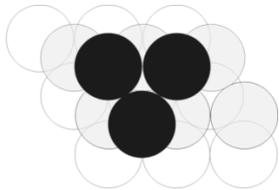
h) Aldehyde mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff-Atomen enolisieren unter der Einwirkung von Hydroxid-Ionen. Daher kann die Reaktion nach Cannizzaro nicht eintreten.

# Lösungen der theoretischen Klausur 4. Runde

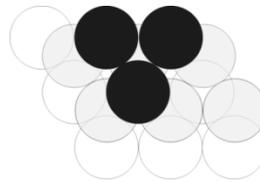
## Lösung Aufgabe 4-01

a)

kubisch dichteste Packung:



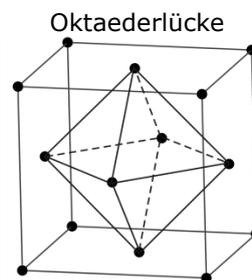
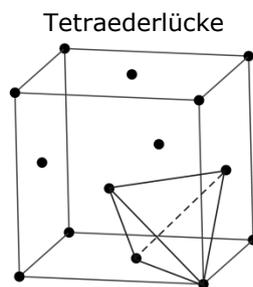
hexagonal dichteste Packung:



b)

Elementarzelle	Bezeichnung	Koordinationszahl	Metallatome pro Zelle
	kubisch primitiv/ kubisch einfach	6	1
	kubisch innenzentriert	8	2
	kubisch flächenzentriert	12	4

c)



- d) pro Elementarzelle 4 Oktaederlücken und 4 Atome  $\Rightarrow$  n Oktaederlücken  
 pro Elementarzelle 8 Tetraederlücken und 4 Atome  $\Rightarrow$  2n Tetraederlücken

- e) Natrium-Kationen:  $8 \times \frac{1}{8} + 3 \times \frac{1}{2} = 4$ , Chlorid-Anionen:  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$   
 Damit lautet die Formel für die Elementarzelle  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$

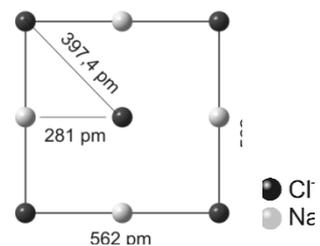
- f)  $2 \cdot r_{\text{Cl}} = \sqrt{(562/2 \text{ pm})^2 + (562/2 \text{ pm})^2} = 397,4 \text{ pm}$

$$\Rightarrow r_{\text{Cl}} = 198,7 \text{ pm}$$

$$562,0 \text{ pm} = 2 \cdot r_{\text{Cl}} + 2 \cdot r_{\text{Na}}$$

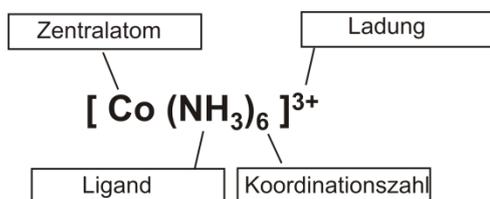
$$\Rightarrow r_{\text{Na}} = 82,3 \text{ pm}$$

Anmerkung: Die Annahme, dass sich die Chlorid-Ionen berühren, führt dazu, dass diese zu groß, die Natrium-Kationen dagegen zu klein berechnet.

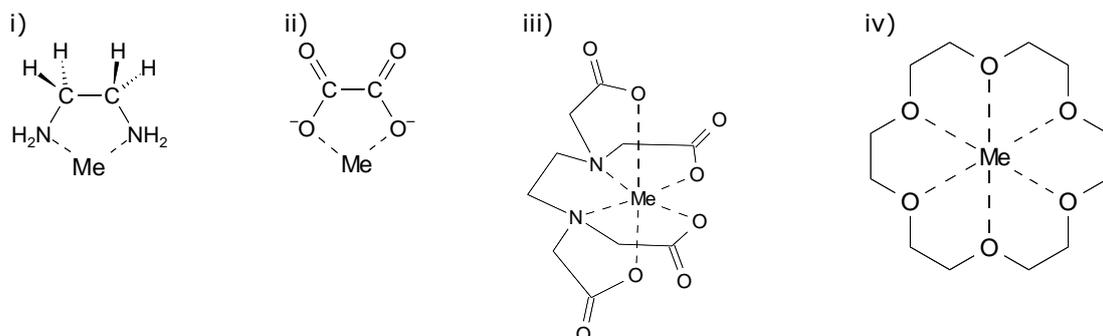


### Lösung Aufgabe 4-02

a)



b)



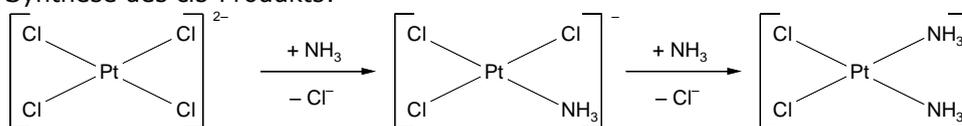
c) Die Entropiezunahme ist bei der Bildung des Trien-Komplexes am größten, bei der Bildung des Hexaammin-Komplexes ist sie unverändert. Daher sollte der Trienkomplex ( $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ) am stabilsten, der Hexaammin-Komplex ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ) am wenigsten stabil sein (thermodynamischer Chelat-Effekt).

d)

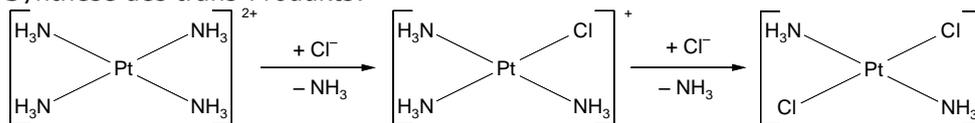


e) Der Chlorsubstituent ist stärker trans-dirigierend und es ergeben sich folgende Syntheseschemata:

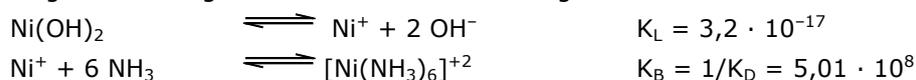
Synthese des cis-Produkts:



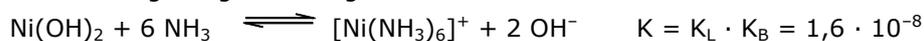
Synthese des trans-Produkts:



f) Folgende Gleichgewichte sind zu berücksichtigen



Als Gesamtgleichgewicht ergibt sich:



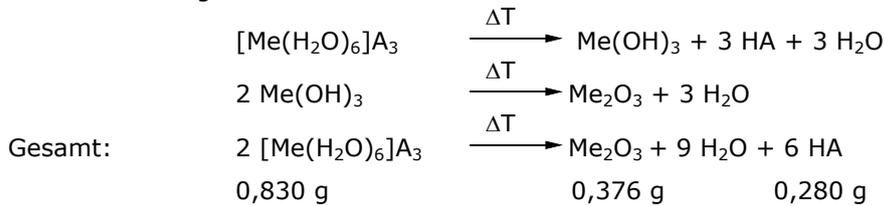
Zur Bildung von  $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,1 \text{ mol/L}$  müssen  $0,1 \text{ mol Ni}(\text{OH})_2$  in Lösung gehen, damit ist  $c(\text{OH}^-) = 0,2 \text{ mol/L}$

### Lösungen 4. Runde

$$\frac{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c^6(\text{NH}_3)} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \frac{0,1 \cdot 0,2^2}{c^6(\text{NH}_3)} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow c(\text{NH}_3) = 7,9 \text{ mol/L}$$

- g) Der Hinweis, dass das wasserfreie Salz sublimiert und das wasserhaltige zersetzt wird, sowie die saure Reaktion der wässrigen Lösung deuten auf ein hydratisiertes Metallkation hin. In Frage kommen z. B. Eisen(III)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid. Beide sublimieren aus der wasserfreien Verbindung als Dimere, die wasserhaltigen Verbindungen lassen sich aber nicht ohne Zersetzung entwässern.



$$0,280 \text{ g H}_2\text{O} \triangleq 0,0155 \text{ mol}$$

$$0,0155 \text{ mol} \cdot 6/9 = 0,0103 \text{ mol} \triangleq 0,376 \text{ g HA}$$

$$\Rightarrow M(\text{HA}) = \frac{0,376 \text{ g}}{0,0103 \text{ mol}} = 36,50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow M(\text{A}) = 35,5 \Rightarrow \text{A} = \text{Cl}$$

$$0,830 \text{ g} \triangleq 0,0155 \text{ mol} \cdot 2/9 = 0,00344 \text{ mol}$$

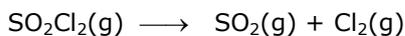
$$M([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{Cl}_3) = \frac{0,830 \text{ g}}{0,00344 \text{ mol}} = 241,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow M(\text{Me}) = 26,93 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Me} = \text{Al}$$

$$\text{Formel des Salzes: } [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{Cl}_3$$

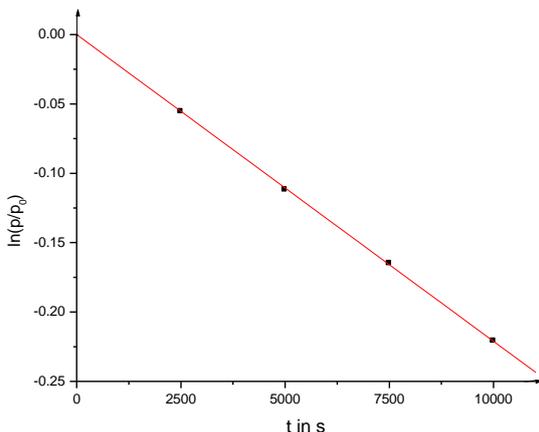
### Lösung Aufgabe 4-3

- a) Eine Reaktion 1. Ordnung liegt vor, wenn  $\ln(p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/p_0) = f(t)$  eine Gerade darstellt. Dazu muss zuerst  $p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$  bestimmt werden:



$$p_0 - x \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad p_{\text{gesamt}} = p_0 + x \quad \text{mit } p_0 = 0,5 \text{ atm}$$

Zeit in s	0	2500	5000	7500	10000
x in atm	0	0,027	0,053	0,076	0,099
p(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) in atm	0,500	0,473	0,447	0,424	0,401
ln(p(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )/p <sub>0</sub> )	0	-0,0555	-0,112	-0,165	-0,221



Es liegt eine Gerade vor:

$$\ln(p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/p_0) = -k \cdot t$$

$$\Rightarrow k = - \frac{\ln(p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/p_0)}{t}$$

$$k = \frac{0,221}{10000 \text{ s}} = 2,21 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

## Lösungen 4. Runde

b)  $112\text{ °C} = 385\text{ K}$ ,  $p_{\text{gesamt}} = 0,78\text{ atm} \Rightarrow x = 0,28\text{ atm}$   $p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0,22\text{ atm}$

$$k = -\frac{\ln(p/p_0)}{t} = -\frac{\ln(0,22/0,50)}{3600} \quad k = 2,28 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} \Rightarrow \ln \frac{2,28 \cdot 10^{-4}}{2,21 \cdot 10^{-5}} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{385\text{ K} - 375\text{ K}}{375\text{ K} \cdot 385\text{ K}} \quad E_a = 280\text{ kJ/mol}$$

c)  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\Delta G = (-296,8 + 354,8)\text{ kJ} - 400\text{ K} \cdot (248,2 + 223,1 - 311,1)\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta G = [58,0 - 0,4 \cdot 160,2]\text{ kJ/mol} = -6,08\text{ kJ/mol}$$

$$\ln K_p = -\Delta G/(R \cdot T) \quad \ln K_p = 6080/(8,314 \cdot 400) = 1,83 \quad K_p = 6,23$$

d)  $\Delta H = [-10,2 - 309,1 + 369,2 + 400\text{ K} \cdot 10^{-3} \cdot (34,2 + 41,4 - 48,2)]\text{ kJ/mol} = 60,86\text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = [28,3 + 12,34 - 36,5 + \ln 400 \cdot (34,2 + 41,4 - 48,2)]\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta S = 168,3\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta G = [60,86 - 0,4 \cdot 168,3]\text{ kJ/mol} = -6,46\text{ kJ/mol}$$

$$\ln K_p = 6460/(8,314 \cdot 400) = 1,943 \quad K_p = 6,98$$

Die Annahme ist gerechtfertigt.

e)  $v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-]$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-] - k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = 0 \quad \Rightarrow \quad k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-]$$

$$\frac{d[I^+]}{dt} = k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}] - k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-] = 0 \quad \Rightarrow \quad k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}]$$

$$\frac{d[IS_2O_8^{3-}]}{dt} = k_1 \cdot [I^-] [S_2O_8^{2-}] - k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}] \quad \Rightarrow \quad k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = k_1 \cdot [I^-] [S_2O_8^{2-}]$$

Damit ist der Mechanismus konsistent mit dem Geschwindigkeitsgesetz.

### Lösung Aufgabe 4-04

a) Die Ausgangskonzentration der Säure in Wasser sei  $c_0$ .

$$\text{Dann ist } \frac{c(\text{HA}_e)}{c(\text{HA}_w)} = 5,4 \quad 5,4 \cdot c(\text{HA}_w) = c(\text{HA}_e) \quad (1)$$

und, da die Stoffmenge der Säure konstant ist,

$$V_e \cdot c(\text{HA}_e) + V_w \cdot c(\text{HA}_w) = V_w \cdot c_0, \quad \text{hier } 0,5\text{ L} \cdot c(\text{HA}_e) + 1\text{ L} \cdot c(\text{HA}_w) = 1\text{ L} \cdot c_0,$$

$$\Rightarrow c(\text{HA}_e) = 2 \cdot c_0 - 2 \cdot c(\text{HA}_w) \quad (2)$$

$$\text{Die Gleichungen (1) und (2) ergeben } c(\text{HA}_w) = \frac{2 \cdot c_0}{5,4 + 2} = 0,27 \cdot c_0,$$

27% der Säure bleiben in der Wasserportion, 73% werden extrahiert.

Das Nernstsche Verteilungsgesetz gilt in dieser Form nur für die Spezies HA, nicht für Spezies wie  $A^-$  und andere. Voraussetzung für die Richtigkeit der Ergebnisse von Aufgabenteil a) ist somit, dass die Säure in Wasser (und auch in Ether) praktisch vollständig als HA-Molekül vorliegt. Das kann sichergestellt werden, indem man den pH-Wert der Säurelösung z.B. mit Salzsäure erniedrigt.

b) Das Volumen einer Etherportion beträgt 0,5 L/n.

$$\text{Dann ist für die erste Extraktion } 0,5/n \cdot c_1(\text{HA}_e) + c_1(\text{HA}_w) = c_0$$

$$c_1(\text{HA}_e) = 2n \cdot c_0 - 2n \cdot c_1(\text{HA}_w)$$

$$\text{eingesetzt in (1): } c_1(\text{HA}_w) \cdot 5,4 = 2n \cdot c_0 - 2n \cdot c_1(\text{HA}_w)$$

$$\Rightarrow c_1(\text{HA}_w) = \frac{2n}{5,4 + 2n} \cdot c_0 \quad (3)$$

## Lösungen 4. Runde

Für die 2. Extraktion entspricht  $c_1(\text{HA}_w)$  dem  $c_0$  der Gleichung (3):

$$\Rightarrow c_2(\text{HA}_w) = \frac{2n}{5,4+2n} \cdot \frac{2n}{5,4+2n} \cdot c_0 = \left(\frac{2n}{5,4+2n}\right)^2 \cdot c_0$$

Für die n'te Extraktion ist dann  $c_n(\text{HA}_w) = \left(\frac{2n}{5,4+2n}\right)^n \cdot c_0$

Es soll  $c_n(\text{HA}_w) \leq 0,110 \cdot c_0$  sein.

n	1	2	3	4	5	6
$c_n(\text{HA}_w) / c_0$	0,27	0,18	0,146	0,127	0,115	0,108

$\Rightarrow n = 6$

c)  $c(\text{HA}_e) = 0,0432 \text{ mol/50 mL}$        $c(\text{HA}_e) = 0,864 \text{ mol/L}$

$4,3 \cdot c(\text{HA}_w) = c(\text{HA}_e) \Rightarrow c(\text{HA}_w) = 0,201 \text{ mol/L}$

$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}_w)} \Rightarrow 10^{-2,89} = \frac{c(\text{A}^-) \cdot 10^{-3,0}}{0,201 \text{ mol/L}} \Rightarrow c(\text{A}^-) = 0,259 \text{ mol/L}$

$c_0(\text{HA}) = 10 \cdot [n(\text{HA})_{\text{in 50 mL Ether}} + n(\text{HA})_{\text{in 100 mL Wasser}} + n(\text{A}^-)_{\text{in 100 mL Wasser}}] / \text{L}$

$c_0(\text{HA}) = 10 \cdot [0,0432 + 0,0201 + 0,0259] \text{ mol/L} = 0,892 \text{ mol/L}$

d) Mit den Ergebnissen von c) ergibt sich  $D = \frac{0,864}{0,201+0,259} \quad D = 1,88$

e)  $D = \frac{c(\text{HA}_e)}{c(\text{HA}_w)+c(\text{A}^-)}$  mit  $c(\text{HA}_e) = K_D \cdot c(\text{HA}_w)$  nach (1)

Außerdem gilt  $K_S = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}_w)} \Rightarrow c(\text{A}^-) = \frac{c(\text{HA}_w) \cdot K_S}{c(\text{H}^+)}$

$\Rightarrow D = \frac{c(\text{HA}_w) \cdot K_D}{c(\text{HA}_w) \cdot [1 + K_S/c(\text{H}^+)]}$

$D = \frac{K_D}{1 + K_S/c(\text{H}^+)}$  oder  $D = K_D \cdot \frac{c(\text{H}^+)}{K_S + c(\text{H}^+)}$

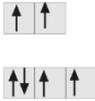
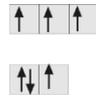
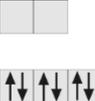
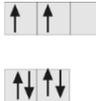
### Lösung Aufgabe 4-05

a) High- und low-spin-Komplexe können für  $d^4$  bis  $d^7$ -Elektronenkonfigurationen auftreten, da nur bei diesen eine unterschiedliche Besetzung der Orbitale möglich ist.

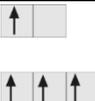
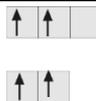
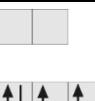
b)

<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Oktaderfeld	Tetraederfeld
high-spin		
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	paramagnetisch
low-spin		
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	paramagnetisch

Lösungen 4. Runde

<b>Co<sup>3+</sup></b>	Oktaderfeld	Tetraederfeld
high-spin		
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	paramagnetisch
low-spin		
magnetisches Verhalten	diamagnetisch	paramagnetisch

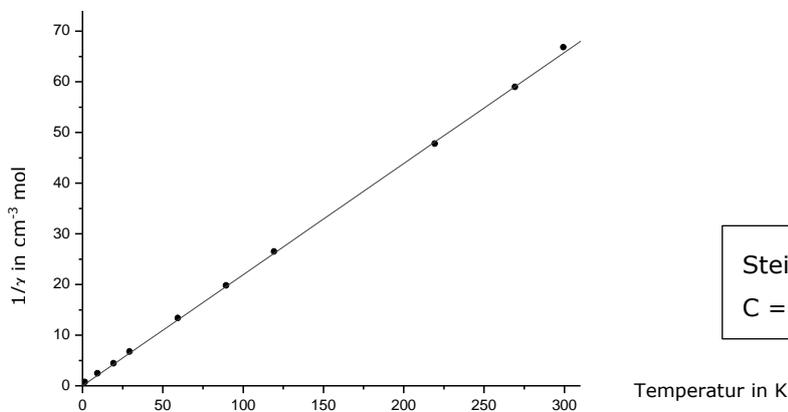
<b>Mn<sup>3+</sup></b>	Oktaderfeld	Tetraederfeld
high-spin		
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	paramagnetisch
low-spin		
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	diamagnetisch

c)

Anzahl ungepaarter Elektronen n	1	2	3	4	5
Magnetisches Moment $\mu_{\text{theo}}$ (in BM)	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92

d) Auftragung von  $\frac{1}{\chi_{\text{para}}} = \frac{1}{C} \cdot T$

T in K	2	10	20	30	60	90	120	220	270	300
$1/\chi$ in $\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}$	0,55	2,26	4,24	6,58	13,16	19,61	26,32	47,62	58,82	66,67



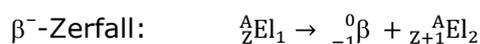
e)  $\mu_{\text{exp}} = 2,83 \cdot \sqrt{4,55}$  BM       $\mu_{\text{exp}} = 6,04$  BM

f) Es muss sich um einen high-spin-Komplex mit fünf ungepaarten Elektronen handeln, da der berechnete spin-only-Wert dem experimentellen Wert am nächsten kommt.

Anmerkung: Da es zumeist eine Spin-Bahn-Kopplung gibt, weichen experimentelle Werte von den theoretischen ab. Darüber hinaus wurden zur besseren Handhabung von 212 Messwerten

nur 10 in der Aufgabenstellung verwendet, was erwartungsgemäß zu einer Ungenauigkeit führt.

### Lösung Aufgabe 4-06



b)  $m_0$  = Masse vor  $t_x$  Jahren

$$99,275 = m_0({}^{238}\text{U}) \cdot e^{-k_{238} \cdot t_x}$$

$$0,720 = m_0({}^{235}\text{U}) \cdot e^{-k_{235} \cdot t_x}$$

$$m_0({}^{238}\text{U}) = 99,275 \cdot e^{k_{238} \cdot t_x}$$

$$m_0({}^{235}\text{U}) = 0,720 \cdot e^{k_{235} \cdot t_x}$$

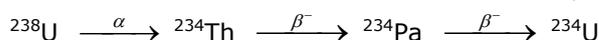
$$\Rightarrow \frac{1}{2} \cdot 99,275 \cdot e^{k_{238} \cdot t_x} = 0,720 \cdot e^{k_{235} \cdot t_x}$$

$$\text{mit } k = \ln 2 / t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_x = \ln \frac{99,275}{2 \cdot 0,720} / \left( \frac{\ln 2}{7,038 \cdot 10^8 \text{ a}} - \frac{\ln 2}{4,468 \cdot 10^9 \text{ a}} \right)$$

$$t_x = 5,102 \cdot 10^9 \text{ a}$$

c) Massenzahlen verändern sich nur bei  $\alpha$ -Zerfall, und zwar um 4 Einheiten.



d) Die Bildungsgeschwindigkeit von  ${}^{234}\text{U}$  aus  ${}^{238}\text{U}$  ist gleich der Zerfallsgeschwindigkeit von  ${}^{234}\text{U}$ .

Das Geschwindigkeitsgesetz ist gleich dem einer Reaktion 1. Ordnung:  $-\frac{dn}{dt} = k \cdot n$ .

$$\Rightarrow n_{234} \cdot k_{234} = n_{238} \cdot k_{238}$$

$$n_{234} \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}({}^{234}\text{U})} = n_{238} \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}({}^{238}\text{U})}$$

$$t_{1/2}({}^{234}\text{U}) = t_{1/2}({}^{238}\text{U}) \cdot \frac{n_{234}}{n_{238}}$$

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

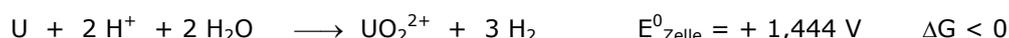
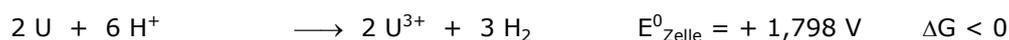
$$t_{1/2}({}^{234}\text{U}) = 2,25 \cdot 10^5 \text{ a}$$

e) U (0) U<sup>3+</sup> (+III) U<sup>4+</sup> (+IV) UO<sub>2</sub><sup>+</sup> (+V) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (+VI)

f) Die beschriebenen Bedingungen sind Standardbedingungen, also können die Standardreduktionspotenziale benutzt werden, um die Richtung spontan ablaufender Reaktionen zu bestimmen. Die Standardreduktionspotenziale stellen das Potenzial einer Standardhalbzelle im Vergleich mit einer Standardwasserstoffhalbzelle dar ( $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e} \rightarrow \text{H}_2$   $E^0 = 0,000 \text{ V}$ ). Die Halbzelle mit dem positiveren Potenzial stellt die Kathode dar. An ihr findet spontan Reduktion statt, in der anderen Halbzelle mit der Anode dann jeweils Oxidation. Damit ergibt sich, welche Reaktionen ablaufen.

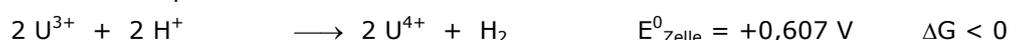
$$E^0_{\text{Zelle}} = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}), \quad \Delta G = -n \cdot F \cdot E^0$$

1. Für die Reaktion von Uran mit Säure kommen 2 Reaktionen in Frage:

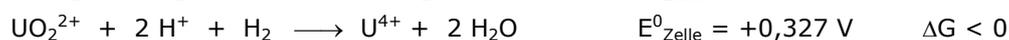


Einerlei, welcher Prozess bevorzugt wird, weder U<sup>3+</sup> noch UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sind Endprodukte.

2. U<sup>3+</sup> oxidiert spontan zu U<sup>4+</sup>:

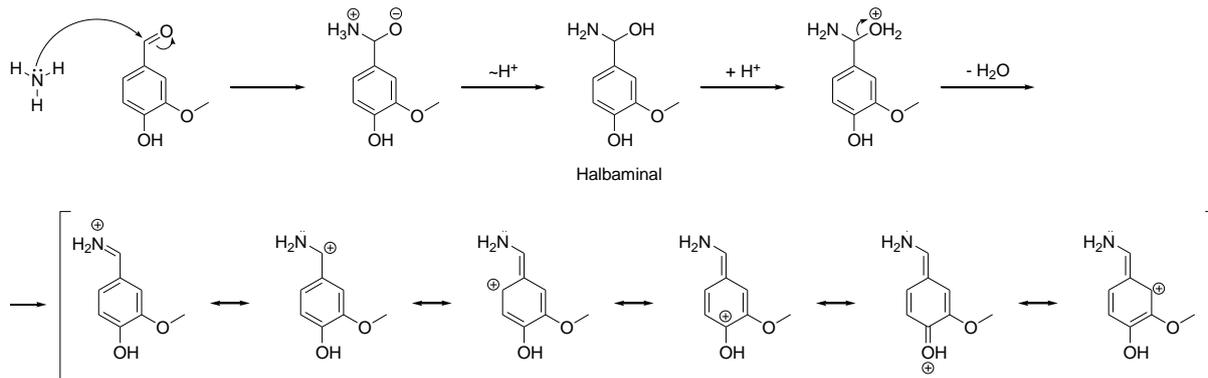


und UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> wird spontan zu UO<sub>2</sub><sup>+</sup> oder U<sup>4+</sup> reduziert:





### Lösungen 4. Runde

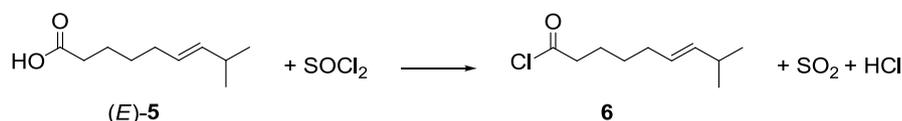


f) Das Produkt **5** ist 8-Methylnon-6-ensäure. Die Strukturen der beiden Isomere sind:

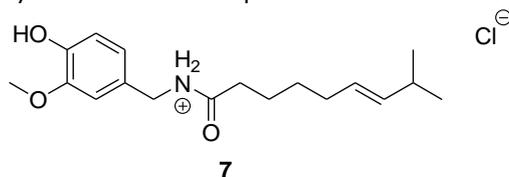


Es liegt cis-trans-Isomerie vor.

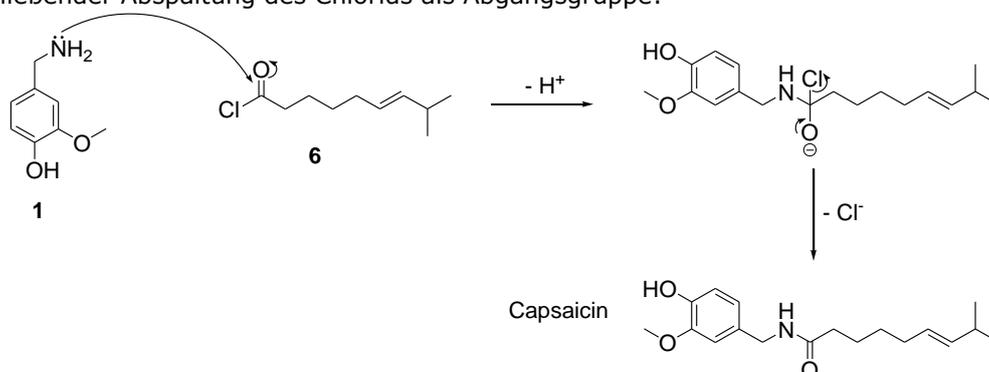
g) Das Säurechlorid **6** entsteht wie folgt:



h) Die Substanz **7** ist das Hydrochlorid von Capsaicin



i) Die Reaktion zwischen **1** und **6** verläuft unter nucleophilem Angriff der Aminogruppe mit abschließender Abspaltung des Chlorids als Abgangsgruppe:

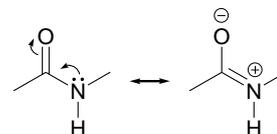


j) Die Reaktion zwischen **1** und **5** kann aus folgenden Gründen nicht direkt ablaufen:

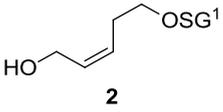
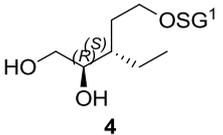
- **5** reagiert als Säure und protoniert die Aminogruppe, wodurch ihre Nucleophilie abgesenkt wird.

## Lösungen 4. Runde

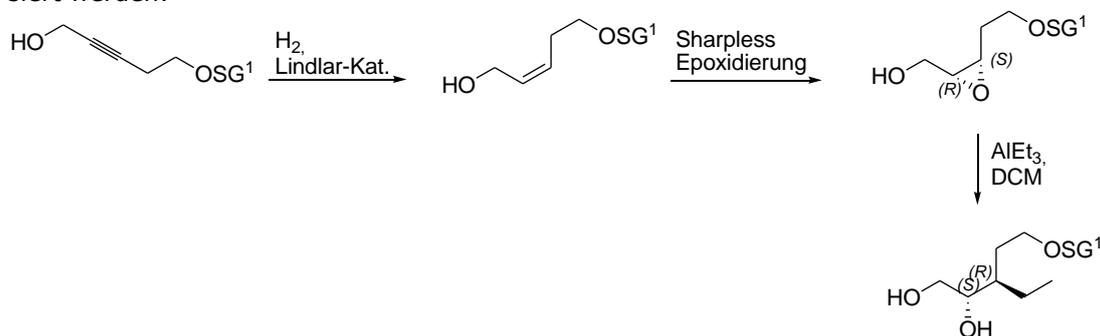
- Die Hydroxylgruppe ist eine schlechte Abgangsgruppe und muss in eine bessere (z.B. Chlorid) überführt werden.
- k) Bei der Reaktion zwischen **1** und **6** wird eine Amidbindung gebildet. Die freie Rotation um die Amidbindung ist gehindert, da diese durch die Resonanzstabilisierung einen partiellen Doppelbindungscharakter besitzt:



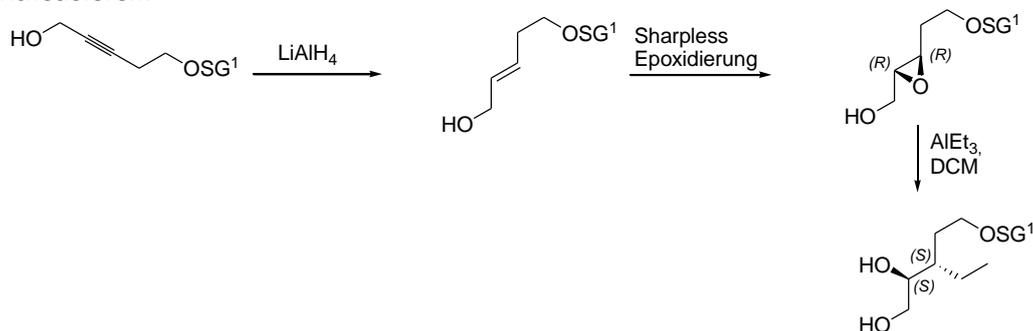
### Lösung Aufgabe 4-08

- a)  **2**      b)  **4**      c) 2R, 3S

- d) Es muss lediglich die Sharpless-Epoxidierung verändert und das enantiomere Epoxid synthetisiert werden:

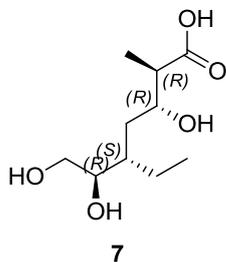


Anmerkung: Durch Veränderung der Reduktion des Alkins würde man ein Diastereomer zu **4** synthetisieren.



Die Epoxidöffnung nutzt bereits vorhandene Stereozentren und hat somit keinen Einfluss auf die gewünschte Veränderung.

- e)



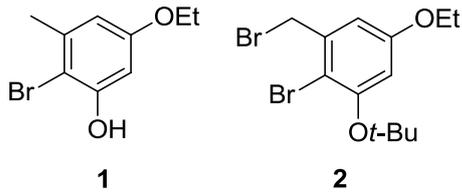
Lösungen 4. Runde

- f) Da die Aldolreaktion die beiden neuen Stereozentren unabhängig von der Konfiguration der anderen Stereozentren im Molekül einführt, würde man ein Diastereomer zu Produkt **7** erhalten.

Anmerkung: Um ein Enantiomer zu erhalten, müsste man alle Stereozentren im Molekül invertieren. Mit **4'** und der gezeigten Aldolreaktion wären aber nur zwei der Stereozentren im Molekül invertiert.

**Lösung Aufgabe 4-09**

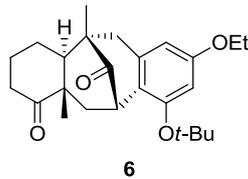
a)



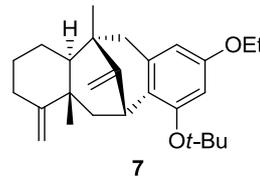
- b) Die erste Reaktion, die mit NBS in Chloroform bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird, begünstigt die elektrophile Substitution am aromatischen Kern. Häufig werden solche elektrophilen Substitutionen mit Hilfe von  $\text{Br}_2$  und eines Katalysators wie z.B.  $\text{FeBr}_3$  durchgeführt (KKK-Regel). In diesem Fall war allerdings eine direkte Substitution ohne Katalysator möglich.

Die zweite Reaktion dagegen, welche mit NBS, dem Radikalstarter AIBN in Tetrachlorkohlenstoff, in der Siedehitze und mit Lichtzufuhr durchgeführt wird, begünstigt die radikalische Substitution, welche bevorzugt mit der aromatischen Seitenkette reagiert (SSS-Regel).

c)

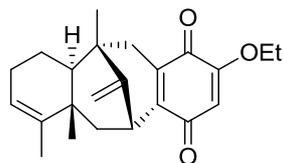


d)



- e) Es handelt sich um das thermodynamisch stabilere Produkt (höher substituierte Doppelbindung), welches durch die lange Reaktionszeit und die erhöhte Temperatur begünstigt wird. Die Umlagerung findet ausschließlich an der  $\text{H}_2\text{C}=\text{-}$ Gruppe am linken 6-Ring statt, da eine vergleichbare Umlagerung an der  $\text{H}_2\text{C}=\text{-}$ Gruppe am überbrückenden Ring (über dem 8-Ring) zu einer extremen Ringspannung führen würde (Bredtsche Regel).

f)



# Teil 3



**20.-29. Juli 2014**

**Theoretische und praktische Klausur**

# Theoretische Klausur

## Physikalische Konstanten, Einheiten, Formeln und Gleichungen

Avogadro-Konstante	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
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	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Standarddruck	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
atmosphärischer Druck	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$
Nullpunkt der Celsiusskala	$273,15 \text{ K}$
Masse des Elektrons	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 Nanometer (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$  ; 1 Ångström (Å) =  $10^{-10} \text{ m}$

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

Energie eines Lichtquants mit Wellenlänge $\lambda$	$E = h \cdot c / \lambda$
Energie eines Mols Photonen	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbsenergie	$G = H - TS$
Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Gibbsenergie	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
van't Hoff-Gleichung in integrierter Form	$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
Beziehung zwischen innerer Energie und Arbeit	$\Delta U = q + w$
molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$C_{v,m} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$
Änderung der inneren Energie von $T_1$ nach $T_2$ bei konstantem $C_{v,m}$	$U(T_2) = U(T_1) + n C_{v,m} (T_2 - T_1)$
Spin-only-Formel zur Berechnung des magnetischen Moment aus der Anzahl ungepaarter Elektronen	$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$

Es stand ein Periodensystem zur Verfügung

## Aufgabe 1 Teilchen im Kasten (particle in a box): Polyene

Die Bewegung von  $n$ -Elektronen in einer ungeladenen Kette von konjugierten Doppelbindungen kann quantenmechanisch durch das "Teilchen im Kasten"-Modell beschrieben werden. Die Energie eines  $n$ -Elektrons ist dabei gegeben durch:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

wobei  $n$  die Quantenzahl ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Masse des Elektrons und  $L$  die Länge des Kastens ist. Letztere ist näherungsweise gegeben durch  $L = (k + 2) \times 1,40 \text{ \AA}$  ( $k$  ist dabei die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen entlang der Kohlenstoffkette des Moleküls). Ein Photon mit geeigneter Wellenlänge  $\lambda$  kann ein  $n$ -Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) anregen. Aus diesem Modell ergibt sich eine semiempirische Gleichung, welche die Wellenlänge  $\lambda$ , die Anzahl der Doppelbindungen  $k$  und die Konstante  $B$  verknüpft:

$$\lambda \text{ (nm)} = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Gleichung 1}$$

1. Verwenden Sie diese Gleichung mit  $B = 65,01 \text{ nm}$  und berechnen Sie die Wellenlänge  $\lambda \text{ (nm)}$  für Oktatetraen ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ).
2. Leiten Sie Gleichung 1 her (also einen Ausdruck für die Wellenlänge  $\lambda \text{ (nm)}$ , welche dem Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO entspricht in Abhängigkeit von  $k$  und den fundamentalen Konstanten). Berechnen Sie damit den theoretischen Wert der Konstante  $B_{\text{calc}}$ .
3. Es soll ein lineares Polyen synthetisiert werden, dessen Anregungsenergie vom HOMO zum LUMO einer Absorptionswellenlänge von ungefähr  $600 \text{ nm}$  entspricht. Berechnen Sie mithilfe Ihres Ausdrucks aus Teilaufgabe 1.2 die benötigte Zahl der konjugierten Doppelbindungen ( $k$ ) und zeichnen Sie die Struktur des Polyens. [Falls Sie Teilaufgabe 1.2 nicht lösen konnten, verwenden Sie die semiempirische Gleichung 1 mit  $B = 65,01 \text{ nm}$  um Teilaufgabe 1.3 zu lösen.]
4. Berechnen Sie für das Polyen aus Teilaufgabe 3. die Energiedifferenz  $\Delta E \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$  zwischen dem HOMO und dem LUMO.  
Falls Sie Teilaufgabe 3. nicht lösen konnten, verwenden Sie  $k = 5$  hier.

Das Modell des Teilchens in einem eindimensionalen Kasten kann auf einen dreidimensionalen, rechteckigen Kasten mit den Längen  $L_x$ ,  $L_y$ , and  $L_z$  erweitert werden. Dabei erhält man folgende Gleichung für die erlaubten Energieniveaus:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Die drei Quantenzahlen  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  sind natürliche Zahlen und unabhängig voneinander.

**5a.** Schreiben Sie die Gleichungen für die drei tiefsten unterschiedlichen Energieniveaus in einem würfelförmigen Kastens der Länge  $L$  auf.

**5b.** Zustände mit gleicher Energie werden entartet genannt. Zeichnen Sie ein Diagramm mit sämtlichen Energieniveaus, einschließlich der entarteten Zustände, für einen würfelförmigen Kasten. Berücksichtigen Sie dabei alle Zustände, welche mit den Quantenzahlen 1 und 2 möglich sind.

## Aufgabe 2 Ein Gaskreislauf mit Dissoziation

Distickstofftetroxid steht im Gleichgewicht mit Stickstoffdioxid:



1,00 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  wurden in ein leeres Gefäß mit konstantem Volumen von  $24,44 \text{ dm}^3$  gefüllt. Dabei wurde bei 298 K ein Gleichgewichtsdruck von 1,190 bar gemessen. Nach dem Erhitzen auf 348 K stieg der Druck auf 1,886 bar.

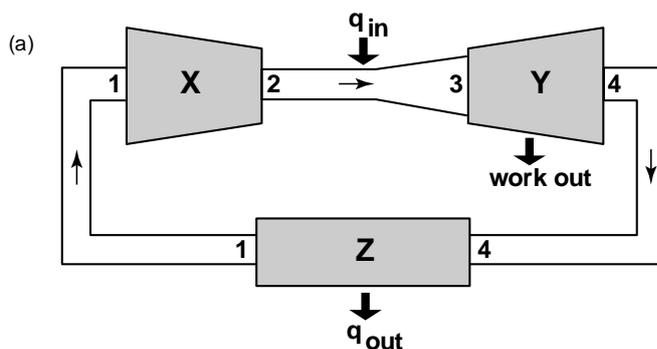
**1a.** Berechnen Sie unter der Annahme, dass sich die Gase ideal verhalten,  $\Delta G^0$  der Reaktion.

**1b.** Berechnen Sie  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  der Reaktion. Nehmen Sie dabei an, dass diese Werte nicht signifikant von der Temperatur abhängen.

Sollten Sie keinen Wert für  $\Delta H^0$  erhalten haben, verwenden Sie  $\Delta H^0 = 30,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die weiteren Berechnungen.

Die Eigenschaft des  $\text{N}_2\text{O}_4$ , reversibel zu  $\text{NO}_2$  zu dissoziieren, ermöglicht die Verwendung in modernen Kraftmaschinen. Ein vereinfachtes Schema einer solchen Kraftmaschine ist in Abbildung (a) gezeigt.

Anfänglich „kaltes“  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird in einem Kompressor (X) erst verdichtet (1→2) und dann erhitzt (2→3). Ein Teil des  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissoziiert dabei zu  $\text{NO}_2$ . Die heiße Mischung wird durch eine Gasturbine (Y) expandiert (3→4), wobei sowohl Temperatur als auch Druck sinken. Die Mischung wird dann in einem Wärmetauscher (Z) weiter abgekühlt (4→1), wobei sich  $\text{N}_2\text{O}_4$  zurückbildet. Dabei sinkt der Druck wieder. Danach kann der Zyklus von neuem beginnen. Alle diese Prozesse verlaufen reversibel.



Um den Vorteil der Verwendung von  $N_2O_4$  als reversibel dissoziierendes Gas in einer solchen Kraftmaschine zu verstehen, betrachten wir den Schritt  $3 \rightarrow 4$ . Nehmen wir zunächst eine Turbine, die mit 1 mol Luft als idealem Gas arbeitet. Dabei wird Luft als inert und nicht dissoziierend angesehen. Während der reversiblen adiabatischen Expansion wird keine Wärme ausgetauscht.

- 2.** Schreiben Sie die Gleichung auf, mit der man die vom System geleistete Arbeit  $w(\text{Luft})$  bei der reversiblen adiabatischen Expansion von 1 mol Luft im Schritt  $3 \rightarrow 4$  berechnen kann. Nehmen sie an, dass  $C_{v,m}(\text{Luft})$  (isochore molare Wärmekapazität) konstant ist und sich die Temperatur von  $T_3$  zu  $T_4$  ändert.
- 3.** Berechnen Sie für die gleichen  $T_3$  und  $T_4$  wie in Aufgabe 2.2 das Verhältnis  $w_{(N_2O_4)}/w_{(\text{Luft})}$ , wobei  $w_{(N_2O_4)}$  die Arbeit ist, die 1 mol  $N_2O_4$  bei der reversiblen adiabatischen Expansion im Prozess  $3 \rightarrow 4$  leistet. An der Stelle 3 sei  $T_3 = 440 \text{ K}$  und  $P_3 = 12,156 \text{ bar}$ . Nehmen Sie weiter an:
  - (i) Die Gasmischung befindet sich an der Stelle 3 im Gleichgewicht;
  - (ii)  $C_{v,m}$  der Gasmischung ist gleich wie bei Luft;
  - (iii) Die adiabatische Expansion in der Turbine findet so statt, dass sich die Zusammensetzung der Gasmischung ( $N_2O_4 + NO_2$ ) nicht ändert, bis die Expansion abgeschlossen ist.

### Aufgabe 3. Verbindungen mit mehrwertigem Silber

Die Chemie des Silbers wird durch Ag(I)-Verbindungen dominiert. Verbindungen des Silbers mit höheren Oxidationszahlen (von +2 bis +5) kommen nicht häufig vor, weil sie instabil gegenüber Reduktion sind. Solche Verbindungen sind daher sehr reaktiv. Sie können aus Ag(I)-Verbindungen durch elektrochemische Oxidation oder mit Hilfe sehr starker chemischer Oxidationsmittel erzeugt werden.

In einigen Redoxreaktionen, die von  $Ag^+$  katalysiert werden, entsteht mit Peroxodisulfat ( $S_2O_8^{2-}$ ) als Oxidationsmittel festes, schwarzes A mit der Zusammensetzung  $AgO$ .

**1a.** Welches magnetische Verhalten erwartet man für A in  $Ag^{II}O$ ?

Röntgenkristallographische Messungen an Einkristallen zeigen hingegen, dass das Gitter von **A** zwei nicht äquivalente Ag-Atome im Verhältnis 1:1 enthält. Wir nennen diese Ag1 und Ag2. Ag1 zeigt eine lineare O-Atomkoordination (O-Ag-O) und Ag2 eine quadratisch-planare. Alle O-Atome haben die gleiche strukturelle Umgebung. Daher sollte **A** besser als  $Ag^I Ag^{III} O_2$  anstatt als  $Ag^{II} O$  beschrieben werden.

**1b.** Ordnen Sie Ag1 und Ag2 die jeweiligen Oxidationszahlen zu.

**1c.** Geben Sie die Koordinationszahl der O-Atome im Gitter von A an.

**1d.** Wie viele  $Ag^I$  und  $Ag^{III}$  sind an ein O-Atom im Gitter von A gebunden?

**1e.** Welches magnetische Verhalten zeigt A tatsächlich?

**1f.** Verbindung A kann auch durch Erwärmen einer Lösung von  $Ag^+$  mit Peroxydisulfat erzeugt werden. Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für diese Reaktion auf.

Verbindung A ist somit nicht  $Ag^{II}O$ . Thermodynamische Kreisprozesse helfen, diese Tatsache zu verstehen. Einige Standard Enthalpieänderungen bei 298 K sind nachfolgend gegeben:

Atom	Standardbildungsenthalpie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	1. Ionisierungsenergie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	2. Ionisierungsenergie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	3. Ionisierungsenergie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	1. Elektronenaffinität (kJ·mol <sup>-1</sup> )	2. Elektronenaffinität (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Cu(g)	337,4	751,7	1964,1	3560,2		
Ag(g)	284,9	737,2	2080,2	3367,2		
O(g)	249,0				-141,0	844,0

Verbindung	$\Delta H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
$Ag^I Ag^{III} O_2$ (s)	-24,3
$Cu^{II} O$ (s)	-157,3

Die Beziehung zwischen der Gitter-Dissoziationsenergie ( $U_{Git}$ ) und der Gitter-Dissoziationsenthalpie ( $\Delta H_{Git}$ ) für einatomige Ionengitter lautet:  $\Delta H_{Git} = U_{Git} + nRT$ , wobei n die Zahl der Ionen pro Formeleinheit darstellt.

**2a.** Berechnen Sie  $U_{Git}$  von  $Ag^I Ag^{III} O_2$  und  $Cu^{II} O$  bei 298 K. Nehmen Sie an, dass beide Ionenverbindungen sind.

Sollten Sie keine Werte für  $U_{Git}$  von  $Ag^I Ag^{III} O_2$  und  $Cu^{II} O$  erhalten haben, verwenden Sie folgende Werte für die weiteren Berechnungen:

$U_{Git}$  von  $Ag^I Ag^{III} O_2 = 8310,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $U_{Git}$  von  $Cu^{II} O = 3600,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Die Gitterdissoziationsenergie kann für viele Verbindungen mit folgender einfachen Formel abgeschätzt werden:

$$U_{Git} = C \times \left( \frac{1}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$V_m$  (nm<sup>3</sup>) ist das Volumen einer Formeleinheit und  $C$  (kJ·nm·mol<sup>-1</sup>) ist eine empirische Konstante, die einen bestimmten Wert für jeden Gittertyp mit Ionen bekannter Ladung hat.

Die Volumina der Formeleinheiten einiger Oxide können aus kristallographischen Daten als das Verhältnis des Elementarzellenvolumens und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet werden:

Oxide	$Cu^{II} O$	$Ag^{III}_2 O_3$	$Ag^I Ag^{III}_2 O_4$
$V_m$ (nm <sup>3</sup> )	0,02030	0,06182	0,08985

**2b.** Berechnen Sie  $U_{Git}$  für die hypothetische Verbindung  $Ag^{II} O$ . Nehmen Sie an, dass

$\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$  denselben Gittertyp haben. Nehmen Sie ebenso an, dass  $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$  ist.

**2c.** Berechnen Sie die Enthalpieänderung für die Feststoff-Umwandlung von  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$  zu 1 mol  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ . Verwenden Sie dazu gegebenenfalls einen thermo-dynamischen Kreisprozess.

(Verwenden Sie  $U_{\text{Git}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $U_{\text{Git}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , wenn Sie bis jetzt keine Werte für diese Verbindungen erhalten haben.)

**2d.** Welche Verbindung ist thermodynamisch stabiler? Kreuzen Sie an.

Beim Auflösen von  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$  in wässriger  $\text{HClO}_4$  entsteht zunächst die paramagnetische Verbindung B, die sich dann langsam in die diamagnetische Substanz C umwandelt. B und C sind die einzigen Silber enthaltenden Verbindungen, die hierbei entstehen.

**3.** Schreiben Sie die abgestimmten Gleichungen für die Bildung von B und C auf.

Die Oxidation von  $\text{Ag}^+$  mit starken Oxidationsmitteln kann in der Gegenwart von passenden Liganden zur Bildung von Silberkomplexen mit Silber in höheren Oxidationsstufen führen. Komplex Z wird so synthetisiert und durch folgende Experimente analysiert:

Eine wässrige Lösung mit 0,500 g  $\text{AgNO}_3$  und 2 mL Pyridin ( $d = 0,982 \text{ g/mL}$ ) wird zu einer eiskalten, gerührten Lösung von 5,000 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird dabei zuerst gelb, danach fällt ein oranger Feststoff (Z) aus, der nach dem Trocknen eine Masse von 1,719 g besitzt.

Die Elementaranalyse von Z führt zu folgenden Verhältnis der Massenprozent von C, H und N:  $m(\text{C}) : m(\text{H}) : m(\text{N}) = 38,96 : 3,28 : 9,09$ .

0,6164 g Z werden zu wässrigem  $\text{NH}_3$  zugegeben. Die Suspension wird aufgeköcht, bis eine klare Lösung entsteht. Dabei wird der Komplex vollständig zerstört. Die Lösung wird mit einem Überschuss  $\text{HCl}$  angesäuert, die entstehende Suspension filtriert, der Niederschlag gewaschen und im Dunkeln getrocknet. Dabei entstehen 0,1433 g eines weißen Feststoffs D. Dem Filtrat wird eine  $\text{BaCl}_2$ -Lösung im Überschuss zugesetzt. Der entstandene Niederschlag E hat nach dem Trocknen eine Masse von 0,4668 g.

**4a.** Berechnen Sie die empirische Formel von Z und die prozentuale Ausbeute der Synthese.

**4b.**  $\text{Ag}(\text{IV})$ - und  $\text{Ag}(\text{V})$ -Verbindungen sind sehr instabil und existieren daher nur als Fluoride. Die Bildung solcher Komplexe mit organischen Liganden in wässriger Lösung findet hingegen nicht statt. Die Oxidationszahl des Silbers in Z soll bestimmt werden. Das effektive magnetische Moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) von Z wurde mit 1,78 B.M. bestimmt. Verwenden Sie die „spin only“-Formel, um die Zahl der ungepaarten Elektronen in Z zu berechnen und die Molekülformel von Z zu bestimmen. Z enthält einen mononuklea-

ren Komplex mit nur einer Ag-Spezies und nur einem Ligandentyp in der Ligandensphäre.

**4c.** Schreiben Sie alle abgestimmten chemischen Gleichungen für die Herstellung und Analyse von Z auf.

## Aufgabe 4 Zeise-Salz

Eine der ersten bekanntgewordenen metallorganischen Verbindungen ist das sogenannte Zeise-Salz,  $K[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$ . W. C. Zeise, damals Professor an der Universität Kopenhagen, stellte das Salz 1827 dar. Dazu ließ er  $\text{PtCl}_4$  mit kochendem Ethanol reagieren und fügte dann Kaliumchlorid dazu (Methode 1). Das Erhitzen auf Rückfluss eines Gemischs von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  und Ethanol ist eine weitere Möglichkeit der Darstellung (Methode 2). Das heutzutage handelsübliche Zeise-Salz wird aus der Reaktion von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  mit Ethen gewonnen (Methode 3).

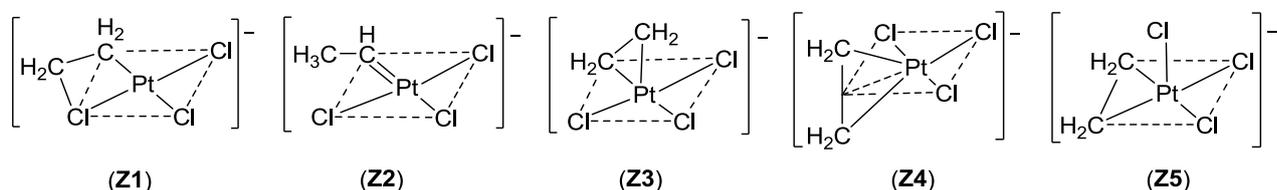
**1a.** Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für jede der oben genannten Darstellungsmethoden des Zeise-Salzes. Beachten Sie dabei, dass bei Methode 1 und 2 zur Darstellung von 1 mol Zeise-Salz 2 mol Ethanol verbraucht werden.

Die massenspektrometrische Untersuchung des  $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ -Anions ergibt eine Gruppe von Peaks unterschiedlicher Intensität im Massenbereich 325 –337.

**1b.** Berechnen Sie die Massenzahl des Anions, welches sich aus den Isotopen mit der höchsten relativen Häufigkeit zusammensetzt:

Isotope	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^1_1\text{H}$
rel. Häufigkeit in %	0,8	32,9	33,8	25,3	7,2	75,8	24,2	98,9	1,1	99,99

Verschiedene Strukturvorschläge für das Anion des Zeise-Salzes:

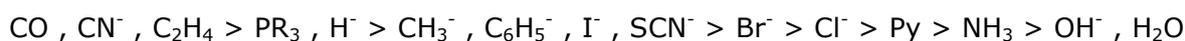


In den Strukturen Z1, Z2, und Z5 liegen beide Kohlenstoffatome in der mit dem gestrichelten Quadrat gekennzeichneten Ebene.

Gehen Sie im Folgenden davon aus, dass Z1 – Z5 keiner Strukturumwandlung unterliegen, d.h. dass es sich um statische Strukturen handelt und keine dynamischen Prozesse stattfinden, bei denen zwei oder mehr Positionen ausgetauscht werden.

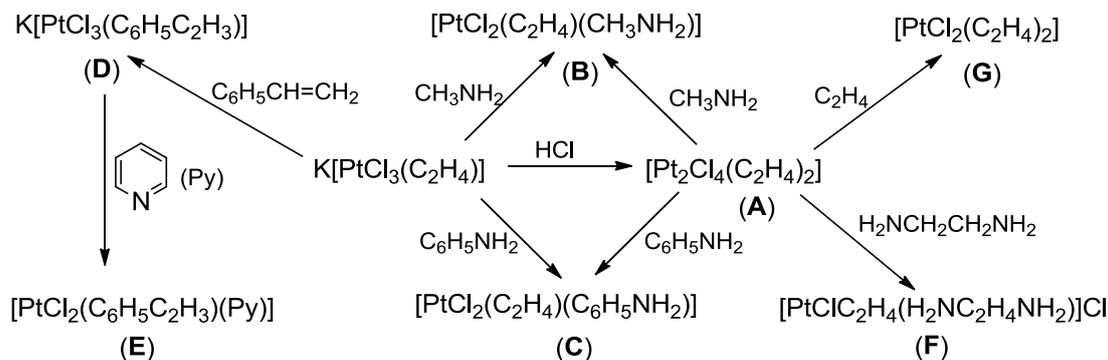
2. Mittels NMR-Spektroskopie konnte Z4 als die tatsächliche Struktur des Zeise-Salzes bestätigt werden. Geben Sie in der unten stehenden Tabelle für jede Struktur Z1 – Z5 an, wie viele unterschiedliche Umgebungen für Wasserstoffatome und wie viele unterschiedliche Umgebungen für Kohlenstoffatome existieren.

Bei Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen erleichtern verschiedene Liganden unterschiedlich stark die Substitution in der zu ihnen *trans*-stehenden Position (*trans*-Effekt):



In der obigen Reihe hat ein links stehender Ligand einen stärkeren *trans*-Effekt, als ein rechts stehender.

Einige Reaktionen des Zeise-Salzes und des Komplexes  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  sind hier gegeben:



3a. Zeichnen Sie die Struktur von A unter der Vorgabe, dass dieser Komplexes ein Inversionszentrum besitzt und keine Pt–Pt-Bindung sowie kein verbrückendes Alken enthält.

3b. Zeichnen Sie die Strukturen von B, C, D, E, F und G.

3c. Machen Sie einen Vorschlag für die treibende(n) Kraft/Kräfte bei der Bildung von D und F. Wählen Sie dazu einen oder mehrere Vorschläge aus der folgenden Liste:

- i) Entwicklung eines Gas
- ii) Bildung einer Flüssigkeit
- iii) *trans*-Effekt
- iv) Chelat-Effekt

## Aufgabe 5 Säure-Base-Gleichgewichte in Wasser

Eine Lösung X enthält zwei schwache einprotonige Säuren (= Säure, die nur ein saures Proton hat). Die Säure HA hat eine Säurekonstante von  $K_{\text{HA}} = 1,74 \times 10^{-7}$ , und die Säure HB hat eine Säurekonstante von  $K_{\text{HB}} = 1,34 \times 10^{-7}$ . Die Lösung X hat einen pH von 3,75. Die Titration von 100 mL Lösung X verbraucht 100 mL einer NaOH-Lösung ( $c = 0,220$  mol/L).

1. Berechnen Sie die ursprüngliche Gesamtkonzentration (in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) jeder Säure in der

Lösung X.

Verwenden Sie sinnvolle Näherungen, wo nötig. [ $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$  bei 298 K.]

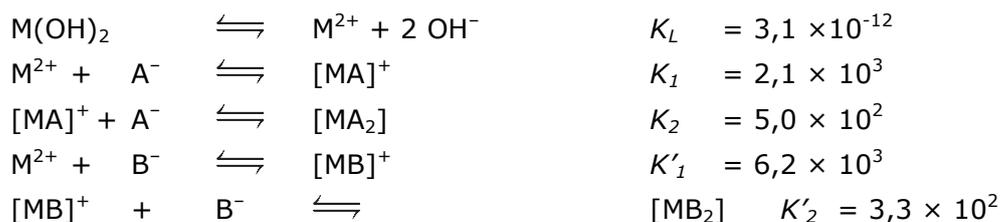
2. Berechnen Sie den pH einer Lösung Y, die ursprünglich  $6,00 \times 10^{-2}$  mol/L NaA und  $4,00 \times 10^{-2}$  mol/L NaB enthält.

Die Zugabe einer großen Menge destillierten Wassers zur Lösung X gibt eine sehr verdünnte (näherungsweise eine unendlich verdünnte) Lösung, in der die Gesamtkonzentrationen der beiden Säuren nahezu Null sind.

- 3: Berechnen Sie den Protolysegrad in Prozent jeder Säure in dieser sehr verdünnten Lösung.

Der pH der Lösung Y wird auf 10,0 eingestellt. Nehmen Sie dafür an, dass sich das Volumen der Lösung dabei nicht ändert. Man erhält Lösung Z.

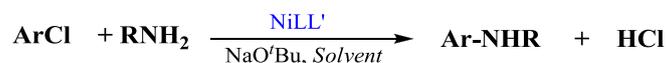
- 4: Berechnen Sie die Löslichkeit (in mol·L<sup>-1</sup>) der Verbindung M(OH)<sub>2</sub> in Lösung Z unter der Annahme, dass die Anionen A<sup>-</sup> und B<sup>-</sup> mit M<sup>2+</sup> Komplexe bilden



## Aufgabe 6

## Chemische Kinetik

Die Übergangmetall-katalysierte Aminierung von Arylhaliden ist eine der besten Methoden für die Synthese von Arylaminen. Die Gesamtreaktion der Nickel-katalysierten Aminierung eines Arylchlorid unter basischen Bedingungen ist:



wobei der Nickelkomplex NiLL' als Katalysator verwendet wird. Die Reaktion verläuft in mehreren Elementarschritten, bei denen sowohl der Katalysator als auch die Reaktanden und das Lösungsmittel involviert sein können.

Um die Reaktionsordnung bezüglich jedes Reaktanden zu bestimmen, wurde die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von den Konzentrationen jedes Reaktanden bestimmt, wobei jeweils sämtliche anderen Reaktanden in großem Überschuss vorhanden waren. Einige kinetische Daten bei 298 K sind in den untenstehenden Tabellen gegeben. (Falls Sie graphisch auswerten wollen, können Sie die Gitter auf dem Antwortbogen verwenden)

[ArCl] (mol·L <sup>-1</sup> )	0,1	0,2	0,4	0,6
Initial rate (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1,88 × 10 <sup>-5</sup>	4,13 × 10 <sup>-5</sup>	9,42 × 10 <sup>-5</sup>	1,50 × 10 <sup>-4</sup>

[NiLL'] (mol·L <sup>-1</sup> )	6 × 10 <sup>-3</sup>	9 × 10 <sup>-3</sup>	1,2 × 10 <sup>-2</sup>	1,5 × 10 <sup>-2</sup>
Initial rate (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4,12 × 10 <sup>-5</sup>	6,01 × 10 <sup>-5</sup>	7,80 × 10 <sup>-5</sup>	1,10 × 10 <sup>-4</sup>

[L'] (mol·L <sup>-1</sup> )	0,06	0,09	0,12	0,15
Initial rate (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	5,8 × 10 <sup>-5</sup>	4,3 × 10 <sup>-5</sup>	3,4 × 10 <sup>-5</sup>	2,8 × 10 <sup>-5</sup>

**6a.** Sie die Reaktionsordnungen bezüglich jedes einzelnen Reaktanden unter der Annahme, dass diese jeweils ganzzahlig sind.

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F, und <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie zur Identifikation der am häufigsten vorhandenen Übergangmetallkomplexe in Lösung und Reaktionskalorimetrie zur Messung der Anfangsgeschwindigkeiten verwendet. Ein Zwischenprodukt, NiL(Ar)Cl, kann bei Raumtemperatur isoliert werden. Die ersten beiden Schritte der Gesamtreaktion beinhalten die Dissoziation eines Liganden von NiLL' (Schritt 1), gefolgt von der oxidativen Addition (Schritt 2) des Arylchlorids an NiL:



**6b.** Leiten Sie unter Verwendung der steady-state-Näherung einen Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung von [NiL(Ar)Cl] her.

An den nächsten Schritten der Gesamtreaktion sind das Amin (RNH<sub>2</sub>) und <sup>t</sup>BuONa beteiligt. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich RNH<sub>2</sub> und <sup>t</sup>BuONa wurde die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von den Konzentrationen dieser Reaktanden bestimmt, wobei jeweils sämtliche anderen Reaktanden in großem Überschuss vorhanden waren.

[NaO <sup>t</sup> Bu] (mol·L <sup>-1</sup> )	0,2	0,6	0,9	1,2
Initial rate (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4,16 × 10 <sup>-5</sup>	4,12 × 10 <sup>-5</sup>	4,24 × 10 <sup>-5</sup>	4,2 × 10 <sup>-5</sup>

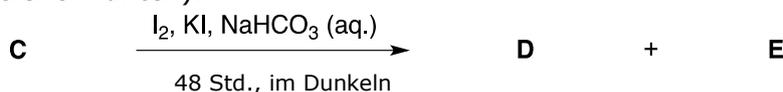
[RNH <sub>2</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )	0,3	0,6	0,9	1,2
Initial rate (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4,12 × 10 <sup>-5</sup>	4,26 × 10 <sup>-5</sup>	4,21 × 10 <sup>-5</sup>	4,23 × 10 <sup>-5</sup>

**6c.** Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich jedes einzelnen Reaktanden unter der Annahme, dass diese jeweils ganzzahlig sind.

Der katalytischen Zyklus enthält verschiedene Derivate des Katalysators als Intermediate. Der langsamste Schritt limitiert die Reaktionsgeschwindigkeit.

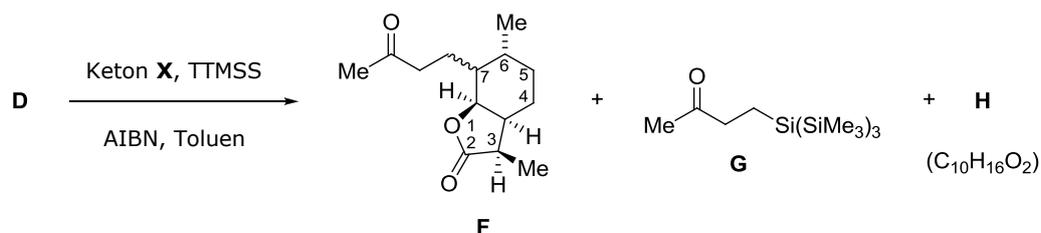


Die Säure **C** wird dann mit KI und I<sub>2</sub> in wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung einer Iod-Lactonisierung unterworfen, wobei in 70% Ausbeute die beiden diastereomeren Iodlactone **D** und **E** unterscheiden. Diese unterscheiden sich nur in der Stereochemie an C<sub>3</sub> (zur Nummerierung siehe **F** unten).



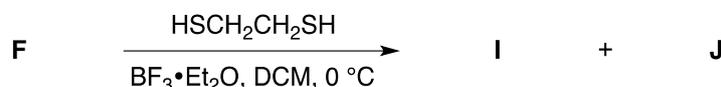
**7b.** Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) von **D** und **E**.

Das Iodlacton **D** wird dann in einer intermolekularen Radikalreaktion mit dem Keton **X** und Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) in Gegenwart katalytischer Mengen AIBN (Azobisisobutyronitril) in Toluol unter Rückfluss umgesetzt. Dabei entsteht das entsprechende alkylierte Lacton **F** in 72% Ausbeute als eine Mischung zweier Diastereomere, die sich nur in der Stereochemie an C<sub>7</sub> unterscheiden. Als Nebenprodukte entstehen zusätzlich noch Verbindung **G** (~10%) und das reduzierte Produkt **H**, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (<5%).



**7c.** Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindung **H** und des Ketons **X**.

Die Keto-Gruppe in **F** reagiert mit Ethandithiol und BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O in Dichlormethan (DCM) bei 0 °C zu zwei diastereomeren Thioketalen **I** und **J** in nahezu quantitativer Ausbeute (98%). Die Thioketalisierung erleichtert die Abtrennung des als Hauptprodukt entstandenen Isomers **J**, in dem sich die Thioketal-Gruppe relativ zur benachbarten Methylgruppe auf der entgegengesetzten Seite des Rings befindet.



**7d.** Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) von **I** und **J**.

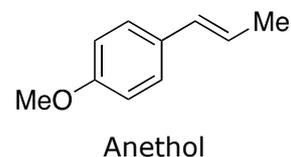
Das Isomer **J** wird anschließend alkalisch hydrolysiert und danach mit Diazomethan in 50% Ausbeute zum Hydroxymethylester **K** verestert. Der Hydroxymethylester **K** wird mit **PCC** (Pyridiumchlorochromat) als Oxidationsmittel in Dichlormethan (DCM) in den Ketomethylester **L** überführt.

Eine zweidimensionale NMR-Untersuchung der Verbindung **L** ergab, dass die beiden H-Atome, die zur neu gebildeten Carbonylgruppe benachbart sind, *cis* zueinander stehen. Damit wurde die Stereochemie der Verbindung **L** bestätigt.

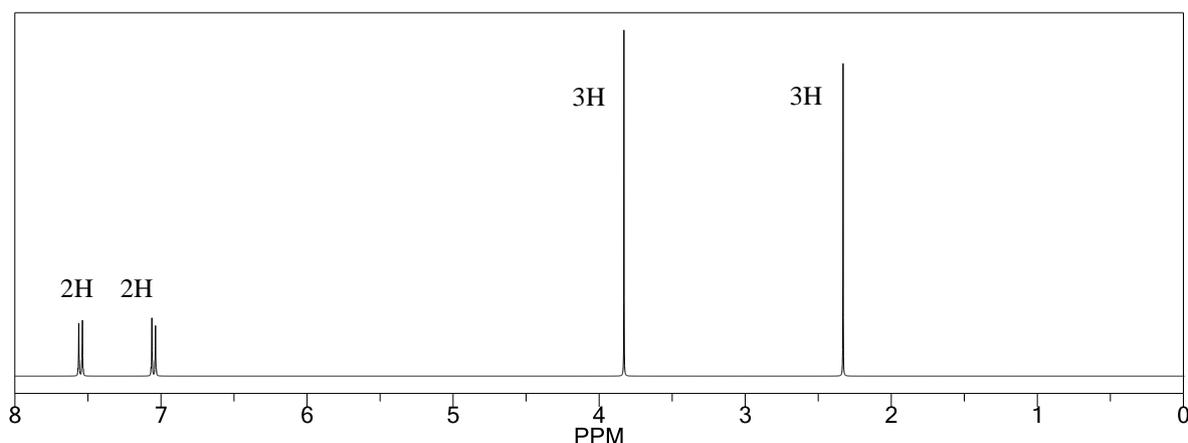


**8a.** Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **Y**<sub>1</sub> und **Y**<sub>2</sub> und ermitteln Sie die Strukturen von **Y**<sub>3</sub> und **A**, **B**, **C**, **D**. Hinweis: **A** enthält nur ein an eine Doppelbindung gebundenes H-Atom.

Anethol, eine weitere Hauptkomponente im Sternanis ist eine preiswerte Vorstufe für die Herstellung zahlreicher pharmazeutischer Wirkstoffe.



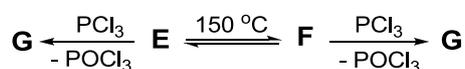
Setzt man Anethol mit Natriumnitrit in Essigsäure um, so bildet sich ein kristalliner Feststoff **E** (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Anhand des IR-Spektrums von **E** erkennt man, dass keine nicht-aromatische C=C Bindung mehr vorhanden ist. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **E** ist nachfolgend gezeigt.



**8b.** Welche der folgenden strukturellen Unterschiede zwischen **E** und Anethol kann man aus dem <sup>1</sup>H NMR Spektrum ableiten?

- i) **E** enthält eine *cis*-konfigurierte nicht-aromatische C=C-Doppelbindung, Anethol hingegen eine *trans*-konfigurierte.
- ii) **E** kann keine nicht-aromatische C=C-Doppelbindung enthalten.
- iii) **E** ist ein Additionsprodukt von Anethol und N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- iv) **E** ist ein Additionsprodukt von Anethol und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- v) **E** enthält im Gegensatz zu Anethol keine *trans*-ständigen, an eine nicht-aromatische C=C-Doppelbindung gebundenen H-Atome.

Wenn man **E** für mehrere Stunden auf 150 °C erhitzt, isomerisiert es teilweise zu **F**. Unter den gleichen Bedingungen ergibt sich ausgehend von **F** die identische Gleichgewichtsmischung wie ausgehend von **E**. Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid verlieren sowohl **E** als auch **F** ein Sauerstoffatom, wobei Verbindung **G** entsteht. Verbindungen **E** und **F** enthalten die gleichen funktionellen Gruppen.

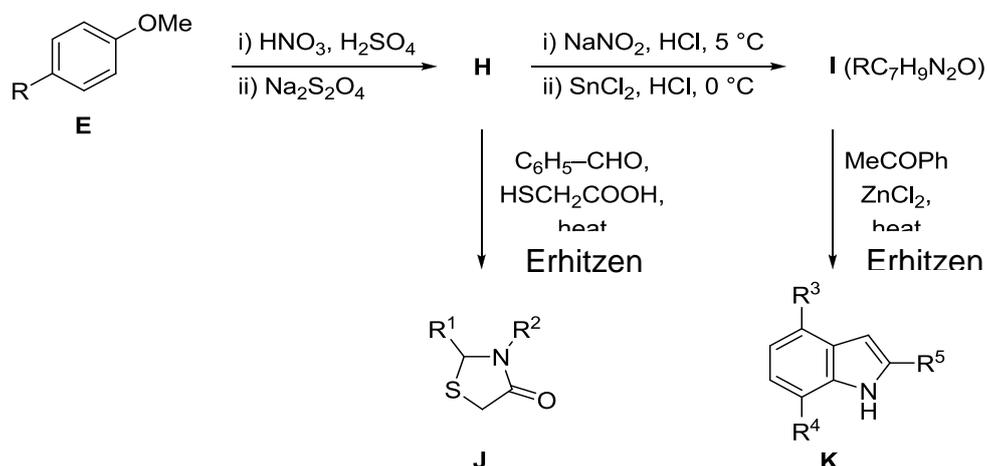


Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in **E**, **F** und **G** sind:

	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> -O	3,8 ppm	3,8 ppm	3,8 ppm
CH <sub>3</sub> -C	2,3 ppm	2,6 ppm	2,6 ppm

**8c.** Schlagen Sie Strukturen für **E**, **F** und **G** vor. Beachten Sie, dass diese Verbindungen KEINE Dreiringe enthalten.

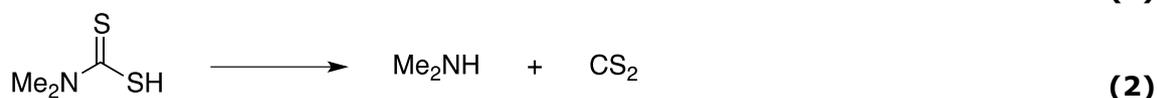
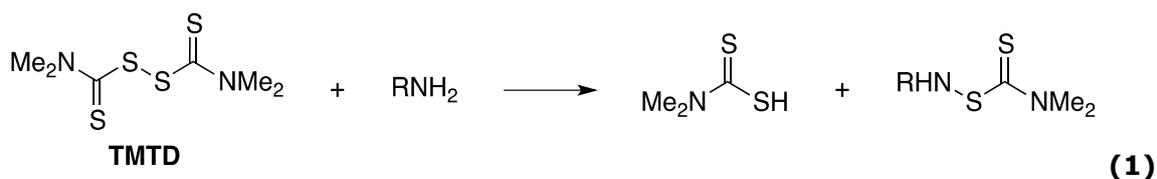
Vereinfacht lässt sich die Struktur von **E** wie nachfolgend gezeigt angeben; der Rest R ändert sich bei den nachfolgend besprochenen Reaktionen nicht. Verbindung **E** wird nitriert und anschließend mit Natriumdithionit zu **H** reduziert. Behandelt man **H** mit Natriumnitrit in wässriger Salzsäure bei 0–5 °C und reduziert anschließend mit Zinn(II)chlorid erhält man **I** (R-C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O). In einer Eintopf-Reaktion (Drei-Komponenten-Reaktion) von **H**, Benzaldehyd und Thioglycolsäure (HSCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H) entsteht **J**. Die Reaktion von **I** mit Methylphenylketon in Gegenwart ZnCl<sub>2</sub> ergibt **K**.

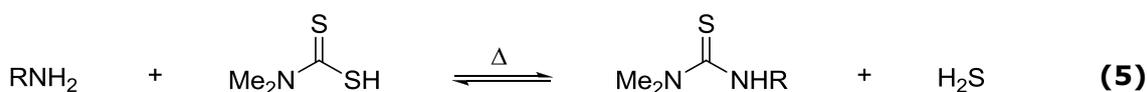
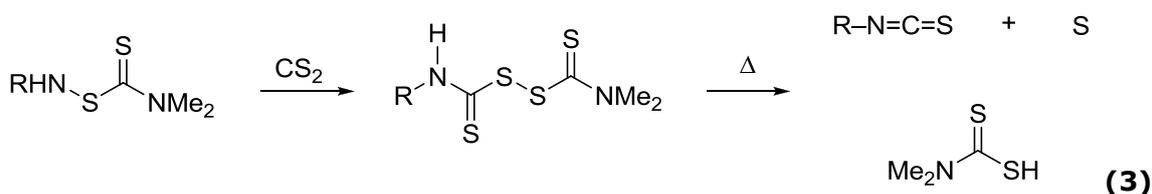


**8d.** Zeichnen Sie die Strukturen von **H**, **I**, **J** und **K**.

## Aufgabe 9 Darstellung von Heterocyclen

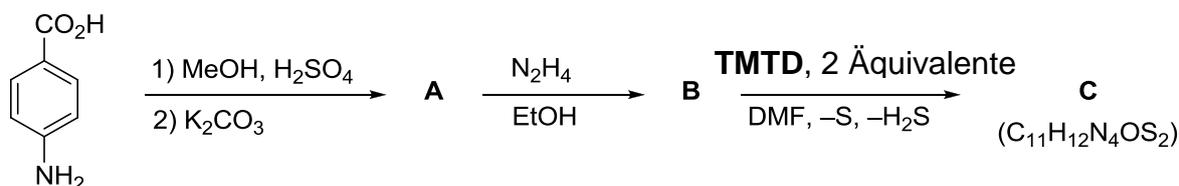
Tetramethylthiuramdisulfid (**TMTD**) ist ein nützliches Reagenz zur Darstellung verschiedener Schwefel-Stickstoff-haltiger funktioneller Gruppen und Heterocyclen. Die Reaktionen von **TMTD** mit primären Aminen sowie einige Folgereaktionen der dabei gebildeten Produkte sind im nachfolgenden Schema gezeigt:



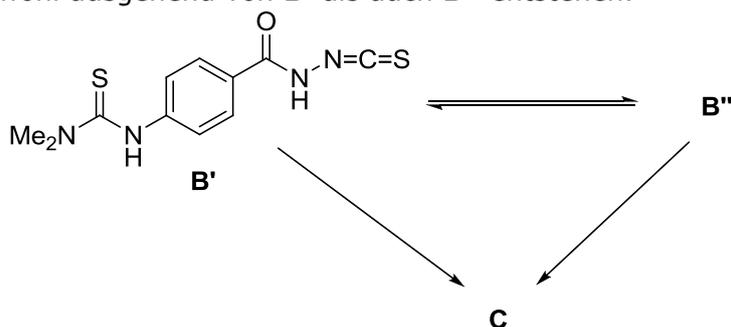


Die Umsetzung von Benzoylhydraziden (die eine nucleophile NH<sub>2</sub> Gruppe enthalten) mit **TMTD** führt zu ähnlichen Reaktionen.

Ausgehend von *p*-Aminobenzoesäure ergibt die Thiocarbamoylierung eines Aroylhydrazids mit **TMTD** Verbindung **C**. Diese enthält einen Heterocyclus.



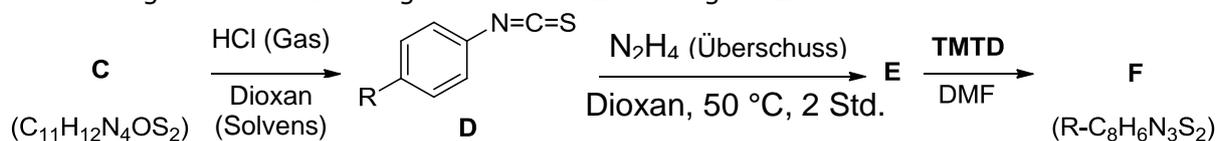
Bei der Bildung von **C** aus **B** entsteht ein Intermediat **B'**. Dieses kann zu **B''** tautomerisieren. **C** kann sowohl ausgehend von **B'** als auch **B''** entstehen.



**9a.** Zeichnen Sie die Strukturen von **A**, **B**, und **C**.

**9b.** Schlagen Sie eine Struktur für das Tautomer **B''** vor und geben Sie einen Mechanismus (mit Elektronenpfeilen) für die Bildung von **C** aus **B''** an.

Verbindung **C** wurde dann folgendermaßen zu **F** umgesetzt:



[Die Gruppe R bleibt während der gesamten nachfolgenden Reaktionen unverändert. Der Rest R braucht hier und im Folgenden nicht mehr explizit ausgeschrieben zu werden.]

**9c.** Zeichnen Sie Strukturen für **E** und **F**.

**E** erhält man allerdings nur, wenn **D** langsam zu einer Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  (in Dioxan) im Überschuss gegeben wird. Wenn man umgekehrt  $\text{N}_2\text{H}_4$  zu einer Lösung von **D** (in Dioxan) gibt, erhält man ein anderes Produkt **D'** ( $\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ ).

**9d.** Zeichnen Sie die Struktur von **D'**.

Erwärmt man **D** mit Ethanolamin ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) in Dioxan für 2 Stunden, bildet sich **G** ( $\text{R-C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$ ).

**9e.** Zeichnen Sie die Struktur von **G**.

**9f.** Erhitzt man **G** in Gegenwart von etwas *p*-Toluensulfonsäure als Katalysator, können verschiedene fünfgliedrige Heterocyclen entstehen.

- i) Zeichnen Sie 2 dieser Heterocyclen, die unterschiedliche Molekülformeln haben.
- ii) Zeichnen Sie 2 dieser Heterocyclen, die Konstitutionsisomere sind.
- iii) Zeichnen Sie 2 dieser Heterocyclen, die Stereoisomere sind.

## Praktische Klausur 23. Juli 2014

### Chemikalienliste

**Die angegebenen Konzentrationen auf den Etiketten der Gefäße sind nur ungefähre Angaben. Die genauen Konzentrationen sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.**

Chemikalie / Reagenz	Menge	Gefäß	Etikett	Sicherheits- hinweis
<b>Praktische Aufgabe 1</b>				
0,100 M KI Lösung	120 mL	Glasflasche	0.1 M KI	H320
Lösung #A1 enthält KI, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , und Stärke-Indikator in destilliertem Wasser	40 mL	Glasflasche	Solution # <b>A1</b>	H314, H302, H315, H319
Lösung #B1 enthält Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> in destilliertem Wasser	40 mL	Glasflasche	Solution # <b>B1</b>	H314, H315, H319, H335
Lösung #A2-1 enthält 5,883 × 10 <sup>-4</sup> M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , und Stärke-Indikator in destilliertem Wasser	360 mL	Glasflasche	Solution # <b>A2-1</b>	H314 H272
Lösung #B2 enthält 0,1020 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und HNO <sub>3</sub> in destilliertem Wasser	100 mL	Glasflasche	Solution # <b>B2</b>	H314, H272, H315, H319
Destilliertes Wasser	1 L	Glasflasche	H <sub>2</sub> O (Practical Problem 1)	
<b>Praktische Aufgabe 2</b>				
Artemisinin	1,000 g	Kleines Glasgefäß	Artemisinin	
Natriumborhydrid, NaBH <sub>4</sub>	0,53 g	Kleines Glasgefäß	NaBH <sub>4</sub>	H301-H311
CH <sub>3</sub> OH	20 mL	Glasflasche	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -Hexan	30 mL	Glasflasche	<i>n</i> -Hexane	H225
Cer-Färbereagenz für DC	3-5 mL	Glasflasche	Ceri reagent	
Essigsäure, CH <sub>3</sub> COOH	1 mL	1,5 mL Schraubdeckel-Gläschen	Acetic Acid	H226, H314
Ethylacetat	5 mL	Glasflasche	Ethyl acetate	
Beutel mit NaCl für Eisbad	0,5 kg	Plastikschüssel	NaCl bag	
CaCl <sub>2</sub> in Trockenrohr	5-10 g	Trockenrohr	CaCl <sub>2</sub>	H319
<b>Praktische Aufgabe 3</b>				
~ 30 wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , wässrige Lösung	40 mL	Glasflasche	~30 wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H314
1,00×10 <sup>-2</sup> M KMnO <sub>4</sub> , wässrige Lösung	50 mL	Glasflasche	~0.01 M KMnO <sub>4</sub>	H272, H302,
2,00×10 <sup>-3</sup> M EDTA, wässrige Lösung	40 mL	Glasflasche	2.00×10 <sup>-3</sup> M EDTA	H319
pH = 9-10 Puffer, wässrige Lösung, NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub>	40 mL	Glasflasche	pH = 9-10 buffer solution	H302 , H319
~20 wt% NaOH, wässrige Lösung	20 mL	Plastikflasche	~20 wt% NaOH,	H314
~3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , wässrige Lösung	15 mL	Glasflasche	~3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H314
Indikator: ETOO, fest in KCl	ca. 0.5 g	Plastikflasche	ETOO	H301

## Liste der Glasgeräte und Ausrüstung

Aufgabe	Geräte am Arbeitsplatz	Menge
Praktische Aufgabe 1 – 3	Magnetrührer mit Heizplatte	1
	Magnet-Rührstäbchen ( <b>befindet sich in Kit #1</b> )	1
	Plastikspritzflasche mit destilliertem Wasser (zum Nachfüllen nur das Wasser aus der bereitstehenden 1 L Glasflasche benutzen!)	1
	1 L Becherglas für flüssige anorganisch Abfälle	1
	250-mL Erlenmeyerkolben für flüssige organische Abfälle	1
	Reagenzglasständer mit:	
	1 mL Messpipette	1
	5 mL Messpipette (eine für Aufgabe 1; eine gekennzeichnet mit 'MeOH' für Aufgabe 2)	2
	10 mL Messpipette	1
	10 mL Vollpipette	1
	25 mL Messpipette	1
	Pasteurpipette mit Sauger	2
	Glaslöffelstab	2
	Reagenzglasbürste	1
	Glas-Stab	1
	Glas-Trichter	1
	Packung Papiertücher	1
	Schutzbrille	1
Digitalthermometer	1	
Peleus-Ball mit Gummiadapter für größere Pipetten	1	
Keramik-Büchner Trichter mit Gummiadapter	1	
Büchner Saugflasche	1	
Paar Latexhandschuhe	1	
Ein Baumwollhandschuh	1	
KIT # 1	<b>Praktische Aufgabe 1 (KIT # 1)</b>	
	Digitale Stoppuhr	1
	Isolierplatte für den Magnetrührer (Gekennzeichnet mit <b>I.P.</b> )	1
	100-mL Becherglas	6
KIT # 2	<b>Praktische Aufgabe 2 (KIT # 2)</b>	
	5 mL Messzylinder	1
	50 mL Messzylinder	2
	100 mL 2-Hals-Rundkolben mit Plastikstopfen (in Plastikschüssel)	1
	100 mL Erlenmeyerkolben	1
	Fön	1
	Petrischale mit Deckel enthaltend 1 DC-Platte, 2 Glaskapillaren in einem Papierhalter	1
	Plastikschüssel für das Eisbad	1
	Stativ mit Stativklammer	1
	DC-Kammer mit Deckel (Becherglas mit Uhrglas)	1
	Pinzette	2
	Metallspatel	1
	Sehr kleine Glasgefäße für die DC-Analyse (in einem Becherglas)	2
	Verschließbarer Plastikbeutel (enthält Wattebausch, Rundfilter-Papier, Uhrglas mit WEISSEM Schüler-Code für Aufgabe 2)	1
Leere Petrischale mit Deckel	1	

<b>KIT # 3</b>	<b>Praktische Aufgabe 3 (KIT # 3)</b>	
	50 mL Becherglas (zum Befüllen der Büretten mit der EDTA bzw. $\text{KMnO}_4$ Lösungen)	2
	25 mL Bürette mit BLAUER Graduierung	1
	25 mL Bürette mit BRAUNER Graduierung	1
	250 mL Becherglas	2
	250 mL Erlenmeyerkolben	2
	100 mL Maßkolben mit Stopfen	2
	10 mL Messzylinder	1
	100 mL Messzylinder	1
	Bürettenhalter	1
	Rolle pH Papier	1
	Verschließbarer Plastikbeutel (enthält 1 großes Rundfilter-Papier für den Glastrichter)	1
	<b>Geräte zur allgemeinen Benutzung im Saal:</b>	
Elektronische Waage mit 0,1 mg Genauigkeit (1 Waage für 6-8 Schüler)		

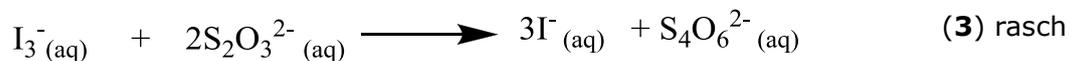
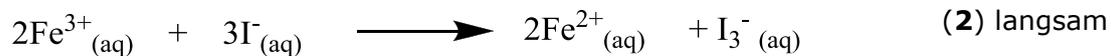
### Achtung:

**Sie MÜSSEN die Aufgaben in der angegebenen Reihenfolge durchführen: Aufgabe 1, Aufgabe 2 und dann Aufgabe 3.**

**Dies ist nötig, damit der Magnetrührer für die einzelnen Aufgaben die jeweils richtige Temperatur hat!**

**Praktische Aufgabe 1.****Oxidation von Iodid durch Eisen(III)-Ionen - eine kinetische Untersuchung basierend auf der Thiosulfat-Zeitreaktion**

Zeitreaktionen werden aufgrund ihrer eindrucksvollen Farbänderungen von Chemielehrern häufig zu Demonstrationszwecken eingesetzt. Die Oxidation von Iodid durch Eisen(III)-Ionen kann in einer schwach sauren Lösung als Zeitreaktion stattfinden. Die chemischen Vorgänge können in der Gegenwart von Thiosulfat und Stärke durch folgendes Gleichungssystem dargestellt werden:



Die Reaktion **(1)** ist ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht, das ein Reservoir an Eisen(III)- und Thiosulfat-Ionen liefert. Das in Reaktion **(2)** in Form von Triiodid ( $\text{I}_3^-$ ) erzeugte Iod wird augenblicklich von Thiosulfat wieder reduziert (Reaktion **3**). Daher ist in der Gegenwart von Thiosulfat zunächst kein Iod vorhanden. Erst wenn das gesamte Thiosulfat aufgebraucht ist, bleibt das entstehende Triiodid erhalten und kann durch Stärke entsprechend Reaktion **(4)** detektiert werden.

Die Kinetik der Reaktion **(2)** kann leicht durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten untersucht werden. Man misst dabei die Zeit zwischen dem Mischen der beiden Lösungen und der plötzlich auftretenden Farbänderung der Iod-Stärke-Reaktion **(4)**.

Für die Oxidation von Iodid durch Eisen(III)-Ionen (Reaktion **2**) ist die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt definiert:

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

Näherungsweise lässt sich die Anfangsgeschwindigkeit somit durch folgende Gleichung angeben:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

$\Delta t$  ist die gemessene Zeit zwischen dem Mischen der beiden Lösungen und dem Moment, an dem das gesamte Thiosulfat aufgebraucht ist und somit die Farbänderung stattfindet.  $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$  ist die Änderung der Eisen(III)-Ionenkonzentration in dieser Zeit.

Nehmen Sie im weiteren Verlauf an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Thiosulfatkonzentration abhängt.

Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion gilt dann:

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

und daher auch:

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

Die Anfangskonzentration von Thiosulfat ist konstant und wesentlich kleiner als die der Eisen(III)- und Iodid-Ionen.

Der oben angegebene Ausdruck erlaubt es, die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  durch das Messen der Zeit  $\Delta t$  bis zum plötzlichen Farbumschlag zu bestimmen.

Die Reaktion ist 1. Ordnung in Bezug auf  $[\text{Fe}^{3+}]$ . Sie sollen die Reaktionsordnung in Bezug auf  $[\text{I}^-]$  bestimmen. Die Gleichung für die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ist daher:

$$v_0 = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0 \cdot [\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante ist und  $y$  die Reaktionsordnung in Bezug auf  $[\text{I}^-]$ .

Sie müssen in dieser Aufgabe die Farbänderung während der Reaktion sorgfältig beobachten und sowohl die Reaktionsordnung in Bezug auf  $[\text{I}^-]$  als auch die Geschwindigkeitskonstante der Zeitreaktion bestimmen.

### **Aufbau des Experimentes**

Anleitung für die Verwendung der digitalen Stoppuhr:

1. Drücken Sie den [MODE] Knopf, bis 00:00:00 angezeigt wird.
2. Um die Stoppuhr zu starten, drücken Sie den [START/STOP] Knopf.
3. Um die Stoppuhr zu stoppen, drücken Sie wieder den [START/STOP] Knopf.
4. Um wieder auf 00:00:00 zu kommen, drücken Sie [SPLIT/RESET].

### **ACHTUNG**

- Verwenden Sie ausschließlich das destillierte Wasser auf Ihrem Arbeitsplatz (in der Spritzflasche und in der 1 L-Glasflasche), um Temperaturfluktuationen zu vermeiden.
- Die Heizfunktion des Magnetrührers muss AUSGESCHALTET sein (wie in Abbildung 1 gezeigt). Die Heizplatte darf vor Beginn des Experimentes nicht warm sein. Legen Sie die Isolierplatte (Aufschrift I.P.) als zusätzliche Isolation auf die Heizplatte.
- Starten Sie die Stoppuhr genau in dem Moment, in dem Sie die Lösungen #A und #B mischen. Stoppen Sie die Uhr unmittelbar, wenn die Lösung plötzlich dunkelblau wird.
- Das Magnet-Rührstäbchen (fassen Sie dieses immer nur mit der Pinzette an) und die Bechergläser müssen für den Wiedergebrauch mit destilliertem Wasser gespült und mit den Papiertüchern getrocknet werden.

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift**

Lösung #A (enthält  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , KI,  $\text{KNO}_3$  und Stärke) wird zunächst in einem Becherglas auf dem Magnetrührer gerührt (Rührgeschwindigkeit wie in Abb. 1 gezeigt Stufe 8). Lö-

sung #B (enthält  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{HNO}_3$ ) wird in einem Schwung zur Lösung #A gegeben, wobei *gleichzeitig die Stoppuhr gestartet wird*. Wenn die Mischung plötzlich dunkelblau wird, *stoppt man die Zeit*. Die Temperatur der Lösung wird danach mit dem digitalen Thermometer bestimmt.

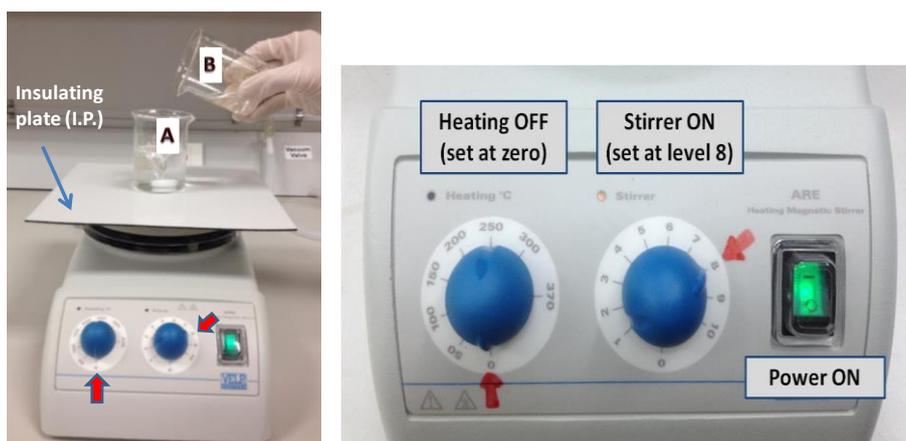


Abbildung 1. Versuchsaufbau für die kinetische Untersuchung

**Schritt 1. Testlauf, um die Farbänderung vorab einmal zu sehen**

- Für den nachfolgenden Testlauf ist das genaue Messen der Volumina nicht notwendig. Verwenden Sie die Volumenmarken auf den Bechergläsern.
- Geben Sie ca. 20 mL der Lösung #A1 in ein 100-mL Becherglas, das das Magnet-Rührstäbchen enthält. Stellen Sie das Becherglas auf die Isolierplatte auf den Magnetrührer.
- Geben Sie ca. 20 mL der Lösung #B1 in ein weiteres 100 mL Becherglas.
- Geben Sie die Lösung #B1 in einem Schwung in die Lösung #A1 und starten Sie gleichzeitig die Stoppuhr. Stoppen Sie die Uhr, wenn sich die Farbe der Mischung ändert. Sie brauchen in diesem Fall die Zeit nicht aufzuschreiben.
- Beantworten Sie die folgenden Fragen.

**Aufgabe 1.1:** Schreiben Sie die Formel der die Zeitreaktion limitierenden Spezies auf.

**Aufgabe 1.2:** Welche Ionen sind für die in diesem Experiment beobachteten Farben verantwortlich? Kreuzen Sie das richtige Kästchen an.

Farbe	Ionen
Violett	<input type="checkbox"/> $\text{Fe}^{3+}$
	<input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$
	<input type="checkbox"/> $\text{Fe}^{2+}$
	<input type="checkbox"/> Stärke- $\text{I}_5^-$
	<input type="checkbox"/> $\text{I}_3^-$
Dunkelblau	<input type="checkbox"/> $\text{Fe}^{3+}$
	<input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$
	<input type="checkbox"/> $\text{Fe}^{2+}$
	<input type="checkbox"/> Stärke- $\text{I}_5^-$
	<input type="checkbox"/> $\text{I}_3^-$

Schritt 2. Bestimmung der Reaktionsordnung  $y$  in Bezug auf  $[\text{I}^-]$  und Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$

Jetzt wird  $\Delta t$  für verschiedene Anfangskonzentrationen von KI, wie in der Tabelle angegeben, bestimmt. Wiederholen Sie die Messungen für jede KI-Konzentration so oft wie notwendig.

Hinweis: Verwenden Sie die 25 mL Messpipette für Lösung #A2-1, die 10 mL Messpipette für die KI-Lösung, die 5 mL Messpipette für Lösung #B2 und eine der beiden Büretten für Wasser. Dabei werden Sie die Bürette bei jedem Experiment aus der Spritzflasche nachfüllen müssen.

- Stellen Sie jeweils 55 mL der Lösung #A2 entsprechend der in der Tabelle angegebenen Volumina für Lösung #A2-1, KI und destilliertes Wasser her. Stellen Sie diese Lösung in einem 100 mL Becherglas mit Magnet-Rührstäbchen auf die Isolierplatte auf dem Magnetrührer.
- Geben Sie 5 mL der Lösung #B2 in ein anderes 100 mL Becherglas.
- Geben Sie die so vorbereitete Lösung #B2 in einem Schwung in die Lösung #A2. Messen Sie genau die Zeit  $\Delta t$  bis zum Farbumschlag mit der Stoppuhr.
- Die Temperatur der Lösung wird bestimmt.
- 

**Aufgabe 1.3:** Notieren Sie die Zeit  $\Delta t$  für jeden Durchgang in der Tabelle unten. Sie müssen nicht alle Spalten in der Tabelle ausfüllen. Notieren Sie für jede Konzentration von KI Ihren gewählten Wert der Reaktionszeit ( $\Delta t_{\text{accepted}}$ ) und der Temperatur. Nur diese Werte  $\Delta t_{\text{accepted}}$  und  $T_{\text{accepted}}$  werden bewertet.

Nr.	55 mL Lösung #A2									$\Delta t_{\text{accepted}}$ (s)	$T_{\text{accepted}}$ (°C)
	#A2-1 (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	KI (mL)	Durchgang 1		Durchgang 2		Durchgang 3			
				$\Delta t$ (s)	$T$ (°C)	$\Delta t$ (s)	$T$ (°C)	$\Delta t$ (s)	$T$ (°C)		
1	20,4	31,6	3,0								
2	20,4	30,1	4,5								
3	20,4	28,6	6,0								
4	20,4	27,4	7,2								
5	20,4	25,6	9,0								

**Sobald Sie alle notwendigen Daten für Aufgabe 1 bestimmt haben, sollten Sie mit der praktischen Arbeit von Aufgabe 2 beginnen, bevor Sie mit Aufgabe 1 fortfahren. In Aufgabe 2 haben Sie nämlich eine Reaktion, die eine Stunde dauert.**

**Aufgabe 1.4:** Füllen Sie die Tabelle unten aus und zeichnen Sie mit diesen Daten den entsprechenden Graphen.

Hinweis: Zeichnen Sie den Graphen so groß wie möglich.

Nr.	1	2	3	4	5
$\ln([I^-]_0/M)$	- 5,30	- 4,89	- 4,61	- 4,42	- 4,20
$\Delta t_{\text{accepted}}$ (s)					
$\ln(\Delta t_{\text{accepted}} / s)$					

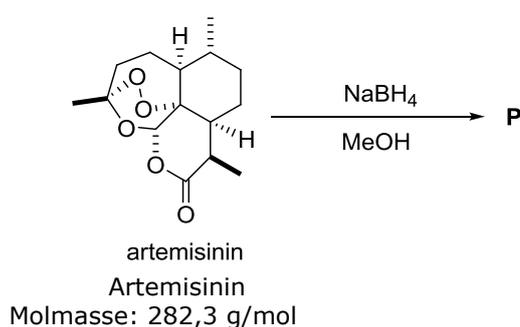
**Aufgabe 1.5:** Zeichnen Sie eine Ausgleichsgerade in Ihren Graphen und verwenden Sie diese, um die Reaktionsordnung  $y$  in Bezug auf  $[I^-]$  zu bestimmen.

**Aufgabe 1.6:** Vervollständigen Sie die Tabelle unten und berechnen Sie  $k$  für jede Iodid-Konzentration. Geben Sie Ihren daraus gewählten Wert für die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{accepted}}$ ) mit der richtigen Einheit an. Bedenken Sie, dass die Reaktion in Bezug auf  $[Fe^{3+}]$  1. Ordnung ist.

Nr.	$\Delta t_{\text{accepted}}$ (s)	$[Fe^{3+}]_0$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$[I^-]_0$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$k$
1			5,0		
2			7,5		
3			10,0		
4			12,0		
5			15,0		
$k_{\text{accepted}} = \dots\dots\dots$					

## Praktische Aufgabe Nr. 2. Synthese eines Artemisinin-Derivates

Artemisinin (auch bekannt als *Quinghaosu*) ist ein Antimalaria-Wirkstoff, der aus der gelben Blume *Artemisia annua L.* in Vietnam gewonnen wird. Dieser Wirkstoff ist hochaktiv gegen den Chloroquin-resistenten Erreger *Plasmodium falciparum*. Allerdings ist Artemisinin sowohl in Wasser als auch in Öl schlecht löslich, wodurch seine Anwendung als Medikament eingeschränkt ist. Daher ist die Synthese neuer Derivate eine wichtige Aufgabe. Die Reduktion von Artemisinin ist eine Möglichkeit, solche Derivate herzustellen. Eine konkrete Reaktion ist in Schema 2.1 gezeigt.

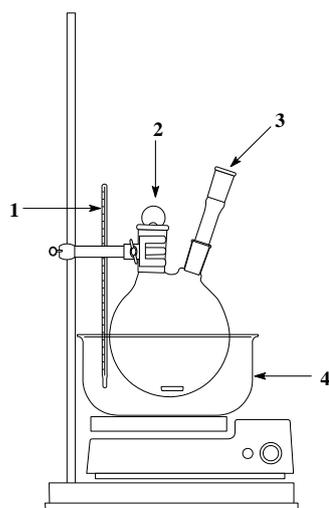


Schema 2.1

In dieser praktischen Aufgabe werden Sie Artemisinin zu einem Produkt **P** reduzieren und dessen Reinheit mittels Dünnschichtchromatographie (DC) überprüfen.

### Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.1 gezeigt.



1: Digitalthermometer; 2: Plastik-Stopfen, 3:  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr; 4: Eisbad

**Abbildung 2.1.** experimenteller Aufbau für die Synthese

## Durchführung

### Schritt 1. Reduktion von Artemisinin

1. Bereiten Sie ein Eisbad mit einer Temperatur zwischen  $-20$  und  $-15$  °C vor, indem Sie zerstoßenes Eis und Natriumchlorid in der Plastikschüssel mischen (ungefähres Verhältnis von NaCl : Eis = 1 : 3). Überprüfen Sie die Temperatur mit dem Digitalthermometer. Stellen Sie das Eisbad auf den Magnetrührer. Legen Sie drei Papiertücher zwischen die Schüssel und den Magnetrührer.
2. Setzen Sie das  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr auf den kleinen Hals des 2-Hals-Rundkolbens. Verschießen Sie die zweite Öffnung mit dem Plastik-Stopfen.
3. Geben Sie ein Magnet-Rührstäbchen in den trockenen Rundkolben und befestigen Sie den Kolben mit der Klammer am Stativ, so dass er in das Eisbad eintaucht. Achten Sie auf das Einhalten der Temperatur mit dem Digitalthermometer.
4. *Heben Sie eine kleine Menge (ca. 2 mg) des Artemisinins für die spätere Dünnschichtanalyse auf.*  
Füllen Sie dann die gesamte Menge des Artemisinins (1 Gramm) durch die große Öffnung in den Kolben.
5. Geben Sie durch den Glastrichter 15 mL Methanol hinzu (abgemessen mit dem 50 mL Messzylinder). Verschießen Sie den Kolben wieder mit dem Stopfen und schalten Sie den Magnetrührer an (*Stufe 4*). Starten Sie die Stoppuhr, um die Zeit zu messen.
6. Nach ca. 5 min öffnen Sie den Stopfen und geben Sie mit dem Spatel vorsichtig innerhalb von 15 Minuten in kleinen Portionen insgesamt 0,53 g Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) hinzu. Verschießen Sie zwischendurch jeweils wieder den Kolben. (*Vorsicht: Gibt man das  $\text{NaBH}_4$  zu schnell hinzu, kommt es zu einer heftigen Reaktion und es bilden sich Nebenprodukte*).  
Rühren Sie anschließend die Reaktionsmischung für weitere 50 Minuten. Es ist wichtig, dass die Temperatur des Eisbades dabei die ganze Zeit unterhalb von  $-5$  °C bleibt. Füllen Sie eventuell Eis/Kochsalzmischung nach und entfernen Sie überschüssiges Wasser.  
Kühlen Sie das Schraubdeckel-Gläschen mit der Essigsäure (1 mL) im Eisbad.

**Während der Wartezeit sollten Sie mit den Berechnungen aus Aufgabe 1 weitermachen, die weiter unten stehenden Fragen zu dieser Aufgabe beantworten und bereits die nächsten experimentellen Schritte vorbereiten.**

7. Bereiten Sie im 100 mL Erlenmeyerkolben mit Hilfe des Eisbades 50 mL eiskaltes destilliertes Wasser vor.  
Füllen Sie ca. 20-22 mL *n*-Hexan in den 50 mL Messzylinder und kühlen Sie es ebenfalls im Eisbad.

Nachdem die Reaktion beendet ist (nach 50 min) kühlen Sie den Kolben weiterhin im Eisbad und achten Sie darauf, dass die Temperatur unterhalb von 0 °C bleibt. Entfernen Sie das CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr und den Stopfen. Geben Sie durch die große Öffnung mit der Pasteurpipette langsam ca. 0,5 mL der eiskalten Essigsäure in den Reaktionskolben, bis der pH-Wert zwischen 6 und 7 liegt. (Geben Sie dazu mit dem Glasstab eine kleine Menge der Reaktionslösung auf das pH-Papier.)

Geben Sie unter Rühren langsam innerhalb von 2 Minuten die 50 mL eiskaltes Wasser zur Reaktionsmischung. Dabei bildet sich ein Weißer Niederschlag.

8. Bauen Sie die Vakuum-Filtrations-Apparatur auf. Legen Sie den Papierfilter in den Büchner-Trichter, befeuchten Sie das Filterpapier mit etwas destilliertem Wasser und legen Sie Vakuum an.

Entfernen Sie das Rührstäbchen mit dem Spatel aus dem Kolben und gießen Sie die Reaktionsmischung auf den Filter. Waschen Sie den Niederschlag dreimal mit jeweils 10 mL eiskaltem Wasser (*ebenfalls wie oben beschrieben mit Hilfe des Eisbades bereitet*). Waschen Sie den Niederschlag zweimal mit jeweils 10 mL eiskaltem *n*-Hexan, das Sie bereits im Eisbad vorbereitet haben.

Danach saugen Sie das Produkt ca. 5 min trocken. Wenn Sie kein Vakuum mehr benötigen, schließen Sie den Vakuumbahn. Überführen Sie das getrocknete Produkt vollständig auf das mit Ihrem Code beschriftete Uhrglas. Stellen Sie das Uhrglas danach in die Petrischale und Verschießen diese.

**Aufgabe 2.1:** *Ihr Produkt wird später vom Laborassistenten eingesammelt, getrocknet und danach zur Ausbeutebestimmung gewogen.*

## **Schritt 2. Dünnschichtchromatographische Analyse Ihres Produktes**

1. Überprüfen Sie als erstes, ob Ihre DC-Platte unbeschädigt ist. Falls Sie beschädigt ist, können Sie diese ohne Punktabzug gegen eine neue eintauschen! Benutzen Sie den Bleistift, um die DC genau wie in Abbildung 2.2 gezeigt zu beschriften. Zeichnen Sie sowohl die Start- als auch die Frontlinie, sowie die beiden Startpunkte für das Edukt und das Produkt ein. Achten Sie dabei genau auf die angegebenen Maße und Abstände in der Abbildung. Schreiben Sie auch Ihren Code oben auf die Dünnschichtplatte (mit Bleistift).
2. Von der zuvor zurückbehaltenen kleinen Menge Artemisinin lösen Sie ca. 1 mg (*eine kleine Spatelspitze*) in dem bereitgestellten, beschrifteten kleinen Glasgefäße in ca. 0,5 mL Methanol (verwenden Sie dazu die 5 mL Messpipette). Lösen Sie ebenso eine kleine Menge (ca. 1 mg) Ihres gereinigten Produktes in ca. 1 mL Methanol in dem entsprechend beschriftetem kleinen Gläschen.

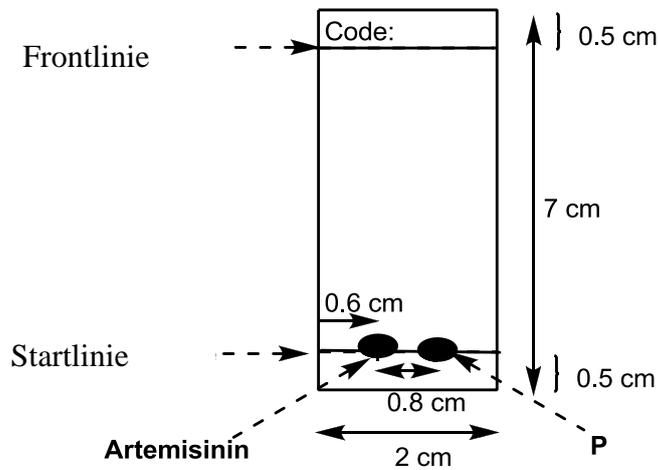


Abbildung 2.2. Anleitung zur Beschriftung der DC-Platte

3. Tüpfeln Sie mit den beiden Glaskapillaren die Artemisinin-Lösung und die Produkt-Lösung auf die Dünnschichtplatte.
4. Bereiten Sie mithilfe des 5 mL Messzylinders 5 mL einer Mischung von *n*-Hexan/Ethylacetat (7/3, v/v) als Laufmittel vor. Geben Sie diese Mischung in die DC-Kammer (das bereitgestellte Becherglas mit Uhrglas als Deckel). (*Hinweis: Das Laufmittel darf die aufgetragenen Spots nicht berühren. Wenn Sie die DC wie in Abbildung 2.2 vorbereitet haben, sollte dies auch nicht passieren*). Verschließen Sie die DC-Kammer, schwenken Sie diese mehrfach leicht um und lassen Sie sie für 2 min stehen.

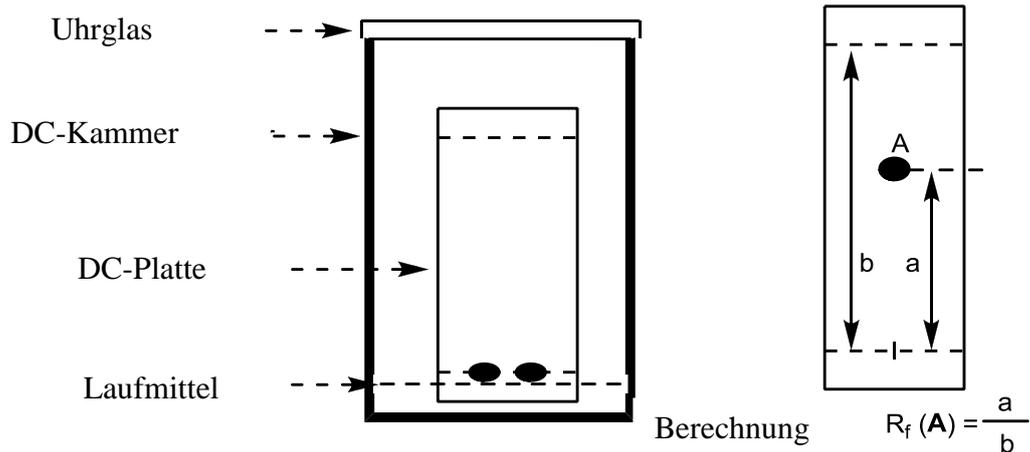


Abbildung 2.3. DC-Platte in der DC-Kammer (links), Definition des  $R_f$  Wertes (rechts)

5. Stellen Sie die DC-Platte senkrecht in die DC-Kammer. Entwickeln Sie die DC-Platte solange, bis das Laufmittel genau die vorher eingezeichnete Frontlinie erreicht hat. (*Hinweis: Nutzen Sie die Wartezeit, um bereits einige der nachfolgenden Fragen zu beantworten, aber behalten Sie Ihre DC-Platte im Auge!*)

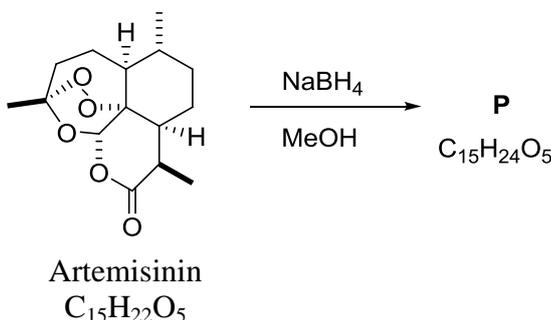
6. Sobald das Laufmittel die eingezeichnete Frontlinie erreicht, entnehmen Sie die DC-Platte mit der Pinzette. Trocknen Sie die DC-Platte mit dem Fön (Stufe 1, nicht zu heiß werden lassen).
7. Tauchen Sie mithilfe der Pinzette den Wattebausch in das Cer-Färbereagenz. *Achten Sie darauf, dass die Pinzette möglichst selbst nicht mit der Cer-Lösung in Kontakt kommt, da ansonsten unter Umständen durch Metallspuren der Pinzette Ihre gesamte DC-Platte angefärbt wird.* Benetzen Sie vorsichtig die gesamte DC-Platte mit der Färbelösung.
8. Erhitzen Sie die DC-Platte mit dem Fön (Stufe 2), bis die blauen Spots des Artemisinins und des Produktes erscheinen (*Achtung: Stufe 3 ist bei diesem Fön „cold“*).
9. Bitten Sie den Laborassistenten Ihre fertige DC-Platte zu fotografieren. Achten Sie darauf, dass Ihr Code auf der DC-Platte sichtbar ist.
10. Markieren Sie alle Spots mit einem Bleistift und berechnen Sie die  $R_f$  Werte des Artemisinins und Ihres Produktes (*siehe Anleitung in Abbildung in 2.3*). Legen Sie Ihre DC-Platte in die leere Petrischale.

**Aufgabe 2.2:** Tragen Sie Ihre berechneten  $R_f$  Werte in die Tabelle ein und bestimmen Sie das Verhältnis.

**Aufgabe 2.3:** Geben Sie an, wie viele Spots insgesamt auf Ihrer DC-Platte sichtbar sind.

### Schritt 3. Identifizierung Ihres Produktes P

Ihr bei der Reduktion des Artemisinins entstandenes Produkt **P** besteht aus zwei Stereoisomeren. Vergleicht man das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) eines dieser beiden Isomere mit dem Spektrum des Artemisinins, so findet man zwei zusätzliche Signale: ein Dublett bei  $\delta_{\text{H}} = 5,29$  ppm und ein breites Singulett bei  $\delta_{\text{H}} = 2,82$  ppm.



**Aufgabe 2.4:** Zeichnen Sie die Strukturformel von P.

(Sie brauchen dabei die absolute Konfiguration der Stereozentren nicht anzugeben).

**Aufgabe 2.5:** In welcher Beziehung stehen die beiden Stereoisomere des Produktes P zueinander? Kreuzen Sie die richtige Box an!

### **Praktische Aufgabe 3.**

#### **Analyse eines wasserhaltigen Zink-Eisen(II)-oxalat-Doppelsalzes**

Das Zink-Eisen(II)-oxalat-Doppelsalz ist eine übliche Vorstufe in der Synthese von Zinkferrit, das aufgrund seiner interessanten magnetischen Eigenschaften breite Anwendung in unterschiedlichsten elektronischen Geräten findet. Jedoch kommen solche Mischsalze abhängig von der Art der Herstellung in verschiedenen Zusammensetzungen sowie auch mit variierendem Wassergehalt vor.

In dieser Aufgabe werden Sie eine reine Probe wasserhaltigen Zink-eisen(II)-oxalats (**Z**) analysieren, um dessen empirische Summenformel zu bestimmen.

#### **Durchführung**

*Die Konzentration der  $\text{KMnO}_4$ -Standardlösung ist an der Laborwand angegeben.*

Bringen Sie ein sauberes 250 mL Becherglas zum Laborassistenten bei den Waagen, der Ihnen eine reine Probe von Z zur Analyse geben wird.

Wägen Sie zwischen 0,7 – 0,8 g der reinen Probe Z exakt auf einem Wägepapier ein.

Überführen Sie die eingewogene Probe sofort vollständig in das 250 mL Becherglas und notieren Sie die eingewogene Masse (**m**, Gramm) in der untenstehenden Tabelle.

**Aufgabe 3.1:** *Notieren Sie die Masse der reinen Probe von Z.*

#### **Analyse von Z**

Messen Sie ca. 30 mL der 30 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit dem 100 mL Messzylinder ab und überführen Sie diese in das 250 mL Becherglas, welches Ihre exakt eingewogene Probe an reinem Z enthält.

Um das Lösen Ihrer Probe zu beschleunigen, können Sie diese mit dem beheizbaren Magnetrührer erwärmen. Aber Vorsicht: Bringen Sie die Mischung NICHT zum Kochen. *Benutzen Sie NICHT das Digitalthermometer, da dieses durch die Säure beschädigt werden kann.*

Nachdem sich der Feststoff komplett aufgelöst hat, entfernen Sie das Becherglas von der Heizplatte und kühlen Sie dieses auf Raumtemperatur. Nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hat, überführen Sie sie vollständig in einen 100 mL Maßkolben und füllen Sie diesen mit destilliertem Wasser bis zur 100 mL Marke auf. Die so erhaltene Lösung wird im folgenden Lösung C genannt.

Füllen Sie die Bürette mit brauner Graduierung mit der standardisierten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Benutzen Sie dazu das entsprechend gekennzeichnete Becherglas.

Füllen Sie die Bürette mit blauer Graduierung mit der standardisierten EDTA-Lösung. Benutzen Sie dazu das entsprechend gekennzeichnete Becherglas.

#### **Schritt 1: Titration mit $\text{KMnO}_4$**

a) Überführen Sie 5,00 mL der **Lösung C** mit der 5 mL Messpipette in einen 250 mL Er-lenmeyerkolben.

- b) Geben Sie etwa 2 mL der 30 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, etwa 3 mL der 3,0 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung und etwa 10 mL destilliertes Wasser hinzu. Erhitzen Sie das Gemisch bis es heiß ist, OHNE es zum Kochen zu bringen.
- c) Titrieren Sie die heiße Lösung mit der standardisierten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und notieren Sie den jeweiligen Füllstand (vorher/nachher) der Bürette in der unten stehenden Tabelle. Am Umschlagspunkt färbt sich die Lösung rosa. Wiederholen Sie die Titration nach Bedarf und notieren Sie den von Ihnen gewählten Wert an verbrauchter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $V_1$  in mL) in der unten stehenden Tabelle.

**Aufgabe 3.2:** *Notieren Sie die Volumina an verbrauchter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung*

**Aufgabe 3.3:** *Kann man anstelle von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Lösen und anschließender Analyse der Probe Z auch wässrige  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  verwenden?*

### **Schritt 2: Titration mit EDTA**

Reinigen Sie die beiden zuvor benutzten 250 mL Bechergläser für diesen Teil des Experiments.

Pipettieren Sie 10,00 mL der Lösung **C** mit der Vollpipette in ein 250 mL Becherglas. Erwärmen Sie die Lösung unter Rühren auf dem Magnetheizrührer, OHNE sie zum Kochen zu bringen. Fügen Sie dem Becherglas ca. 15 mL der 20 wt%  $\text{NaOH}$ -Lösung zu und rühren Sie die Mischung für weitere ca. 3 – 5 min auf der Heizplatte. Dabei wird  $\text{Fe}^{3+}$  vollständig als Eisenhydroxid ausfallen, während sämtliche  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen als ionischer  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Komplex in Lösung bleiben.

Legen Sie den Rundfilter in den Glastrichter und filtrieren Sie die heiße Suspension direkt in einen 250 mL Erlenmeyerkolben. Achten Sie von nun an exakt auf die Volumina, da Sie eine Standardlösung von genau 100 mL aus dem Filtrat herstellen werden.

Nutzen Sie die Zeit während der Filtration, um in einem 250 mL Becherglas ca. 50 mL destilliertes Wasser zu erwärmen.

Waschen Sie dann den Niederschlag auf dem Filterpapier mindestens 5-mal mit kleinen Mengen (ca. 5 mL) des vorgewärmten destillierten Wassers. Lassen Sie das Filtrat abkühlen und transferieren Sie dieses mit Hilfe des gesäuberten Glastrichters quantitativ in einen 100 mL Maßkolben. Füllen Sie den Maßkolben mit destilliertem Wasser exakt bis zur 100 mL-Marke. Diese so erhaltene Lösung wird im folgenden Lösung D genannt.

Pipettieren Sie 10,00 mL der Lösung D mit der Vollpipette in einen 250 mL Erlenmeyerkolben und fügen Sie ca. 10 mL der Pufferlösung sowie eine kleine Menge ETOO-Indikator mit Hilfe des Glaslöffelstabs hinzu. Mischen Sie gut, um eine violette Lösung zu erhalten.

Titrieren Sie die Lösung mit der standardisierten EDTA-Lösung und notieren Sie den jeweiligen Füllstand der Bürette (vorher/nachher) in der unten stehenden Tabelle. Am Umschlagspunkt färbt sich die Lösung blau. Wiederholen Sie die Titration nach Bedarf und

notieren Sie den von Ihnen gewählten Wert an verbrauchter EDTA-Lösung ( $V_2$  in mL) in der unten stehenden Tabelle.

**Aufgabe 3.4:** Notieren Sie die Volumina an verbrauchter EDTA-Lösung

**Schritt 3: Bestimmung der empirischen Summenformel von Z**

**Aufgabe 3.5:** Berechnen Sie die Stoffmenge in mol an  $Zn^{2+}$ ,  $n_{Zn^{2+}}$ , in 100 mL der Lösung C.

**Aufgabe 3.6:** Geben Sie die Reaktionsgleichungen (als Ionengleichungen) für die stattfindenden Redoxreaktionen bei der  $KMnO_4$ -Titration an.

**Aufgabe 3.7:** Berechnen Sie die Stoffmenge in mol  $Fe^{2+}$ ,  $n_{Fe^{2+}}$ , in 100 mL der Lösung C. Dazu brauchen Sie die exakte Konzentration der  $KMnO_4$ -Lösung, die an der Laborwand angegeben ist.

**Aufgabe 3.8:** Berechnen Sie die Stoffmenge in mol an  $C_2O_4^{2-}$ -Anionen,  $n_{C_2O_4^{2-}}$ , in 100 mL der Lösung C.

**Aufgabe 3.9:** Berechnen Sie die Stoffmenge in mol an Wasser,  $n_{H_2O}$ , in der abgewogenen Ausgangsprobe Z.

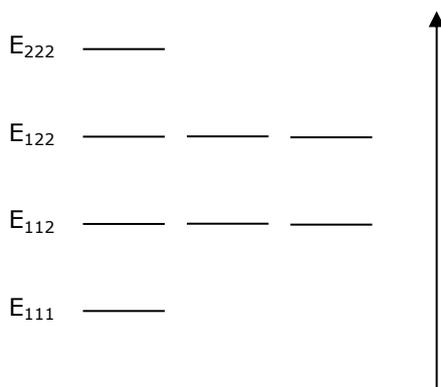
**Aufgabe 3.10:** Geben Sie empirische Summenformel von Z an:

## Die Lösungen der theoretischen Klausur

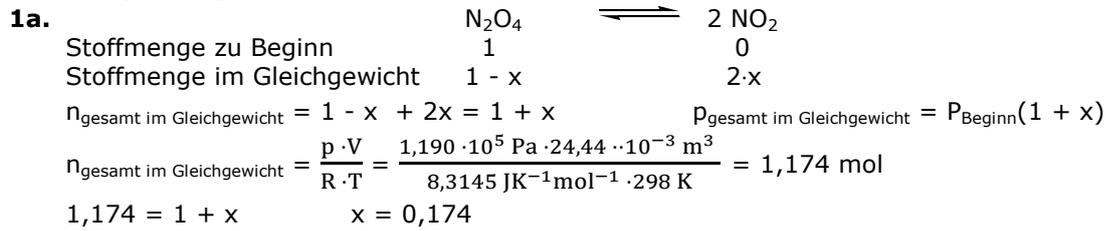
### Lösung Aufgabe 1

- $\lambda = 65,01 \cdot \frac{(k+2)^2}{2k+1}$  mit  $k = 4$ ;  $\lambda = 260,0 \text{ nm}$
  - $E = \frac{n^2 h^2}{8 mL^2}$   $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \Rightarrow$   
 $\Delta E = \frac{h^2}{8 mL^2} [(k+1)^2 - k^2] = \frac{h^2}{8 mL^2} [2k + 1]$  mit  $L = (k+2) \cdot 1,40 \text{ \AA}$ :  
 $\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h^2 (2k+1)}{8 m [(k+2) \cdot 1,40 \cdot 10^{-10}]^2} \Rightarrow \lambda = \frac{8 m [(k+2) \cdot 1,40 \cdot 10^{-10}]^2}{h (2k+1)}$   
 $\lambda = \frac{8 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \cdot (1,40 \cdot 10^{-10})^2}{6,6261 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{(k+2)^2}{2k+1} \text{ m}$   
 $\lambda = 6,462 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(k+2)^2}{2k+1} \text{ m} = 64,62 \cdot \frac{(k+2)^2}{2k+1} \text{ nm} \Rightarrow B_{\text{calc}} = 64,6 \text{ nm}$
  - Mit  $\lambda = 600 \text{ nm}$  ergibt sich  $\frac{600}{64,62} = 9,825 = \frac{(k+2)^2}{2k+1}$   
 $k^2 - 14,57 k - 5,285 = 0$   $k_1 = 14,92$  ( $k_2 = -0,355$ )  
 $k = 15 \Rightarrow$  die Formel des Polyens ist  $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH} = \text{CH})_{13} - \text{CH} = \text{CH}_2$
  - $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \frac{h^2}{8 mL^2} [2k + 1]$   
 $\Delta E = \frac{(6,6261 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \cdot (1,40 \cdot 10^{-10})^2} \cdot \frac{2k+1}{(k+2)^2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta E = 1851 \cdot \frac{2k+1}{(k+2)^2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Für das Polyen mit  $k = 15$ ;  $\Delta E = 199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
  - $L_x = L_y = L_z$ ;  $E_{xyz} = \frac{h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8 mL^2}$   
 $E_{111} = \frac{h^2(1^2 + 1^2 + 1^2)}{8 mL^2} = \frac{3 h^2}{8 mL^2}$   
 $E_{112} = \frac{h^2(1^2 + 1^2 + 2^2)}{8 mL^2} = \frac{6 h^2}{8 mL^2} = E_{121} = E_{211}$   
 $E_{122} = \frac{h^2(1^2 + 2^2 + 2^2)}{8 mL^2} = \frac{9 h^2}{8 mL^2} = E_{212} = E_{221}$
- 5b.  $E_{111}$ : nur ein Zustand.  
 $E_{112}$ : dreifach degeneriert, entweder  $n_x$  oder  $n_y$  oder  $n_z$  kann gleich 2 sein.  
 $E_{122}$ : dreifach degeneriert, entweder  $n_x$  oder  $n_y$  oder  $n_z$  kann gleich 1 sein.  
 $E_{222}$ : nur ein Zustand.

Energiediagramm



## Lösung Aufgabe 2



Im Gleichgewicht:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1-x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{1-0,174}{1+0,174} \cdot 1,190 \text{ bar} = 0,837 \text{ bar}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2 \cdot x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{2 \cdot 0,174}{1+0,174} \cdot 1,190 \text{ bar} = 0,353 \text{ bar}$$

$$K_{298} = \frac{(p(\text{NO}_2)/p^0)^2}{(p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^0)} = \frac{(0,353/1)^2}{0,837/1} = 0,1489$$

Bei 298 K:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{298} = (-8,3145 \cdot 298 \cdot \ln 0,1489) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4719 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**1b.  $\Delta G^0$  bei 348 K:**

$$n_{\text{gesamt im Gleichgewicht}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,886 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 24,44 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 348 \text{ K}} = 1,593 \text{ mol}$$

$1,593 = 1 + x \quad x = 0,593$

Im Gleichgewicht:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1-x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{1-0,593}{1+0,593} \cdot 1,886 \text{ bar} = 0,482 \text{ bar}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2 \cdot x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}} = \frac{2 \cdot 0,593}{1+0,593} \cdot 1,886 \text{ bar} = 1,404 \text{ bar}$$

$$K_{348} = \frac{(p(\text{NO}_2)/p^0)^2}{(p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^0)} = \frac{(1,404/1)^2}{0,482/1} = 4,0897$$

Bei 348 K:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{348} = (-8,3145 \cdot 348 \cdot \ln 4,0897) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4075 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{348}^0 = -4,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta H^\circ - 348 \text{ K} \cdot \Delta S^\circ \quad (1)$$

$$\Delta G_{298}^0 = 4,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta H^\circ - 298 \text{ K} \cdot \Delta S^\circ \quad (2)$$

$$(2) - (1) \Rightarrow$$

$$\Delta S^\circ = 0,176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 4,720 + 298 \times 0,176$$

$$\Delta H^\circ = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.**  $\Delta U = q + w$ ; durch die Turbine ausgeführte Arbeit  $w(\text{Luft}) = -w$   
 $q = 0 \Rightarrow w(\text{Luft}) = \Delta U = C_{v,m}(\text{Luft})[T_3 - T_4]$

**3.**  $\ln \frac{K_{440}}{K_{348}} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left[ \frac{1}{348} - \frac{1}{440} \right] = \frac{57200}{8.3145} \cdot \left[ \frac{1}{348} - \frac{1}{440} \right]$

$$\Rightarrow \ln K_{440} = 5,542$$

$$K_{440} = 255,2$$



$n_{\text{gesamt im Gleichgewicht}} = 1 - x + 2x = 1 + x$ 
 $p_{\text{gesamt im Gleichgewicht}} = 12,156 \text{ bar}$

Im Gleichgewicht:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1-x}{1+x} \cdot 12,156 \text{ bar} \quad p(\text{NO}_2) = \frac{2 \cdot x}{1+x} \cdot 12,156 \text{ bar}$$

$$K_{440} = \frac{(p(\text{NO}_2)/p^0)^2}{(p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^0)} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x} \cdot 12,156/1\right)^2}{\frac{1-x}{1+x} \cdot 12,156/1} = 255,2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = \frac{255,2}{12,156}$$

$$\frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = 20,99 \Rightarrow \frac{4x^2}{1-x^2} = 20,99 \quad 4x^2 = 20,99 - 20,99x^2$$

$$\Rightarrow x = 0,92 \quad n_{\text{gesamt}} = 1 + x = 1,92$$

$$W_{N_2O_4} = 1,92 \cdot C_{v,\text{air}} \cdot (T_3 - T_4) \Rightarrow \frac{W_{N_2O_4}}{W_{\text{air}}} = 1,92$$

### Lösung Aufgabe 3

1a. Paramagnetisch

1b. Oxidationszahl von Ag<sup>I</sup> : +1

Oxidationszahl von Ag<sup>II</sup> : +3

1c. Koordinationszahl der o-Atome: 3

1d. Anzahl Ag<sup>I</sup> = 1

Anzahl Ag<sup>III</sup> = 2

1e. Diamagnetisch

Ag<sup>I</sup> hat d<sup>10</sup> Konfiguration ⇒ diamagnetisch; Ag<sup>III</sup> ist quadratisch planar mit d<sup>8</sup> Konfiguration also auch diamagnetisch



2a.  $U_{\text{Gitter}}$  of  $Ag^I Ag^{III} O_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Gitter}}(Ag^I Ag^{III} O_2) &= 2 \Delta H_f^\circ(O^{2-}) + \Delta H_f^\circ(Ag^+) + \Delta H_f^\circ(Ag^{3+}) - \Delta H_f^\circ(Ag^I Ag^{III} O_2) \\ &= [(2 \times 249 - 2 \times 141 + 2 \times 844) + (284,9 + 737,2) + (284,9 + 737,2 + 2080,2 + 3367,2) - (-24,3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 9419,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_{\text{Gitter}}(Ag^I Ag^{III} O_2) &= \Delta H_{\text{Gitter}}(Ag^I Ag^{III} O_2) - 4 \cdot R \cdot T \\ &= (9419,9 - 10,0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 9409,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$U_{\text{Gitter}}$  of  $Cu^{II} O$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Gitter}}(Cu^{II} O) &= \Delta H_f^\circ(O^{2-}) + \Delta H_f^\circ(Cu^{2+}) - \Delta H_f^\circ(Cu^{II} O) \\ &= [(249 - 141 + 844) + (337,4 + 751,7 + 1964,1) - (-157,3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4162,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$U_{\text{Gitter}}(Cu^{II} O) = \Delta H_{\text{Gitter}}(Cu^{II} O) - 2 \cdot R \cdot T = (4162,5 - 5,0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4157,5$$

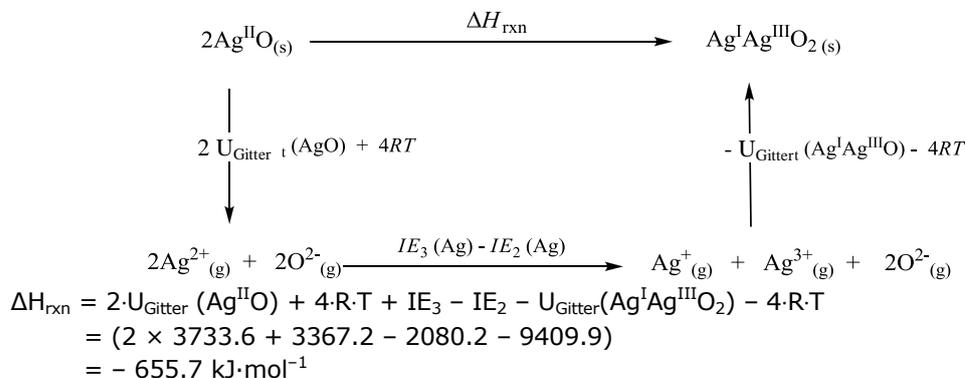
2b.  $V_m(Ag^{II} O) = V_m(Ag^{II} Ag^{III}_2 O_4) - V_m(Ag^{III}_2 O_3) = (0.08985 - 0.06182) \text{ nm}^3 = 0.02803 \text{ nm}^3$

Aus der Beziehung  $U_{\text{lat}} = C \times (V_m)^{-1/3}$  ergibt sich

$$\frac{U_{\text{Gitter}}(Ag \text{ oxide})}{U_{\text{Gitter}}(Cu \text{ oxide})} \approx \left[ \frac{V_m(Cu \text{ oxide})}{V_m(Ag \text{ oxide})} \right]^{1/3}$$

$$U_{\text{Gitter}}(Ag^{II} O) = 4157,5 \cdot \sqrt[3]{\frac{0.02030}{0.02803}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 3733,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2c.



2d.  $Ag^I Ag^{III} O_2$



**4a.**

- $n(\text{Ag})$  in 0,6164 g **Z** =  $n(\text{AgCl}) = 0,001$  mol
- $n(\text{SO}_4^{2-})$  von 0,6160 g **Z** =  $n(\text{BaSO}_4) = 0,002$  mol
- Massenprozent Ag =  $0,001 \cdot 107,87 / 0,6164 \cdot 100 \% = 17,50 \%$
- Massenprozent  $\text{SO}_4^{2-}$  =  $0,002 \cdot 96,06 / 0,6164 \cdot 100 \% = 31,17 \%$
- Von EA:

$$n(\text{Ag}^{2+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = \frac{17,50}{107,85} : \frac{31,17}{192,12} : \frac{38,96}{12,01} : \frac{3,28}{1,01} : \frac{9,09}{14,01} = 1 : 2 : 20 : 20 : 4$$

Die Summenformel von **Z** lautet:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$

$$\text{Ausbeute} = \frac{1,719}{\frac{0,500}{169,87} \cdot 616,4} \cdot 100 \% = 94,7 \%$$

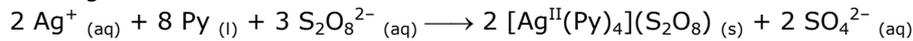
**4b.**

$$\sqrt{n \cdot (n + 2)} = 1,78 \quad (n \text{ ist die Anzahl ungepaarter Elektronen von Ag})$$

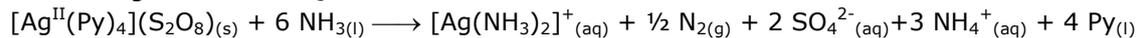
$n = 1$ , entspricht  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ( $d^9$ )

Die sinnvollste Formel für **Z** ist  $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{Py})_4](\text{S}_2\text{O}_8)$

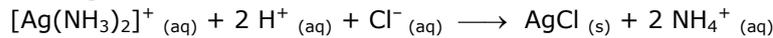
**4c.** Bildung von **Z**:



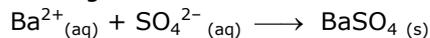
Zersetzung von **Z** mit  $\text{NH}_3$ :



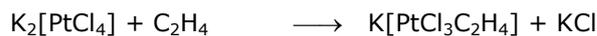
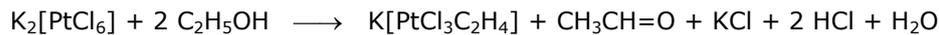
Bildung von **D**:



Bildung von **E**:



## Lösung Aufgabe 4

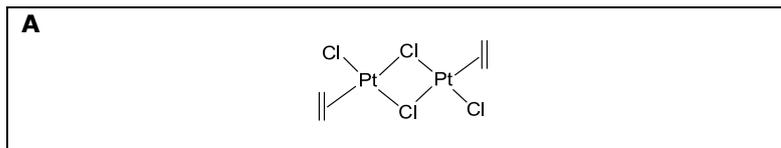


**1b.**  $195 + 3 \times 35 + 2 \times 12 + 4 \times 1 = 328$

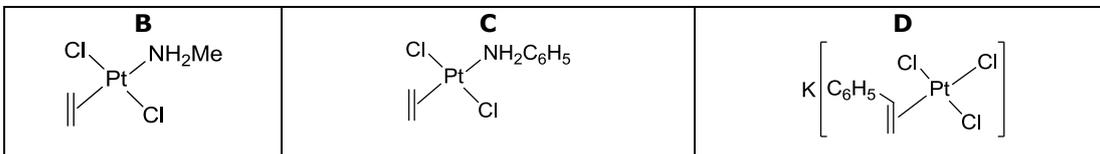
**2.**

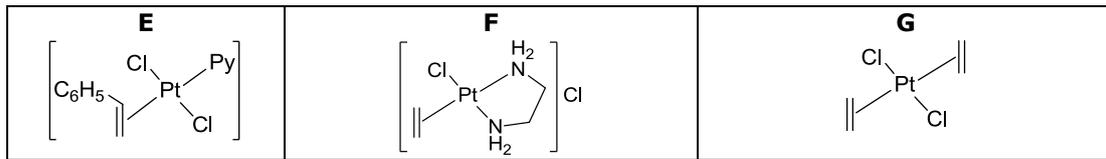
Struktur	Anzahl unterschiedlicher Umgebungen von Wasserstoff	Anzahl unterschiedlicher Umgebungen von Kohlenstoff
<b>Z1</b>	2	2
<b>Z2</b>	2	2
<b>Z3</b>	2	2
<b>Z4</b>	1	1
<b>Z5</b>	2	1

**3a.**



**3b.**





3c.

Struktur	<b>D</b>	<b>F</b>
Treibende Kraft(s)	i	iii und iv

### Lösung Aufgabe 5



Konzentration von  $H^+$ :  $[H^+] = [OH^-] + [A^-] + [B^-]$

In der sauren Lösung kann ( $pH = 3,75$ ), kann  $[OH^-]$  vernachlässigt werden  $\Rightarrow$

$$[H^+] = [A^-] + [B^-] \quad (1)$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \text{und} \quad [HA] = [HA]_i - [A^-] \quad (\text{mit } [HA]_i = \text{Ausgangskonzentration})$$

$$\Rightarrow [H^+] \cdot [A^-] = K_{HA} \cdot [HA] = K_{HA} \cdot ([HA]_i - [A^-])$$

$$\Rightarrow [A^-] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]_i}{K_{HA} + [H^+]} \quad \text{und auf gleiche Weise,} \quad [B^-] = \frac{K_{HB} \cdot [HB]_i}{K_{HB} + [H^+]}$$

Substitution in Eq (1):

$$[H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]_i}{K_{HA} + [H^+]} + \frac{K_{HB} \cdot [HB]_i}{K_{HB} + [H^+]}$$

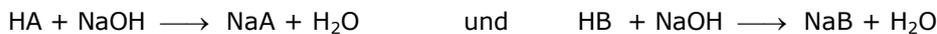
Da  $K_{HA}$ ,  $K_{HB}$  sehr viel kleiner als  $[H^+]$  sind

$$[H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]_i}{[H^+]} + \frac{K_{HB} \cdot [HB]_i}{[H^+]}$$

$$1,74 \times 10^{-7} \cdot [HA]_i + 1,34 \cdot 10^{-7} \cdot [HB]_i = [H^+]^2 = (10^{-3,75})^2$$

$$1,74 \times [HA]_i + 1,34 \times [HB]_i = 0,316 \quad (2)$$

Neutralisationsreaktionen:



$$n_{HA} + n_{HB} = n_{NaOH}$$

$$\Rightarrow ([HA]_i + [HB]_i) \cdot 0,1 \text{ L} = 0,220 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L}$$

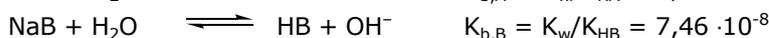
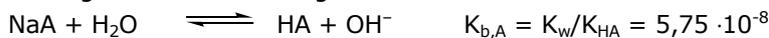
$$[HA]_i + [HB]_i = 0,220 \text{ mol/L} \quad (3)$$

Lösen von (2) und (3) ergibt:  $[HA]_i = 0,053 \text{ mol/L}$  und  $[HB]_i = 0,167 \text{ mol/L}$

Konzentration von HA = 0,053 mol/L

Konzentration von HB = 0,167 mol/L

2. Lösung Y enthält 0,06 mol/L NaA und 0,04 mol/L NaB, Die Lösung ist basisch,  $OH^-$  wurde durch die folgenden Reaktionen gebildet:



und es ist  $[H^+] + [HA] + [HB] = [OH^-]$

In der basischen Lösung kann  $[H^+]$  vernachlässigt werden:

$$[HA] + [HB] = [OH^-] \quad (4)$$

$$K_{b,A} = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} \quad \text{and} \quad [A^-] = 0,06 - [HA]$$

$$\Rightarrow [HA] = \frac{K_{b,A} \cdot 0,06 \text{ mol/L}}{K_{b,A} + [OH^-]} \quad \text{and, similarly,} \quad [HB] = \frac{K_{b,B} \cdot 0,04 \text{ mol/L}}{K_{b,B} + [OH^-]}$$

Substitution in Eq, (4):  $\frac{K_{b,A} \cdot 0,06 \text{ mol/L}}{K_{b,A} + [OH^-]} + \frac{K_{b,B} \cdot 0,04 \text{ mol/L}}{K_{b,B} + [OH^-]} = [OH^-]$

Nehmen Sie an, dass  $K_{b,A}$  und  $K_{b,B}$  viel kleiner als  $[OH^-]$  (\*) sind  $\Rightarrow$

$$[OH^-]^2 = (5,75 \cdot 10^{-8} \times 0,06 + 7,46 \cdot 10^{-8} \times 0,04) \text{ (mol/L)}^2$$

$$[OH^-] = 8,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (\text{die Annahme (*) ist bestätigt})$$

$$\Rightarrow pOH = 4,10 \text{ and } pH = 9,90$$

3. HA in der verdünnten Lösung:  $[A^-] = \alpha \times [HA]_i$        $[HA] = (1 - \alpha) \times [HA]_i$   
 $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

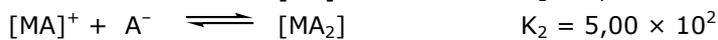
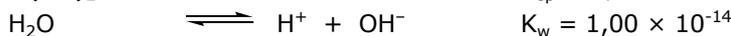
Diese Gleichgewichtskonzentrationen eingesetzt in den Term für  $K_{HA}$ :

$$K_{HA} = \frac{10^{-7} \cdot \alpha \cdot [HA]}{(1 - \alpha) \cdot [HA]} \quad \Rightarrow \quad \frac{10^{-7} \cdot \alpha}{(1 - \alpha)} = 1,74 \cdot 10^{-7} \quad \Rightarrow \alpha = 0,635$$

In gleicher Weise für HB:  $\frac{10^{-7} \cdot \alpha}{(1 - \alpha)} = 1,34 \cdot 10^{-7} \quad \Rightarrow \alpha = 0,573$

$\Rightarrow$  prozentuale Protolyse von HA = 65,5 %  
 prozentuale Protolyse von HB = 57,3 %

4. Gleichgewichte in der Lösung:



Löslichkeit von  $M(OH)_2 = s = [M^{2+}] + [MA^+] + [MA_2] + [MB^+] + [MB_2]$

pH von **Z** = 10,0

$$[M]^{2+} = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{3,10 \cdot 10^{-12}}{(10^{-4})^2} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Bei pH = 10,0:

$$[A^-]_{\text{gesamt}} = \frac{K_{HA} \cdot 0,06 \text{ mol/L}}{K_{HA} + 10^{-10}} = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$[MA^+] = K_1 \cdot [M^{2+}] \cdot [A^-] = 2,1 \cdot 10^3 \cdot 3,10 \cdot 10^{-4} \cdot [A^-] = 0,651 \cdot [A^-] \quad (5)$$

$$[MA_2] = K_1 \cdot K_2 \cdot [M^{2+}] \cdot [A^-]^2 = 325,5 \cdot [A^-]^2 \quad (6)$$

$$[A^-]_{\text{gesamt}} = [A^-] + [MA^+] + 2 \cdot [MA_2] = 0,06 \text{ mol/L} \quad (7)$$

Substituieren Sie (5) und (6) in (7):

$$[A^-] + 0,651 \cdot [A^-] + 2 \cdot 325,5 \times [A^-]^2 = 0,06$$

$$\Rightarrow [A^-] = 8,42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituieren Sie diesen Wert in (5) und (6):

$$[MA^+] = 0,651 \cdot [A^-] = 5,48 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[MA_2] = 325,5 \cdot [A^-]^2 = 2,31 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

In gleicher Weise  $[B^-]_{\text{gesamt}} = 0,04 \text{ mol/L}$

$$[MB^+] = K_1 \cdot [M^{2+}] \cdot [B^-] = 6,2 \cdot 10^3 \cdot 3,10 \cdot 10^{-4} \cdot [B^-] = 1,92 \cdot [B^-] \quad (8)$$

$$[MB_2] = K_1 \cdot K_2 \cdot [M^{2+}] \cdot [B^-]^2 = 634,3 \cdot [B^-]^2 \quad (9)$$

$$[B^-]_{\text{gesamt}} = [B^-] + [MB^+] + 2 \times [MB_2] = 0,04 \text{ M} \quad (10)$$

Substituieren Sie (8) und (9) in (10):

$$[B^-] + 1,92 \cdot [B^-] + 2 \cdot 634,3 \cdot [B^-]^2 = 0,04$$

$$\Rightarrow [B^-] = 4,58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituieren Sie diesen Wert in (8) und (9):

$$[MB^+] = 1,92 \cdot [B^-] = 8,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[MB_2] = 634,3 \cdot [B^-]^2 = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow$  Für die Löslichkeit  $s'$  von  $M(OH)_2$  in Z

$$s' = 3,10 \cdot 10^{-4} + 5,48 \cdot 10^{-3} + 2,31 \cdot 10^{-2} + 8,79 \cdot 10^{-3} + 1,33 \cdot 10^{-2} = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

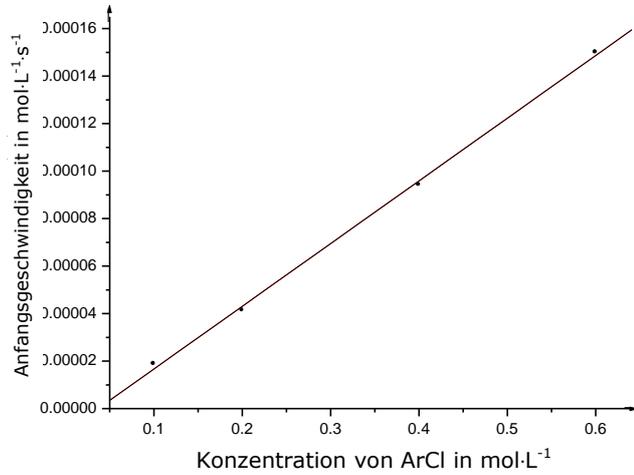
Löslichkeit von  $M(OH)_2$  in Z =  $5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,

### Lösung Aufgabe 6

6a.

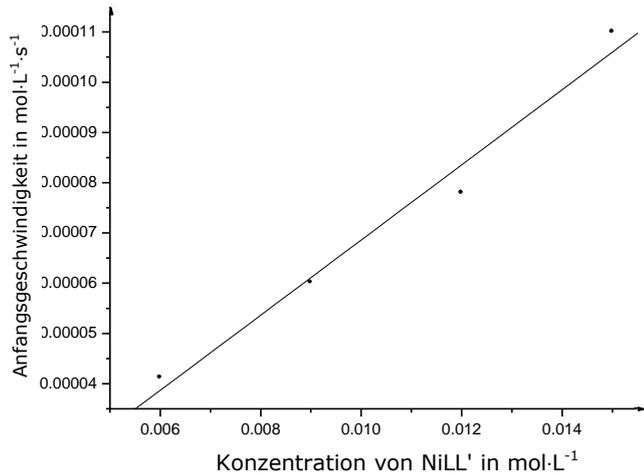
[ArCl] in mol·L <sup>-1</sup>	Anfangsgeschwindigkeit in mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
0,1	$1,88 \cdot 10^{-5}$
0,2	$4,13 \cdot 10^{-5}$
0,4	$9,42 \cdot 10^{-5}$
0,6	$1,50 \cdot 10^{-4}$

Ordnung bezogen auf [ArCl] = 1



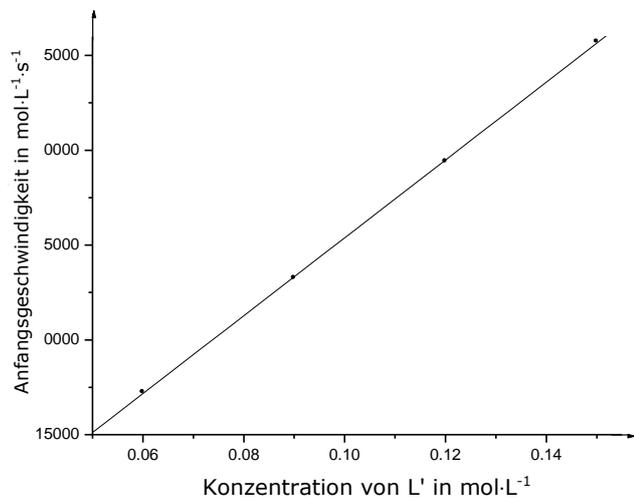
[NiLL'] in mol·L <sup>-1</sup>	Anfangsgeschwindigkeit in mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$6 \times 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$
$9 \times 10^{-3}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$
$1.2 \times 10^{-2}$	$7,80 \cdot 10^{-5}$
$1.5 \times 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$

Ordnung bezogen auf [NiLL'] = 1



[L'] in mol·L <sup>-1</sup>	Anfangsg. in mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	1/(Anfangsg.) in mol <sup>-1</sup> ·L·s
0,06	$5,8 \cdot 10^{-5}$	17240
0,09	$4,3 \cdot 10^{-5}$	23260
0,12	$3,4 \cdot 10^{-5}$	29412
0,15	$2,8 \cdot 10^{-5}$	35710

Ordnung bezogen auf [L'] = -1

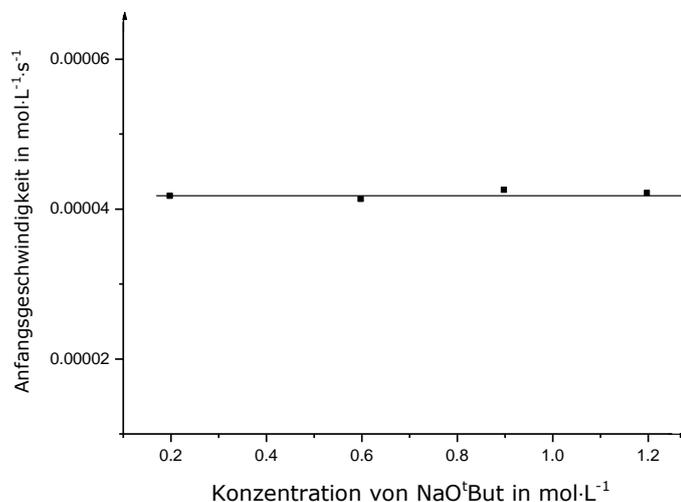


6b. 
$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]} = \frac{k_1 (k_2 / k_{-1}) [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{[\text{L}'] + (k_2 / k_{-1}) [\text{ArCl}]}$$

6c.

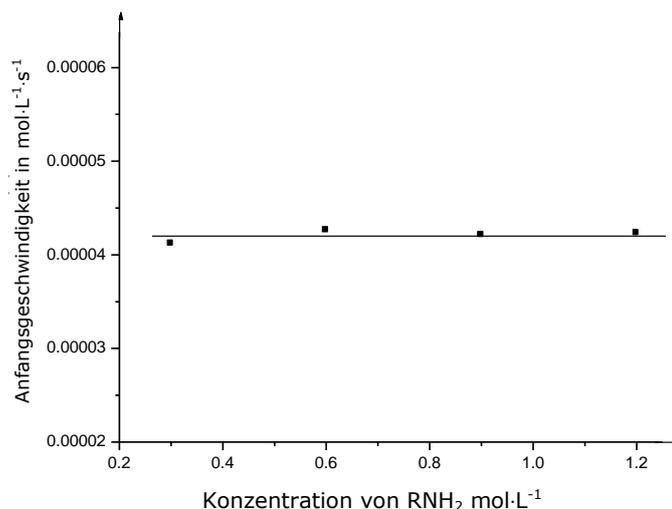
[NaO <sup>t</sup> Bu] in mol·L <sup>-1</sup>	Anfangsg. in mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
0,2	4,16 · 10 <sup>-5</sup>
0,6	4,12 · 10 <sup>-5</sup>
0,9	4,24 · 10 <sup>-5</sup>
1,2	4,20 · 10 <sup>-5</sup>

Ordnung bezogen auf [NaO<sup>t</sup>Bu] = 0



[RNH <sub>2</sub> ] in mol·L <sup>-1</sup>	Anfangsg. in mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
0,3	4,12 · 10 <sup>-5</sup>
0,6	4,26 · 10 <sup>-5</sup>
0,9	4,21 · 10 <sup>-5</sup>
1,2	4,23 · 10 <sup>-5</sup>

Ordnung bezogen auf [RNH<sub>2</sub>] = 0



6d. Benutzt man den Mechanismus dargestellt durch die Reaktionen (1) bis (4) ergibt

$$\frac{d[\text{NiLL}']}{dt} = -k_1 \cdot [\text{NiLL}'] + k_{-1} \cdot [\text{NiL}] \cdot [\text{L}']$$

$$\frac{d[\text{NiL}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NiLL}'] - k_{-1} \cdot [\text{NiL}] \cdot [\text{L}'] - k_2 \cdot [\text{NiL}] \cdot [\text{ArCl}] + k_4 \cdot [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}]$$

Die Anwendung der steady-state Annäherung auf die Konzentrationen der Zwischenprodukte ergibt

$$\frac{d[\text{NiL}]}{dt} = 0$$

$$k_1[\text{NiLL}'] = k_{-1}[\text{NiL}][\text{L}'] + k_2[\text{NiL}][\text{ArCl}] - k_4[\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2[\text{NiL}][\text{ArCl}] - k_3[\text{RNH}_2][\text{NaO}^t\text{Bu}] [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}] = 0$$

$$[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}] = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{[\text{ArCl}] [\text{NiL}]}{[\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}]}{dt} = k_3[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] - k_4[\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}] = 0$$

$$[\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}] = \frac{k_3}{k_4} \cdot [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] \quad (3)$$

Substitution von (2) in (3):

$$[\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}] = \frac{k_3}{k_4} \cdot [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] \cdot \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{[\text{ArCl}] [\text{NiL}]}{[\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} = \frac{k_2}{k_4} \cdot [\text{ArCl}] [\text{NiL}] \quad (4)$$

Substitute Equation (4) into Equation (1):

$$k_1[\text{NiLL}'] = k_{-1}[\text{NiL}][\text{L}'] + k_2[\text{NiL}][\text{ArCl}] - k_4 \cdot \frac{k_2}{k_4} \cdot [\text{ArCl}] [\text{NiL}] = k_{-1}[\text{NiL}][\text{L}'] \quad (5)$$

Stoffmengenbilanz des Katalysators

$$[\text{NiLL}']_0 = [\text{NiLL}'] + [\text{NiL}] + [\text{NiLAr}(\text{Cl})] + [\text{NiLAr}(\text{Cl})\text{NHR}]$$

$$[\text{NiLL}']_0 = \frac{k_{-1}}{k_1} [\text{NiL}][\text{L}'] + [\text{NiL}] + \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{[\text{ArCl}] [\text{NiL}]}{[\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2}{k_4} \cdot [\text{ArCl}] [\text{NiL}]$$

$$[\text{NiLL}']_0 = [\text{NiL}] \left( \frac{k_{-1}}{k_1} [\text{L}'] + 1 + \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{[\text{ArCl}]}{[\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2}{k_4} \cdot [\text{ArCl}] \right)$$

$$[\text{NiL}] = [\text{NiLL}']_0 \cdot$$

$$\frac{k_1 k_3 k_4 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]}{k_{-1} k_3 k_4 [\text{L}'] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] + k_1 k_3 k_4 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] + k_1 k_2 k_4 [\text{ArCl}] + k_1 k_2 k_3 [\text{ArCl}] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} \quad (6)$$

Substitution von (6) in die Differentialgleichung für  $[\text{ArCl}]$ ,  $-\frac{d[\text{ArCl}]}{dt} = k_2[\text{ArCl}][\text{NiL}]$ , ergibt die folgende Vorhersage für die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem gegebenen Mechanismus:

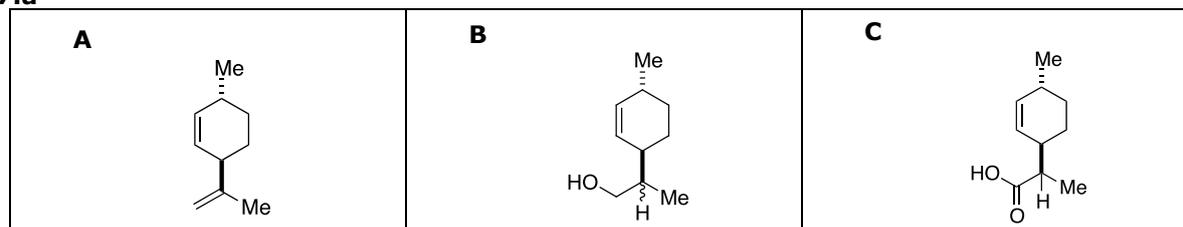
$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{d[\text{ArCl}]}{dt} = k_2[\text{ArCl}][\text{NiL}] =$$

$$\frac{k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{ArCl}] [\text{NiLL}']_0 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]}{k_{-1} k_3 k_4 [\text{L}'] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] + k_1 k_3 k_4 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}] + k_1 k_2 k_4 [\text{ArCl}] + k_1 k_2 k_3 [\text{ArCl}] [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]}$$

**6.e**  $\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{d[\text{ArCl}]}{dt} = k_2[\text{ArCl}] [\text{NiL}] = \frac{k_1 k_2 [\text{ArCl}] [\text{NiLL}']_0}{k_{-1} [\text{L}']}$

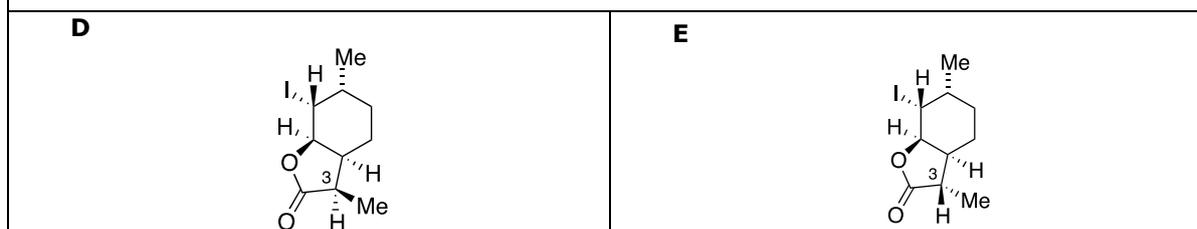
## Lösung Aufgabe 7

7.a



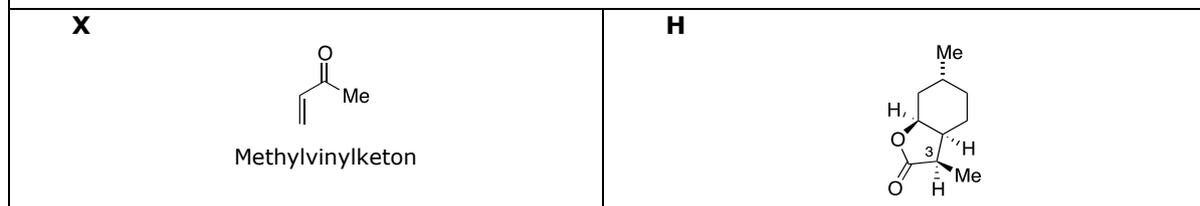
7.b

Die Säure **C** wurde in die diastereomeren Iodlactone **D** and **E** (Epimere mit dem chiralen Zentrum C<sub>3</sub>) umgewandelt.



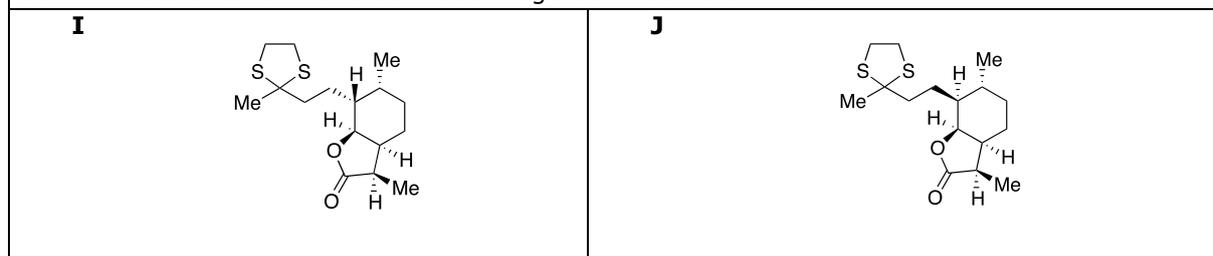
**7.c**

Da das alkylierte Lacton **F** bekannt ist, kann man ableiten, dass **X** Methylvinylketon ist. **H** ist das reduzierte Produkt von **D**.



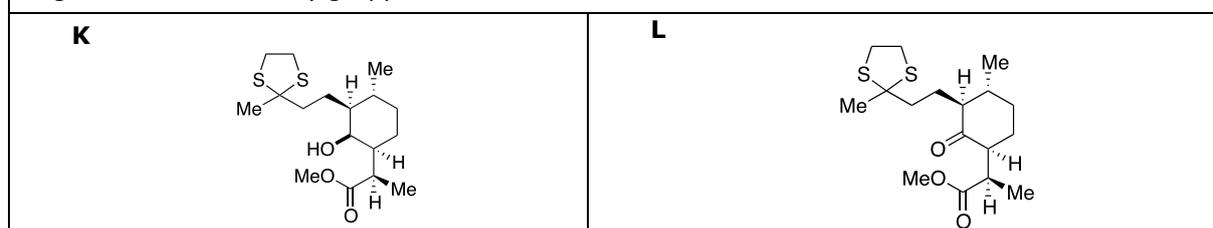
**7.d**

Die Ketogruppe des Lactons **F** reagierte mit Ethandithiol und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Dichlormethan, was zu den Thioketallactonen **I** und dem überwiegendem Isomer **J** führt.



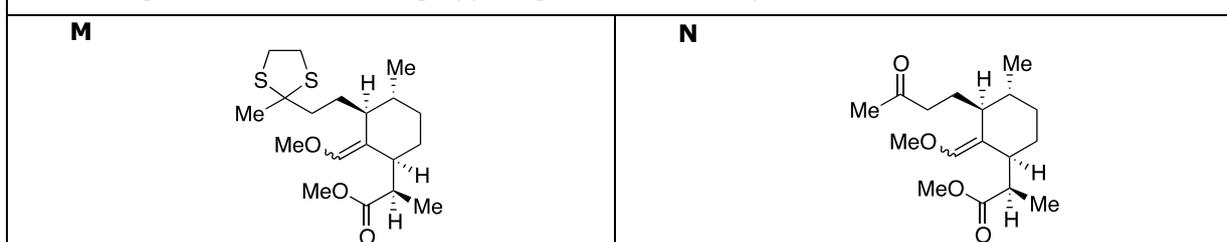
**7.e**

Hydrolyse gefolgt von Esterbildung von **J** ergibt den Hydroxyester **K**. Oxidation der Hydroxygruppe von **K** durch PCC führt zum Ketoester **L**, in dem die zwei Protonen angrenzend zur Carbonylgruppe cis-orientiert sind.



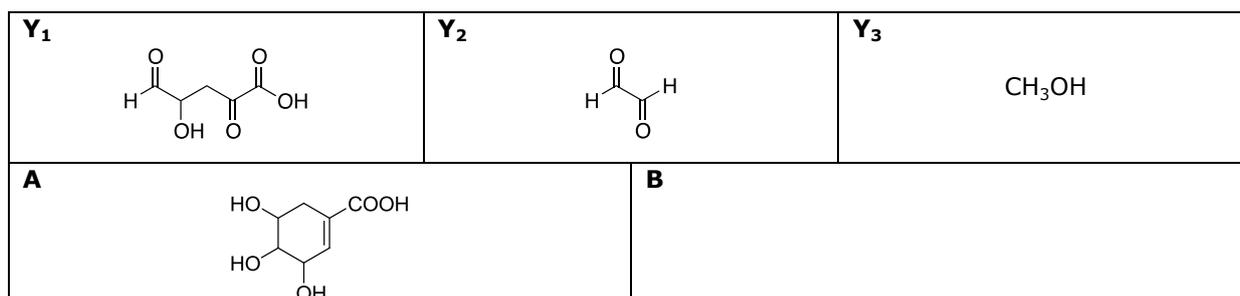
**7.f**

Die Wittig -Reaktion des Ketons **L** führt zur Bildung des Methylvinylethers **M**. Entfernung der Thioketal-Schutzgruppe ergibt das Zwischenprodukt **N**.

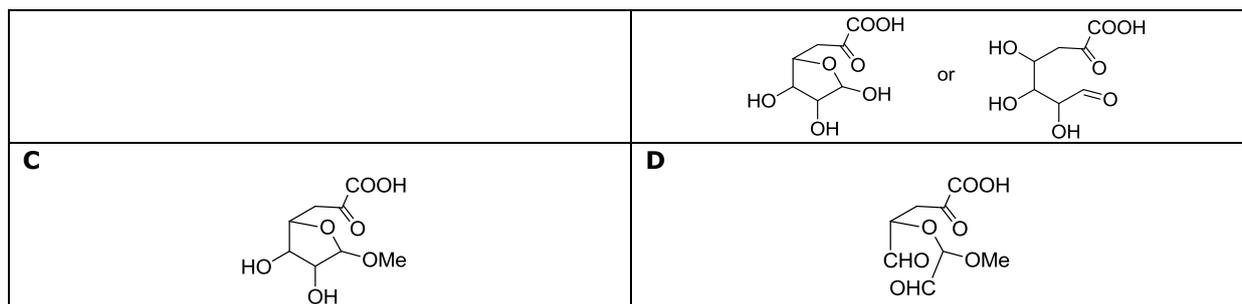


**Lösung Aufgabe 8**

**8.a**

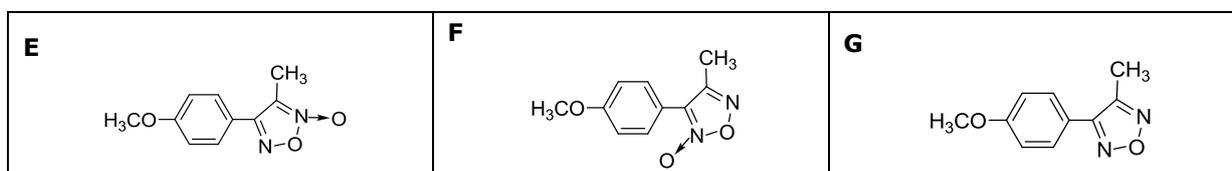


IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

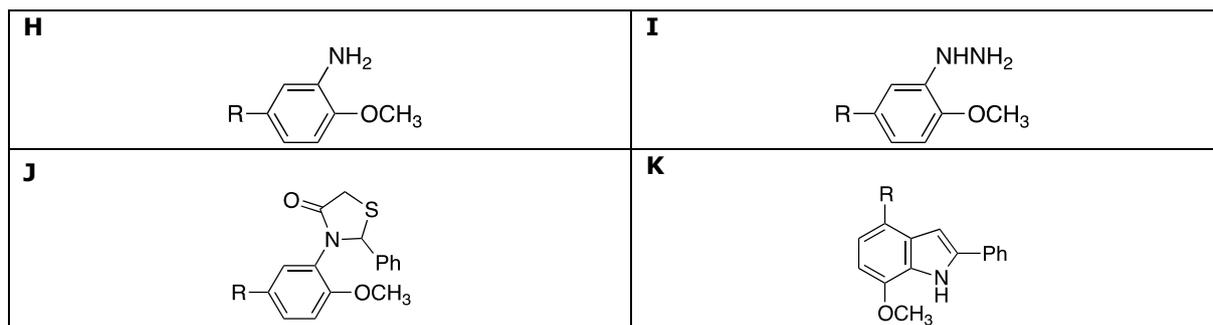


**8.b** v): **E** enthält im Gegensatz zu Anethol keine *trans*-ständigen, an eine nicht-aromatische C=C-Doppelbindung gebundenen H-Atome.

**8.c**

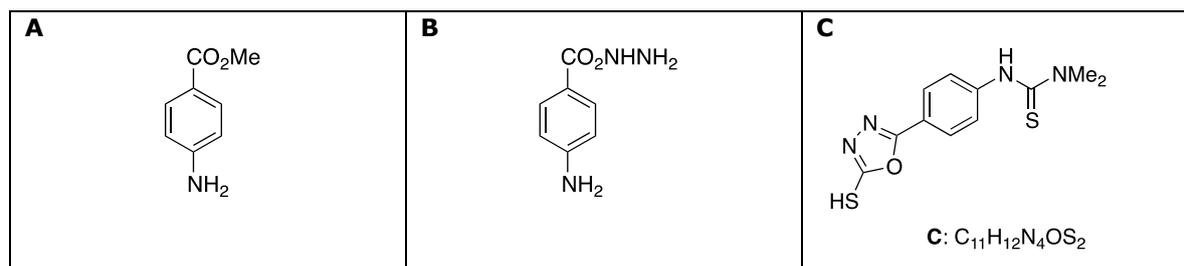


**8.d**

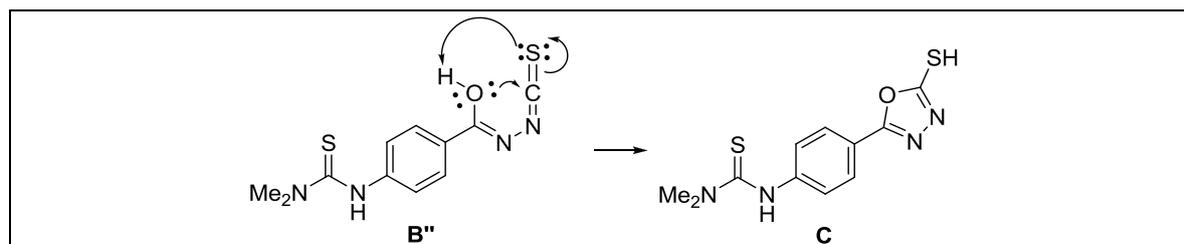


## Lösung Aufgabe 9

**9.a**

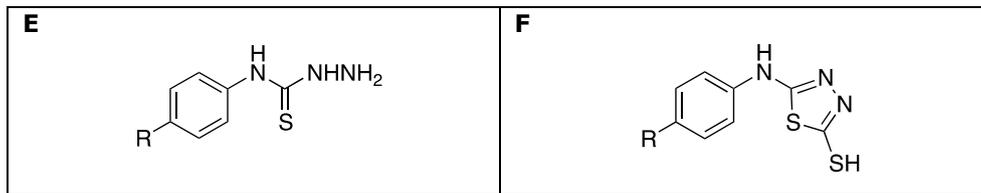


**9.b**

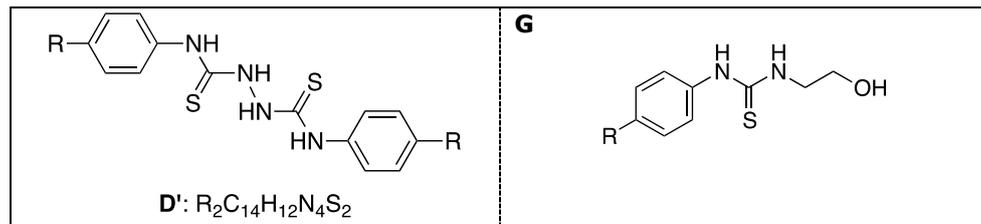


IChO: Die Lösungen der theoretischen Klausur

9.c

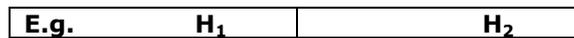


9.d

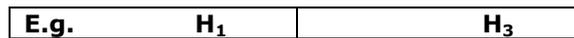


9.f

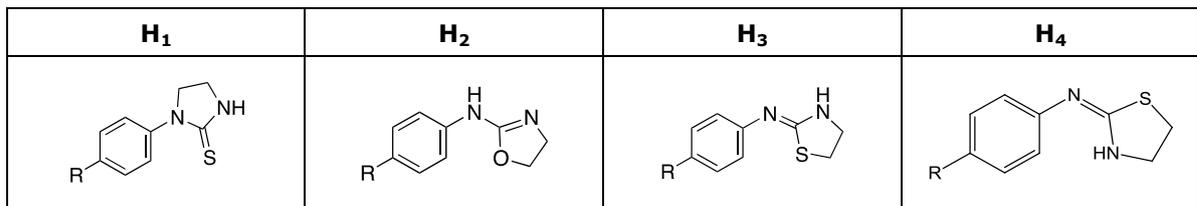
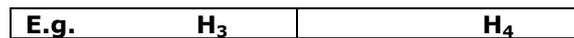
i)



ii)



iii)



## Die deutsche Mannschaft

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

Georg Berger	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen	11	NRW
Fiona Cole	Humboldt-Gymnasium Vaterstetten, Baldham	12	Bayern
Louise Dittmar	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	12	Berlin
Jonas Hertel	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer	12	Rh-Pf
Hendrik Hoeft	Gymnasium Oedeme, Lüneburg	11	Nieders
Maximilian Keitel	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	12	Sachs.
Christoph Kirsch	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	11	Sa-An
Marcel Maurice Max	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim	12	Nieders
Felix Mende	Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/O.	11	Brdbg.
Anne Omlor	Gymnasium am Krebsberg, Neunkirchen	11	Saarl
Truc Lam Pham	Ziehenschule, Frankfurt/M	13	Hessen
Sven Roediger	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	12	Sachs.
Jacob Schneidewind	Kaiserin-Augusta-Schule, Köln	12	NRW
Florian Siekmann	Kurfürst-Balduin-Gymnasium, Münstermaifeld	13	Rh-Pf
Morian Sonnet	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim	12	Nieder.
Paul Stümpges	Geschwister-Scholl-Gymnasium, Freiberg	12	Sach.

An der **46. Internationalen Chemie-Olympiade 2014 in Hanoi** nahmen 75 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 18.

Georg Berger	(Rang109)	Bronzemedaille
Maximilian Keitel	(Rang 29)	Silbermedaille
Anne Omlor	(Rang145)	Bronzemedaille
Morian Sonnet	(Rang 19)	Goldmedaille

Betreuer:

Prof. Dr. Carsten Schmuck	(Headmentor)
Prof. Dr. Franziska Gröhn	(Mentor)
Alexander Rodenberg	(Scientific observer)

### Erfolge der deutschen Mannschaft.

Aufgetragen ist jeweils der Prozentsatz der teilnehmenden Mannschaften, die hinter der deutschen Mannschaft platziert sind. 83,1 (Mittelwert ab 1978) bedeutet, dass 83,1 % der übrigen Nationen einen niedrigeren, 16,9 % einen besseren Rang als die deutsche Mannschaft erreicht hatten

### Die deutsche Mannschaft bei der IChO

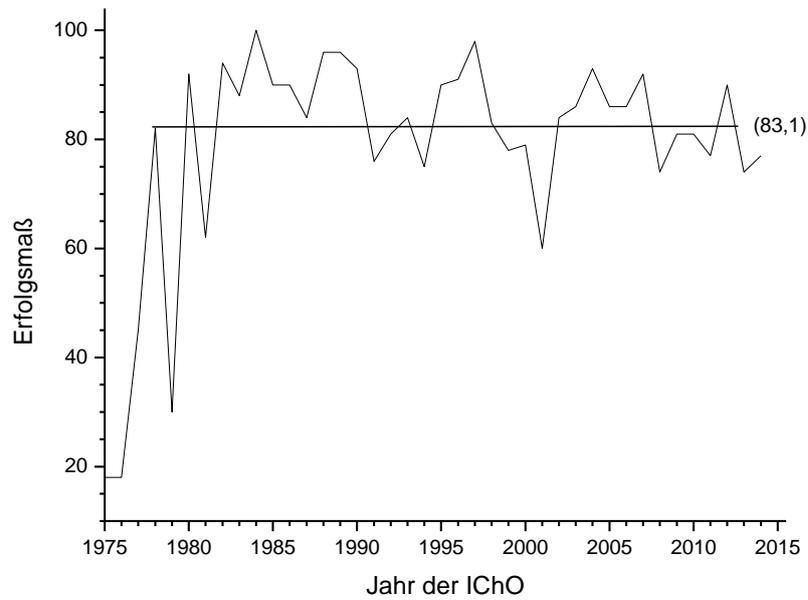


Abb. Erfolge der deutschen Mannschaft bei den Olympiaden



A.Rodenberg Maximilian    Prof. Dr .F. Gröhn Georg    Prof. Dr. C. Schmuck Morian    Schülerbetreuerin Duong Khanh Linh

## Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung)  (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	  (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt Andreas
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönnheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	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., Gönnheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
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

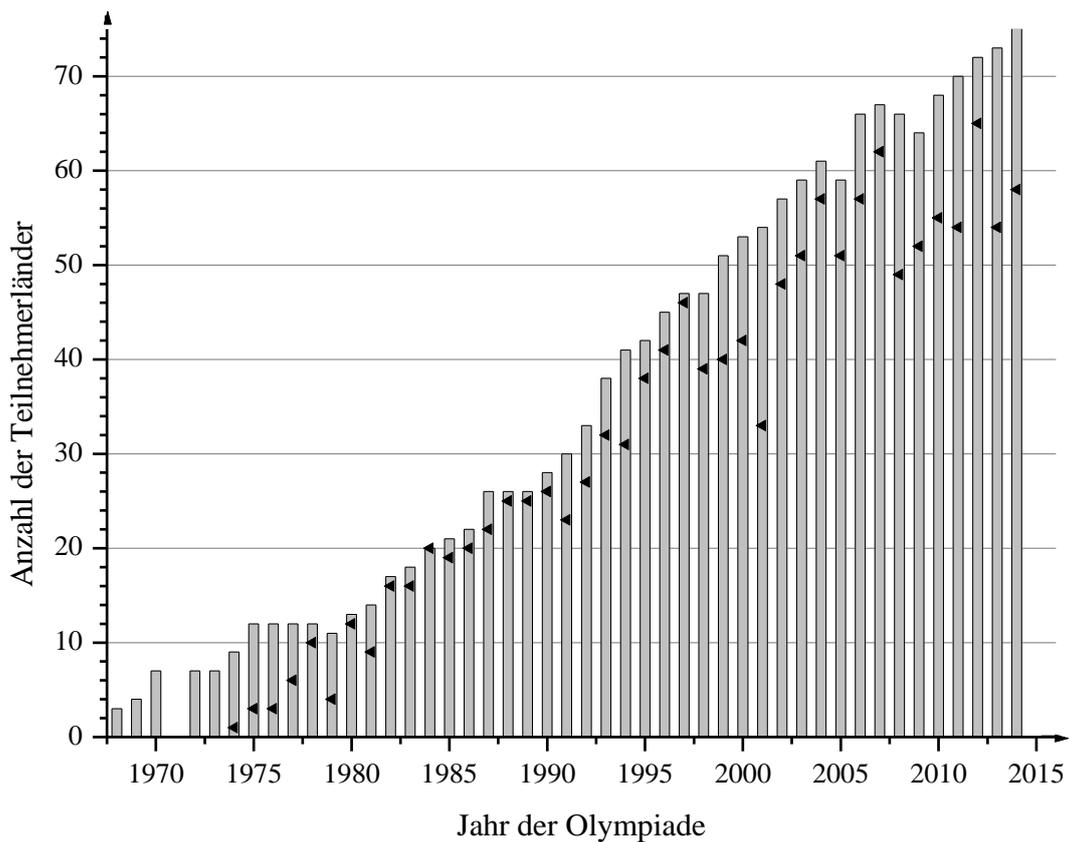
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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
2014	Georg Berger	(Bronze, Rang 109)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkus.
	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 29)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Anne Omlor	(Bronze, Rang 145)	Gymnasium am Krebsberg, Neunkir.
	Morian Sonnet	(Gold, Rang 19)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim

## Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil.

### Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



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

**Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, eine inoffizielle Rangfolge ab Seite 160.**





### 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																													o	o	+	+		
Kenya																																o		
Korea																										+	+	+	+	+	+	+	+	
Kuwait														o	o		+	+	+	+	+	+				+	+	+	+	+	+			
Kyrgyzstan																													o	o	+			
Liechtenstein																																		
Latvia																											+	+	+	+	+	+	+	
Lithuania																											+	+	+	+	+	+	+	
Malaysia																																		
Mexico																												+	+	+	+	+	+	
Moldova																																		
Mongolia																																		
Montenegro																																		
Netherlands													+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
New Zealand																											+	+	+	+	+	+		
Nigeria																																		
Norway														o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+		
Pakistan																																		
Oman																																		
Peru																																		
Philippines																																o		
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+			
Portugal																																		
Romania				+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
GUS/Russ.Fed																										+	+	+	+	•	+	+		
Saudi Arabia																																		
Serbia																																		
Singapore																	o	+								+	+	+	+	+	+	+		
Slovakia																												+	+	+	+	+		
Slovenia																											+	+	+	+	+	+		
South Africa																																		
Spain																																+	+	+
↑ Country \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99			



### 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	
Sweden					+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Switzerland																																
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	



## 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 164)

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	TPE	SK	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	GZ	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	GR	BG	KZ	LV	HR
.								C	FIN	YV	E	I
.									YV	GR	IRL	RI
.									C	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.										C	RI	E
.											GR	LV
50											ROU	GR
											C	BR

(Liste der Abkürzungen Seite 164)

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 164)

Zur Geschichte der IChO

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

(Liste der Abkürzungen Seite 164)

## 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	UZ	Usbekistan
J	Japan	VN	Vietnam
KS	Kyrgyzstan	WAN	Nigeria
KSA	Saudi Arabia	YU	Yugoslavia
KWT	Kuwait	YVA	Venezuela
KZ	Kazakhstan		