

# IChO

**49. Internationale**

**Chemie-Olympiade**

**Bangkok 2017**

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

*Band 23*

## **Inhalt**

IChO 2017 1. Runde .....	6
IChO 2017 2. Runde .....	21
IChO 2017 3. Runde Klausur 1 .....	46
IChO 2017 3. Runde Klausur 2 .....	70
IChO 2017 4. Runde Theorie .....	92
IChO 2017 4. Runde Praxis .....	133
IChO 2017 Theorie.....	139
IChO 2017 Praxis.....	187
Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiaden .....	210
Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974.....	216

# Inhaltsverzeichnis

## Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	09
Zweite Runde	Seite	15
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	21
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	33
Vierte Runde (Theorie)	Seite	46
Vierte Runde (Praxis)	Seite	68

## Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur	Seite
Praktische Klausur	Seite
Lösungen	Seite



# **Teil 1**

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

# IChO 2017 1. Runde

## Aufgabe 1-01

## Kalk und Biomineralisation

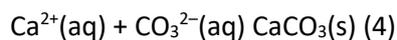
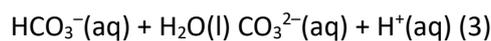
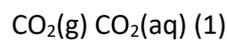
Kalk wird in der Bauindustrie als Luftmörtel verwendet.

- a) *Geben Sie die Reaktionsgleichungen der Herstellung und des Abbindens von Kalk an und benennen Sie jeweils die Einzelschritte! Aus welchem Grund wurden früher in Neubauten Holz und Kohle abgebrannt? Erklären Sie!*

Calciumcarbonat kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor.

- b) *Erklären Sie, was man unter einer Modifikation versteht?*
- c) *Nennen Sie drei chemische Elemente, die in mehreren Modifikationen vorkommen.*
- d) *Nennen Sie die drei natürlichen Calciumcarbonat-Modifikationen! Welche findet sich am häufigsten in Kalkskeletten? Erklären Sie, warum der Kalk in den Skeletten der Tiere so definierte Formen annehmen kann?*

Da die Meeresbewohner ständig von Wasser umspült sind, können sie ihre Kalkskelette wachsen lassen, indem sie das in der Umgebung gelöste Calciumcarbonat aufnehmen. Prinzipiell besteht aber auch die Gefahr, dass die Kalkskelette im Wasser aufgelöst werden. Folgende Gleichungen verdeutlichen den Zusammenhang:



*Erläutern Sie anhand der Reaktionsgleichungen, unter welchen Bedingungen ein Kalkskelett wachsen kann und wann es aufgelöst wird! Welche Rolle spielt dabei der pH-Wert des Meeres?*

## Lösung Aufgabe 1-1

1. a) Kalk brennen:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$   
Kalk löschen:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$   
Abbinden:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
Durch das Abbrennen wurde die Kohlenstoffdioxid-Konzentration erhöht, so dass eine schnellere Aushärtung erfolgte.

b) Eine Modifikation ist eine von Temperatur und Druck abhängige Erscheinungsform eines Stoffes.

c) Beispiele sind: Antimon, Arsen, Beryllium, Bor, Chrom, Eisen, Kohlenstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Silicium, Yttrium, Zinn

Anmerkung: Es sind weitere möglich.

d) Die drei Calciumcarbonat-Modifikationen sind Calcit, Aragonit und Vaterit.

Am häufigsten wird Aragonit in Kalkskeletten gefunden.

Das Kalkskelett besteht aus einem Verbund von Calciumcarbonat und Proteinen. Die beteiligten Proteine bestimmen die Struktur des Skeletts und sorgen so für das makroskopische Aussehen.

e) Ein Kalkskelett bildet sich, je mehr Calcium-Kationen und Kohlenstoffdioxid vorhanden sind und je basischer das Wasser ist. In saurerem Wasser oder bei geringen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen- bzw.  $\text{CO}_2$ -Vorkommen hingegen löst sich das Kalkskelett auf.

## Aufgabe 1-02

## CO<sub>2</sub> und das Meer

Im Zuge des Klimawandels steigt die Kohlenstoffdioxid-Konzentration der Luft. Laut einem Bericht der Royal Society ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Luft von 280 ppm vor der Industrialisierung auf momentan 360 ppm gestiegen. Damals hat der mittlere pH-Wert der Meeresoberfläche  $\text{pH}_{\text{vor}} = 8,18$  betragen, heute ist der pH-Wert wegen der erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration auf  $\text{pH}_{\text{nach}} = 8,07$  gefallen.

- a) Ordnen Sie den Konstanten  $K_H$ ,  $\text{p}K_{S1}$ ,  $\text{p}K_{S2}$  und  $K_L$  die unter Aufgabe 1-01 angegebenen Reaktionen (1) – (4) zu und geben Sie für diese jeweils einen mathematischen Ausdruck an!
- b) Wie wirken sich der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der Abfall des pH-Wertes auf die Kalkskelette aus Calciumcarbonat an der Meeresoberfläche aus? Erklären Sie am Ende der Aufgabe!

Berechnen Sie zur Beantwortung der Frage die folgenden Größen in  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jeweils für die Zeit vor der Industrialisierung und für heute. Folgende Parameter sind gegeben:

$$\begin{array}{lll} \text{Temperatur: } 18 \text{ }^\circ\text{C} & \text{Druck: } 101325 \text{ Pa} & K_H(\text{CO}_2 \text{ in Wasser, } 18 \text{ }^\circ\text{C}) = 43 \cdot 10^{-8} \\ \text{p}K_{S1}(\text{CO}_2) = 6,37; \text{p}K_{S2}(\text{CO}_2) = 10,25 & & K_L(\text{CaCO}_3, 18 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,06 \cdot 10^{-9} \end{array}$$

Anmerkung: Alle Gleichgewichtskonstanten ( $K_H$ ,  $K_p$ ,  $K_s$ ,  $K_L$ , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechenformeln dafür tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen z.B.  $c$  durch  $c^0$  ( $= 1 \text{ mol/L}$ ) bzw. bei Drücken  $p$  durch  $p^0$  ( $= 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) teilt.

- I. Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Wasser
  - II. Gleichgewichtskonzentration von Hydrogencarbonat (Verwenden Sie hier für die Kohlenstoffdioxid-Konzentration  $c_{\text{vor}}(\text{CO}_2) = 11,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $c_{\text{nach}}(\text{CO}_2) = 16,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
  - III. Gleichgewichtskonzentration von Carbonat (Verwenden Sie hier für die Hydrogencarbonat-Konzentration  $c_{\text{vor}}(\text{HCO}_3^-) = 730 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $c_{\text{nach}}(\text{HCO}_3^-) = 830 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
  - IV. Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ ? (Hinweis: Gehen Sie davon aus, dass es sich um eine gesättigte Lösung handelt.)
- c) Geben Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{ges}}$  der Gesamtreaktion an (Bruttoreaktion der Reaktionen (1) - (4))!

Vor 252 Millionen Jahren hat eine Reihe von Vulkanausbrüchen das größte uns bekannte Massenaussterben von Tierarten verursacht ("Perm-Trias-Grenze"). Ursächlich dafür waren die direkten Auswirkungen der Vulkanausbrüche sowie ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre, der im Folgenden zu einer Erderwärmung führte. In der kritischen Phase der Perm-Trias-Grenze stieg die CO<sub>2</sub>-Konzentration vom fünffachen der heutigen Konzentration auf das 20-fache der heutigen Konzentration. Auch im Meer wirkte sich diese Erhöhung stark aus: So stieg die Wassertemperatur von 18 °C auf 28 °C und der pH-Wert des Wassers sank von 8,1 auf 7,5.

- d) Berechnen Sie die Calciumionen-Konzentration in  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vor und nach dem CO<sub>2</sub>-Anstieg! (Verwenden Sie hier, zusätzlich zu den in b) angegebenen Parametern,  $K_L(\text{CaCO}_3, 28 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,70 \cdot 10^{-9}$  und  $K_H(\text{CO}_2 \text{ in Wasser, } 28 \text{ }^\circ\text{C}) = 32 \cdot 10^{-8}$ . Es wird angenommen, dass sich  $\text{p}K_{S1}$  und  $\text{p}K_{S2}$  nicht merklich auf dem Temperaturintervall ändern.)

- e) Berechnen Sie, wie viele Tonnen Calcium im ersten Meter unter der Wasseroberfläche weltweit wegen des  $\text{CO}_2$ -Anstiegs aufgelöst wurden? Ordnen Sie die Menge sinnvoll ein! (Nehmen Sie bei Ihren Berechnungen einen Anstieg  $\Delta c(\text{Ca}^{2+}) = 380 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und einen Erddurchmesser von 12.700 km an. Gehen Sie davon aus, dass damals ebenfalls zwei Drittel der Erdoberfläche von Wasser bedeckt waren.)

## Lösungen Aufgabe 1-2

a) Reaktion KH  
(1)

Reaktion (2) pKS1

Reaktion (3) pKS2

Reaktion (4) KL

$K_H(\text{CO}_2 \text{ in Wasser}) = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{p(\text{CO}_2)}$
$pK_{s1}(\text{CO}_2) = -\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}$
$pK_{s2}(\text{CO}_2) = -\lg \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}$
$K_L(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$

b) i) Für die Konzentration gilt: , damit ergeben sich:  $c(\text{CO}_2) = K_H \cdot p(\text{CO}_2)$

$$c_{\text{vor}}(\text{CO}_2) = (43 \cdot 10^{-8} \cdot 280 \cdot 10^{-6} \cdot 101325) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 12,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{nach}}(\text{CO}_2) = (43 \cdot 10^{-8} \cdot 360 \cdot 10^{-6} \cdot 101325) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 15,7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ii) Für die Konzentration gilt:  $c(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_{s1} \cdot c(\text{CO}_2)}{c(\text{H}^+)}$  , damit ergeben sich:

$$c_{\text{vor}}(\text{HCO}_3^-) = \frac{10^{-pK_{s1}} \cdot c_{\text{vor}}(\text{CO}_2)}{10^{-\text{pH}_{\text{vor}}}} = \frac{10^{-6,37} \cdot 11,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-8,18}} = 743 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{nach}}(\text{HCO}_3^-) = \frac{10^{-pK_{s1}} \cdot c_{\text{nach}}(\text{CO}_2)}{10^{-\text{pH}_{\text{nach}}}} = \frac{10^{-6,37} \cdot 16,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-8,07}} = 827 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

iii) Für die Konzentration gilt:  $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{s2} \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$  , damit ergeben sich:

$$c_{\text{vor}}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{10^{-pK_{s2}} \cdot c_{\text{vor}}(\text{HCO}_3^-)}{10^{-\text{pH}_{\text{vor}}}} = \frac{10^{-10,25} \cdot 730 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-8,18}} = 6,21 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{nach}}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{10^{-pK_{s2}} \cdot c_{\text{nach}}(\text{HCO}_3^-)}{10^{-\text{pH}_{\text{nach}}}} = \frac{10^{-10,25} \cdot 830 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-8,07}} = 5,48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

iv) Für die Konzentration gilt:  $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_L}{c(\text{CO}_3^{2-})}$  , damit ergeben sich:

$$c_{\text{vor}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{3,06 \cdot 10^{-9}}{6,21 \cdot 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 493 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{nach}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{3,06 \cdot 10^{-9}}{5,48 \cdot 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 558 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Auswirkung des CO<sub>2</sub>-Anstiegs: Durch die Erniedrigung des pH-Wertes erhöht sich die Löslichkeit von Calciumcarbonat im Wasser, wodurch die Meeresbewohner es schwerer haben, Calciumcarbonat an ihrem Skelett auszukristallisieren.

c) 
$$K_{\text{ges}} = K_H \cdot K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_L^{-1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{p(\text{CO}_2) \cdot c(\text{Ca}^{2+})}$$

d) Die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion für die beiden Temperaturen führt zu:

$$K_{\text{ges},18^\circ\text{C}} = \frac{43 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-6,37} \cdot 10^{-10,25}}{3,06 \cdot 10^{-9}} = 3,37 \cdot 10^{-15}$$

$$K_{\text{ges},28^\circ\text{C}} = \frac{32 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-6,37} \cdot 10^{-10,25}}{2,70 \cdot 10^{-9}} = 2,84 \cdot 10^{-15}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_{\text{ges}} \cdot p(\text{CO}_2)}$$

Für die Konzentration gilt: damit ergeben sich:

$$c_{\text{vor}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{(10^{-8,1})^2}{3,37 \cdot 10^{-15} \cdot 5 \cdot 360 \cdot 10^{-6} \cdot 101325} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 103 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{nach}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{(10^{-7,5})^2}{2,84 \cdot 10^{-15} \cdot 20 \cdot 360 \cdot 10^{-6} \cdot 101325} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 483 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

e) Fläche der Erde:  $A_{\text{Erde}} = \pi \cdot d^2 \Rightarrow A_{\text{Erde}} = 5,07 \cdot 10^8 \text{ km}^2$

Volumen Wasser:  $V_{\text{Wasser}} = 1 \text{ m} \cdot 5,07 \cdot 10^8 \text{ km}^2 \cdot \frac{2}{3} = 3,38 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$

Stoffmenge Calcium:  $n(\text{Ca}^{2+}) = 380 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 3,38 \cdot 10^{14} \text{ m}^3 = 1,28 \cdot 10^{14} \text{ mol}$

Masse Calcium:  $m(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}) = 1,28 \cdot 10^{14} \text{ mol} \cdot 40,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,14 \text{ Gt}$   
0,5P

5,14 Gigatonnen entsprechen etwa der doppelten Weltjahresproduktion an Zement. 1P

Anmerkung: Andere sinnvolle Einordnungen der Masse an Calcium sind zu erwarten.

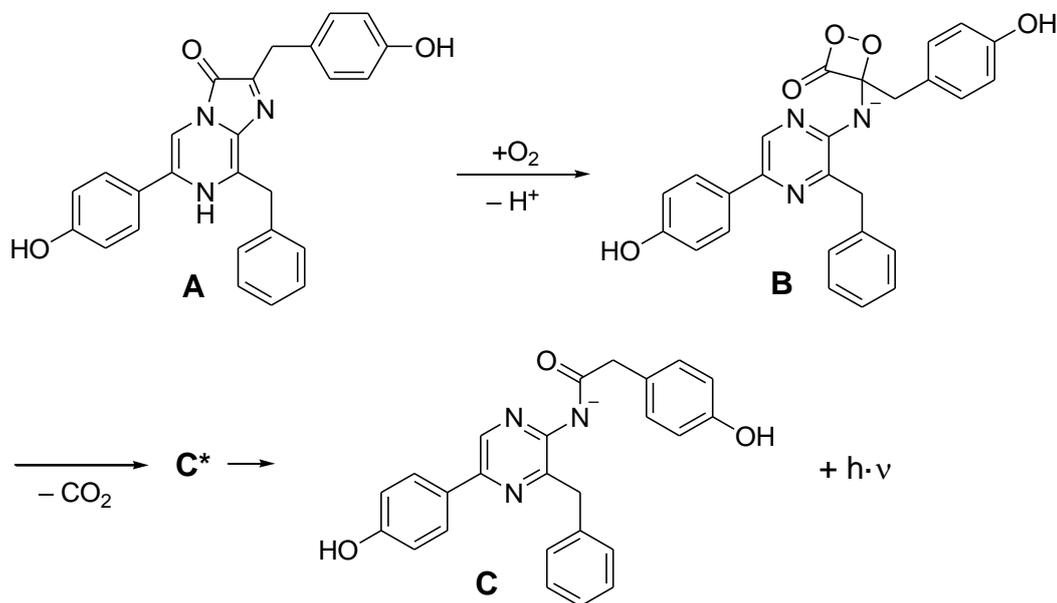
## Aufgabe 1-03

## Coelenterazin – leuchtende Tiere unter Wasser

Nicht nur Glühwürmchen, sondern auch viele andere Tierarten machen sich chemische Reaktionen zu Nutze, bei denen ein Reaktionsprodukt leuchtet („*Biolumineszenz*“). In der Tiefsee lebt beispielsweise der Anglerfisch, der seine Beute mit einer leuchtenden Angel anlockt. Aber auch viele Quallen, Anemonen, Seefedern und weitere Tiere verwenden sogenannte Luciferine zur Kommunikation, Abschreckung oder zur Ablenkung. Im Allgemeinen läuft eine lumineszente Reaktion folgendermaßen ab:



Ein gut untersuchtes Beispiel eines Luciferins ist das blau leuchtende Coelenterazin **A**, das von einigen Bewohnern der Tiefsee genutzt wird. Entdeckt wurde es als Luciferin der Qualle *aequoria victoria* und der Seefeder *renilla reniformis*. Die Oxidation verläuft nach folgender Sequenz:

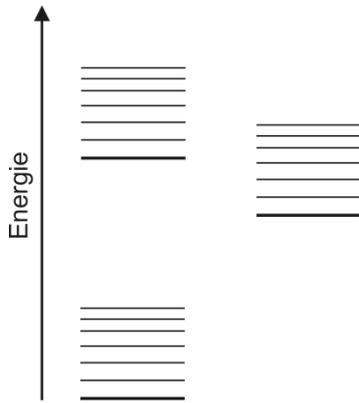


- Erklären Sie, welche Bedeutung das Sternchen (\*) in den Reaktionen hat?
- Kennzeichnen/markieren Sie in der Strukturformel des Coelenterazins **A** die Atome, die bei der Reaktion zu **C** oxidiert werden!
- Kennzeichnen/markieren Sie in der Strukturformel **B** die  $\text{CO}_2$ -Gruppierung, die bei der Reaktion zu **C\*** abgespalten wird!

Die Reaktion von **B** zu **C** setzt so viel Energie frei, so dass zunächst **C\*** entsteht.

- Welches Strukturelement in **B** ist für die große Energietönung verantwortlich? Erklären Sie!

Die elektronischen Übergänge photochemischer Reaktionen werden in Jablonski-Termschemata veranschaulicht:



Für das Oxyluciferin **C** sind die Singulettzustände  $S_0$  und  $S_1$  sowie der Triplettzustand  $T_1$  von Bedeutung.

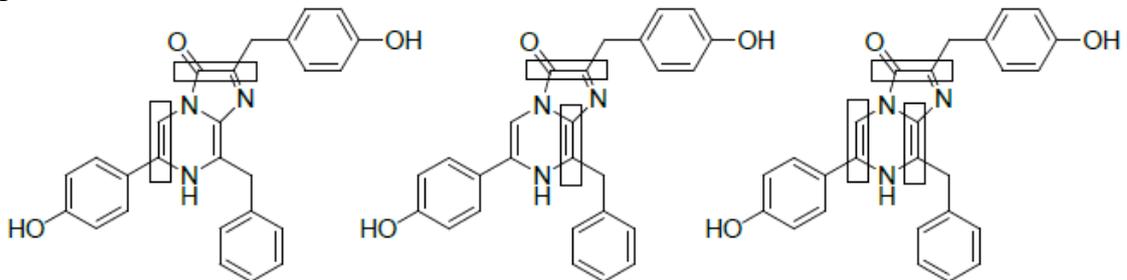
- e) Erklären Sie, wodurch sich ein Singulett- von einem Triplett-Zustand unterscheidet?
- f) Ordnen Sie im obigen unbeschrifteten Jablonski-Schema die drei Schwingungsgrundzustände, die angeregten Schwingungszustände sowie die Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  zu und beschriften Sie das Schema entsprechend!
- g) Geben Sie für alle möglichen Elektronenübergänge zwischen den Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  an, ob sie als „spinerlaubt“ bzw. „spinverboten“ bezeichnet werden? Geben Sie an, von welcher Emission aufgrund Ihrer Zuordnung wahrscheinlich die größte Strahlungsintensität zu erwarten sein sollte?

Das Leuchten von Coelenterazin erfolgt nur von einem Bruchteil aller Moleküle, die zur so genannten Quantenausbeute beitragen. Die Meisten der elektronisch angeregten Moleküle gehen strahlungsfrei vom  $T_1$ - bzw.  $S_1$ -Zustand in den  $S_0$ -Zustand über.

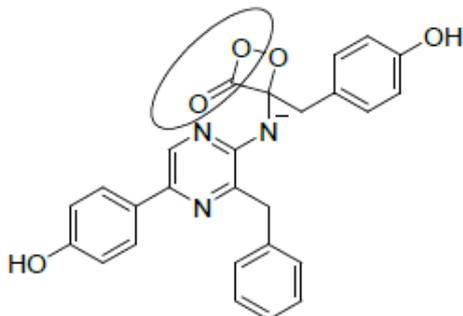
- h) Geben Sie an, wie die strahlungsfreien elektronischen Übergänge in den Grundzustand jeweils bezeichnet werden?

## Lösungen 1.3

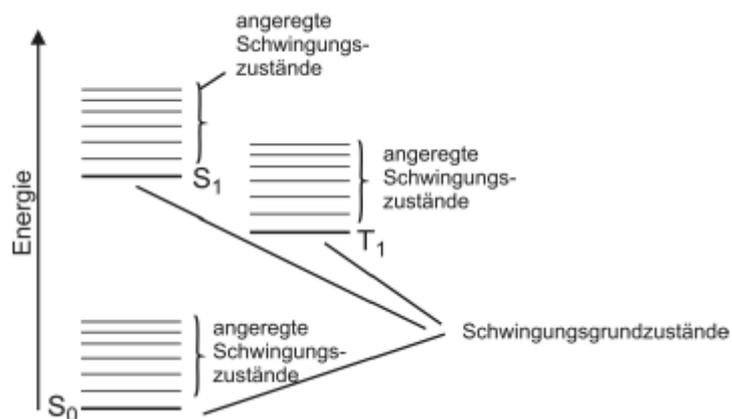
- a) Mit einem Sternchen werden elektronisch angeregte Zustände eines Teilchens gekennzeichnet.



- b) Anmerkung: alle drei Varianten sind als korrekt zu bewerten. Die Variante rechts ist am zutreffendsten, da hier beide mesomeren Grenzstrukturen von **C** berücksichtigt werden.



- c)
- d) Durch die Abspaltung von CO<sub>2</sub> wird die Ringspannung des Vierrings freigesetzt. Kleine Ringe sind energetisch sehr ungünstig und daher energiereicher als beispielsweise Fünf- oder Sechsringe. Zusätzlich enthält der Vierring eine Peroxo-Gruppe, die ebenfalls energetisch ungünstig ist.
- e) In einem Singulettzustand ist der Gesamtelektronendrehimpuls eines Moleküls gleich Null, d. h. alle Elektronen liegen als Elektronenpaare vor. In einem Triplettzustand ist der Gesamtelektronendrehimpuls eines Moleküls gleich Eins, d. h. zwei Elektronen liegen ungepaart vor.



- f)
- g) Spinerlaubt sind:  $S_0 \leftarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_1$   
 Spinverboten sind:  $S_0 \leftarrow T_1$ ,  $S_0 \rightarrow T_1$ ,  $T_1 \leftarrow S_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_1$   
 Größte Strahlungsintensität:  $S_0 \leftarrow S_1$
- h)  $S_0 \leftarrow S_1$ : Internal Conversion oder Innere Umwandlung 0,5P  
 $S_0 \leftarrow T_1$ : Intersystem Crossing

## Aufgabe 1-04

## Purpur

Purpur ist ein blau-violetter Farbstoff, der schon in der Antike zur Färbung von Kleidungsstücken verwendet wurde. Er wurde in der Antike durch Extraktion aus Meeresschnecken gewonnen. Da diese Methode sehr kostspielig war, stellten purpurne Kleidungsstücke ein Statussymbol dar. Im alten Rom war es beispielsweise nur den Senatoren vorbehalten, eine Toga mit einem purpurnen Streifen zu tragen.

- a) Erklären Sie kurz, wodurch es zur Farbigkeit von Stoffen kommt. Gehen Sie dabei auf die folgenden Fälle ein:
- i) *Flammenfärbung bei Alkali- und Erdalkalimetallen*
  - ii)  $TiCl_3 \cdot 6 H_2O$
  - iii)  $\beta$ -Carotin
- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Farbstoffe Purpur und Indigo!
- c) Erklären Sie folgende Begriffe kurz und prägnant:
- i) *Chromophor*
  - ii) *Auxochrom*
  - iii) *Antiauxochrom*
  - iv) *Bathochromer Effekt*
  - v) *Hypsochromer Effekt*
- d) Zeichnen Sie eine mesomere Grenzstruktur, die das farbgebende chromophore System indigoider Verbindungen verdeutlichen kann!

Purpur steht in einem Redoxgleichgewicht mit der farblosen Verbindung **U**. Während sich Purpur nur sehr schlecht in Wasser löst, ist Verbindung **U** gut wasserlöslich.

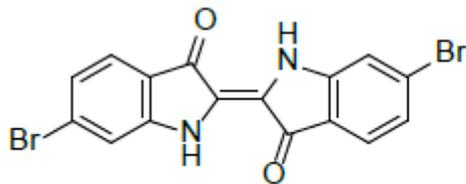
- e) Geben Sie die Reaktionsgleichung des Gleichgewichts zwischen Purpur und der Verbindung **U** an! Kennzeichnen Sie dabei über den Reaktionspfeilen, bei welcher Reaktion es sich um die Reduktion bzw. Oxidation handelt! Mit welchem Fachbegriff lässt sich Verbindung **U** relativ zu Purpur beschreiben?
- f) Erklären Sie, woran könnte es liegen, dass Purpur nur schlecht, Verbindung **U** jedoch gut in Wasser löslich sind!
- g) Erklären Sie, warum Purpur farbig ist, Verbindung **U** jedoch nicht!

Purpur verdankt seinen Namen der Gewinnung aus Meeresschnecken. Eine weitverbreitete Gattung ist dabei die Meeresschnecke Herkuleskeule *murex brandaris*. 1909 sammelte der Chemiker Paul Friedländer 12000 dieser Schnecken und extrahierte daraus 1,4 g des Farbstoffs Purpur.

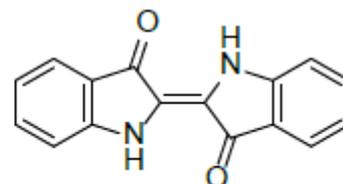
- h) Berechnen Sie, wieviel Mol Purpur sich in einem Kilogramm "Schnecke" befinden. (Nehmen Sie dabei an, dass der Purpurgehalt jeder Schnecke gleich groß ist und eine Schnecke 20 g wiegt.)

## Lösung Aufgabe 1.4

- a) i) Bei der Flammenfärbung erfolgt eine thermische Anregung von (Valenz-)Elektronen in höhere Energieniveaus. Beim Rückfall auf das ursprüngliche Energieniveau wird die zuvor aufgenommene Energie wieder abgegeben. Die wahrgenommene Farbe entspricht genau dieser Energie (Emissionsspektrum).
- ii) Titantrichlorid-Hexahydrat liegt in Form des Hexaaquakomplex  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vor. Die Farbigkeit dieses Komplexkations beruht auf einem  $d \rightarrow d$ -Übergang des  $d1$ -Elektrons vom Titan(III). Wahrgenommen wird die Komplementärfarbe, d. h. der nicht absorbierte Teil des auftreffenden Lichts.
- iii)  $\beta$ -Carotin besitzt konjugierte Doppelbindungen, die ein delokalisiertes  $\pi$ -System ausbilden. Die Farbigkeit beruht auf einem HOMO-LUMO-Übergang eines  $\pi$ -Elektrons. Dieses wird vom höchsten besetzten Molekülorbital durch die elektromagnetische Strahlung in das tiefste unbesetzte Molekülorbital angehoben. Wahrgenommen wird die Komplementärfarbe, d. h. der nichtabsorbierte Teil des auftreffenden Lichts.



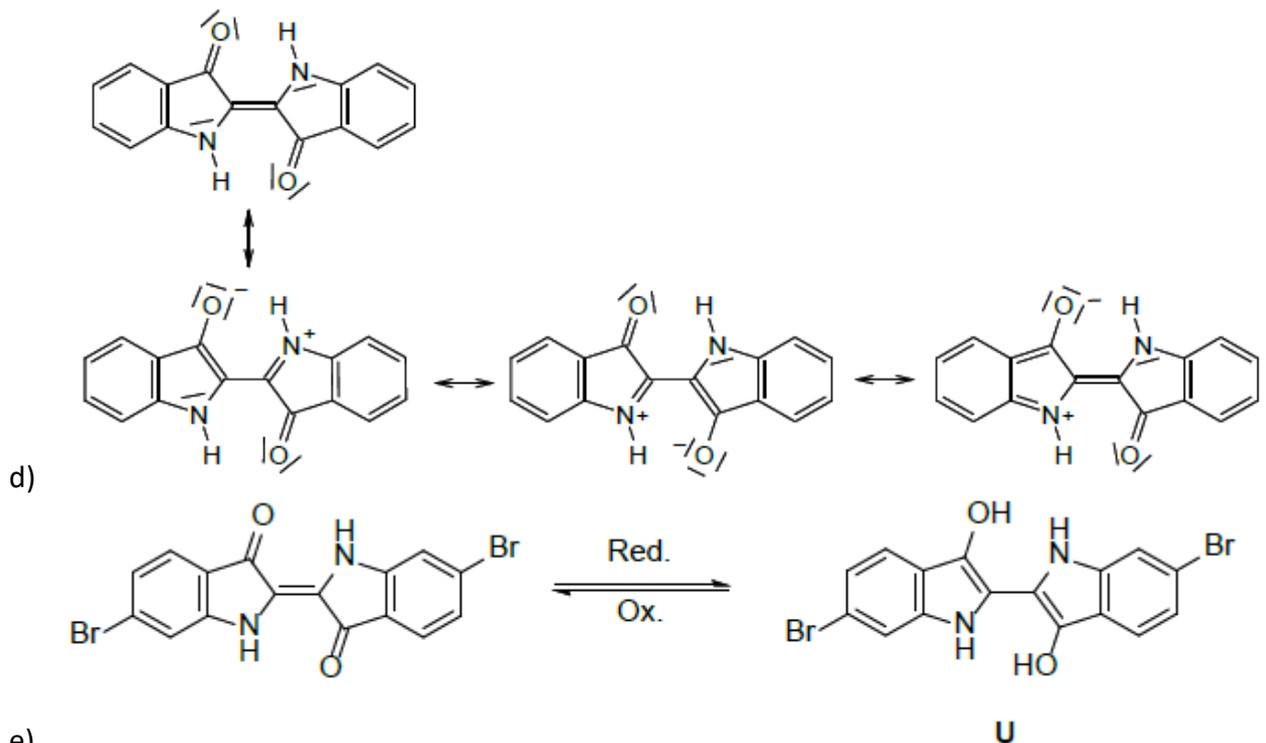
**Purpur**



**Indigo**

b)  
c)

- I. Chromophor: Derjenige Teil eines Farbstoffs, der für die Farbigkeit der Substanz verantwortlich ist. Dies sind / ist bei organischen Farbstoffen konjugierte Doppelbindungen / ein  $\pi$ -Elektronensystem an denen / an dem sich ein Elektronendonator und / oder ein Elektronenakzeptor befindet/befinden. (Alles Folgende bezieht sich ebenfalls auf organische Farbstoffe)
- II. Auxochrom: Funktionelle Gruppe, die durch ihren Charakter als Elektronendonator (+I- bzw. +M-Effekt) dem  $\pi$ -Elektronensystem zusätzliche Elektronendichte verleihen.
- III. Antiauxochrom: Funktionelle Gruppe, die durch ihren Charakter als Elektronenakzeptor (-I- bzw. -M-Effekt) Elektronendichte aus dem  $\pi$ -Elektronensystem abzieht.
- IV. Bathochromer Effekt: Rotverschiebung des Absorptionsmaximums eines Chromophors, d.h. in den langwelligeren Bereich des sichtbaren Spektrums.
- V. Hypsochromer Effekt: Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, d.h. Verschiebung in den kurzwelligeren Bereich des sichtbaren Spektrums.



Die polaren Hydroxy-Gruppen der Leuko-Form können mit den polaren Wassermolekülen wechselwirken. Weiterhin können sie (temporär) deprotoniert werden. Die dadurch gebildeten Mono- und Dianionen können ebenfalls mit dem polaren Wasser als Lösemittel Ion-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Die gegenüber einer OH-Gruppe weniger polare Carbonylfunktion des Purpurmoleküls zeigt eine geringere Wechselwirkung mit den Wassermolekülen und sorgt weiterhin dafür, dass kein Anion ausgebildet werden kann.

Anmerkung: Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht zwangsläufig für die Schwerlöslichkeit verantwortlich: So finden sich im Festkörper zwar Schichten, in denen die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen N-H...O verbunden sind. Zwischen den Schichten finden sich jedoch keine derartigen Wechselwirkungen. Dagegen könnte die Schwerlöslichkeit u. a. auf die Anordnung der Moleküle im Festkörper zurückgeführt werden ( $\pi$ -stacking). Dies wird jedoch nicht in den Lösungen erwartet.

Purpur verfügt über ein delocalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, so dass das Absorptionsmaximum der Verbindung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Durch die Doppelbindung und die Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen C=O...H-N wird das Molekül in einer planaren Anordnung fixiert, wodurch das  $\pi$ -Elektronensystem besonders stabilisiert wird. Durch die Reduktion zur Leukoform wird eine Drehung um die mittlere C-C-Einfachbindung möglich, so dass das  $\pi$ -Elektronensystem geteilt wird: Das Absorptionsmaximum verschiebt sich in einen Bereich außerhalb des sichtbaren Spektrums.

Anmerkung: Die Kristallstruktur von Leukoindigo ist nicht verfügbar. Fünf unterschiedliche Konformere werden diskutiert unter:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23035> (letzter Zugriff: 25.04.16), vgl. auch Bolton, E. E., Chen, J., Kim, S., Han, L., He, S., Shi, W., Bryant, S. H. (2011).

PubChem3D: a new resource for scientists. *Journal of Cheminformatics*, 3, 32.  
<http://doi.org/10.1186/1758-2946-3-32>.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\frac{1,4 \text{ g}}{1000}}{420,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol pro Schnecke}$$

h) 
$$b = \frac{n}{m_{\text{Schnecke}}} = \frac{2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{0,02 \text{ kg}} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

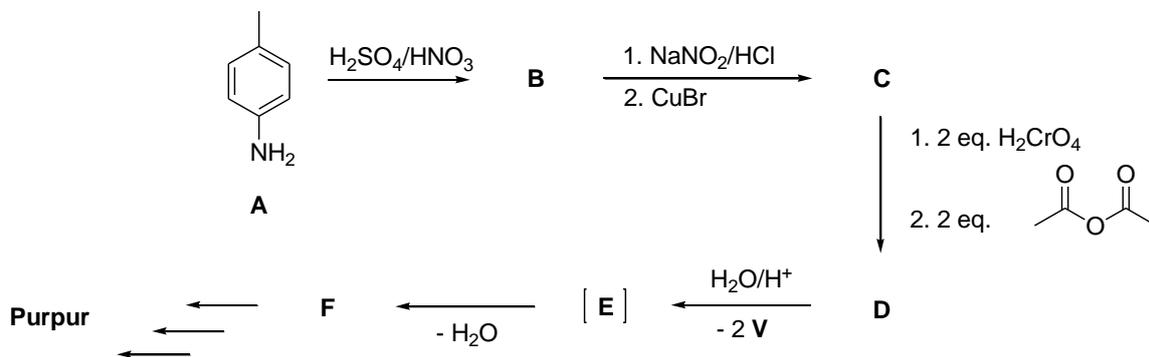
## Aufgabe 1-05

## Purpursynthese

Purpur kann nicht durch direkte Bromierung von Indigo dargestellt werden, da sich anstelle des gewünschten Purpurs unter anderem die beiden Farbstoffe 5,5'-Dibromindigo und 5,5',7,7'-Tetrabromindigo bilden.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Farbstoffe 5,5'-Dibromindigo und 5,5',7,7'-Tetrabromindigo. Begründen Sie die Position der Bromsubstituenten in den Reaktionsprodukten anhand der dirigierenden Effekte der am Benzolring befindlichen Substituenten.

Anstelle der direkten Bromierung von Indigo muss zur Darstellung von Purpur ein aufwändigerer Syntheseweg beschrieben werden. Das zugrundeliegende Syntheschema ist im Folgenden abgebildet:



- b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B** bis **F** an! Nennen Sie, um welche Verbindung es sich bei **V** handelt! (Hinweis: Bei Verbindung **B** handelt es sich um 4-Amino-2-nitrotoluol. Bei Verbindung **D** handelt es sich **nicht** um eine Carbonsäure!)

Bei der zweistufigen Reaktion von **B** zu **C** bildet sich im ersten Schritt eine reaktive Spezies **W** aus Natriumnitrit und Salzsäure.

- c) Geben Sie den Mechanismus der Bildung der reaktiven Spezies **W** an. Unter welchem Namen ist die Umsetzung von **B** zu **C** bekannt?

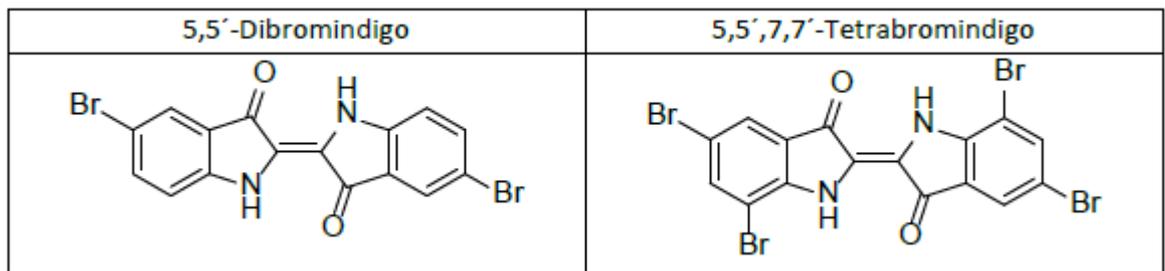
Die Umsetzung von **C** mit H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> würde ohne die Zugabe von Essigsäureanhydrid die Carbonsäure **X** als Reaktionsprodukt ergeben. Stattdessen entsteht in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ein Derivat **D** eines Aldehyds.

- d) Zeichnen Sie die Strukturformel der Carbonsäure **X**.

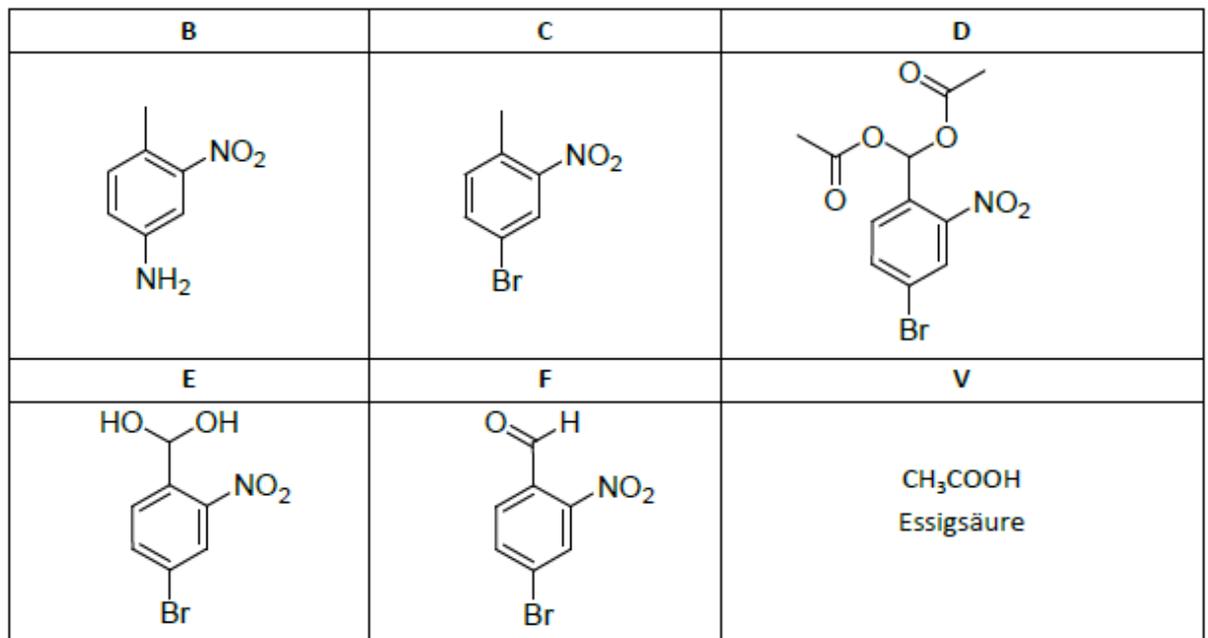
Bei Verbindung **E** handelt es sich um ein instabiles Intermediat, welches schnell unter Abspaltung von Wasser zu Verbindung **F** reagiert.

- e) Geben Sie an, zu welcher Stoffklasse Verbindung **E** gehört! Erläutern Sie, warum Verbindung **E** instabil ist. Unter welchem Namen ist diese Gegebenheit bekannt?

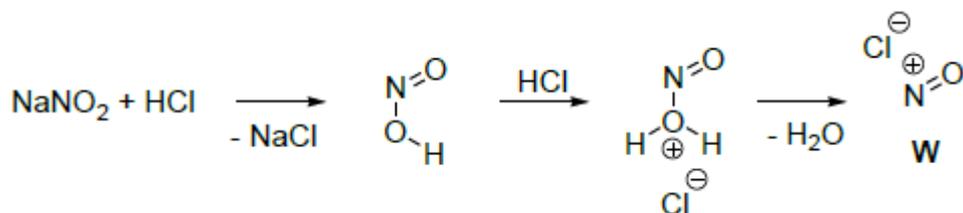
## Lösungen 1.5



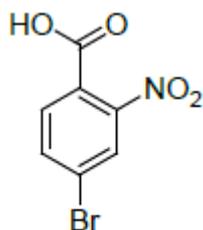
- a) Die Carbonylgruppe ist meta-dirigierend, die Aminogruppe ortho/para-dirigierend. Daraus ergibt sich, dass weitere Substitutionen nur an den Positionen 5, 5', 7 und 7' erfolgen können. Aufgrund des sterischen Anspruchs von Brom erfolgt die Drittsubstitution bevorzugt an den Positionen 5 und 5'.



b)



c)



**X**

d)

e) Verbindung E ist ein Diol. 1P

Die zwei Hydroxygruppen am selben C-Atom stoßen sich zum einen räumlich ab. Zum anderen ist die Bindungsenergie einer C=O-Doppelbindung größer als die zweier C-O-Einfachbindungen. Daher sind Diole mit den Hydroxygruppen am selben C-Atom i.d.R. instabil.

Dies ist als sog. Erlenmeyer-Regel bekannt

# IChO 2017 2. Runde

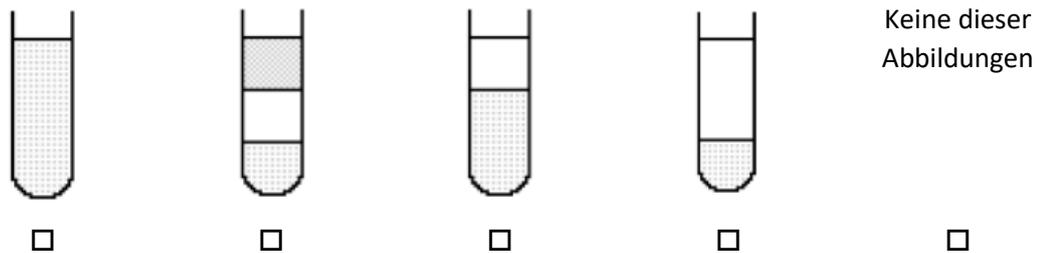
## Aufgabe 2-01 Multiple Choice

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an.

a) Wie viele Isomere existieren zur Summenformel  $C_5H_{12}$ ?

- |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1                        | 2                        | 3                        | 4                        | 5                        |
| <input type="checkbox"/> |

b) *n*-Hexan, Wasser und Ethanol werden zu gleichen Teilen in ein Reagenzglas gegeben. Welche der folgenden Abbildungen gibt die Phasenbildung innerhalb des Reagenzglases korrekt wieder?



c) Welche der folgenden Teilchen besitzen dieselbe Elektronenkonfiguration?

- |                             |                          |                          |                             |                               |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ | $K^+, Br^-, S^{2-}$      | $Rb^+, Fr^+, Cs^+$       | $Pd^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}$ | Keine der genannten Antworten |
| <input type="checkbox"/>    | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>    | <input type="checkbox"/>      |

d) 0,371 g eines reinen Gases nehmen bei einer Temperatur von 22,5 °C und einem Druck von  $10^5$  Pa ein Volumen von 250 mL ein. Um welches Gas handelt es sich, wenn man annimmt, dass sich das Gas wie ein ideales Gas verhält?

- |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $H_2$                    | He                       | $CH_4$                   | $H_2S$                   | HCl                      |
| <input type="checkbox"/> |

e) Ein Manganoxid enthält 69,6 Massenprozent Mn. Wie lautet die Summenformel des Oxids?

- |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $MnO_2$                  | $Mn_2O_3$                | $Mn_2O_7$                | MnO                      | $Mn_3O_4$                |
| <input type="checkbox"/> |

f) Vervollständigen Sie folgende Redox-Gleichung:  $\_ ClO_3^- + \_ I^- + \_ H^+ \rightleftharpoons \_ Cl^- + \_ I_2 + \_ H_2O$ . Wie lautet das Verhältnis der Koeffizienten von  $H^+$  und  $I_2$ ?

- |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2:1                      | 3:1                      | 6:1                      | 3:2                      | 5:2                      |
| <input type="checkbox"/> |

g) Das Standardelektrodenpotential der Halbzelle ( $Ag|Ag^+$ ) beträgt +0,80 V, das der Halbzelle ( $Cd|Cd^{2+}$ ) -0,40 V. Welche der folgenden Aussagen gilt bei Standardbedingungen?

- |                                   |  |   |                                |                       |
|-----------------------------------|--|---|--------------------------------|-----------------------|
| Cd ist ein edleres Metall als Ag. | $Ag^+$ ist ein Oxidationsmittel, $Cd^{2+}$ ein Reduktionsmittel. | $Ag^+$ ist ein stärkeres Oxidationsmittel als $Cd^{2+}$ . | Cd und Ag sind unedler als Li. | Keine dieser Aussagen |
|-----------------------------------|--|---|--------------------------------|-----------------------|

h) Eine Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz  $s = k \cdot c(A) \cdot c^2(B)$ . Um welchen Faktor verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Konzentration  $c$  von A verdoppelt und die Konzentration  $c$  von B halbiert wird?

0,5

1

1,5

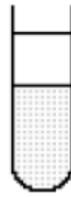
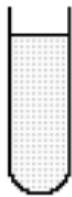
2

2,5

### Aufgabe 2-01 Multiple Choice

a) 3

b)



X



Keine dieser Abbildungen

c) Keine der genannten Antworten

d) HCl

e)  $Mn_2O_3$ 

f) 2:1

g)  $Ag^+$  ist ein stärkeres Oxidationsmittel als  $Cd^{2+}$ 

h) 0,5

## Aufgabe 2-02 Halogene

Die Halogene sind bedingt durch ihre Elektronenkonfiguration sehr reaktiv.

a) Geben Sie einen allgemeingültigen Ausdruck für die Valenzelektronenkonfiguration der Halogene an.

Der Name dieser Gruppe kommt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „Salzbildner“. In Salzen liegen die Halogene in Form von Anionen vor. Halogene können aber auch Bindungspartner in kovalenten Bindungen (Atombindungen) sein.

b) Geben Sie die Formeln von sechs binären Chlorverbindungen an, in denen das Chlor kovalent gebunden ist. Verwenden Sie dabei die Fremdelemente nicht mehrfach. (Hinweis: Binär heißt, dass außer Chlor nur noch ein weiteres Element vorhanden ist.)

Chlor bildet vier Sauerstoffsäuren.

c) Welche sind diese? Nennen Sie jeweils den Namen der Säure sowie den Namen ihrer Salze. Geben Sie jeweils die Formel der Säuren und die formale Oxidationszahl des Chlorzentrums an.

Name	Formel	Name der Salze	Oxidationszahl

Die Säurestärke der wässrigen Lösungen von strukturell verwandten Chlorsauerstoffsäuren wird von der Anzahl der an das Chlorzentrum gebundenen Sauerstoffatome bestimmt.

d) Begründen Sie den Einfluss der Sauerstoffatome auf die Säurestärke von Chlorsauerstoffsäuren

Bei organischen Säuren können Halogenatome einen großen Einfluss auf die Säurestärke haben. Tabelle 2-1 zeigt den Zusammenhang für einige  $\alpha$ -halogensubstituierte Essigsäuren.

Tab. 2-1:  $K_S$ -Wert von Essigsäure und einigen ihrer Halogenderivate

Säure	Formel	$K_S$
Essigsäure	$\text{H}_3\text{CCOOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Trichloressigsäure	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0,23
Monofluoressigsäure	$\text{FCH}_2\text{COOH}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Monochloressigsäure	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$

Monobromessigsäure	BrCH <sub>2</sub> COOH	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Monoiodessigsäure	ICH <sub>2</sub> COOH	$7,6 \cdot 10^{-4}$

e) *Treffen Sie eine Voraussage, welche aller denkbaren  $\alpha$ -halogensubstituierten Essigsäuren die größtmögliche Säurestärke aufweisen sollte. Begründen Sie.*

Gegeben sind wässrige Lösungen von Monochlor- und Trichloressigsäure, beide mit der Konzentration  $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ihrer Säurestärke nach sind sie weder sehr starke noch schwache Säuren.

f) *Berechnen Sie die pH-Werte der beiden Lösungen. Geben Sie Ihren Rechenweg an.*

100 mL der Monochloressigsäure sollen so mit Wasser verdünnt werden, dass die entstehende Lösung einen pH-Wert von 3,1 erreicht.

g) *Berechnen Sie, auf welches Volumen in mL verdünnt werden muss.*

Die beiden Lösungen der Säuren aus den vorherigen Aufgabenteilen (Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, beide  $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sollen gemischt werden.

h) *Geben Sie den höchsten und den tiefsten pH-Wert an, den man durch Mischen der beiden Säuren erhalten kann. Begründen Sie Ihre Angaben. Nehmen Sie für Monochloressigsäure einen pH-Wert von 2,4, für Trichloressigsäure einen pH-Wert von 2,1 an.*

## Aufgabe 2-02 Halogene

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

Der Name dieser Gruppe kommt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „Salzbildner“. In Salzen liegen die Halogene in Form von Anionen vor. Halogene können aber auch Bindungspartner in kovalenten Bindungen (Atombindungen) sein.

b) Beispiele sind: HCl, BeCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>O, Anhydride der Chlorsauerstoffsäuren (z. B. ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), (AlCl<sub>3</sub>, im Festkörper eher ionisch, zählt aber trotzdem), SiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BiCl<sub>3</sub>, Interhalogene (z. B. ClF, BrCl, ICl, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>),

Chlor bildet vier Sauerstoffsäuren.

c)

Name	Formel	Name der Salze	Oxidationszahl
Hypochlorige Säure	HClO	Hypochlorite	+I
Chlorige Säure	HClO <sub>2</sub>	Chlorite	+III
Chlorsäure	HClO <sub>3</sub>	Chlorate	+V
Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub>	Perchlorate	+VII

Die Säurestärke der wässrigen Lösungen von strukturell verwandten Chlorsauerstoffsäuren wird von der Anzahl der an das Chlorzentrum gebundenen Sauerstoffatome bestimmt.

- b) 1) Steigt die Zahl der Sauerstoffatome, wird H<sup>+</sup> leichter abgespalten, da die zusätzlich an das Chloratom gebundenen Sauerstoffatome Elektronendichte von Chlorzentrum zu sich heranziehen und damit die Bindung O-H polarisieren (sog. Delokalisation der negativen Partialladung über die zusätzlichen Sauerstoffatome).  
 2) Die Elektronendelokalisation stabilisiert das Säureanion, welches sich dementsprechend leichter bildet (Stabilität der konjugierten Base nimmt zu).

Bei organischen Säuren können Halogenatome einen großen Einfluss auf die Säurestärke haben.

Tabelle 2-1 zeigt den Zusammenhang für einige  $\alpha$ -halogensubstituierte Essigsäuren.

Tab. 2-1:  $K_s$ -Wert von Essigsäure und einigen ihrer Halogenderivate

Säure	Formel	$K_s$
Essigsäure	H <sub>3</sub> CCOOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Trichloressigsäure	Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,23
Monofluoressigsäure	FCH <sub>2</sub> COOH	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Monochloressigsäure	ClCH <sub>2</sub> COOH	$1,36 \cdot 10^{-3}$

Monobromessigsäure	BrCH <sub>2</sub> COOH	1,25 · 10 <sup>-3</sup>
Monoiodessigsäure	ICH <sub>2</sub> COOH	7,6 · 10 <sup>-4</sup>

c)

Trifluoressigsäure sollte die stärkste  $\alpha$ -halogensubstituierte Essigsäure sein

- 1) hohe Elektronegativität des Fluors
- 2) größtmögliche Anzahl an Halogensubstituenten

Anmerkung:  $K_S(\text{F}_3\text{CCOOH}) = 0,63$

f) Berechnen Sie die pH-Werte der beiden Lösungen. Geben Sie Ihren Rechenweg an.



$$c_0 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_S = \frac{\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^0} \cdot \frac{c(\text{R}^-)}{c^0}}{\frac{c(\text{RH})}{c^0}} \qquad \text{mit } c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{R}^-) = x \text{ ergibt sich:}$$

$$K_S = \frac{x \cdot x}{(0,01-x)}$$

$$x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot 0,01 = 0$$

Anwendung der Lösungsformel für quadratische Gleichungen:

Für Monochloressigsäure ergibt sich:

$$x^2 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 0$$

$$x_1 = 3,07 \cdot 10^{-3} \quad (x_2 = -4,43 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg(3,07 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,51$$

Für Trichloressigsäure ergibt sich:

$$x^2 + 0,23 \cdot x - 0,23 \cdot 0,01 = 0$$

$$x_1 = 9,60 \cdot 10^{-3} \quad (x_2 = -0,24)$$

$$\text{pH} = -\lg(9,60 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,02$$

g)

$$c(\text{R}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3,1} \text{ mol/L}$$

$$1,36 \cdot 10^{-3} = \frac{(c(H_3O^+))^2}{\frac{c(RH)}{c^0} - \frac{c(R^-)}{c^0}} = \frac{(10^{-3,1})^2}{\frac{c(RH)}{c^0} - 10^{-3,1}}$$

$$c(RH) = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot V_2$$

$$V_2 \approx 795 \text{ mL}$$

**(ger. Werte,  $V_2 = 793,65 \text{ mL}$ )**

*h)*

Der höchste pH-Wert ist der der Chloressigsäure 2,4, der tiefste pH-Wert ist der der Trichloressigsäure 2,1, wenn (formal) jeweils nur eine der Säuren zu nahezu 100 Vol.-% vorliegt. Ein winziger Tropfen hat eine zu vernachlässigende Auswirkung auf den pH-Wert der Mischung.

## Aufgabe 2-03 Chlor-Alkali-Elektrolyse und anderes

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse dient zur Darstellung der wichtigen Grundchemikalien Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung („Sole“).

Ein dabei verwendetes Verfahren ist das Amalgamverfahren, welches jedoch aufgrund der benötigten Mengen an Quecksilber und dessen Toxizität bis zum Jahr 2025 auslaufen soll. Der schematische Ablauf des Verfahrens ist in Abbildung 3-1 dargestellt:

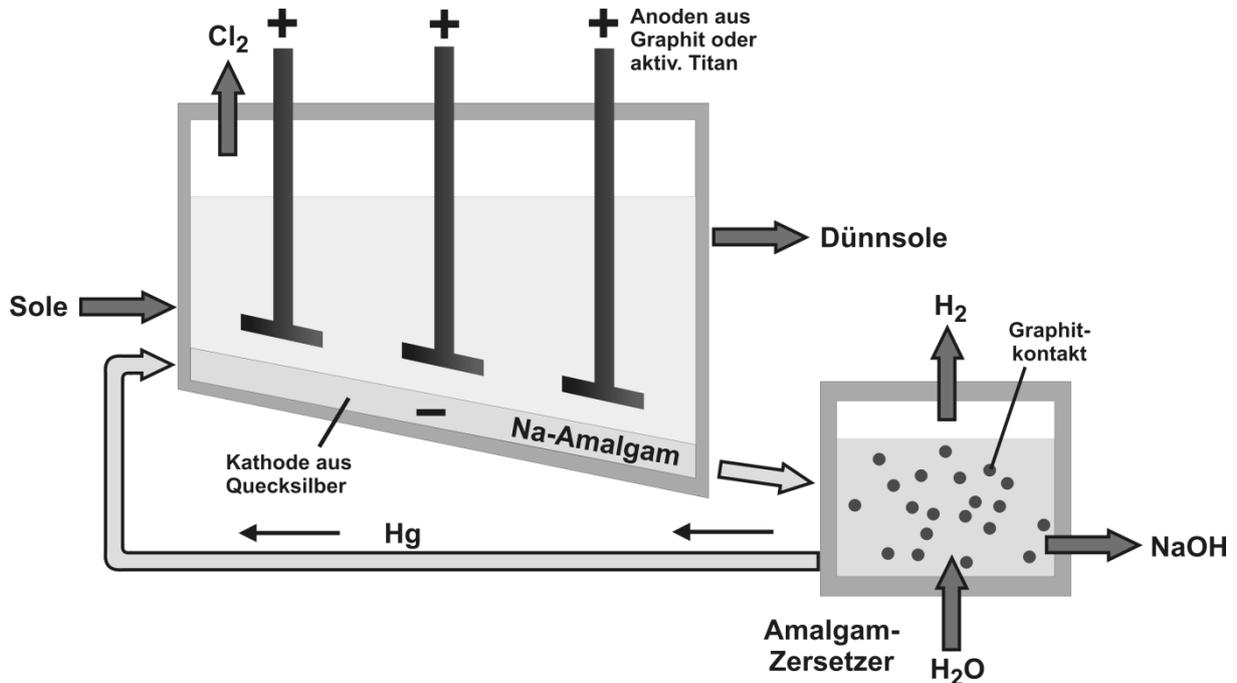


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Amalgamverfahrens

An jeder der beiden Elektroden sind zwei Reaktionen denkbar.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen dieser vier denkbaren Reaktionen. Ordnen Sie diese jeweils den Elektroden zu und geben Sie an, ob es sich um eine Oxidation oder eine Reduktion handelt.

Das Verfahren wird, wie oben dargestellt, in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Zum Transport zwischen den Reaktoren wird das im ersten Reaktor gebildete Alkalimetall durch Reaktion mit Quecksilber in ein Amalgam ( $\text{NaHg}_x$ ) überführt. Im Zersetzer werden durch Hydrolyse des Amalgams die gewünschten Produkte erhalten.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Hydrolyse des Amalgams.

Die Überführung in das Amalgam dient auch dazu, eine Reaktion zwischen Chlorgas und Natronlauge zu verhindern, da sonst das Nebenprodukt **A** entsteht.

- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von **A**. Benennen Sie die spezielle Art von Reaktion.

In Form einer 1,5%-igen, wässrigen Lösung wird Verbindung **A** als Bleichmittel im Haushalt verwendet. Auf der Verpackung befindet sich dabei der Hinweis, dass das Bleichmittel zu Kochsalz und Sauerstoff zerfällt und so nicht die Umwelt gefährdet.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Zerfalls einer wässrigen Lösung von **A**.

Konzentrierte wässrige Lösungen von **A** besitzen oft eine gelbliche Verfärbung.

e) Welche Verbindung verursacht diese gelbliche Verfärbung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung dieser Verbindung.

Die Elektrolyse der Sole-Lösung wird bei einer Spannung von 4,5 V und einer Stromstärke von 450000 A durchgeführt. Eine durchschnittliche Zitronenbatterie liefert bei einem Widerstand von  $2 \Omega$  eine Leistung von 0,016 W.

f) Wie viele Zitronenbatterien müssten in Reihe geschaltet werden, um die für die Elektrolyse benötigte Leistung zu erzeugen?

Für den Laborbedarf kann Chlorgas mit Hilfe eines Kippschen Apparates erzeugt werden. Dafür wird konzentrierte Salzsäure auf Kaliumpermanganat getropft. Anders als bei der Chloralkali-Elektrolyse wird hier nur ein Teil des eingesetzten Chlorids zu elementarem Chlor umgesetzt, da auch chlorhaltige Nebenprodukte anfallen.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung dieser Reaktion und bestimmen Sie alle Oxidationszahlen.

Ein Gemisch der Chloralkali-Elektrolyse-Produkte Wasserstoff und Chlor wird in einem geschlossenen Gefäß bei konstanter Temperatur mit schwachem Licht („Streulicht“) bestrahlt und kontrolliert zur Reaktion gebracht. Nach einer bestimmten Zeit enthält die Mischung noch 60 Vol.% Chlor und 10 Vol.% Wasserstoff (die Gase sollen sich ideal verhalten).

h) Bestimmen Sie die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches.

Im Labor kann Chlorwasserstoff aus Ammonium- oder Natriumchlorid gewonnen werden.

i) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Gewinnung von Chlorwasserstoff im Labor aus einem dieser Salze und bestimmen Sie alle Oxidationszahlen.

Chlorwasserstoff besitzt eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit in Wasser. Dies kann besonders anschaulich im „Springbrunnen-Versuch“ demonstriert werden.

Der Aufbau ist in Abbildung 3-2 gezeigt: Ein Kolben ist mit trockenem HCl-Gas gefüllt. Ein Tropfen Wasser wird mit der Tropfpipette hineingespritzt und der untere Hahn am Glasrohr geöffnet. Das Wasser spritzt als Fontäne in die Kugel und füllt sie aus.

( $p = 1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , das HCl-Gas soll sich ideal verhalten)

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

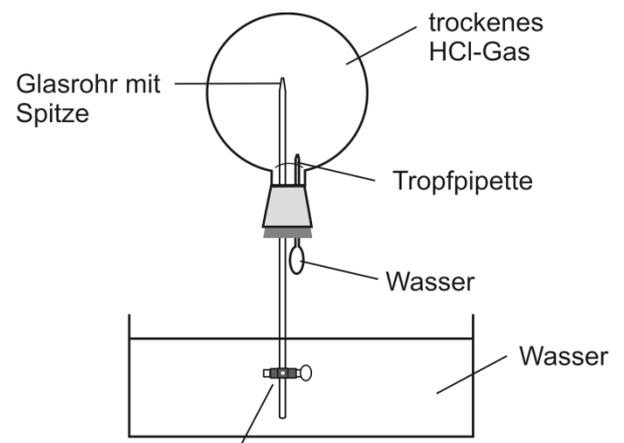


ABBILDUNG 3-2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS DES SPRINGBRUNNEN-VERSUCHS

Alle Halogenwasserstoffe lösen sich sehr gut in Wasser. Nahezu unbegrenzt ist die Löslichkeit von Fluorwasserstoff. Dieser ist bis zu einer Temperatur von knapp  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Flüssigkeit. Alle anderen Halogenwasserstoffe sind unter diesen Bedingungen gasförmig (vgl. Tabelle 3-1).

Tab. 3-1: Schmelz- und Siedepunkte der Halogenwasserstoffe

Verbindung	HF	HCl	HBr	HI
Siedepunkt in °C	19,5	-85,1	-66,7	-35,4

### Aufgabe 2-03 Chlor-Alkali-Elektrolyse und anderes

Anode (Oxidation)



Kathode (Reduktion)



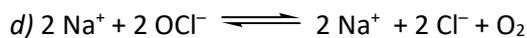
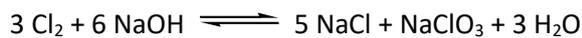
a)



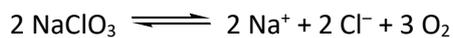
**A**

Disproportionierung

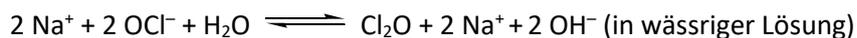
Anmerkung: In der Hitze ist auch die Bildung von Natriumchlorat möglich und als korrekt zu bewerten.



Anmerkung: Auch die Angabe des Zerfalls von Natriumchlorat wäre möglich (vgl. Anmerkung Aufgabenteil c)



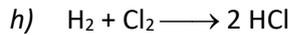
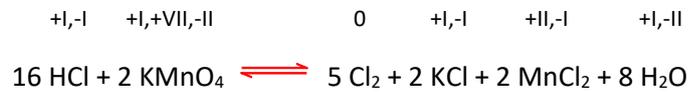
e) Bei der Verbindung handelt es sich um Dichloroxid.



$$f) P_{\text{Elektrolyse}} = 4,5 \text{ V} \cdot 450000 \text{ A} = 2,025 \cdot 10^6 \text{ W}$$

$$N_{\text{Zitronenbatterien}} = \frac{P_{\text{Elektrolyse}}}{P_{\text{Zitronenbatterie}}} = \frac{2,025 \cdot 10^6 \text{ W}}{0,016 \text{ W}} = 1,266 \cdot 10^8 \text{ Zitronenbatterien}$$

g)



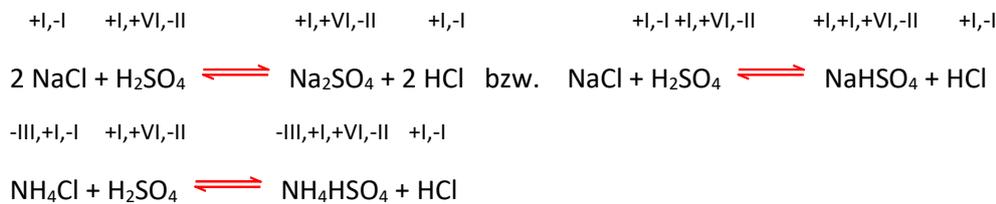
$$60 \text{ Vol.}\% + 10 \text{ Vol.}\% + x \text{ Vol.}\%(\text{HCl}) = 100 \text{ Vol.}\%$$

Die Mischung enthält 30 Volumenteile HCl. Diese werden aus je 15 Volumenteilen H<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> gebildet.

$$\text{Gehalt}(\text{Cl}_2)_0 = 60 \% + 15 \% = 75 \%$$

$$\text{Gehalt}(\text{H}_2)_0 = 10 \% + 15 \% = 25 \%$$

i)



Anmerkung: Auch andere starke Säuren sind denkbar!

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

$$c(\text{HCl}) = n/V$$

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

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

$$c(\text{HCl}) = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}$$

$$c(\text{HCl}) = 42,1 \text{ mol/m}^3$$

$$c(\text{HCl}) = 0,0421 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 0,0421$$

$$\text{pH} = 1,4$$

oder

$$\text{Annahme: } V = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,042 \text{ mol in einem Liter}$$

$$\text{pH} = -\log 0,0421$$

$$\text{pH} = 1,4$$

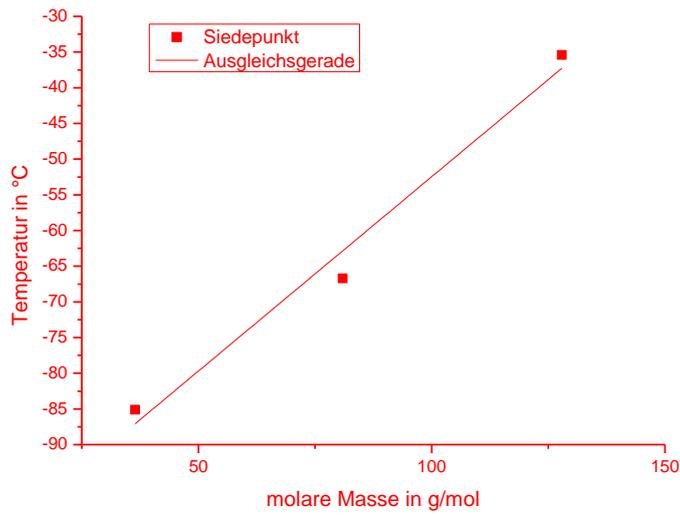
Tab. 3-1: Schmelz- und Siedepunkte der Halogenwasserstoffe

Verbindung	HF	HCl	HBr	HI
Siedepunkt in °C	19,5	-85,1	-66,7	-35,4

k) In Fluorwasserstoff bilden sich F-H...F-Wasserstoffbrücken, die für eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen sorgen und Oligomere bilden.

l) .

Verbindung	HF	HCl	HBr	HI
Siedepunkt in °C	$K_{p_{HF}}$	-85,1	-66,7	-35,4
M in g/mol	20,01	36,46	80,91	127,91



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

Siedepunkt:  $K_p = -106,93 \text{ °C} + 0,5446 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M$        $K_{p_{HF}} = -96,03 \text{ °C}$

$$M = 20,01 \text{ g/mol}$$

Anmerkung: Tolerierbare Abweichungen vom hier dargestellten Ergebnis sind aufgrund von Ables-/Zeichenfehlern möglich und dürfen bei korrekter Vorgehensweise mit voller Punktzahl bewertet werden.

**Aufgabe 2-04****Analytik von und mit Halogenen****28 Punkte**

Halogenid-Ionen werden qualitativ mit Silbernitrat-Lösung nachgewiesen, da sie schwerlösliche Silbersalze bilden.

- a) *Welche Farben weisen die Silbersalze von Chlor, Brom und Iod auf? Ordnen Sie die drei Verbindungen nach steigender Löslichkeit.*
- b) *Aus welchen Gründen muss beim Halogenid-Nachweis in der wässrigen Lösung (auch beim Nachweis im Sodauszug) mit Salpetersäure angesäuert werden?*

In der quantitativen Analytik wird die Schwerlöslichkeit der Silbersalze bei Fällungstitrations (Argentometrie) ausgenutzt. Zur Endpunkterkennung werden verschiedene Indikatoren verwendet. Die Methode von Mohr arbeitet mit Kaliumchromat-Lösung, wobei die Bildung von Kaliumdichromat vermieden werden muss. Bei zu tiefen pH-Werten entstehen aus Chromat-Ionen ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) Dichromat-Ionen ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

- c) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von Dichromat-Ionen aus Chromat-Ionen in saurer Lösung. Über welche ionische Zwischenverbindung verläuft diese Reaktion? Wie werden derartige Reaktionen, bei denen ein kleines Molekül abgespalten wird, in der Chemie bezeichnet?*
- d) *Geben Sie Name und Formel für das chromhaltige Produkt an, welches beim immer weiteren Ansäuern einer wässrigen Chromat-Lösung mit Schwefelsäure letztendlich entsteht.*

Als Maßlösungen werden in der Argentometrie Silbernitrat- und Ammoniumthiocyanat-Lösung ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) eingesetzt. Das Thiocyanat-Ion zählt zu den Pseudohalogeniden.

- e) *Zeichnen Sie eine Lewis-Formel des Thiocyanat-Anions.*

Das Thiocyanat-Anion leitet sich formal von dem sauerstoffhaltigen Cyanat-Anion ( $\text{OCN}^-$ ) ab.

- f) *Nennen Sie drei zum Cyanat-Anion isoelektronische Teilchen! (Hinweis: Isoelektronisch bedeutet gleiche Atomanzahl und exakt die gleiche Elektronenanzahl, nicht nur gleiche Valenzelektronenzahl).*

Eine sehr wichtige quantitative Methode ist die Iodometrie. Bei dieser wird mit Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) gearbeitet.

- g) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion zwischen Iod und Thiosulfat-Ionen.*
- h) *Zeichnen Sie die Lewis-Formel des schwefelhaltigen Produktes und ordnen Sie dem/n Schwefelzentrum/zentren eine Oxidationszahl zu.*

Freies Chlor soll mit Hilfe der Iodometrie bestimmt werden. Dazu wird die chlorhaltige Probelösung mit festem Kaliumiodid versetzt, angesäuert und mit Thiosulfat-Maßlösung titriert.

- i) *Muss für diese Bestimmung das Kaliumiodid genau abgewogen werden? Begründen Sie Ihre Entscheidung auch unter Angabe von Reaktionsgleichungen.*

40,0 mL einer wässrigen Lösung, die Kaliumbromid und Kaliumiodid enthält, wird mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Fe(III)-chlorid-Lösung im Überschuss versetzt. Dabei wird das Iodid zu Iod oxidiert, das Bromid reagiert nicht. Das gebildete Iod wird durch einen Luftstrom ausgetrieben und in 30,0 mL einer Natriumthiosulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) aufgefangen. Der Überschuss an Thiosulfat wird mit 11,75 mL Iod-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) zurücktitriert.

10,0 mL der Ausgangslösung werden mit Säure und Silbernitrat-Lösung versetzt. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nach Trocknung ergibt sich eine Auswaage von 0,2502 g.

j) Bestimmen Sie die Massen in g von Kaliumbromid und Kaliumiodid in 1 L der Probelösung!

## Aufgabe 2-04 Analytik von und mit Halogenen

- a) AgCl weiß, AgBr hellgelb/weiß, AgI gelb  $\text{AgI} < \text{AgBr} < \text{AgCl}$
- b) Mit anderen Mineralsäuren entstehen auch schlecht/schwer lösliche Silbersalze (z.B.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )  
Ausschluss der säurelöslichen Silbersalze von anwesenden Anionen (z. B.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ...)
- c)  $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Die Reaktion verläuft über Hydrogenchromat-Ionen ( $\text{HCrO}_4^-$ ).

Es handelt sich um eine Kondensationsreaktion.

Anmerkung: Silberdichromat besitzt ein größeres Löslichkeitsprodukt als Silberchromat und bei einer quantitativen Bestimmung wird der Verbrauch an Silbernitrat-Lösung im Falle des Dichromats zu hoch ermittelt.

d) Als eines der Endprodukte würde das Anhydrid Chrom(VI)-oxid ( $\text{CrO}_3$ ) anfallen.

Hinweis: fortschreitende Kondensation:  $\text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{HCr}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Anmerkung: Neben Chrom(VI)-oxid können auch Sulfato-Komplexe (z. B.  $[\text{CrO}_3(\text{SO}_4)]^{2-}$ ) oder Chromoxidsulfate (z. B.  $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ ) entstehen.

e)

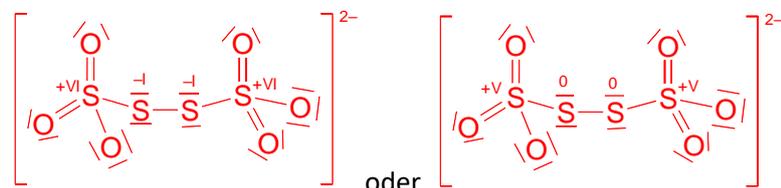


Anmerkung: Die mesomere Form wird als Isocyanat-Ion bezeichnet und wird ebenfalls als richtig bewertet.

f) z.B.  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}_2^{2-}$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{FCO}^+$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BN}_2^{3-}$

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

h)

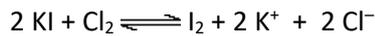


Hinweis: Andere mesomere Formen möglich. Lewis-Formeln mit ausschließlich einfach gebundenen Sauerstoff-Atomen (strenge Oktetteinhaltung am Schwefel) sind auch als korrekt zu bewerten.

i) Kaliumiodid muss nicht genau eingewogen werden, sollte aber im Überschuss vorhanden sein

Begründung:

1) Kaliumiodid reagiert mit dem Chlor in der Lösung unter der Freisetzung von Iod. Dieses wird dann mit Thiosulfat-Lösung bestimmt.



2) Diese Iodbildung erfolgt, so lange noch freies Chlor vorhanden ist. Ist letzteres vollständig umgesetzt, verbleibt nicht verbrauchtes Kaliumiodid ohne irgendeine Wirkung in der Mischung.

j)  $M(\text{KBr}) = 119,00 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{KI}) = 166,00 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{AgBr}) = 187,77 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{AgI}) = 234,77 \text{ g/mol}$



$$n_{\text{Start}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,030 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Rest}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,01175 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 2 = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ (1 n Iod reagiert mit 2 n Thiosulfat)}$$

$$n_{\text{Verbrauch}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol, dies entspricht } n(\text{I}^-) \text{ bzw. } \frac{1}{2} n(\text{I}_2)$$

$$\text{damit ergibt sich f\u00fcr } m(\text{AgI}) = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 234,77 \text{ g/mol} = 0,153 \text{ g}$$

Bromid in 40 mL Probel\u00f6sung (Auswertung Einwaage):

$$4 \cdot 0,2502 \text{ g} - 0,153 \text{ g} = 0,848 \text{ g AgBr} \Rightarrow n(\text{Br}^-) = 4,517 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Bezogen auf 1 L Probel\u00f6sung ergeben sich:

$$\frac{n(\text{I}^-) \cdot M(\text{KI})}{0,040 \text{ L}} = \frac{6,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 166,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,040 \text{ L}} = \mathbf{2,70 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ KI}}$$

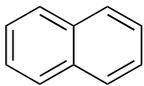
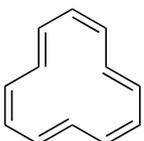
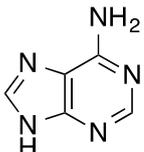
$$\frac{n(\text{Br}^-) \cdot M(\text{KBr})}{0,040 \text{ L}} = \frac{4,517 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 119,00 \text{ g/mol}}{0,040 \text{ L}} = \mathbf{13,44 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ KBr}}$$

## Aufgabe 2-05

## Aromatenraten

7 Punkte

a) Kreuzen Sie an, ob die folgenden Verbindungen aromatisch sind.

Verbindung	aromatisch	nicht aromatisch
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

b) Wahr oder falsch? Kreuzen Sie an.

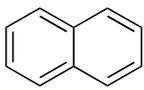
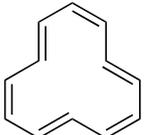
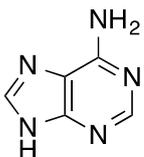
	wahr	falsch
Elektronenreiche Aromaten wie Phenol (Hydroxybenzol) oder Anilin (Aminobenzol) können besonders leicht nitriert werden.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Es existieren insgesamt vier isomere Tribrombenzole.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aromaten sind im Allgemeinen giftig und/oder krebserzeugend.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bei der Alkylierung von Aromaten werden in der Regel mehrfachsubstituierte Produkte erhalten.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Die C-C-Bindungen im Benzol sind kürzer als normale C-C-Einfachbindungen, jedoch länger als normale C=C-Doppelbindungen.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Wird Toluol (Methylbenzol) mit Brom versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt, so werden als Hauptprodukte 2-Bromtoluol sowie 4-Bromtoluol erhalten.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Das kleinstmögliche aromatische System weist 6 $\pi$ -Elektronen auf.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



## Aufgabe 2-05

## Aromatenraten

a)

Verbindung	aromatisch	nicht aromatisch
	X	<input type="checkbox"/>
	X	<input type="checkbox"/>
	X	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	X
	<input type="checkbox"/>	X
	<input type="checkbox"/>	X
	X	<input type="checkbox"/>

b)

	wahr	falsch
Elektronenreiche Aromaten wie Phenol (Hydroxybenzol) oder Anilin (Aminobenzol) können besonders leicht nitriert werden.	X	<input type="checkbox"/>
Es existieren insgesamt vier isomere Tribrombenzole.	<input type="checkbox"/>	X
Aromaten sind im Allgemeinen giftig und/oder krebserzeugend.	<input type="checkbox"/>	X
Bei der Alkylierung von Aromaten werden in der Regel mehrfachsubstituierte Produkte erhalten.	X	<input type="checkbox"/>
Die C-C-Bindungen im Benzol sind kürzer als normale C-C-Einfachbindungen, jedoch länger als normale C=C-Doppelbindungen.	X	<input type="checkbox"/>
Wird Toluol (Methylbenzol) mit Brom versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt, so werden als Hauptprodukte 2-Bromtoluol sowie 4-Bromtoluol erhalten.	<input type="checkbox"/>	X
Das kleinstmögliche aromatische System weist 6 $\pi$ -Elektronen auf.	<input type="checkbox"/>	X

## Aufgabe 2-06 Eigenschaften von Aromaten

22 Punkte

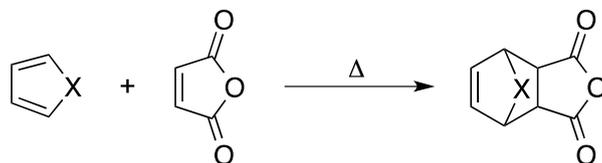
Ein Maß für die Aromatizität eines Systems ist seine Resonanzenergie. Diese bezeichnet denjenigen Energiebetrag, um den das reale System gegenüber einem hypothetischen System nicht wechselwirkender Doppelbindungen stabilisiert ist. Die Bestimmung von Resonanzenergien kann z.B. durch die Messung von Hydrierwärmern erfolgen. In Tabelle 5-1 sind die experimentell ermittelten Enthalpien der Hydrierung der Aromaten Benzol, Pyrrol, Furan und Thiophen angegeben. Dabei wurde der Aromat jeweils unter Wasserstoff-Überdruck vollständig hydriert.

Tab. 5-1: Experimentelle Hydrierungsenthalpien ausgewählter Aromaten

Verbindung	Strukturformel	Hydrierwärme in $\text{kJ mol}^{-1}$
Benzol		- 206
Pyrrol		- 151
Furan		- 174
Thiophen		- 120

- Zeigen Sie durch Anwendung der Hückel-Regel an einer der o.g. Verbindungen, dass diese aromatisch ist.
- Berechnen Sie ausgehend von den gegebenen Hydrierwärmern die Resonanzenergien von Benzol, Pyrrol, Furan und Thiophen. Verwenden Sie die Hydrierenthalpie von Cyclohexen ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) ( $-120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als Referenz.
- Ordnen Sie die vier Aromaten anhand Ihrer Ergebnisse in Richtung steigender Aromatizität und geben Sie eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abfolge.

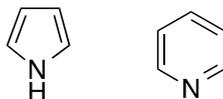
Pyrrol, Furan und Thiophen werden jeweils mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Dabei werden unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet.



X = NH, O, S

- Unter welchem Namen ist dieser Reaktionstypus bekannt? Wodurch könnten die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten verursacht werden? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Heteroaromaten finden aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig Anwendung. Zwei wichtige Heteroaromaten sind das bereits erwähnte Pyrrol ( $C_4H_5N$ ) und Pyridin ( $C_5H_5N$ ), die trotz ihrer ähnlichen Struktur sehr unterschiedliche Eigenschaften und Reaktivitäten aufweisen.



- e) Skizzieren Sie je zwei weitere sinnvolle Resonanzstrukturen für Pyrrol und Pyridin.  
 g) Begründen Sie, welche der beiden Verbindungen schneller mit  $Br_2 / FeBr_3$  reagiert. Geben Sie die Strukturformeln für die jeweils gebildeten Hauptprodukte an.

## Aufgabe 2-06 Eigenschaften von Aromaten

a) Pyrrol: cyclisch, planar

konjugiert (alle Ringatome sind  $sp^2$ -hybridisiert)

6 (=  $4 \cdot 1 + 2$ )  $\pi$ -Elektronen (2  $\cdot$  2 aus Doppelbindungen + freies Elektronenpaar am N)

Hinweis: Falls Furan oder Thiophen als Beispiel gewählt wurden: analoge Argumentation, nur dass nur eines der beiden freien Elektronenpaare des Heteroatoms am  $\pi$ -System beteiligt ist

b)

$$E_{Res} = n \cdot \Delta H_{Hydr}(\text{Cyclohexen}) - \Delta H_{Hydr,exp}(\text{Aromat})$$

n bezeichnet hierbei die Zahl der formal zu hydrierenden Doppelbindungen

$$\text{Benzol} \quad n=3 \quad E_{Res} = -154 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Pyrrol} \quad n=2 \quad E_{Res} = -89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Furan} \quad n=2 \quad E_{Res} = -66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Thiophen} \quad n=2 \quad E_{Res} = -120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

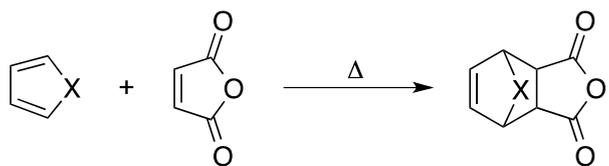
c)

$$|E_{Res}(\text{Furan})| < |E_{Res}(\text{Pyrrol})| < |E_{Res}(\text{Thiophen})| < |E_{Res}(\text{Benzol})|$$

Benzol hat die größte Resonanzenergie, da die  $\pi$ -Elektronen perfekt delokalisiert sind (keine Elektronegativitätsdifferenz, perfekter Orbitalüberlapp).

Die Resonanzenergie der Heteroaromaten ist wesentlich kleiner, da keine perfekte Delokalisation möglich ist (unterschiedliche Elektronegativität, schlechterer Orbitalüberlapp).

Resonanzenergie nimmt mit steigender Elektronegativität des Heteroatoms ab, da die  $\pi$ -Elektronen dann zunehmend am Heteroatom lokalisiert sind.

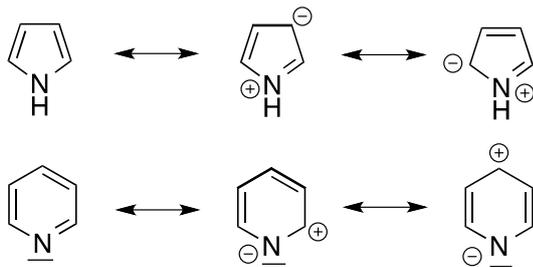


X = NH, O, S

d) Bei der Reaktion handelt es sich um eine Diels-Alder-Reaktion. In dieser reagiert der Heteroaromat als Dien, d.h. die Aromatizität wird aufgehoben. Dies ist für die Verbindung am günstigsten, bei der die Aromatizität die geringste Stabilisierung liefert und diese Umsetzung sollte dann am schnellsten ablaufen.

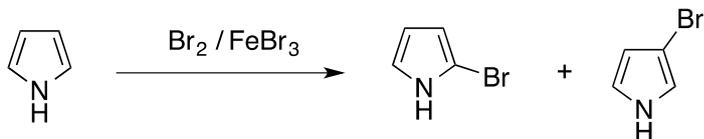
Anmerkung: Bei den drei Beispielen verläuft die Reaktion bei Furan (kleinere Resonanzenergie) am schnellsten.

e)

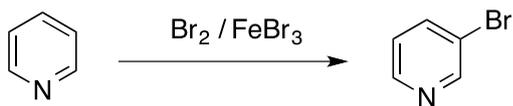


g) Pyrrol ist wesentlich elektronenreicher als Pyridin (siehe Resonanzformeln) und reagiert dementsprechend schneller in einer elektrophilen aromatischen Substitution.

Bei der Bromierung von Pyrrol werden 2-Brompyrrol und 3-Brompyrrol erhalten (siehe Resonanzformeln):



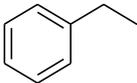
Bei der Bromierung von Pyridin wird 3-Brompyridin als Hauptprodukt erhalten:



**Aufgabe 2-07****Elektrophile aromatische Substitution****22 Punkte**

Benzol ist der Prototyp eines Aromaten und kann daher mit einer Vielzahl an Elektrophilen reagieren.

a) Vervollständigen Sie die nachfolgende Tabelle, geben Sie jeweils das Hauptprodukt an.

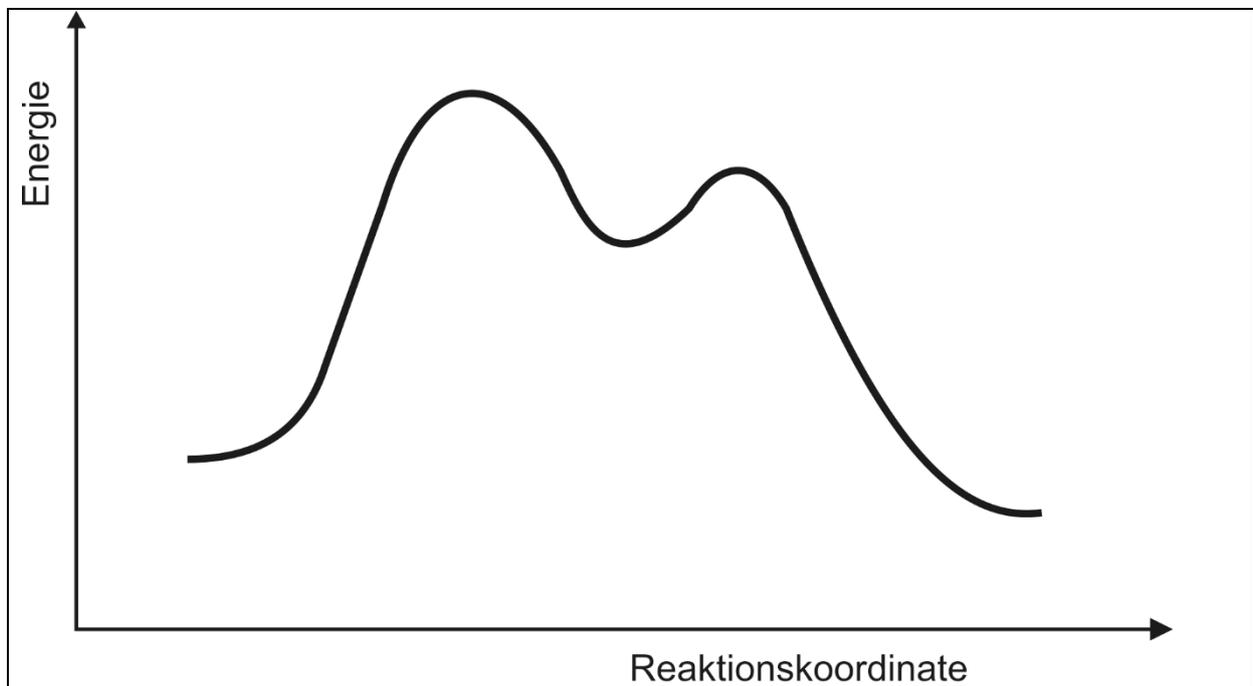
Reaktion	Reagenz	Formales Elektrophil	Katalysator	Produkt
i)	Br <sub>2</sub>			
ii)		NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		
iii)			AlCl <sub>3</sub>	
iv)				

b) Als welche Namensreaktionen sind die Reaktionen iii) und iv) bekannt?

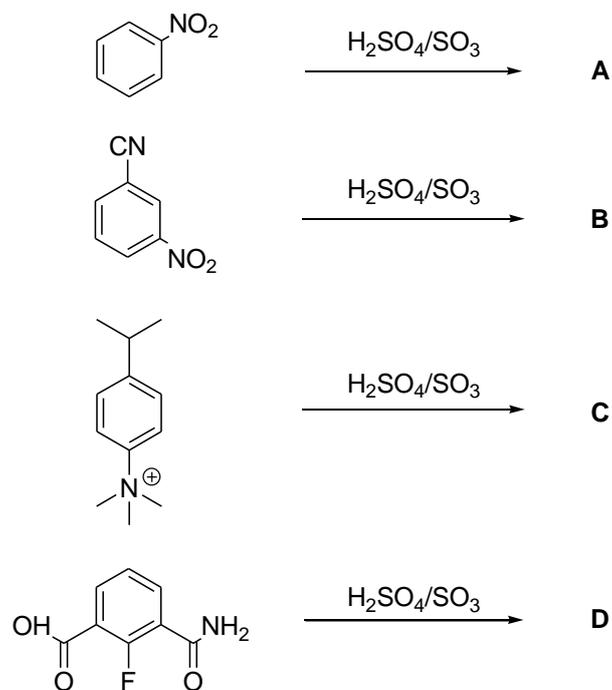
c) Formulieren Sie für Reaktion ii) die Reaktionsgleichung für die Bildung des Elektrophils aus dem Reagenz und dem Katalysator. Unter welchem Namen ist das Gemisch aus Reagenz und Katalysator bekannt?

Dargestellt ist das Energiediagramm einer elektrophilen aromatischen Substitution von Benzol mit Brom.

d) Zeichnen Sie in das Energiediagramm die Ausgangsverbindungen, das instabile Intermediat sowie das Endprodukt einer Monobromierung ein. Verwenden Sie jeweils, wenn möglich, Strukturformeln. Beschreiben Sie die Bindungssituation an den beiden Energiemaxima.



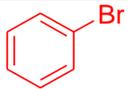
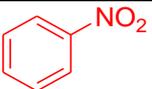
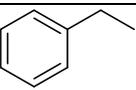
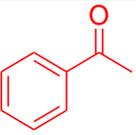
Befinden sich an dem zu substituierenden Aromaten bereits eine oder mehrere funktionelle Gruppen, haben diese einen dirigierenden Einfluss auf die weitere Substitution. In der folgenden Abbildung ist das Schema der Sulfonierung vier verschiedener Aromaten dargestellt:



e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D**. Falls Produktgemische zu erwarten sind, geben Sie das Hauptprodukt an.

## Aufgabe 2-07 Elektrophile aromatische Substitution

a)

Reaktion	Reagenz	Formales Elektrophil	Katalysator	Produkt
i)	Br <sub>2</sub>	Br <sup>+</sup>	FeBr <sub>3</sub> /AlBr <sub>3</sub> (oder andere Lewisäure)	
ii)	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
iii)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	AlCl <sub>3</sub>	
iv)			AlCl <sub>3</sub> (oder andere chlorhaltige Lewisäure, z.B. TiCl <sub>3</sub> )	

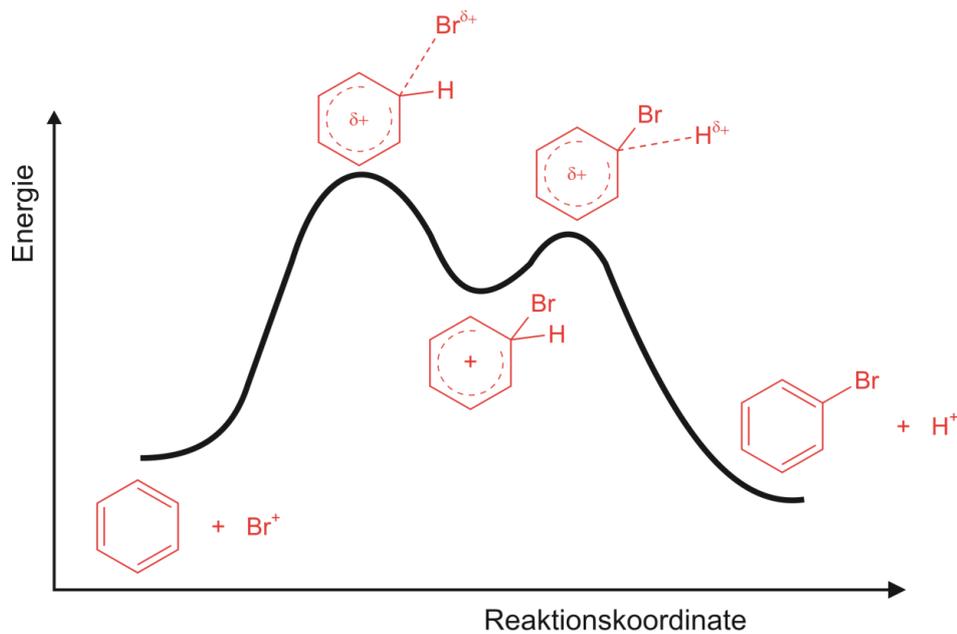
b) iii) Friedel-Crafts-Alkylierung

iv) Friedel-Crafts-Acylierung



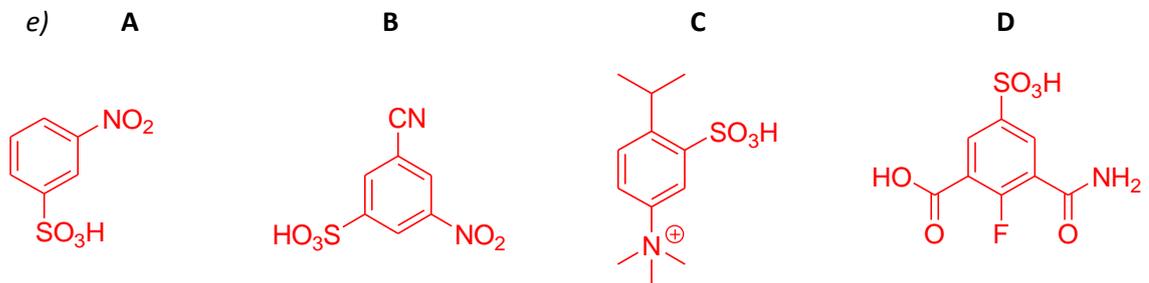
c)

d)



An den Maxima findet eine Annäherung des Elektrophils bzw. eine Abwanderung des Protons statt. In diesem Falle ist eine Bindung zwar noch vorhanden, diese ist aber schwächer als eine normale Bindung.

Anmerkung: Die beiden Übergangszustände an den Maxima sind nicht gefordert!



# IChO 2017 3. Runde Klausur 1

## Aufgabe 3-01 Multiple Choice

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

- a) Gegeben ist die Halbzelle  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$ .

Durch welchen Faktor wird das Elektrodenpotential der Halbzelle **nicht** beeinflusst?

A	B	C	D	E
Ionisierungsenergie von Cu	Temperatur	Hydratationsenthalpie von $\text{Cu}^{2+}$	Wasserstoffüberspannung von Cu	Atomisierungsenthalpie von Cu

- b) Gegeben ist ein bestimmtes Volumen einer gesättigten Silberchlorid-Lösung.

Welcher Vorgang führt zum stärksten Niederschlag von Silberchlorid?

A	B	C	D	E
Zugabe des gleichen Volumens Salzsäure ( $c = 3 \text{ mol/L}$ )	Zugabe des gleichen Volumens Silbernitrat-Lsg. ( $c = 3,5 \text{ mol/L}$ )	Eindampfen der Lösung um die Hälfte	Zugabe des gleichen Volumens $\text{CaCl}_2$ -Lsg. ( $c = 2 \text{ mol/L}$ )	Zugabe des doppelten Volumens $\text{CaCl}_2$ -Lsg. ( $c = 2 \text{ mol/L}$ )

- c) Eine wässrige Lösung von Diamminsilberchlorid ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ) wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Welche Produkte entstehen?

A	B	C	D	E
$\text{AgCl}(\text{s}), \text{NH}_3(\text{g}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{NH}_3(\text{g})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}), \text{Cl}_2(\text{g}), \text{NO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}), \text{HCl}(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{AgCl}(\text{s}), \text{NH}_4^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$

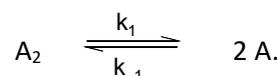
- d) Eine Verbindung besitzt die Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Welches Strukturelement kann in dieser Verbindung **nicht** vorhanden sein?

A	B	C	D	E
$\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung	$\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung	primärer Alkohol	Carbonsäureester	Ether

- e) Gegeben ist eine langsam verlaufende Reaktion:  $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C} + \text{D}$ .

Dieser Reaktion ist ein schnelles Gleichgewicht zwischen dimerem und monomerem A vorgelagert:



Welcher Ausdruck beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_2$  in Abhängigkeit der Konzentrationen von B und  $\text{A}_2$ ?

A	B	C	D	E
$k_2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_1}{k_{-1}}} \cdot \sqrt{c_{A_2}} \cdot c_B$	$k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2 \cdot k_{-1}}} \cdot \sqrt{c_{A_2}} \cdot c_B$	$\frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}} \cdot 2 \cdot c_{A_2} \cdot c_B$	$\frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{1}{2} c_{A_2} \cdot c_B$	keiner der Ausdrücke

f) Die Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  beträgt  $3,00 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

A	B	C	D	E
$1,80 \cdot 10^{-7}$	$9,00 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$27,0 \cdot 10^{-12}$

**Lösung Aufgabe 3-01:**

a) D    b) D    c) E    d) A    e) A    f) C

### Aufgabe 3-02 Nasen zu!

Propionsäure (Propansäure, HP,  $C_3H_6O_2$ ) und Buttersäure (Butansäure, HB,  $C_4H_8O_2$ ) haben unangenehme Gerüche: Die eine riecht nach Käse, die andere ranzig. Die Ester dagegen duften fruchtig und werden in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Beide Säuren sind sehr gut wasserlöslich. Wie Essigsäure sind sie schwache Säuren und in wässriger Lösung daher nicht vollständig protolysiert:  $K_{S,HP} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{S,HB} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

- a) Was versteht man unter dem Protolysegrad  $\alpha$  einer Säure? Geben Sie einen allgemeinen Ausdruck für den Protolysegrad einer Säure HA an! Welche Werte kann der Protolysegrad einer Säure annehmen? (Hinweis: Protolysegrad und Dissoziationsgrad sind das gleiche.)
- b) Bestimmen Sie den pH-Wert und den Protolysegrad einer wässrigen Buttersäure-Lösung der Konzentration  $c = 0,5 \text{ mol/L}$ .

1,2 L einer wässrigen Lösung der beiden Säuren enthalten 0,6 mol Propionsäure und 52,9 g Buttersäure.

- c) Bestimmen Sie den pH-Wert dieser Mischung und berechnen Sie jeweils den Protolysegrad beider Säuren.

Eine Molmassenbestimmung der Propionsäure in der Gasphase liefert einen Wert von etwa 148 g/mol.

- d) Erklären Sie diesen Sachverhalt unter Zuhilfenahme von Strukturformeln.

1 L Propionsäure-Lösung ( $c(HP) = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) soll so mit Buttersäure-Lösung ( $c(HB) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) gemischt werden, dass sich ein pH-Wert von 2,8 einstellt.

- e) Welches Volumen der Buttersäure-Lösung wird dazu benötigt?

### Lösung Aufgabe 3-02

a) Der Protolysegrad gibt an, inwieweit eine Säure HA in wässriger Lösung dissoziiert:

$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})} \text{ bzw. } \alpha = \frac{c(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA})}$$

Er kann Werte zwischen 0 und 1 bzw. 0 % und 100 % annehmen.

b)  $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RCOO}^-$



$$K_s = \frac{\left[ \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^0} \right] \cdot \left[ \frac{c(\text{RCOO}^-)}{c^0} \right]}{\frac{c(\text{RCOOH})}{c^0}} \text{ mit } c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0 = c(\text{RCOO}^-)/c^0 = x \text{ ergibt sich:}$$

$$K_s = \frac{x \cdot x}{(0,5 - x)}$$

$$x^2 + K_s \cdot x - K_s \cdot 0,5 = 0$$

$$x^2 + 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 = 0$$

$$x_1 = 2,73 \cdot 10^{-3} \quad (x_2 = -2,75 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg(2,73 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,56$$

Protolysegrad:

$$\alpha = \frac{2,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,5 \text{ mol/L}} = 5,46 \cdot 10^{-3}$$

alternativ:

Unter der Annahme, dass sowohl Propionsäure als auch Buttersäure schwache Säuren sind (vgl. Aufgabentext), die in Wasser kaum dissoziieren, kann man  $c(\text{HA})_{\text{eq}} = c(\text{HA})_0$  annehmen, ohne einen großen Fehler zu machen. Dies vereinfacht einige Lösungswege deutlich, ohne das Ergebnis signifikant zu beeinflussen:

Für das Protolysegleichgewicht gilt:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{RCOO}^-)}{c(\text{RCOOH})}$$

Unter der Annahme einer schwachen Säure (s.o.) folgt:

$$K_s = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0}{c_0(\text{RCOOH})/c^0} \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{RCOOH})} \approx 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(2,74 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,56$$

Protolysegrad:

$$\alpha = \frac{2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,5 \text{ mol/L}} = 5,48 \cdot 10^{-3}$$

c)  $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 74,08 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 88,11 \text{ g/mol}$

Für einen Liter ergibt sich:

$$\text{Propionsäure: } c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{n}{V} = \frac{0,6 \text{ mol}}{1,2 \text{ L}} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$\text{Buttersäure: } n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = \frac{52,9 \text{ g}}{88,11 \text{ g/mol}} = 0,6 \text{ mol}, \text{ damit } c = 0,5 \text{ mol/L}$$

Alle Protonen stammen aus der Protolyse beider Säuren. Mit den Protolysegraden  $\alpha_1$  für Propionsäure (HP) und  $\alpha_2$  für die Buttersäure (HB) ergibt sich:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0 \cdot \alpha_1 + c_0 \cdot \alpha_2$$

$$c(\text{P}^-) = c_0 \cdot \alpha_1 \quad c(\text{HP}) = c_0 \cdot (1 - \alpha_1)$$

$$c(\text{B}^-) = c_0 \cdot \alpha_2 \quad c(\text{HB}) = c_0 \cdot (1 - \alpha_2)$$

$$K_{S, \text{HP}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{P}^-) / (c^0)^2}{c(\text{HP}) / c^0} = \frac{(0,5 \cdot \alpha_1 + 0,5 \cdot \alpha_2) \cdot (0,5 \cdot \alpha_1)}{0,5 \cdot (1 - \alpha_1)}$$

$$K_{S, \text{HB}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{B}^-) / (c^0)^2}{c(\text{HB}) / c^0} = \frac{(0,5 \cdot \alpha_1 + 0,5 \cdot \alpha_2) \cdot (0,5 \cdot \alpha_2)}{0,5 \cdot (1 - \alpha_2)}$$

Da  $1 - \alpha \approx 1$  (vgl. Aufgabenteil b)) ergeben sich:

$$K_{S, \text{HP}} = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot 0,5 \cdot \alpha_1 \quad \text{und} \quad K_{S, \text{HB}} = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot 0,5 \cdot \alpha_2$$

$$\frac{K_{S, \text{HP}}}{K_{S, \text{HB}}} = \frac{0,5 \cdot \alpha_1 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)}{0,5 \cdot \alpha_2 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \Rightarrow \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-5}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

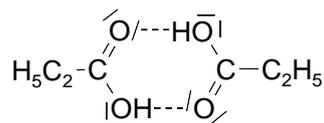
$$\alpha_1 = 0,867 \cdot \alpha_2 \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = 1,154 \cdot \alpha_1$$

$$K_{S, \text{HP}} = 1,3 \cdot 10^{-5} = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot 0,5 \cdot \alpha_1 = (0,867 \cdot \alpha_2 + \alpha_2) \cdot 0,5 \cdot 0,867 \cdot \alpha_2 = 0,809 \cdot \alpha_2^2 \Leftrightarrow \alpha_2 = 4,00 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_1 = 0,867 \cdot 4,00 \cdot 10^{-3} = 3,47 \cdot 10^{-3}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,5 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2) \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,735 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2,43$$

d) Es liegen über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimere vor:



e)  $V_1 = 1 \text{ L HP}$  (Propionsäure)

$V_2 = x \text{ L HB}$  (Buttersäure)

Gesamtvolumen =  $(1 + x) \text{ L}$

Anfangskonzentration von Propionsäure im Gemisch  $c_0(\text{HP}) = \frac{0,3}{1+x} \text{ mol/L}$

Anfangskonzentration von Buttersäure im Gemisch  $c_0(\text{HB}) = \frac{0,1 \cdot x}{1+x} \text{ mol/L}$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,8} \text{ mol/L}$$

$$K_{S, \text{HP}} = 1,3 \cdot 10^{-5} = \frac{(c(\text{P}^-) / c^0) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) / c^0}{c_0(\text{HP}) / c^0 - c(\text{P}^-) / c^0} = \frac{(c(\text{P}^-) / c^0) \cdot 10^{-2,8}}{\left(\frac{0,3}{1+x}\right) - c(\text{P}^-) / c^0} \quad c(\text{P}^-) = \frac{2,44 \cdot 10^{-3}}{1+x} \text{ mol/L}$$

$$K_{S, \text{HB}} = 1,5 \cdot 10^{-5} = \frac{(c(\text{B}^-) / c^0) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) / c^0}{c_0(\text{HB}) / c^0 - c(\text{B}^-) / c^0} = \frac{(c(\text{B}^-) / c^0) \cdot 10^{-2,8}}{\left(\frac{0,1 \cdot x}{1+x}\right) - c(\text{B}^-) / c^0} \quad c(\text{B}^-) = \frac{9,38 \cdot 10^{-4} \cdot x}{1+x} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{P}^-) = \frac{2,44 \cdot 10^{-3}}{1+x} + \frac{9,37 \cdot 10^{-4} \cdot x}{1+x} = 10^{-2,8} \quad x = \frac{2,44 \cdot 10^{-3} - 10^{-2,8}}{10^{-2,8} - 9,37 \cdot 10^{-4}} = 1,32$$

$$V_1 : V_2 = 1 : 1,32$$

Es werden 1,32 L der Buttersäure-Lösung benötigt.

alternativ:

Bei einem zugegebenen Volumen x an Buttersäure-Maßlösung (Index M) ergeben sich die Konzentrationen der Säuren in der Mischung als:

$$c_0(\text{HP}) = \frac{c_M(\text{HP})}{1+x} \quad c_0(\text{HB}) = \frac{c_M(\text{HB}) \cdot x}{1+x}$$

Das Massenwirkungsgesetz der Propionsäure-Protolyse lautet:

$$K_{S,HP} = \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{P}^-)/c^0)}{c(\text{HP})/c^0} \approx \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{P}^-)/c^0)}{c_0(\text{HP})/c^0} = \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{P}^-)/c^0) \cdot (1+x)}{c_M(\text{HP})/c^0} \Leftrightarrow$$

$$c(\text{P}^-) = \frac{K_{S,HP} \cdot (c_M(\text{HP})/c^0)}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)}$$

Analog:

$$K_{S,HB} = \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{B}^-)/c^0)}{c(\text{HB})/c^0} \approx \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{B}^-)/c^0)}{c_0(\text{HB})/c^0} = \frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (c(\text{B}^-)/c^0) \cdot (1+x)}{(c_M(\text{HB})/c^0) \cdot x} \Leftrightarrow$$

$$c(\text{B}^-) = \frac{K_{S,HB} \cdot (c_M(\text{HB})/c^0) \cdot x}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)}$$

Elektroneutralität:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0 = c(\text{P}^-)/c^0 + c(\text{B}^-)/c^0 = \frac{K_{S,HP} \cdot (c_M(\text{HP})/c^0)}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)} + \frac{K_{S,HB} \cdot (c_M(\text{HB})/c^0) \cdot x}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)} \Leftrightarrow$$

$$x = \frac{K_{S,HP} \cdot (c_M(\text{HP})/c^0) - (c^2(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0)^2}{(c^2(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0)^2 - K_{S,HB} \cdot (c_M(\text{HB})/c^0)}$$

Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration lässt sich aus dem pH-Wert errechnen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0 = c(\text{P}^-)/c^0 + c(\text{B}^-)/c^0 = \frac{K_{S,HP} \cdot (c_M(\text{HP})/c^0)}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)} + \frac{K_{S,HB} \cdot (c_M(\text{HB})/c^0) \cdot x}{(c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0) \cdot (1+x)} \Leftrightarrow$$

$$x = \frac{K_{S,HP} \cdot (c_M(\text{HP})/c^0) - 10^{-2\text{pH}}}{10^{-2\text{pH}} - K_{S,HB} \cdot (c_M(\text{HB})/c^0)}$$

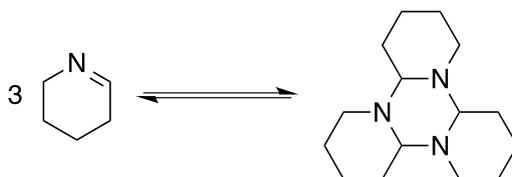
$$x = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \cdot (0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0) - 10^{-2 \cdot 2,8}}{10^{-2 \cdot 2,8} - 1,5 \cdot 10^{-5} (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / c^0)} = 1,37 \Rightarrow \text{Verhältnis } 1,37 : 1$$

Es werden 1,37 L der Buttersäure-Lösung benötigt.

### Aufgabe 3-03 Ein unerwartetes Trimer...

Das cyclische Imin  $\Delta^1$ -Piperidin (2,3,4,5-Tetrahydropyridin) sollte in der Synthese eines pharmazeutisch aktiven Wirkstoffs verwendet werden. Das vom Hersteller erhaltene farblose Pulver zeigte jedoch nicht die erwartete Reaktivität, obwohl es durch Verbrennungsanalyse auf mögliche Verunreinigungen überprüft wurde. Erst durch eine destillative Reinigung des Produkts bei 160 °C, wobei statt eines Feststoffs ein farbloses Öl erhalten wurde, konnte die charakteristische Imin-Reaktivität beobachtet werden.

Die experimentellen Beobachtungen konnten durch eine Trimerisierung erklärt werden: Das ölige Imin geht bei Raumtemperatur langsam in das feste Trimer über. Durch Destillation wird das Trimer wiederum zu Monomeren zersetzt:



- a) Warum konnte die unerwünschte Nebenreaktion nicht durch Verbrennungsanalyse festgestellt werden?
- b) Schätzen Sie anhand der experimentellen Beobachtungen das Vorzeichen von Reaktionsenthalpie und -entropie ab. Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

Zur näheren Untersuchung des Gleichgewichts in Lösung wurden verschiedene Proben des trimeren Feststoffs in  $\text{CDCl}_3$  gelöst, auf 1 mL aufgefüllt, und das Verhältnis Monomer zu Trimer mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Tab. 1: Gleichgewichtslage der Trimerisierung von  $\Delta^1$ -Piperidin in Lösung in Abhängigkeit der Konzentration und Temperatur

Versuch Nr.	Einwaage Trimer	Temperatur	Verhältnis Monomer : Trimer
1)	200 mg	15 °C	0,519 : 1
2)	100 mg	15 °C	0,879 : 1
3)	50 mg	15 °C	1,55: 1
4)	200 mg	0 °C	1,18 : 1
5)	200 mg	30 °C	2,79 : 1
6)	200 mg	45 °C	7,84: 1

- c) Bestimmen Sie anhand der Ergebnisse von Versuch 1) die Gleichgewichtskonstante bei 15 °C.
- d) Geben Sie eine qualitative Erklärung für die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Gesamtkonzentration (Versuche 2) und 3) ).

Eine experimentelle Methode zur Bestimmung von Reaktionsenthalpie und -entropie ist die sogenannte *van't Hoff-Auftragung*. Für eine solche Auswertung werden die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen und anhand folgender Beziehung graphisch aufgetragen:

$$\ln K = \frac{\Delta_R S^0}{R} - \frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

- e) Leiten Sie diese Beziehung ausgehend von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung her.
- f) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten bei 0 °C, 30 °C und 45 °C (Versuche **4** – **6**).
- g) Ermitteln Sie durch geeignete Auftragung der Gleichgewichtskonstanten (gemäß der van't Hoff-Beziehung) die Reaktionsenthalpie und –entropie.

Tab. 2: Mittlere Bindungsenthalpien ausgewählter Einfach- und Mehrfachbindungen.

Bindung	$\Delta H_{\text{diss}}$ [kJ/mol]	Bindung	$\Delta H_{\text{diss}}$ [kJ/mol]
C – H	413	C – O	358
C – C	348	C = O	745
C = C	614	C – N	305
C $\equiv$ C	839	C = N	615

- h) Schätzen Sie anhand der Angaben in Tabelle 2 die Reaktionsenthalpie der Trimerisierung ab.
- i) Nennen Sie zwei mögliche Gründe, warum Abweichungen in den Ergebnissen aus den Aufgabenteilen g) und h) auftreten könnten? (Sollten Sie Aufgabenteil g) nicht gelöst haben, nehmen Sie für  $\Delta_R H = -50$  kJ/mol an.)

### Lösung Aufgabe 3-03

a) Durch eine Verbrennungsanalyse kann lediglich die Verhältnisformel einer Verbindung, jedoch nicht die exakte Summenformel ermittelt werden. Da sich die Verhältnisformel bei der Trimerisierung nicht ändert, kann dieses Nebenprodukt durch Verbrennungsanalyse nicht vom Monomer unterschieden werden.

b)  $\Delta_R S < 0$ , da aus drei Molekülen Monomer ein Molekül Trimer gebildet wird.

$\Delta_R H < 0$ , da bei Raumtemperatur eine Triebkraft zur Bildung des Trimers existiert und diese wegen  $\Delta_R S < 0$  nur enthalpisch bedingt sein kann.

Eine Begründung über Le Chatelier ist ebenfalls möglich:

Durch Erhöhung der Temperatur wird allgemein die endotherme Reaktion begünstigt. Da sich das Trimer bei höheren Temperaturen zum Monomer zersetzt, ist diese Reaktion endotherm, die Trimerisierung dementsprechend exotherm, und damit gilt  $\Delta_R H < 0$ .

c) Die Ausgangskonzentration des Trimers  $c_0(T)$  beträgt:

$$c_0(T) = \frac{n_T}{V} = \frac{m_T}{M_T \cdot V} = \frac{200 \text{ mg}}{249,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ mL}} = 0,802 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Für die Reaktion gilt folgende Stoffbilanz:

$$\frac{1}{3} \cdot c(M) + c(T) = c_0(T) = 0,802 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Da im Gleichgewicht außerdem gilt  $c(M) = 0,519 \cdot c(T)$ , folgt:

$$\frac{1}{3} \cdot 0,519 \cdot c(T) + c(T) = 0,802 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(T) = \frac{0,802 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\frac{1}{3} \cdot 0,519 + 1} = 0,684 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(M) = 3 \cdot \left(0,802 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,684 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0,355 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ oder } c(M) = 0,519 \cdot c(T) = 0,355$$

Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante ( $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ ):

$$K = \frac{c(T)/c^0}{c^3(M)/(c^0)^3} = 15,3$$

d) Da im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante Monomer und Trimer in unterschiedlicher Potenz eingehen, ist die Lage des Gleichgewichts von der Gesamtkonzentration von Monomer und Trimer abhängig. Da im Gleichgewicht jedoch nicht das Verhältnis von Trimer zu Monomer, sondern das der Trimerkonzentration zur Monomerkonzentration<sup>3</sup> (nämlich die Gleichgewichtskonstante) konstant bleibt, verschiebt sich das Gleichgewicht bei Erhöhung der Gesamtkonzentration in Richtung des Trimers (da dieses nur mit der Potenz 1 in die Gleichgewichtskonstante eingeht). Dementsprechend wird bei Verringerung der Gesamtkonzentration eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung des Monomers beobachtet.

e) Gibbs-Helmholtz-Gleichung:  $\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$

Im Gleichgewicht gilt außerdem:  $\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$

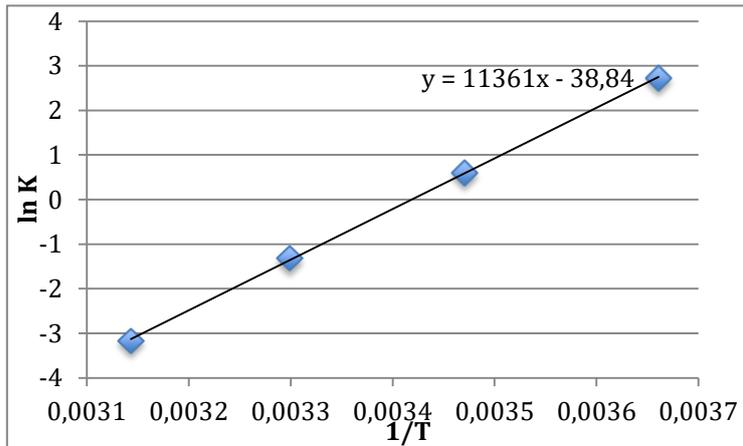
Gleichsetzen liefert:  $-R \cdot T \cdot \ln K = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$

Division durch  $-RT$  liefert die van't Hoff-Beziehung:  $\ln K = \frac{\Delta_R S^0}{R} - \frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$

f) analoge Rechnung wie in c)

4) 0 °C K = 1,83      5) 30 °C K = 0,267      6) 45 °C K = 0,0421

g) Auftragung von  $\ln K$  gegen  $\frac{1}{T}$  liefert:



Aus der Geradengleichung  $y = m \cdot x + b$  lassen sich Reaktionsenthalpie und –entropie ermitteln:

$$\Delta_R H = -m \cdot R = -94,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta_R S = b \cdot R = 323 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

h) In der Trimerisierungsreaktion wird der Doppelbindungsanteil dreier C=N-Bindungen gebrochen und dafür werden drei C-N-Einfachbindungen geknüpft.

Der Doppelbindungsanteil einer C=N-Doppelbindung berechnet sich als Differenz zwischen der Doppel- und der Einfachbindungsenergie als 310 kJ/mol. (Oder: Aus drei C=N Bindungen werden 6 C-N Bindungen.)

Daraus ergibt sich für die Abschätzung der Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_R H = 3 \cdot 310 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3 \cdot 305 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = +15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

alternativ:

Monomer:  $1 \times \text{C}=\text{N} + 1 \times \text{C}-\text{N} + 9 \times \text{C}-\text{H} + 4 \times \text{C}-\text{C} = (615 + 305 + 9 \cdot 413 + 4 \cdot 348) \text{ kJ/mol} = 6029 \text{ kJ/mol}$

Trimer:  $9 \times \text{C}-\text{N} + 12 \times \text{C}-\text{C} + 27 \times \text{C}-\text{H} = (9 \cdot 305 + 12 \cdot 348 + 27 \cdot 413) \text{ kJ/mol} = 18072 \text{ kJ/mol}$

$-1 \text{ T} + 3 \text{ M} = (-18072 - 3 \cdot (-6029)) \text{ kJ/mol} = +15 \text{ kJ/mol}$

i) Ansatzpunkt für die Erklärung der unterschiedlichen auftretenden Werte ist die Tatsache, dass Tabelle 2 lediglich gemittelte Bindungsenergien enthält, die jedoch je nach Bindungssituation (v.a. Hybridisierung) z.T. stark variieren können.

Darüber hinaus werden die Einflüsse von Konformation/Struktur auf die Bindungsenergie nicht berücksichtigt (Ringspannung, sterische Wechselwirkung etc.).

Auch könnte der Aggregatzustand einen Einfluss haben.

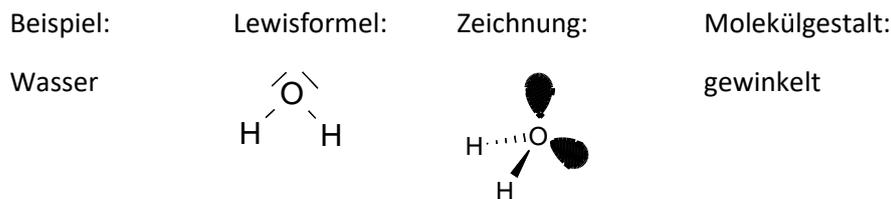
### Aufgabe 3-04

### Schwefelfluoride

Schwefel bildet verschiedene gasförmige, farblose Fluoride:  $\text{SF}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ . Dischwefeldecafluorid  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  ist eine farblose Flüssigkeit.

Dischwefeldifluorid  $\text{S}_2\text{F}_2$  kommt in zwei isomeren Formen vor.

- a) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln beider Isomere.
- b) Zeichnen Sie für  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$  und  $\text{SF}_6$  die Lewis-Strukturformel und bestimmen Sie jeweils die resultierende Molekülgestalt nach dem VSEPR-Modell. Zeichnen Sie davon eine räumliche Darstellung und benennen Sie diese! Kennzeichnen Sie freie Elektronenpaare durch einen Orbitallappen: . Bei mesomeren Grenzstrukturen reicht eine Struktur aus (siehe Beispiel).



Die Darstellung der Schwefelfluoride erfolgt zumeist aus den Elementen oder ausgehend von Schwefelchloriden durch einen Halogenaustausch. Schwefeltetrafluorid  $\text{SF}_4$  kann beispielsweise durch Umsetzung von  $\text{SCl}_2$  mit Natriumfluorid in einer Chlorgasatmosphäre erfolgen.

- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von  $\text{SF}_4$ .

$\text{SF}_4$  und  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  entstehen als Nebenprodukte bei der Reaktion von Schwefel mit Fluorgas. Hauptprodukt ist hier Schwefelhexafluorid  $\text{SF}_6$ . Letzteres wird daher auch durch weitere Fluorierung von  $\text{SF}_4$  erhalten. Auch hier fällt in geringer Menge  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  an.

In einem Teflon-Reaktionsgefäß konstanten Volumens werden  $\text{SF}_4$  und  $\text{F}_2$  eingefüllt, so dass die Partialdrücke 20 kPa ( $\text{SF}_4$ ) und 11 kPa ( $\text{F}_2$ ) betragen und dann wird die Mischung zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion hat sich das gesamte Fluor umgesetzt und der Gesamtdruck beträgt bei der gleichen Temperatur wie vor der Reaktion 16 kPa.

- d) Berechnen Sie die Partialdrücke in kPa aller Spezies, die am Ende der Reaktion vorhanden sind. Gehen Sie davon aus, dass sich die Gase ideal verhalten.

Bei der technischen Gewinnung von  $\text{SF}_6$  wird zur Entfernung der beiden Verunreinigungen ( $\text{SF}_4$ ,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ ) das Reaktionsgemisch zunächst auf 150 °C erhitzt und dann mit Natronlauge behandelt. In jedem der beiden Schritte wird eine der Verunreinigungen entfernt. Als einzige Nebenprodukte entstehen Natriumfluorid und Natriumsulfit, die in der wässrigen Lösung verbleiben. Das gasförmige  $\text{SF}_6$  reagiert nicht.

- e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der beiden Reinigungsschritte.
- f) Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  für die Hydrolyse von Schwefelhexafluorid unter Standardbedingungen ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ) und entscheiden Sie, ob die Reaktion prinzipiell stattfinden sollte. Nennen Sie einen möglichen Grund für die Reaktionsträgheit von  $\text{SF}_6$ !
- g) Nennen Sie ein zum  $\text{SF}_6$  isoelektronisches, fluorhaltiges Anion.

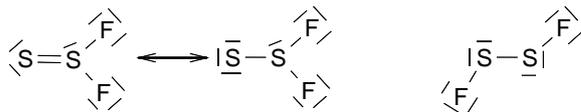
Tab.: Ausgewählte thermodynamische Daten

Verbindung	$\Delta H_f^\circ$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
------------	---	---

SF <sub>6</sub> (g)	-1220,5	291,5
HF (g)	-273,3	173,8
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	188,8
SO <sub>3</sub> (g)	-395,7	256,8

### Lösung Aufgabe 3-04:

a)

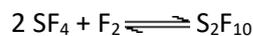


b)

Verbindung	Lewisformel	Zeichnung	Molekülgestalt
SF <sub>2</sub>			gewinkelt
SF <sub>4</sub>			verzerrt tetraedrisch
SF <sub>6</sub>			oktaedrisch



d) Es laufen die folgenden Reaktionen ab:



Es kann ein Gefäß von der Größe angenommen werden, dass dieses 20 mol SF<sub>4</sub> und 11 mol F<sub>2</sub> enthält und die angegebenen Partialdrücke aufweist.

Bei der Reaktion entstehen SF<sub>6</sub> und S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> und es kann noch unverbrauchtes SF<sub>4</sub> aber kein F<sub>2</sub> mehr vorhanden sein.

Nach der Reaktion:  $x = n(\text{SF}_4)$ ,  $y = n(\text{SF}_6)$ ,  $z = n(\text{S}_2\text{F}_{10})$

$$x + y + z = 16 \text{ kPa} \quad (\text{Gesamtdruck})$$

$$x + y + 2z = 20 \text{ kPa} \quad (\text{Gesamtdruck der Schwefelverbindungen})$$

$$y + z = 11 \text{ kPa} \quad (\text{Druck des umgesetzten Fluors})$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems ergibt:

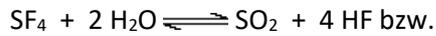
$$x = 5 \text{ kPa} \quad y = 7 \text{ kPa} \quad z = 4 \text{ kPa} \quad (\Sigma = 16 \text{ kPa})$$

und damit:  $p(\text{SF}_4) = 5 \text{ kPa}$      $p(\text{SF}_6) = 7 \text{ kPa}$      $p(\text{S}_2\text{F}_{10}) = 4 \text{ kPa}$

e) Thermische Zersetzung von  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ :



Hydrolyse von  $\text{SF}_4$ :



f)  $\text{SF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 6 \text{HF}$

Es ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  und mit den angegebenen Werten ergibt sich:

$$\Delta G = [(-395,7 \cdot 10^3 - 298 \cdot 256,8) + (6 \cdot (-273,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot 173,8))] -$$

$$[(-1220,5 \cdot 10^3 - 298 \cdot 291,5) + (3 \cdot (-241,8 \cdot 10^3 - 298 \cdot 188,8))] = \mathbf{-221,2 \text{ kJ}}$$

Die Reaktion sollte thermodynamisch spontan ablaufen, muss aber kinetisch gehemmt sein und somit eine hohe Aktivierungsenergie erfordern.

Grund könnte die räumliche Gestalt sein: Das Schwefelatom ist durch die oktaedrische Koordination der Fluoratome gut abgeschirmt und daher wenig reaktiv.

g)  $\text{MgF}_6^{4-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,

### Aufgabe 3-05 „Mit 66 Protonen, da fängt das Leben an.“

Dysprosium ist ein Metall der seltenen Erden mit der Ordnungszahl 66, welches 1886 erstmals von P.E. Lecoq de Boisbaudran bei der Aufarbeitung einer Probe von Holmiumoxid entdeckt wurde. Da dieses Element nur unter Schwierigkeiten isoliert und erst in den 1950er Jahren in Reinform gewonnen werden konnte, erhielt es seinen Namen (*griech. dysprositos* = schwer zugänglich).

Dysprosium kommt in sieben natürlichen stabilen Isotopen vor, die eine unterschiedliche Häufigkeit zeigen. Die prozentualen Anteile der Isotope am Gesamtvorkommen zeigt die folgende Tabelle.

Tab. Natürliche Isotope von Dysprosium und ihre Häufigkeit auf der Erde

Isotop	Anteil in %
$^{156}\text{Dy}$	0,06
$^{158}\text{Dy}$	0,10
$^{160}\text{Dy}$	2,34
$^{161}\text{Dy}$	18,91
$^{162}\text{Dy}$	25,51
$^{163}\text{Dy}$	24,90
$^{164}\text{Dy}$	28,18

- a) Berechnen Sie die durchschnittliche molare Masse einer reinen Dysprosiumprobe. Gehen Sie dazu vereinfachend davon aus, dass die Masse eines Protons und eines Neutrons jeweils 1 u beträgt.
- b) Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Dysprosium an. Wie viele ungepaarte Elektronen besitzt ein  $\text{Dy}^{3+}$ -Kation und warum?

Das künstliche Nuklid  $^{165}\text{Dy}$  unterliegt zu 100 % einem  $\beta$ -Zerfall und besitzt eine Halbwertszeit von 2 Stunden, 20 Minuten und 2 Sekunden.

- c) Geben Sie den Tochterkern des Zerfalls an. Wie hoch ist der prozentuale  $^{165}\text{Dy}$ -Anteil (Mutterkern) noch nach einer Stunde?

Bisher sind zwei Festkörper-Modifikationen von Dysprosium bekannt. Bei einer Temperatur von 1384 °C wandelt sich die  $\alpha$ -Modifikation mit einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung in die  $\beta$ -Modifikation mit einer kubisch-raumzentrierten Kugelpackung um.

- d) Skizzieren Sie eine kubisch-raumzentrierte Kugelpackung und berechnen Sie die Raumauffüllung der Elementarzelle in  $\beta$ -Dysprosium.

Die quantitative Bestimmung von Dysprosium in einem Erz kann mithilfe einer potentiometrischen Titration der Lösung des Erzes mit Hilfe einer ionenselektiven Zirkonium(IV)-Antimon-Molybdat-Elektrode ( $\text{ZrSbMo}$ ) durchgeführt werden. Als Referenzelektrode für die Potentiometrie dient eine Kalomel-Elektrode. Bei dieser handelt es sich um eine Platin-Elektrode, welche mit einer Schicht aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kalomel) überzogen ist. Dieses steht in einem elektrochemischen Gleichgewicht mit elementarem Quecksilber. Die Kalomel-Elektrode taucht dabei gleichzeitig in eine KCl-Lösung. Solche Elektroden, bei denen noch eine weitere feste Phase in Form eines schwerlöslichen Salzes zur Potentialbildung beiträgt, werden als Elektroden 2. Art bezeichnet.

Eine Kalomel-Elektrode, die in eine KCl-Lösung ( $c = 3,5 \text{ mol/L}$ ) taucht, liefert eine Spannung von 0,237 V relativ zur Standard-Wasserstoffelektrode ( $\vartheta = 25 \text{ °C}$ ,  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}) = +0,797 \text{ V}$ ).

e) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Eine ungekannte Menge an Dysprosium(III)-chlorid wird in einen 100-mL-Messkolben gegeben. Dieser wird bis zum Eichstrich aufgefüllt. Das Potential, das mithilfe der ionenselektiven ZrSbMo-Elektrode und der Kalomelektrode ( $c(\text{KCl}) = 3,5 \text{ mol/L}$ ) als Referenz bestimmt wird, beträgt 2,592 V.

f) Berechnen Sie die Menge an eingewogenem  $\text{DyCl}_3$ . ( $E^\circ(\text{Dy}^{3+}|\text{Dy}) = -2,295 \text{ V}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Lösung Aufgabe 3-05

a)  $M_{\text{Durchschnitt}} = \frac{(156 \cdot 0,06 + 158 \cdot 0,10 + 160 \cdot 2,34 + 161 \cdot 18,91 + 162 \cdot 25,51 + 163 \cdot 24,90 + 164 \cdot 28,18) \text{ u}}{100} = 162,57 \text{ u}$

b)  $[\text{Xe}] 4f^{10}6s^2$

Ein  $\text{Dy}^{3+}$ -Kation besitzt 5 ungepaarte Elektronen. Begründung: Bei der Bildung des Triations werden die beiden s-Elektronen und ein f-Elektron abgegeben. Es verbleiben somit 9 f-Elektronen, die auf 7 f-Orbitale verteilt werden, davon sind zwei doppelt und fünf einfach besetzt.

c) Tochterkern:  $^{165}\text{Ho}$

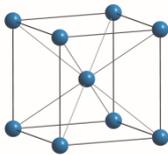
Berechnung der Zerfallskonstanten:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 8402 \text{ s} \Leftrightarrow \lambda = 8,250 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

1 h = 3600 s, damit sind mit  $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$  nach einer Stunde

$$N = 100 \% \cdot e^{-8,250 \cdot 10^{-5} \cdot 3600 \text{ s}} = 74,30 \% \text{ der Mutterkerne übrig.}$$

d)



In der Elementarzelle beträgt  $Z = 2$ , daraus folgt für die Raumauffüllung:

$$2 \cdot V_{\text{Kugel}} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{\text{Kugel}})^3$$

Für den Radius der Kugel in der Zelle ergibt sich aus der Würfeldiagonalen ( $a = \text{Kantenlänge}$ )

$$r_{\text{Kugel}} = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$$

$$\frac{2 \cdot V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Zelle}}} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}\right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \cdot \pi}{8} \approx 68 \%$$

e) Die das Potential bestimmende Reaktion ist:  $2 \text{ Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{ e}^-$ .

Demnach gilt:  $E(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c(\text{Hg}_2^{2+})}{c^0}\right)$ .

$c(\text{Hg}_2^{2+})$  ist bestimmt durch:  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ .

Mit  $K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = c(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) / (c^0)^3$  und demnach  $c(\text{Hg}_2^{2+}) = \frac{K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{c^2(\text{Cl}^-)} \cdot (c^0)^3$

ergibt sich:

$$E(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \cdot (c^0)^2}{c^2(\text{Cl}^-)}\right)$$

$$= E^0(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c^2(\text{Cl}^-)}{(c^0)^2}\right).$$

umgestellt ergibt sich:

$$K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = e^{\left[E(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) - E^0(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg})\right] \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} + \ln\left(\frac{c^2(\text{Cl}^-)}{(c^0)^2}\right)}$$

$$= e^{(0,237 \text{ V} - 0,797 \text{ V}) \cdot \frac{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} + \ln\left(\frac{(3,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}\right)} = \mathbf{1,43 \cdot 10^{-18}}.$$

f) Die gemessene Spannung entspricht der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode:

$$U = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$

Die Kathode ist hier die Kalomel-Referenzelektrode, deren Potential in Aufgabenteil e) als 0,237 V angegeben ist. Die Anode ist die Elektrode, an der die Dysprosium-Redoxreaktion stattfindet.

$$U = E_{\text{Kalomel}} - E(\text{Dy}^{3+}|\text{Dy})$$

$$E(\text{Dy}^{3+}|\text{Dy}) = E_{\text{Kalomel}} - U = 0,237 \text{ V} - 2,592 \text{ V} = -2,355 \text{ V}$$

Die Nernst-Gleichung für das Dysprosium-Redoxsystem lautet:

$$E(\text{Dy}^{3+}|\text{Dy}) = E^0(\text{Dy}^{3+}|\text{Dy}) + \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \cdot \ln c(\text{Dy}^{3+})/c^0$$

Konzentration in der Lösung:

$$c(\text{Dy}^{3+}) = \exp\left(\frac{3 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot (-2,355 \text{ V} - (-2,295 \text{ V}))\right) = 9,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Damit ergibt sich eine Einwaage in der untersuchten Lösung von:

$$m(\text{DyCl}_3) = n(\text{DyCl}_3) \cdot M(\text{DyCl}_3) = 9,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 268,86 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{24,4 \text{ mg}}$$



### Lösung Aufgabe 3-06

- a) 75 % R-Enantiomer, 25 % S-Enantiomer  $\Rightarrow$  50 % ee  
b)  $(100\% - x) - x = 90\% \Leftrightarrow 2x = 10\% \Leftrightarrow x = 5\%$   
c) Die Differenz der Übergangszustände entspricht der Differenz der Aktivierungsenergien  $\Delta E_A$ .

Mit der Arrhenius-Gleichung ergibt sich:

$$\frac{k_R}{k_S} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,R}}{RT}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,S}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{E_{A,S} - E_{A,R}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right) = 10,6$$

- d) Der Anteil des R-Enantiomers ergibt sich als  $\frac{10,6}{10,6+1} = 91,4\%$ . Daraus folgt ein ee von

$$91,4\% - (100\% - 91,4\%) = 82,8\%.$$

- e) Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man (analog zu c):

$$\frac{k_R}{k_S} = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right) = 36,8$$

Der Anteil des R-Enantiomers ergibt sich dann als  $\frac{36,8}{36,8+1} = 97,4\%$ . Daraus folgt ein ee von  $97,4\% - (100\% - 97,4\%) = 94,8\%$ .

- f) Epoxid: (S)                      Diol: (R)

- g) 46 % des racemischen Epoxids wurden in das Diol überführt. Dieses Diol liegt in 92 % ee vor, was einer 96 : 4-Mischung von R- und S-Diol entspricht. Somit liegt, bezogen auf die Gesamtmischung folgende Verteilung vor:

$$\text{R-Diol: } 46\% \cdot 96\% = 44,2\%$$

$$\text{S-Diol: } 46\% - 44,2\% = 1,8\%$$

$$\text{R-Epoxid: } 50\% - 44,2\% = 5,8\%$$

$$\text{S-Epoxid: } 50\% - 1,8\% = 48,2\%$$

- h) Der ee des Epoxids berechnet sich zu:

$$ee = \frac{48,2\% - 5,8\%}{48,2\% + 5,8\%} = 78,5\%$$

- i) Das R-Diol wird mit 92 % ee (d.h. 96:4-Selektivität,  $r = 24 : 1$ ) gebildet. Dementsprechend beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten 24.

- j) Für die Differenz der Aktivierungsenergien folgt:

$$\frac{k_R}{k_S} = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right)$$

$$\Delta E_A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{k_R}{k_S}\right) = 7,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

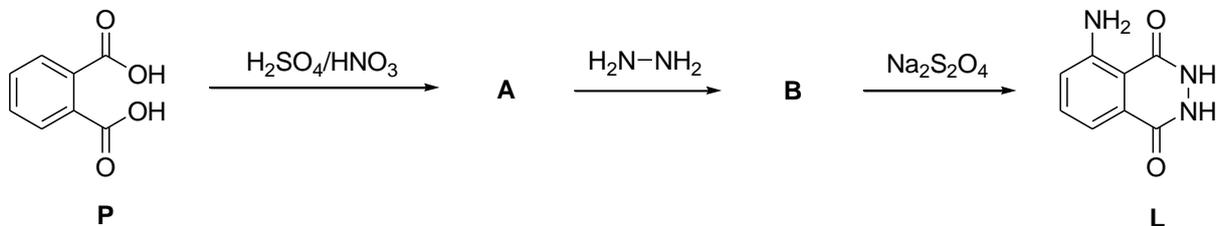
Somit beträgt die gesuchte Aktivierungsenergie  $(103 + 7,9) \text{ kJ/mol} = 110,9 \text{ kJ/mol}$ .

### Aufgabe 3-07

### Kriminalistik I

Luminol (Verbindung **L**) ist eine in Wasser unlösliche chemische Substanz, die aufgrund ihrer bläulichen Chemolumineszenzreaktion in der Kriminalistik zum Nachweis von Blutspuren eingesetzt wird.

In der folgenden Abbildung ist das Reaktionsschema für die Synthese von Luminol ausgehend von Phthalsäure (Verbindung **P**) dargestellt:

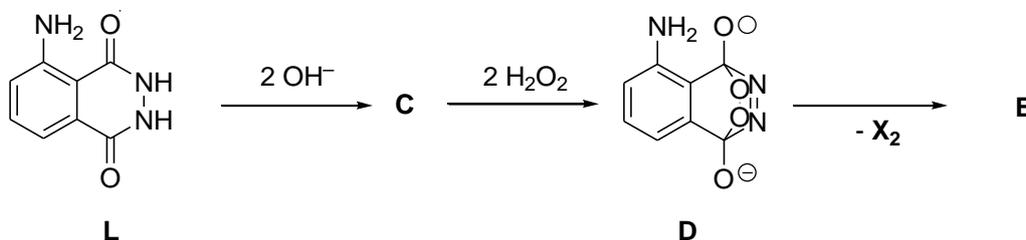


- Formulieren Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B**.
- Geben Sie für die folgenden Reaktionen den Reaktionstyp an:
  - Reaktion von **P** zu **A**
  - Reaktion von **B** zu **L**
- Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von **P** zu **A**.

Zur Analyse der Blutspuren werden vor Ort zwei Lösungen angesetzt; eine Lösung von Luminol in Natronlauge und eine Wasserstoffperoxid-Lösung. Diese Lösungen werden dann vereint. In Gegenwart einer katalytischen Menge von Eisen-Kationen zeigt die Mischung eine blaue Chemolumineszenz.

- Warum lassen sich mit Hilfe dieser Reaktion Blutspuren nachweisen?

Nachstehend ist das Reaktionsschema der Chemolumineszenzreaktion von Luminol abgebildet.



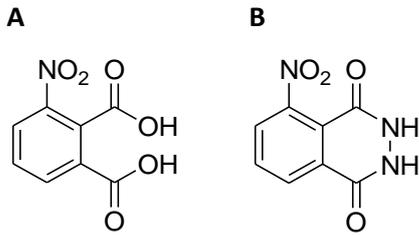
- Formulieren Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C** und **E**. Hilfestellung: Bei **C** handelt es sich um ein Dianion. Die Umsetzung von **E** mit Hydrazin führt wieder zu Luminol **L**.
- Zeichnen Sie alle Resonanzformeln von **C**!
- Um welches Gas handelt es sich bei Verbindung **X<sub>2</sub>**?

Die Mischung von Eisen(II)-Kationen mit Wasserstoffperoxid ist unter dem Namen Fentons Reagenz bekannt und wirkt stark oxidierend. Der genaue Mechanismus der durch Eisen(II)-Kationen katalysierten Reaktion ist noch nicht geklärt, so werden Lewis-Säure-Base-Addukte zwischen Eisen und Wasserstoffperoxid vermutet, die weiter reagieren. Als oxidierende Spezies lassen sich Hydroxy-Radikale ( $\text{OH}^\bullet$ ) annehmen.

- Welche Spezies entstehen neben den  $\text{OH}^\bullet$ -Radikalen? Formulieren Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung der Reaktion von Eisen(II)-Kationen und Wasserstoffperoxid.
- Welche Aussagen zu Katalysatoren sind zutreffend? Kreuzen Sie die Aussagen auf Ihrem Antwortboden entsprechend an!

### Lösung Aufgabe 3-07

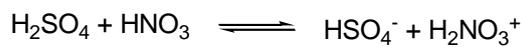
a)



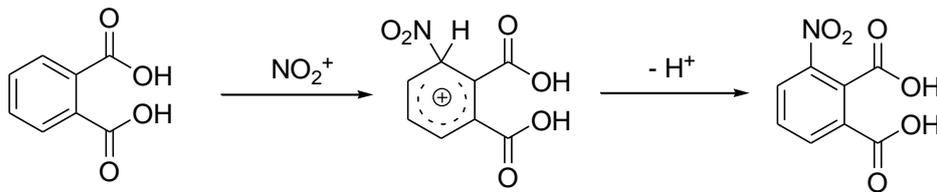
b) i) elektrophile aromatische Substitution ( $S_EAr$ )

ii) Reduktion

c) Bildung des Nitrosyl-Kations:



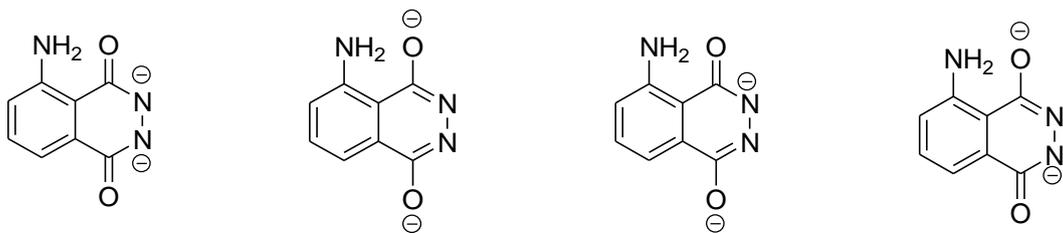
Weitere Reaktion:



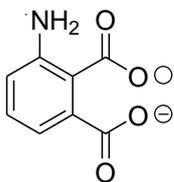
d) Der rote Blutfarbstoff Hämoglobin enthält Eisen-Kationen.

e) und f)

**C1 – C4**



**E**



g) Es handelt sich um Distickstoff:  $\text{N}_2$ .

h)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$

i) Katalysatoren...

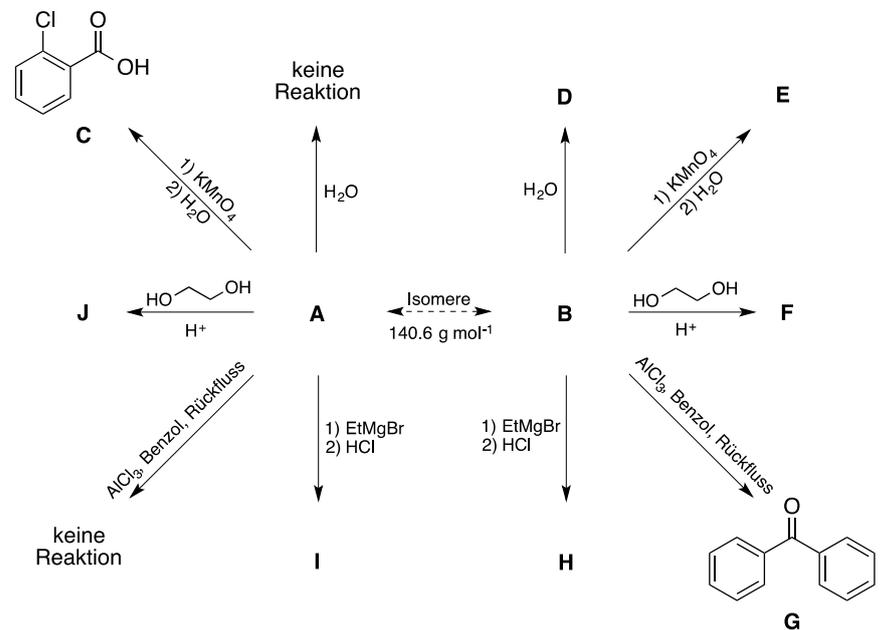
	<b>richtig</b>	<b>falsch</b>
beschleunigen eine Reaktion in Richtung der Produktbildung		x
werden mit der Zeit unwirksam	x	
müssen in der gleichen Phase vorliegen		x
enthalten immer Metalle/Metallionen		x
erniedrigen die Aktivierungsenergie einer Reaktion	x	
sind nur bei tieferer Temperatur wirksam		x

### Aufgabe 3-08 Isomere

Die Isomere **A** und **B** sind beides farblose Flüssigkeiten – viel mehr Gemeinsamkeiten weisen die Verbindungen jedoch nicht auf. In der Tat zeigen **A** und **B** bei der Umsetzung mit Wasser, Kaliumpermanganat, Ethylenglykol, Aluminiumchlorid und einem Grignard-Reagenz sehr unterschiedliche Reaktionen.

Hinweise:

- Nach Aufreinigung und Analyse wurde festgestellt, dass die Verbindungen **D** und **E** identisch sind.
- Das Massenspektrum von **H** zeigt ein Signal bei  $m/z = 164,12$ .
- Das Massenspektrum von **I** zeigt einen Doppelpeak bei  $m/z = 170,05$  und  $172,05$ .



- Identifizieren Sie die Verbindungen **A** und **B** anhand des gegebenen Reaktionsschemas. Begründen Sie Ihre Ergebnisse stichpunktartig.
- Um welche Art von Isomerie handelt es sich?
- Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **D**, **E**, **F**, **H**, **I** und **J** an.
- Formulieren Sie den Mechanismus der Umsetzung von **B** zu **H**.
- Wählen Sie aus dem Schema eine Oxidation, eine Reduktion sowie eine redoxneutrale Reaktion aus. Begründen Sie Ihre Auswahl durch Bestimmung relevanter Oxidationszahlen.

### Lösung Aufgabe 3-08:

a) Bei Verbindung **A** handelt es sich um 2-Chlorbenzaldehyd:

Oxidation von **A** mit  $\text{KMnO}_4$  liefert 2-Chlorbenzoesäure, somit muss **A** der entsprechende Aldehyd, der Benzylalkohol oder 2-Chlortoluol sein.

**A** reagiert sowohl mit einem Grignard-Reagenz (unter Übertragung der Alkylgruppe) als auch mit einem Diol, was der charakteristischen Reaktivität eines Aldehyds entspricht.

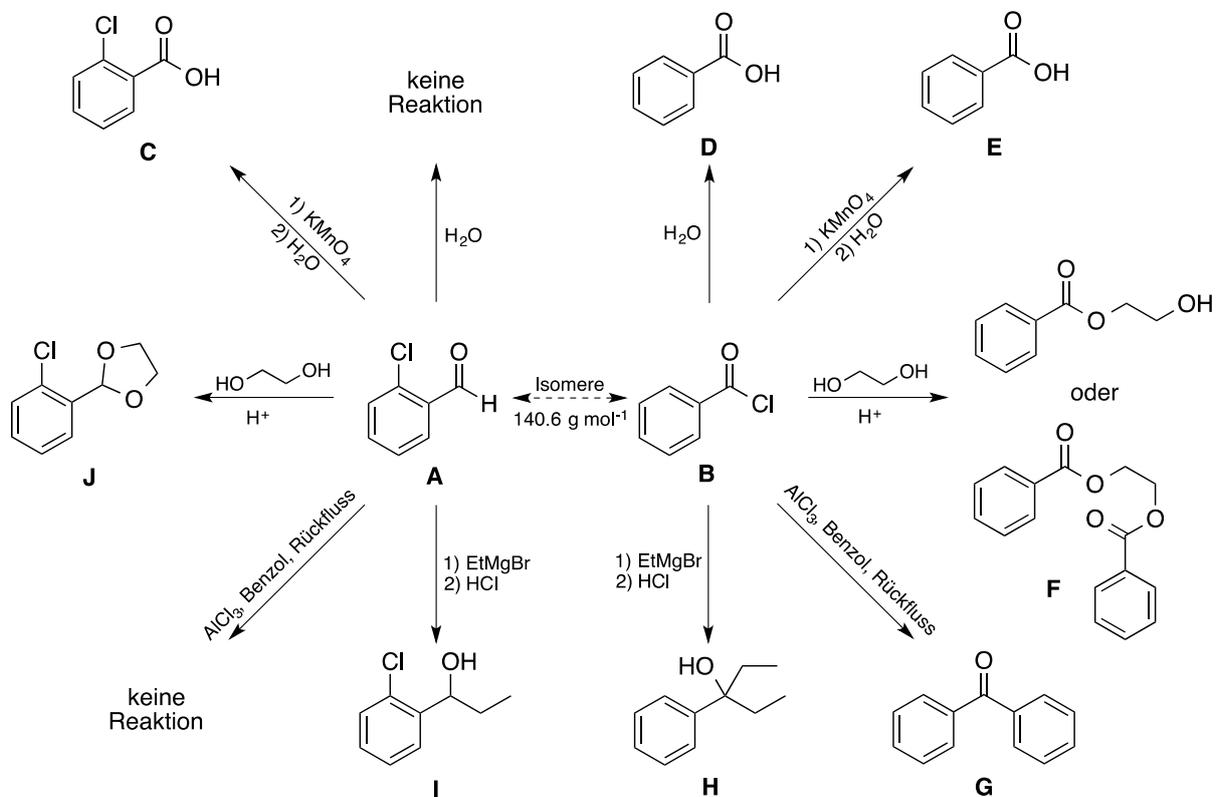
Bei Verbindung **B** handelt es sich um Benzoylchlorid:

Umsetzung von **B** mit Benzol unter  $\text{AlCl}_3$ -Katalyse liefert Benzophenon, was einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzoylchlorid entspricht.

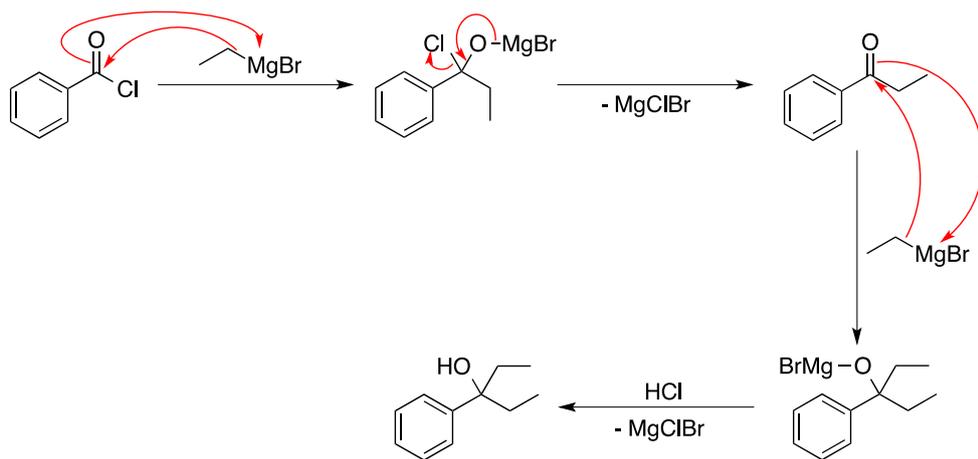
Anmerkung: Alternative, sachlich richtige Lösungen werden ebenfalls akzeptiert.

b) Konstitutionsisomerie

c) Vollständiges Reaktionsschema:



d) Mechanismus analog zur Grignard-Reaktion von Estern



e)

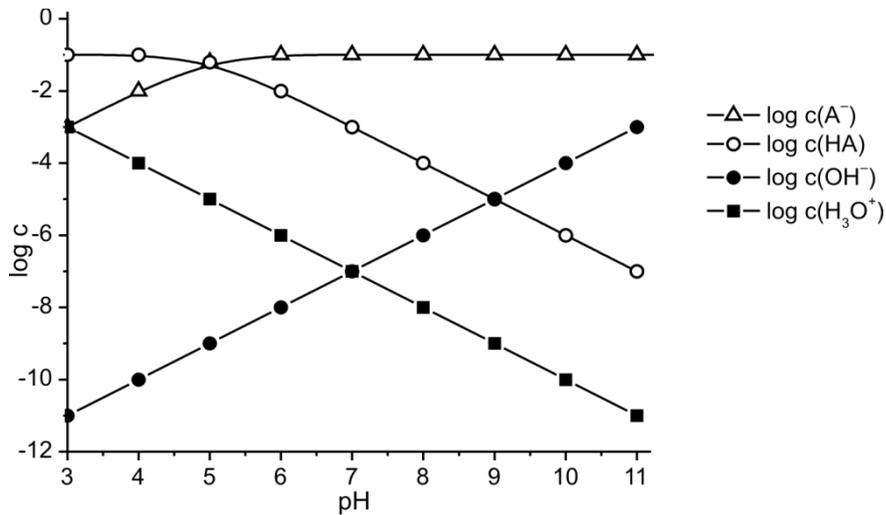
Redoxprozess	Umsetzung	Oxidationsstufen am Kohlenstoffzentrum
Oxidation	<b>A → C</b>	+I → +III
Reduktion	<b>A → I</b>	+I → 0
	<b>B → G</b>	+III → +II
	<b>B → H</b>	+III → +I
Kein	<b>A → J</b>	+I → +I
	<b>B → D, E, F</b>	+III → +III

# IChO 2017 3. Runde Klausur 2

## Aufgabe 3-11 Verschiedenes

### A pH-Wert grafisch

Die Abbildung zeigt die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies einer Säure (HA,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) in wässriger Lösung an.



a) Bestimmen Sie die Säurekonstante  $K_s$  für die Protolyse-Reaktion  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ .

d) Geben Sie die Konzentration von i) HA und ii) A<sup>-</sup> als Funktion von  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  an

e) Bestimmen Sie  $(c(\text{A}^-) + c(\text{HA}))$  bei  $\text{pH} = 12,5$ .

Die Ausgangslösung (Säure (HA) in einer wässrigen Lösung,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) wird auf das  $10^4$ -fache verdünnt.

d) Bestimmen Sie den pH-Wert und  $c(\text{HA})$ .

### B Was passiert?

e) Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichungen im Antwortbogen.

### Lösung Aufgabe 3-11

a)  $K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \Rightarrow \lg K_S = \lg c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^0 + \lg c(\text{A}^-)/c^0 - \lg c(\text{HA})/c^0.$

Das Gleichgewicht ist bei jedem pH-Wert erfüllt. Liest man die Werte aus dem Diagramm ab, ergibt sich eingesetzt immer  $\lg K_S = -5 \Rightarrow K_S = 10^{-5}$

b)  $c(\text{HA}) \cdot K_S = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)$  und  $c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$   
 $c(\text{HA}) \cdot K_S = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (0,1 \text{ mol/L} - c(\text{HA}))$

**$c(\text{HA}) = (c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 0,1 \text{ mol/L}) / (K_S + c(\text{H}_3\text{O}^+))$**

analog

$c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot (0,1 \text{ mol/L} - c(\text{A}^-))$

**$c(\text{A}^-) = (K_S \cdot 0,1 \text{ mol/L}) / (K_S + c(\text{H}_3\text{O}^+))$**

c) Es gilt immer, auch bei  $\text{pH} = 12,5$   **$c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$**

d) Verdünnt man die Ausgangslösung auf das  $10^4$ -fache bleibt  $K_S$  natürlich gleich, die Säurekonzentration sinkt aber auf  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

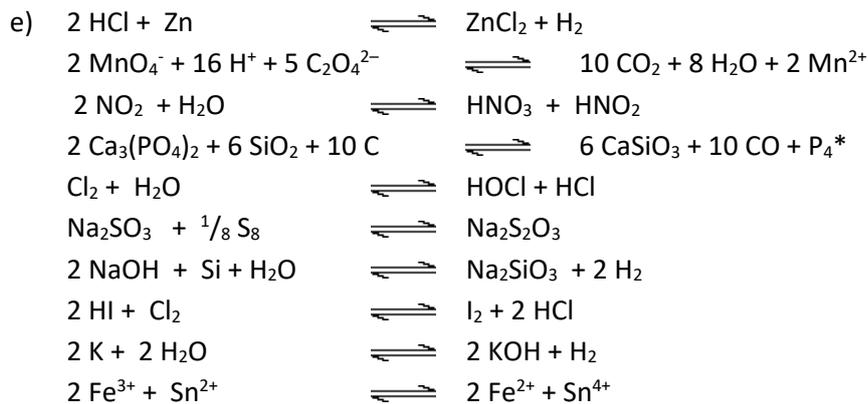


Konz. im Gleichgewicht  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - x$   $x$   $x$

eingesetzt in das MWG ergibt sich  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = x^2 / (1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - x)$

$x = 6,2 \cdot 10^{-6}$ ,  **$\text{pH} = 5,2$**

$c(\text{HA}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - x$   **$c(\text{HA}) = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$**



\* Auch für einzelne Phosphoratome gibt es volle Punktzahl.

### Aufgabe 3-12 Schwefelsäure und Analytik

Schwefelsäure ist die preiswerteste industriell dargestellte Säure – allein in Deutschland werden jährlich fast vier Millionen Tonnen Schwefelsäure hergestellt. In diesem Prozess wird Schwefeltrioxid eingesetzt, welches durch katalytische Oxidation von Schwefeldioxid gewonnen werden kann. Abbildung 1 zeigt das Phasendiagramm von  $\text{SO}_2$ .

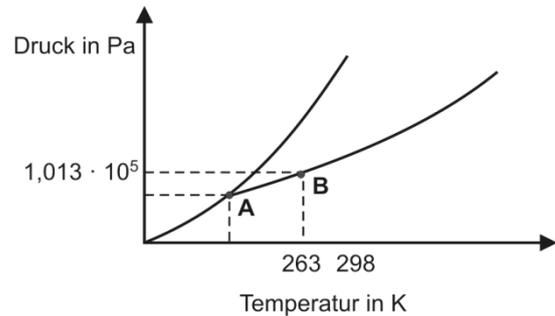


Abb. 1: Vereinfachtes Phasendiagramm von  $\text{SO}_2$

- Welcher Punkt im Phasendiagramm (Abb. 1) ist mit **B** gekennzeichnet?
- Kennzeichnen Sie im Phasendiagramm auf Ihrem Antwortbogen die feste, flüssige und gasförmige Phase.
- Welche Phase ist bei Raumtemperatur und Standarddruck die vorherrschende Phase?

Der Dampfdruck von Stoffen lässt sich innerhalb bestimmter Temperaturbereiche mit der empirischen Antoine-Gleichung berechnen, die für festes und flüssiges Schwefeldioxid folgende (vereinfachte) Ausdrücke liefert ( $T$  in Kelvin,  $p$  in Pa):

$$\text{SO}_2(\text{s}): \log \frac{p}{p^0} = -\frac{1871,2 \text{ K}}{T} + 12,7165 \qquad \text{SO}_2(\text{l}): \log \frac{p}{p^0} = -\frac{1425,7 \text{ K}}{T} + 10,4435$$

- Berechnen Sie die Koordinaten ( $p$ ,  $T$ ) des Tripelpunktes (Abb. 1, **A**), an dem gasförmiges, flüssiges und festes  $\text{SO}_2$  im Gleichgewicht stehen.
- Kann  $\text{SO}_2$  oberhalb von  $-50^\circ\text{C}$  sublimieren, ohne vorher zu schmelzen? Begründen Sie Ihre Antwort.

Schwefeltrioxid existiert in drei verschiedenen Modifikationen: der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form. Die metastabile  $\gamma$ -Form enthält, wie auch flüssiges  $\text{SO}_3$ , Trimere, in denen alle Schwefelatome eine identische Koordination aufweisen.

- Zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel eines  $\text{SO}_3$ -Trimers.

Wasserfreie Schwefelsäure weist durch Wasserstoffbrückenbindungen und Eigendissoziation eine hohe Protonenbeweglichkeit auf. Sie besitzt daher eine hohe Dielektrizitätskonstante und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Reine Schwefelsäure enthält zu 0,1 mol-% Moleküle und Molekül-Ionen, die sich durch Kondensations- und Dissoziationsreaktionen aus den monomeren Schwefelsäure-Molekülen bilden.

- Geben Sie vier dieser Spezies an, die in wasserfreier Schwefelsäure vorliegen können.

Technisch wird wasserfreie Schwefelsäure durch Einleiten von Schwefeltrioxid in konzentrierte Schwefelsäure hergestellt. Dabei wird ein Überschuss an  $\text{SO}_3$  verwendet und man erhält wasserfreie rauchende Schwefelsäure, eine Lösung von  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die auch als Oleum bezeichnet wird.

- Woran könnte es liegen, dass sich wasserfreie Schwefelsäure nicht durch Einengen ihrer wässrigen Lösungen herstellen lässt?

Zur Bestimmung des  $\text{SO}_3$ -Massenanteils in Oleum dient eine einfache Methode: Es wird eine definierte Masse Oleum genau eingewogen und im Überschuss mit Wasser versetzt. Anschließend wird mit Natronlauge-Maßlösung gegen einen Säure-Base-Indikator titriert.

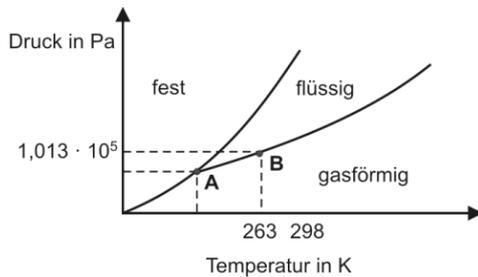
In einem Labor werden 0,5844 g Oleum vorsichtig mit Wasser versetzt und mit Natronlauge-Maßlösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) bis zum Farbumschlag des Indikators titriert. Es werden 12,50 mL der Maßlösung verbraucht.

*i) Berechnen Sie den Massenanteil an  $\text{SO}_3$  in der untersuchten Probe.*

### Lösung Aufgabe 3-12

a) B kennzeichnet den Siedepunkt bei Atmosphärendruck.

b)



c) Dies ist die gasförmige Phase.

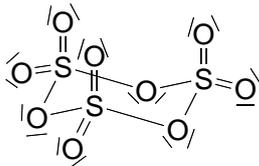
d) Am Tripelpunkt ist  $p_l = p_s$ :

$$-\frac{1871,2 \text{ K}}{T} + 12,7165 = -\frac{1425,7 \text{ K}}{T} + 10,4435 \quad \Rightarrow T = 196 \text{ K}$$

eingesetzt in eine der Gleichungen:  $\Rightarrow p = 1477 \text{ Pa}$

e) Nein, da  $-50 \text{ °C} = 223 \text{ K} > T_{\text{Tripelpunkt}}$ . Hier wird beim Verdampfen immer erst der Bereich erreicht, in dem die flüssige Phase stabil ist, sodass Sublimieren nicht möglich ist.

f)



Anmerkung: Bei der Lewis-Formel wird keine räumliche Darstellung wie hier erwartet.

g) z. B.  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

h) Schwefelsäure bildet mit Wasser ein Azeotrop, das sich destillativ nicht trennen lässt.

Anmerkung: Die höchste Konzentration, die sich aus wässriger Lösung erhalten lässt, ist 98%-ige Säure.

i) Das Wasser reagiert mit  $\text{SO}_3$  im Verhältnis 1 : 1:



Durch die Titration mit NaOH-Maßlösung wird die Gesamtmasse an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt:

$$m_{\text{gesamt}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{Oleum}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_{\text{SO}_3}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c_{\text{Maßlösung}} \cdot V_{\text{Maßlösung}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2}$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01250 \text{ L} \cdot 98,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 0,6129 \text{ g}$$

Die Masse des mit  $\text{SO}_3$  umgesetzten Wassers ergibt sich zu:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{gesamt}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - m_{\text{Einwaage}}(\text{Oleum}) = 0,6129 \text{ g} - 0,5844 \text{ g} = 0,0285 \text{ g}$$

Damit folgt für die Masse an  $\text{SO}_3$ :

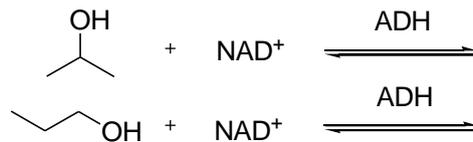
$$m(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{SO}_3)}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,0285 \text{ g} \cdot 80,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1267 \text{ g}$$

$$w(\text{SO}_3) = \frac{0,1267 \text{ g}}{0,5844 \text{ g}} = 0,217 \Rightarrow 21,7\%$$

### Aufgabe 3–13      Enzymkinetik

Bei der Erforschung biochemischer Prozesse ist die Kinetik der durch Enzyme katalysierten Reaktionen von großem Interesse. Als Beispiel soll hier die Alkoholdehydrogenase (ADH) behandelt werden. ADH kommt unter anderem im letzten Schritt der alkoholischen Gärung durch Hefe oder beim Abbau von Alkohol im menschlichen Körper zum Einsatz.

Das Schema zeigt einen Teil der Reaktionsgleichungen der durch ADH katalysierten Umsetzung von 1-Propanol und 2-Propanol mit der oxidierten Form von Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid ( $\text{NAD}^+$ , Abb. 1):



a) Vervollständigen Sie die obigen Reaktionsgleichungen.

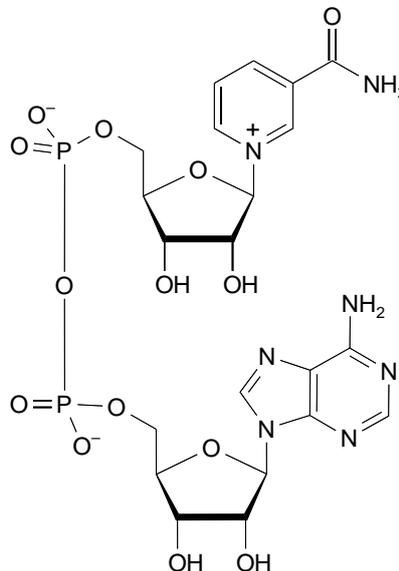


Abbildung 2: Strukturformel von  $\text{NAD}^+$

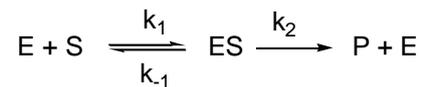
Nachfolgend wird die ADH-katalysierte Reaktion von Ethanol mit  $\text{NAD}^+$  als Co-Faktor betrachtet. Es wird mit einer Enzymkonzentration  $c_{\text{tot}}(\text{E}) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$  gearbeitet und die Enzymkinetik mithilfe von UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Dabei macht man es sich zunutze, dass  $\text{NAD}^+$  nur eine Absorptionsbande bei 260 nm besitzt, dessen reduzierte Form jedoch eine zusätzliche Absorptionsbande bei 340 nm zeigt. Aus diesen Messungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  in Abhängigkeit der jeweiligen Ethanolkonzentration ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ethanolkonzentration bei der Umsetzung von Ethanol mit ADH und  $\text{NAD}^+$ .

$c(\text{EtOH}) / \text{mmol/L}$	10	12,5	20	50	100
$v_0 / \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$	0,064	0,077	0,110	0,192	0,256

- b) Zeichnen Sie die Strukturformel der reduzierten Form von  $\text{NAD}^+$ . Welches Strukturelement ist für die identische Absorptionsbande bei 260 nm und welches für die zusätzliche Absorptionsbande bei 340 nm verantwortlich?

Zur Auswertung der bei Versuchen zur Enzymkinetik aufgenommenen Messdaten wird meist die sogenannte Michaelis-Menten-Theorie zugrunde gelegt. Dabei wird angenommen, dass sich aus dem Enzym (E) und dem Substrat (S) ein Enzym-Substrat-Komplex (ES) bildet, welcher so schnell zum Produkt (P) und dem Enzym weiterreagiert, dass ein Fließgleichgewicht (steady-state-Prinzip) angenommen werden kann.



Aus der kinetischen Betrachtung kann die Michaelis-Menten-Gleichung abgeleitet werden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  als Funktion der Substratkonzentration  $c(\text{S})$ , der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  sowie der Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$ , welche der Substratkonzentration bei dem halben Wert von  $v_{\text{max}}$  entspricht, ausdrückt:

$$v_0 = \frac{v_{\text{max}} \cdot c(\text{S})}{K_M + c(\text{S})}$$

Zur Bestimmung Michaelis-Konstante  $K_M$  oder  $v_{\text{max}}$  wurde in den 1930er Jahren von Lineweaver und Burk eine einfacher Ansatz entwickelt. Durch Kehrwertbildung der Michaelis-Menten-Gleichung lässt sich ein linearer Zusammenhang (Lineweaver-Burk-Gleichung) erhalten, der sich dann grafisch auswerten lässt. Hierfür wird zunächst der Kehrwert der Ethanolkonzentration  $1/c$  auf der x-Achse und der Kehrwert der Reaktionsgeschwindigkeit  $1/v_0$  auf der y-Achse aufgetragen. Anschließend wird durch die so erhaltenen Punkte eine Gerade gelegt. Dabei entspricht  $1/v_{\text{max}}$  dem y-Achsenabschnitt und die Steigung dem Quotienten aus  $K_M$  und  $v_{\text{max}}$ .

- c) Leiten Sie aus der Michaelis-Menten-Gleichung die Lineweaver-Burk-Gleichung her.

- d) Bestimmen Sie grafisch  $K_M$  und  $v_{\text{max}}$ . Geben Sie  $K_M$  als ganze Zahl an!

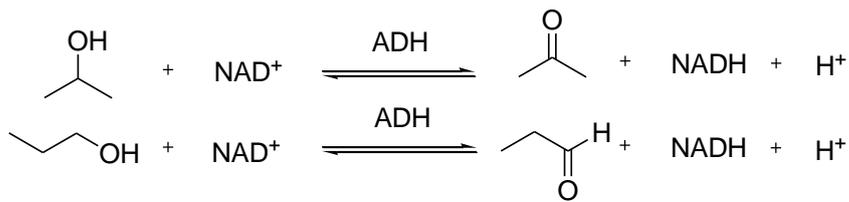
Zwei weitere für die Beschreibung der Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen wichtige Parameter sind die Wechselzahl  $k_{\text{cat}}$  sowie die katalytische Effizienz  $k_{\text{eff}}$ . Die Wechselzahl beschreibt das Maximum des Enzymumsatzes, welcher durch weitere Substratzugabe nicht mehr gesteigert werden kann. Die katalytische Effizienz ist ein Ausdruck für die Substratspezifität eines Enzyms, d.h. wie wirksam ein Enzym als Katalysator für die Umsetzung des Substrats ist.

$$k_{\text{cat}} = \frac{v_{\text{max}}}{c_{\text{tot}}(\text{E})} \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M}$$

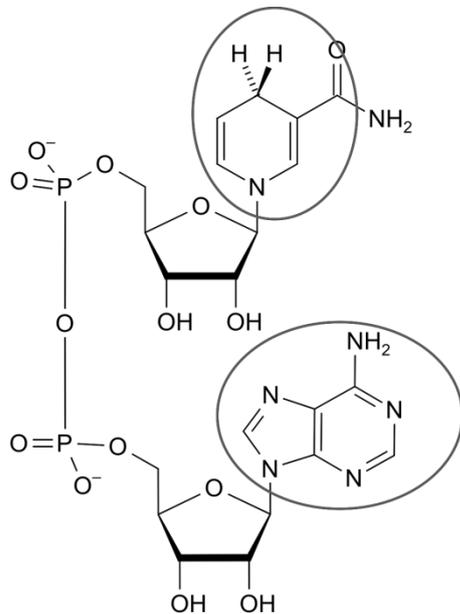
- e) Bestimmen Sie die Werte für  $k_{\text{cat}}$  und  $k_{\text{eff}}$ . (Verwenden Sie für  $v_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{s})$  und für  $K_M = 48 \text{ mmol}/\text{L}$ !)

### Lösung Aufgabe 3-13:

- a)



b)

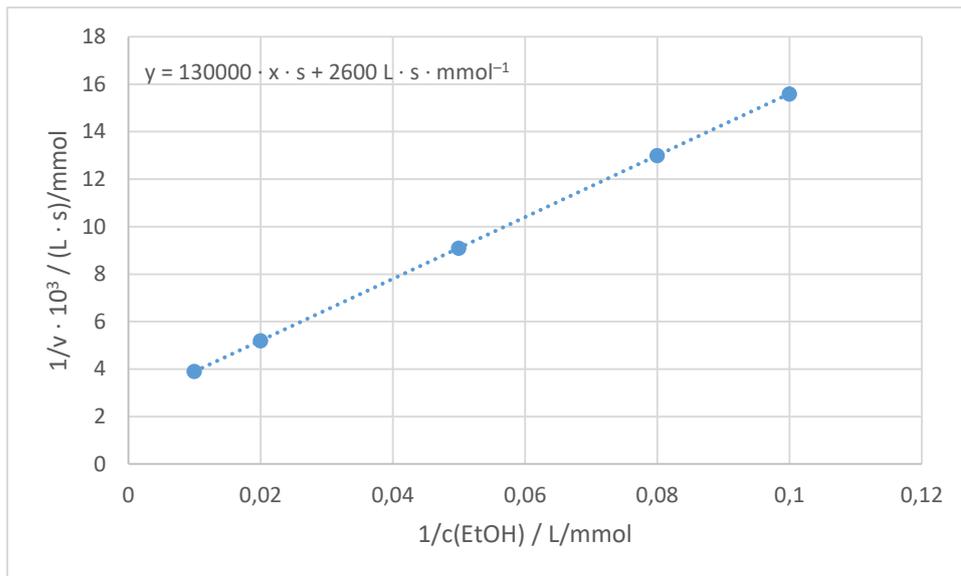


Die identische Absorptionsbande bei 260 nm wird durch das Adenin aus dem Nukleotid hervorgerufen, welches beide Verbindungen als gemeinsames Strukturelement aufweisen. Die Absorptionsbande bei 340 nm entstammt dem durch die Reduktion des Nicotinamidrings gebildeten 2,5-ungesättigten chinoiden Systems.

c) 
$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c(S)} + \frac{1}{v_{\max}}$$

d)

1/c(EtOH) / L/mmol	0,1	0,08	0,05	0,02	0,01
1/v <sub>0</sub> / (L · s) / mmol	15,6 · 10 <sup>3</sup>	13,0 · 10 <sup>3</sup>	9,1 · 10 <sup>3</sup>	5,2 · 10 <sup>3</sup>	3,9 · 10 <sup>3</sup>



$$y = m \cdot x + c$$

$$c = \frac{1}{v_{\max}} = 2600 \frac{\text{L} \cdot \text{s}}{\text{mmol}} \rightarrow v_{\max} = \frac{1}{2600} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 3,846 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$m = \frac{K_M}{v_{\max}} = 130000 \text{ s} \rightarrow K_M = m \cdot v_{\max} = 130000 \cdot \text{s} \cdot 3,846 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\text{e) } k_{\text{cat}} = \frac{v_{\max}}{c_{\text{tot}}(\text{E})} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} = 200 \frac{1}{\text{s}}$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M} = \frac{200 \frac{1}{\text{s}}}{48 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} = 4167 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

### **Aufgabe 3-14      Ein Mineral**

Die anorganische Verbindung **X** ist in der Natur weit verbreitet und wird seit der Antike als Schmuckstein und Pigment verwendet. Eine Probe von **X** wird im Wasserstoffstrom erhitzt. Hierbei entstehen 7,626 g eines Metalls. Aus dem Gasstrom wurden 3,243 g Wasser isoliert. Wird die gleiche Menge **X** in einer Kohlenstoffmonooxid-Atmosphäre erhitzt, entstehen wiederum 7,626 g des Metalls als Rückstand. Bei diesem Experiment wurden 4,404 L Kohlenstoffdioxid (1013,25 hPa, 25 °C) aus dem Gasstrom gewonnen.

- a) *Bestimmen Sie die Formel von X.*
- b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der beiden Experimente.*
- c) *Welche Farbe hat X?*

### Lösung Aufgabe 3-14:

a) 3,243 g Wasser entsprechen 0,180 mol

$$4,404 \text{ L CO}_2 \text{ entsprechen } n = \frac{4,404 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3 \cdot 1013,25 \cdot 10^2 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,180 \text{ mol}$$

H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> entstehen im Verhältnis 1:1, damit wäre ein Oxid denkbar: M<sub>2</sub>O, MO, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.

Für M<sub>a</sub>O<sub>b</sub> (mit a, b = 1,2,3...) ergibt sich für die molare Masse von M:

$$M(\text{Metall}) = \frac{7,626 \text{ g} \cdot b}{0,180 \text{ mol} \cdot a}$$

Damit folgt:

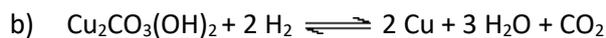
	M <sub>2</sub> O	M <sub>3</sub> O 2	MO	M <sub>3</sub> O 4	M <sub>2</sub> O 3	M <sub>3</sub> O 5	MO <sub>2</sub>	M <sub>3</sub> O 7	M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M <sub>3</sub> O 8	MO <sub>3</sub>
OZ (M)*	I	I/II	II	II/III	I/II	II/IV	IV	IV/VI	IV/VI	IV/VI	VI
M	21,1	28,2	42,3	56,4	63,5	70,6	84,7	98,8	105,9	112,	127,1
(Me tall)	8	4	6	8	5	1	3	5	1	9	0
	3	4	7	8	0	1	3	6	5	8	0

\*kleinste mögliche OZ

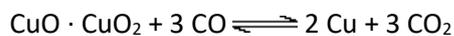
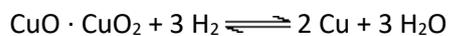
Eine sinnvolle molare Masse ergibt sich für ein Verhältnis Metall zu Sauerstoff von 2 : 3 und entspricht der molaren Masse von Kupfer. Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist unbekannt, ein gemischtes Oxid CuO · CuO<sub>2</sub> ist, falls überhaupt bekannt, kein häufiges Mineral, daher kann es sich nicht um ein Oxid handeln.

Andere mögliche Verbindungen, die in den genannten Reaktionen zur Bildung von Wasser und Kohlenstoffdioxid führen könnten, sind Hydroxide, Carbonate oder basische Carbonate. Da H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in gleicher Stoffmenge gebildet werden, handelt es sich bei X um basisches Kupfercarbonat: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> (bzw. CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>).

Eine andere sinnvolle Masse ergibt sich für ein Verhältnis Metall zu Sauerstoff von 3 : 7 und entspricht der molaren Masse von Technetium. Da es sich aber um ein häufiges natürliches Mineral handeln soll, kommt eine Technetiumverbindung nicht in Frage.



Anmerkung: Sollten die Gleichungen ausgehend vom Oxid formuliert werden, gibt es Teilpunkte.



c) Malachit besitzt eine grüne Farbe.

### Aufgabe 3-15 Qualitative Analyse

Acht Reagenzgläser enthalten verdünnte Lösungen der folgenden Verbindungen: **Kaliumiodid, Natriumacetat, Kupfer(II)-chlorid, Schwefelsäure, Ammoniak, Eisen(III)-chlorid, Bariumnitrat, Silbernitrat**. Die Beobachtungen der Reaktionen der Lösungen untereinander sind in dem unten stehenden Schema angegeben.

	A	B	C	D	E	F	G	H
A		-	NS weiß	-	-	-	-	-
B			-	TR hell $\Delta T$ : NS braun	NS blau, ÜB blau	NS braun, $\Delta T$ : DA violett	NS weiß	-
C				GE	-	-	-	-
D					-	-	TR hell, $\Delta T$ : NS braun	LÖ rot, $\Delta T$ : NS braun + GE
E						-	NS braun, ÜB klar	NS braun
F							NS gelb	LÖ braun $\Delta T$ : DA violett
								NS weiß
H								
NS: Es bildet sich ein Niederschlag			LÖ: Die Lösung färbt sich n auf					
$\Delta T$ : Verhalten beim Erhitzen			ÜB: Der Niederschlag löst sich im Überschuss von einer der Komponente					
DA: Es entstehen Dämpfe			GE: Es ist ein charakteristischer Geruch wahrnehmbar					

TR: Es tritt eine Trübung auf	-: keine beobachtbare Reaktion
-------------------------------	--------------------------------

a) Ordnen Sie den Buchstaben **A - H** die jeweiligen Stoffe zu.

b) Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen zwischen folgenden Komponenten an: **B+F, H+F**. Berücksichtigen Sie hierbei auch die angegebenen Folgereaktionen. Indizieren Sie in Ihren Gleichungen die Aggregatzustände und Hydratation durch (s), (l), (g), (aq).

### Aufgabe 3-15 Qualitative Analyse

Acht Reagenzgläser enthalten verdünnte Lösungen der folgenden Verbindungen: **Kaliumiodid, Natriumacetat, Kupfer(II)-chlorid, Schwefelsäure, Ammoniak, Eisen(III)-chlorid, Bariumnitrat, Silbernitrat**. Die Beobachtungen der Reaktionen der Lösungen untereinander sind in dem unten stehenden Schema angegeben.

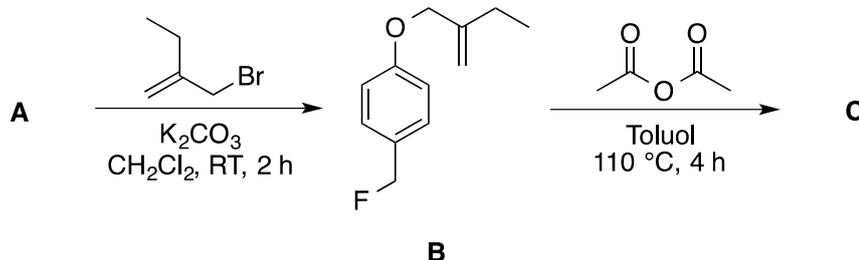
	A	B	C	D	E	F	G	H
A		-	NS weiß	-	-	-	-	-
B			-	TR hell $\Delta T$ : NS braun	NS blau, ÜB blau	NS braun, $\Delta T$ : DA violett	NS weiß	-
C				GE	-	-	-	-
D					-	-	TR hell, $\Delta T$ : NS braun	LÖ rot, $\Delta T$ : NS braun + GE
E						-	NS braun, ÜB klar	NS braun
F							NS gelb	LÖ braun $\Delta T$ : DA violett
								NS weiß
H								

NS: Es bildet sich ein Niederschlag	LÖ: Die Lösung färbt sich n auf
$\Delta T$ : Verhalten beim Erhitzen	ÜB: Der Niederschlag löst sich im Überschuss von einer der Komponente
DA: Es entstehen Dämpfe	GE: Es ist ein charakteristischer Geruch wahrnehmbar
TR: Es tritt eine Trübung auf	-: keine beobachtbare Reaktion

- a) Ordnen Sie den Buchstaben **A - H** die jeweiligen Stoffe zu.
- b) Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen zwischen folgenden Komponenten an: **B+F, H+F**. Berücksichtigen Sie hierbei auch die angegebenen Folgereaktionen. Indizieren Sie in Ihren Gleichungen die Aggregatzustände und Hydratation durch (s), (l), (g), (aq).

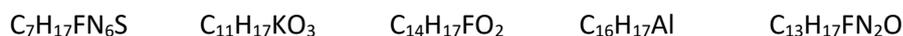
### Aufgabe 3-16      Strukturaufklärung

Zur Synthese von Verbindung **C** wird zunächst Verbindung **A** mit 2-Brommethyl-but-1-en sowie einer Base umgesetzt, wobei in einer  $S_N2$ -Reaktion die gezeigte Verbindung **B** gebildet wird. Anschließend wird **B** in Toluol unter Rückfluss erhitzt und langsam Essigsäureanhydrid hinzugegeben, wobei sich die Zielverbindung **C** bildet.



a) Geben Sie die Struktur von Verbindung **A** an.

Zur Bestimmung der Summenformel wurde ein Massenspektrum von **C** aufgenommen, die Masse wurde als etwa 236,3 bestimmt. Diese Masse könnte folgenden Summenformeln entsprechen:



b) Bestimmen Sie auf Basis des Ausschlussverfahrens die Summenformel von **C**. Begründen Sie jeweils kurz, warum Sie welche Summenformeln ausschließen können.

Zur Strukturaufklärung der Verbindung **C** wurde das unten angegebene  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Einzelne Bereiche des Spektrums sind vergrößert dargestellt. Die Signale wurden außerdem von 1-9 nummeriert.

c) Bestimmen Sie anhand der Integrale sowie der Summenformel aus Aufgabenteil b), wie viele Protonen den jeweiligen Signalen zugrunde liegen.

d) Begründen Sie anhand der Integrale und Kopplungsmuster der Signale 8 und 9, welches Molekülfragment diesen Signalen zugrunde liegt.

e) Durch welche Gruppe wird Signal 7 hervorgerufen?

Die Signale der aromatischen Protonen zeigen (neben der schwierig zu analysierenden Fernkopplung) die Aufspaltung Dublett (Signal 1), Dublett (Signal 2) und Singulett (Signal 3).

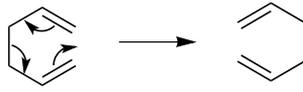
f) Welches Substitutionsmuster des aromatischen Systems können Sie daraus ableiten?

Obwohl die zu Signal 5 zugehörigen Protonen nicht Teil eines Aromaten oder Alkens sind, erscheint das Signal bei sehr hoher chemischer Verschiebung. Dazu wird eine sehr starke Dublettaufspaltung beobachtet (große Kopplungskonstante).

g) Worauf sind die hohe chemische Verschiebung und die große Kopplungskonstante zurückzuführen? Geben Sie das entsprechende Strukturfragment an.

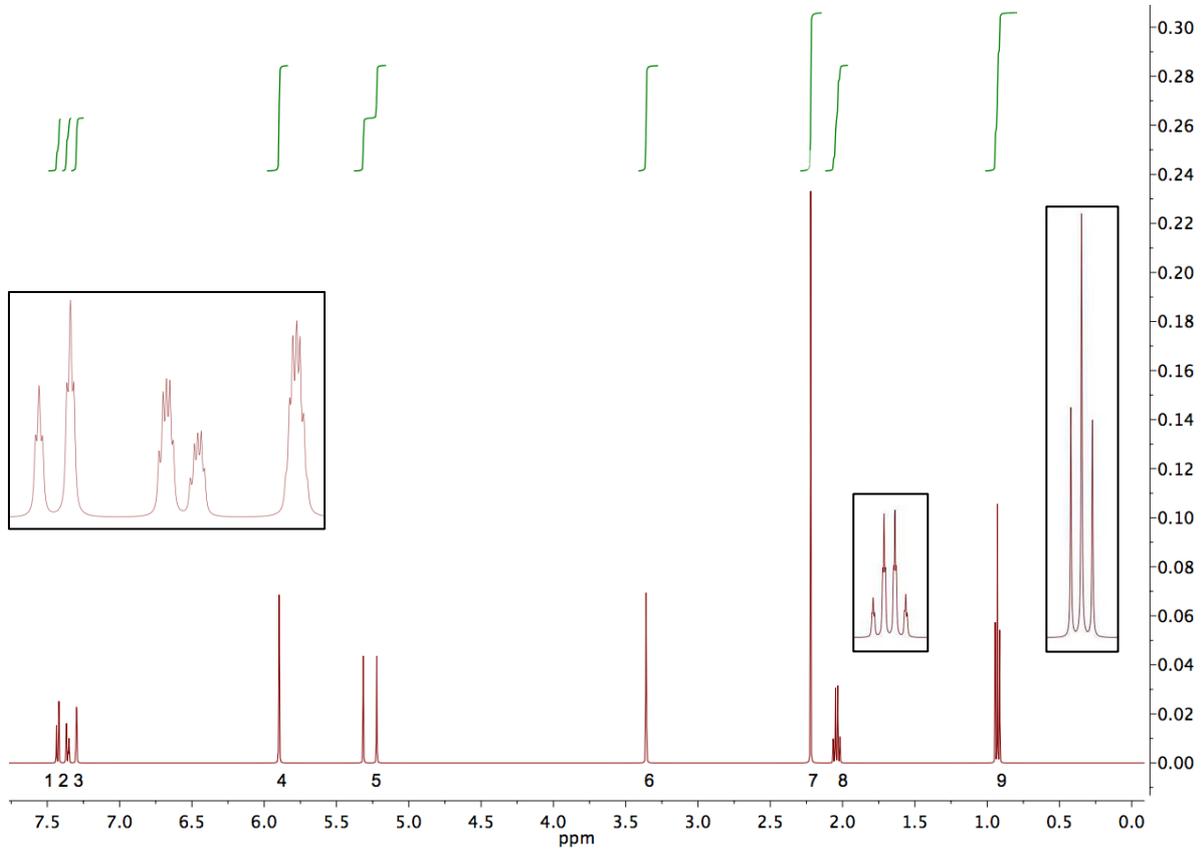
Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Signale 4 und 6 dem Fragment  $H_2C=C-CH_2$  (analog zur Struktur von **B**) zuzuordnen sind.

Der Schlüsselschritt der Umsetzung von **B** zu **C** ist eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung des Typs



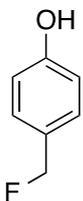
h) Geben Sie die Struktur von **C** an.

i) Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von **B** zu **C**.



### Lösung Aufgabe 3-16

a)

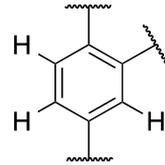


- b)
- |                     |   |
|---------------------|---|
| $C_7H_{17}FN_6S$    | keine S/N-haltigen Reaktanden verwendet                                 |
| $C_{11}H_{17}KO_3$  | kaliumhaltig, mögliches Salz, keine entsprechenden Reaktanden verwendet |
| $C_{14}H_{17}FO_2$  | <b>richtige Summenformel</b>  |
| $C_{16}H_{17}Al$    | chemisch nicht sinnvoll, keine Al-haltigen Reaktanden verwendet         |
| $C_{13}H_{17}FN_2O$ | Verbindung enthält Stickstoff, keine N-haltigen Reaktanden verwendet    |

c)

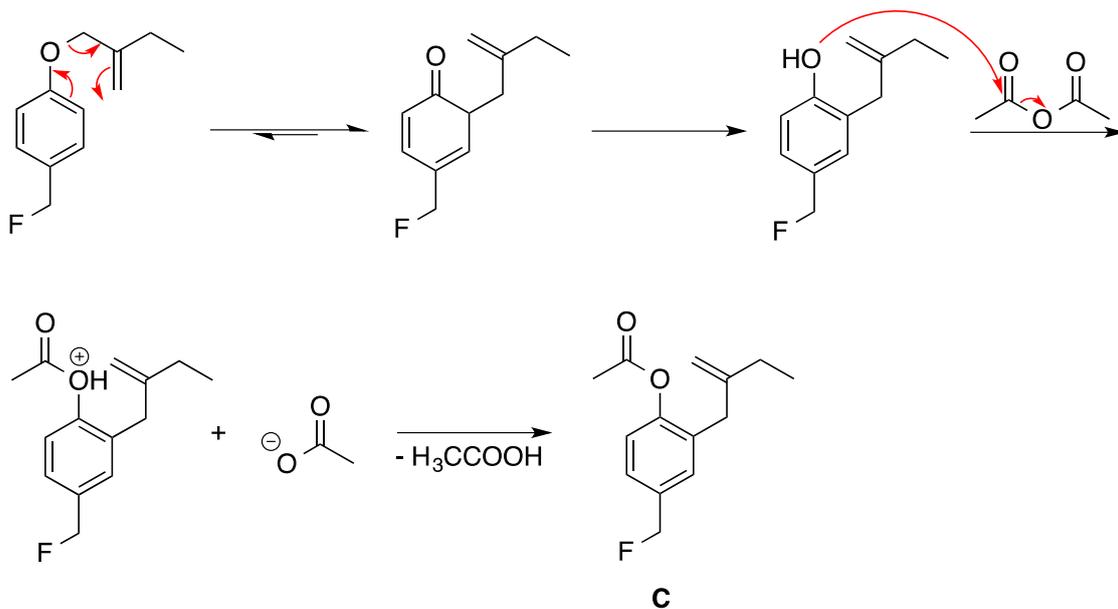
Signal Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anzahl Protonen	1	1	1	2	2	2	3	2	3

- d) Quartett (2 Protonen) + Triplett (3 Protonen) → (isolierte) Ethylgruppe (mit schwachen, nicht aufgelösten Fernkopplungen)
- e) Singulett (3 Protonen) → (isolierte) Methylgruppe
- f) Drei Protonen im aromatischen Bereich → dreifach substituierter Aromat  
 1x Singulett → ein Proton ohne weitere Protonen in *ortho*-Position  
 2x Dublett → zwei benachbarte Protonen
- g) Das zugrundeliegende Strukturelement ist die Fluormethylgruppe (-CH<sub>2</sub>F)  
 ➤ elektronegatives Fluor entzieht Elektronendichte und „entschirmt“ somit die Protonen (höhere chemische Verschiebung)  
 ➤ <sup>19</sup>F ist NMR-aktiv und hat einen Spin von ½ → große <sup>2</sup>J(F,H)-Kopplung



Anmerkung: Eine Begründung ist ausreichend!

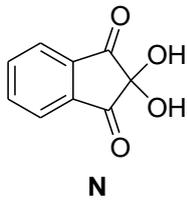
- h)/i) 1. [3,3]-Sigmatrope Umlagerung (Claisen-Umlagerung)  
 2. Keto-Enol-Tautomerisierung (Triebkraft: Rearomatisierung)  
 3. Nucleophiler Angriff des Phenols am Essigsäureanhydrid



Die Reihenfolge der Protonierungs-/Deprotonierungsschritte bei der Acylierung des Phenols kann vertauscht werden.

## Aufgabe 3-17 Kriminalistik II

Bei Ninhydrin (Verbindung **N**) handelt es sich um ein Nachweisreagenz für primäre Amine, welches in der Kriminalistik zur Sicherung von Fingerabdrücken genutzt wird.

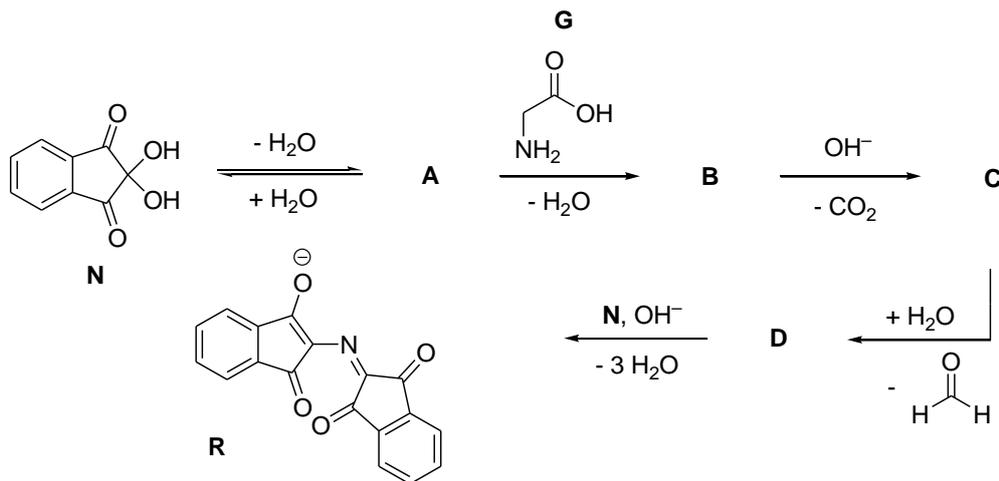


Dabei reagieren die im menschlichen Schweiß enthaltenen Aminosäuren in der sog. Ninhydrin-Reaktion zu einem violetten Farbstoff namens *Ruhemanns Purpur* (Verbindung **R**).

Ninhydrin ist in die Stoffklasse der Hydrate einzuordnen und sollte demnach gemäß der Erlenmeyer-Regel unbeständig sein. Diese Regel besagt, dass Verbindungen mit mehr als einer Hydroxy-Gruppe an **einem** C-Atom instabil sind. Ninhydrin entspricht dieser Regel jedoch nicht und ist stabil.

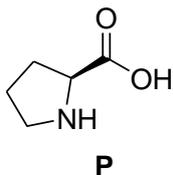
- Nennen Sie mindestens einen Grund, warum die Erlenmeyer-Regel für die meisten Hydrate gültig ist.
- Erläutern Sie kurz und prägnant, warum Ninhydrin entgegen der Erlenmeyer-Regel stabil ist.

Im Folgenden ist das Reaktionsschema der Ninhydrin-Reaktion am Beispiel des Glycins (Verbindung **G**) aufgezeigt:



- Formulieren Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D**.

Bei Prolin (Verbindung **P**) handelt es sich um die einzige zyklische proteinogene Aminosäure. Vergleicht man die Reaktivität von Prolin und den übrigen proteinogenen Aminosäuren gegenüber Ninhydrin, stellt man fest, dass Prolin ein gelbrotes Produkt bildet, wohingegen bei allen übrigen proteinogenen Aminosäuren *Ruhemanns Purpur* als Produkt erhalten wird.



- Erläutern Sie kurz und prägnant, warum Prolin eine im Vergleich zu den nicht-zyklischen proteinogenen Aminosäuren unterschiedliche Reaktivität gegenüber Ninhydrin zeigt.

### Lösung Aufgabe 3-17

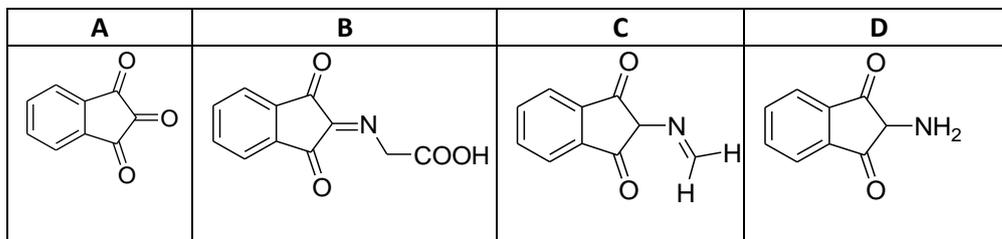
- a) - eine (geringfügig) höhere Bindungsenergie einer C=O-Doppelbindung gegenüber zwei C–O-Einfachbindungen
- elektrostatische Dipol-Dipol-Abstoßung der beiden Hydroxy-Gruppen
  - sterische Abstoßung zwischen Hydroxy-Gruppen und anderen Teilen im Molekül

Anmerkung: Es sind andere sinnvolle Antworten denkbar.

- b) - Ninhydrin besitzt in  $\alpha$ -Stellung zwei elektronenziehende Gruppen, die Elektronendichte vom benachbarten C-Atom abziehen und die Dipol-Dipol-Abstoßung verringern.
- Durch die benachbarten Carbonylgruppen wird dem mittleren Carbonyl so viel Elektronendichte abgezogen, dass dieses Zentrum sehr stark elektrophil ist. Ein nucleophiler Angriff ist dadurch stark begünstigt. Die hohe Elektronendichte des Hydrats wird also durch die benachbarten Carbonylgruppen verringert und das Hydrat damit stabilisiert.

Anmerkung: Es sind andere sinnvolle Antworten denkbar.

c)



- d) Aufgrund der zyklischen Struktur ist Prolin als einzige proteinogene Aminosäure ein sekundäres Amin. Daher kann sich das für die Ninhydrin-Reaktion benötigte Imin als Zwischenstufe nicht bilden.

### Aufgabe 3-18      Glutathion

Glutathion (kurz GSH) ist ein Tripeptid, das im Cytoplasma in einer Konzentration von etwa 5 mmol/L auftritt. Diese hohe Konzentration deutet auf eine Vielzahl an Prozessen hin, an denen GSH im Zellstoffwechsel beteiligt ist. Die Struktur des Glutathions basiert auf den drei proteinogenen Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin (vom N- zum C-Terminus sortiert, Abb. 1).

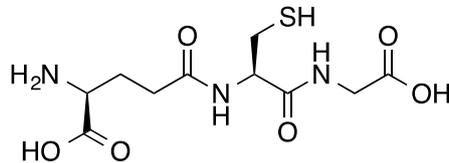


Abb. 1: Strukturformel von Glutathion

- Markieren Sie die drei Aminosäuren in der Peptidstruktur. Welche Besonderheit hinsichtlich der Verknüpfung der Aminosäuren weist das Glutathion im Vergleich zu „gewöhnlichen“ Peptiden auf?
- Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren. Liegen die Aminosäuren in der natürlich auftretenden Konfiguration vor?

Eine wichtige Funktion des Glutathions im menschlichen Körper ist der Schutz vor oxidativem Stress, der unter anderem durch Peroxide hervorgerufen wird. Reaktives Zentrum ist hier die Thiolgruppe (–SH), die unter Ausbildung einer Disulfidbrücke reagiert. In der Zelle (pH = 7,4) wird durch GSH ein Redoxpotential von –240 mV aufgebaut. Das Enzym Glutathionreduktase überführt oxidiertes Glutathion unter Verwendung von NADPH wieder in die reduzierte Form. Im Gleichgewicht liegt GSH zu 90 % reduziert vor.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Glutathion mit Wasserstoffperoxid. Reste außerhalb des reaktiven Zentrums dürfen abgekürzt werden.
- Berechnen Sie das Standardpotential der Glutathion-Redoxreaktion. Hinweis: Die Temperatur im Körperinnern beträgt 37 °C.

Glutathion wird von Organismen auch zum Schutz vor toxischen Metallionen verwendet, die es komplexiert.

- Markieren Sie potentielle Donatoratome in der Struktur des Glutathions, und begründen Sie, welche/s dieser Atome zur Bindung von hochtoxischem Quecksilber(II) am besten geeignet sind/ist.
- Welche potentiellen Donatoratome sind nicht bzw. kaum als Elektronenpaar-Donator aktiv? Begründen Sie Ihre Antwort.

Auch im Phase-II-Metabolismus, der im Körper u.a. der Entgiftung dient, spielt Glutathion eine wichtige Rolle. Beispielsweise wird beim Abbau des Wirkstoffes Paracetamol (*para*-Acetaminophenol) das hochtoxische Chinonimin NAPQI gebildet, das durch Glutathion abgefangen wird, wobei das gezeigte Reaktionsprodukt („Konjugat“) (Abb. 2) gebildet wird.

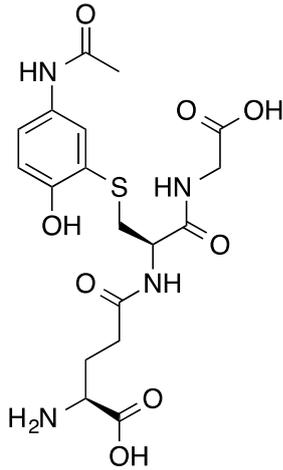
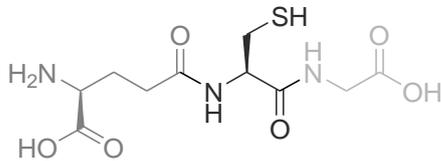


Abb. 2: Strukturformel des Konjugats der Reaktion von Glutathion mit NAPQI

- g) Geben Sie die Strukturen von Paracetamol und NAPQI an.
- h) Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung des Glutathion-Konjugats ausgehend von NAPQI und freiem Glutathion. Reste außerhalb des reaktiven Zentrums dürfen abgekürzt werden.
- i) Geben Sie mindestens zwei mögliche Gründe dafür an, warum bei der Kupplung ausschließlich das gezeigte Regioisomer gebildet wird.
- j) Aus welchem Grund kann vom Körper das Konjugat viel besser ausgeschieden werden als das Paracetamol-Abbauprodukt NAPQI?

### Lösung Aufgabe 3-18:

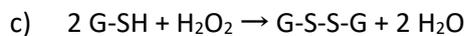
- a) Aminosäuren:



Glutaminsäure Cystein Glycin

Glutaminsäure ist nicht wie in gewöhnlichen Peptiden/Proteinen über die  $\alpha$ -, sondern über die  $\gamma$ -Carboxylgruppe an das Peptid gebunden.

- b) Glutaminsäure: (S)-Konfiguration – entspricht natürlicher Konfiguration  
Cystein: (R)-Konfiguration – entspricht natürlicher Konfiguration



$$\text{Nernst-Gleichung: } \Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{(c(\text{GSSG})/c^0) \cdot (c^2(\text{H}^+)/c^0)^2}{c^2(\text{G-SH})/c^0)^2} \right)$$

Die Gesamtkonzentration an Glutathion beträgt 5 mmol/L:

$$c(\text{GSH}) + 2 \cdot c(\text{GSSG}) = 5 \text{ mmol/L}$$

Da 90 % des Glutathions in der reduzierten Form vorliegen, lassen sich die Konzentrationen an oxidiertem und reduziertem Glutathion berechnen:

$$c(\text{GSH}) = 0,9 \cdot 5 \text{ mmol/L} = 4,5 \text{ mmol/L} \quad c(\text{GSSG}) = \frac{1}{2} \left( 5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - 4,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right) = 0,25 \text{ mmol/L}$$

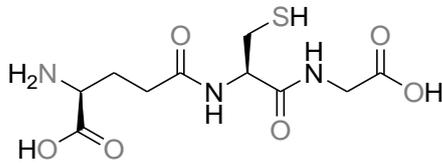
Die  $\text{H}^+$ -Konzentration lässt sich aus dem pH-Wert errechnen:

$$c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Einsetzen der Werte in die Nernst-Gleichung ergibt:

$$\Delta E^0 = -0,24 \text{ V} - \frac{R \cdot 310,15 \text{ K}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot (4,0 \cdot 10^{-8})^2}{(4,5 \cdot 10^{-3})^2} \right) = 0,18 \text{ V}$$

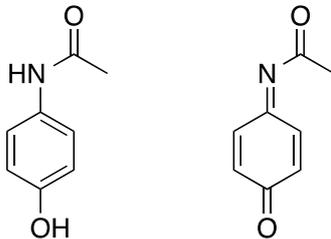
e) Potentielle Donatoratome: O, N, S



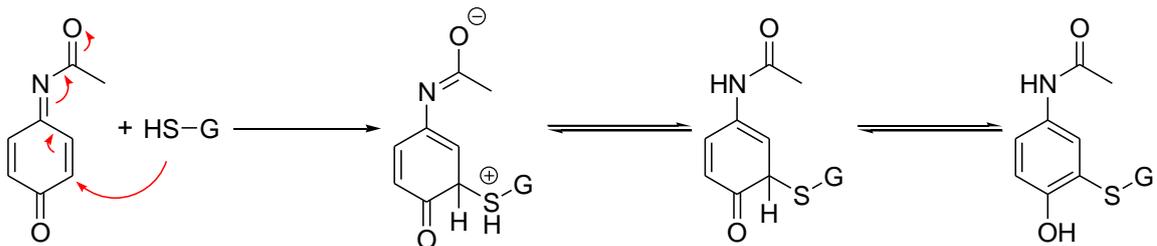
Das weiche Schwefelatome eignet sich besonders gut zur Komplexierung des weichen  $\text{Hg}^{2+}$ -Kations.

f) Die freien Elektronenpaare der Amid-Stickstoffatome stehen aufgrund der Amidresonanz nur begrenzt zur Verfügung.

g)



h)



Anmerkung: Die verschiedenen Säure-Base-Reaktionen in den Schritten 2 und 3 laufen sehr wahrscheinlich durch intermolekularen Protonentransfer (z.B. mit Wasser) ab. Unterschiedliche Reihenfolgen der Protonierungs- und Deprotonierungsschritte (z.B. erst die Deprotonierung des Thiols, dann der nucleophile Angriff) werden dementsprechend auch akzeptiert.

i) Mögliche Gründe:

- Der elektronenziehende Effekt der Acetylgruppe erhöht die Elektrophilie des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Imins, wodurch die 1,4-Addition an das Imin gegenüber der 1,4-Addition an das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton bevorzugt ist.
- Das Thiol reagiert als weiches Nucleophil bevorzugt mit dem weichen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Imin (verglichen mit dem härteren  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton).
- Die 1,4-Addition des extrem sperrigen Nucleophils Glutathion an das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton ist durch die Acetylgruppe sterisch gehindert.
- Da die Reaktion vermutlich nicht in Lösung, sondern im aktiven Zentrum eines Enzyms stattfindet, wird vermutlich auch die Enzymumgebung die beobachtete Regioselektivität begünstigen.

j) Das Konjugat verfügt aufgrund der Hydroxy-Gruppen über eine bessere Wasserlöslichkeit.

## ICHO 2017 4. Runde Theorie

### Aufgabe 4-01 Kreisprozess

Ein ideales Gas ( $C_p = 5/2 R$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ ) durchläuft einen dreistufigen Kreisprozess. Zunächst wird es bei 300 K isotherm (Temperatur konstant) von 10 L auf 20 L expandiert. Der zweite Schritt besteht aus einer isobaren (Druck konstant) Abkühlung auf das Anfangsvolumen. Zur Schließung des Kreisprozesses wird das Gas isochor (Volumen konstant) erwärmt.

a) Zeichnen Sie die drei Zustände (Punkte 1, 2, 3) und die drei Prozesse (isotherme Expansion, isobare Abkühlung, isochore Erwärmung) in ein  $p$ - $V$ -Diagramm und beschriften Sie Punkte und Kurven entsprechend.

b) Bestimmen Sie an den Punkten 1, 2 und 3 des Diagramms die fehlenden Zustandsgrößen  $p$  und  $T$ .

Kreisprozesse dienen dazu, Wärme und Arbeit ineinander umzuwandeln. An jedem Punkt des Kreisprozesses gilt der erste Hauptsatz der Thermodynamik, dass die Änderung der inneren Energie gleich der Summe aus Arbeit und Wärme ist:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Dabei wird in der differentiellen Schreibweise zwischen Zustandsgrößen wie  $U$  und  $T$  ( $d$ ) und Nichtzustandsgrößen wie  $W$  und  $Q$  ( $\delta$ ) unterschieden. Des Weiteren wird die Sichtweise vom System aus angenommen, d.h. vom System verrichtete Arbeit und vom System abgegebene Wärme haben negative Vorzeichen. Für die Änderung der inneren Energie und die Arbeit gibt es einfache Formeln:

$$dU = C_p dT$$

$$\delta W = -p \cdot dV$$

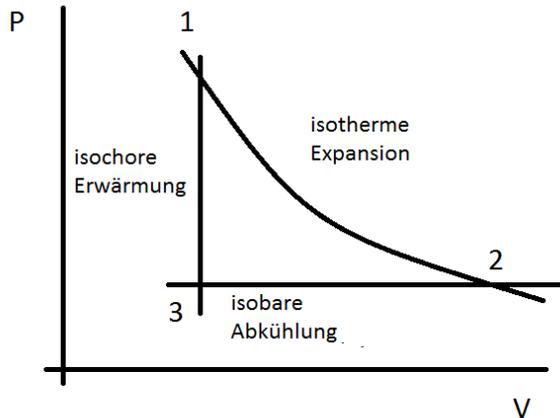
Die isotherm ( $dU = 0$ ) verrichtete Arbeit beträgt  $W_1 = -1,73 \text{ kJ}$ .

c) Bestimmen Sie die Gesamtarbeit des oben beschriebenen Kreisprozesses! Berechnen Sie dafür die Arbeit der anderen Schritte  $W_2$  und  $W_3$ . (Hinweis: Die Gesamtarbeit wird von der eingeschlossenen Fläche im  $p$ - $V$ -Diagramm beschrieben.)

d) Wie groß ist die Änderung der inneren Energie im letzten Schritt?

Hinweis: Sollten Sie Aufgabenteil b) nicht gelöst haben, aber die Werte von  $p$  oder  $T$  in den anderen Aufgabenteilen benötigen, so nehmen Sie für  $p = 120,0 \text{ kPa}$  und für  $T = 155 \text{ K}$  an.

a)



b) Punkt 1:  $V = 10 \text{ L}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 249,43 \text{ kPa}$$

Punkt 2:  $V = 20 \text{ L}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 124,72 \text{ kPa}$$

Punkt 3:  $V = 10 \text{ L}$ ,  $p = 124,72 \text{ kPa}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} = \frac{124,72 \text{ kPa} \cdot 10 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 150 \text{ K}$$

c) Schritt 2: Isobar

$$W_2 = -p \cdot \Delta V = 124,72 \text{ kPa} \cdot (20 \text{ L} - 10 \text{ L}) = 1,24 \text{ kJ}$$

$$\text{Schritt 3: Isochor} \Rightarrow W_3 = 0$$

$$\text{Gesamt: } W_{\text{ges}} = W_1 + W_2 + W_3 = -1,73 \text{ kJ} + 1,24 \text{ kJ} + 0 = -0,49 \text{ kJ}$$

d)

$$dU = C_p dT$$

$$\Delta U = \frac{5}{2} \cdot R \cdot \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 150 \text{ K} = 3,12 \text{ kJ}$$

## Aufgabe 4-02 Molekülspektroskopie von HCl

Für die Beschreibung der Rotation eines zweiatomigen Moleküls wird das Modell des starren Rotators verwendet. Dieses geht davon aus, dass die beiden Massen ( $m_1$ ,  $m_2$ ) der beiden Atome sich in einem festen Abstand ( $r$ ) befinden und um den gemeinsamen Mittelpunkt rotieren. Die Energieeigenwerte lassen sich wie folgt berechnen:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) = B \cdot J(J+1)$$

$J$  ist dabei die Rotationsquantenzahl, die jede natürliche Zahl annehmen kann.  $I$  ist das Trägheitsmoment ( $I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2$ ) und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum.  $B$  wird als Rotationskonstante bezeichnet.

Ein Übergang zwischen zwei Rotationsniveaus ist nur möglich, wenn sich die Rotationsquantenzahl dabei um +1 oder -1 ändert.

a) *Geben Sie einen allgemeinen Ausdruck für den Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen zwei Niveaus in Abhängigkeit von  $B$  und  $(J + 1)$  an.*

In der Spektroskopie wird die Energie in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  der dazu proportionalen Größe Wellenzahl ( $\tilde{\nu}$ ) angegeben. Die Wellenzahl stellt das Inverse der Wellenlänge  $\lambda$  dar.

b) *Berechnen Sie die Umrechnungsfaktoren von  $\text{cm}^{-1}$  auf i)  $J$  und ii)  $\text{Hz}$ .*

c) *Welche Art elektromagnetischer Strahlung wird für die Aufnahme von Rotationsspektren verwendet?*

Von Chlorwasserstoff wurde ein Rotationsspektrum von Chlorwasserstoff aufgenommen. Dabei wurden Resonanzen bei  $20,17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $40,32 \text{ cm}^{-1}$  und  $60,47 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Nehmen Sie an, dass die Resonanzen den ersten drei Übergängen entsprechen.

d) *Ermitteln Sie die Rotationskonstante in  $\text{cm}^{-1}$  und den Bindungsabstand  $r_{\text{H-Cl}}$  im Chlorwasserstoff-Molekül.*

Bei der Aufnahme von Schwingungsspektren werden auch immer Molekül-Rotationen angeregt, welche zu den charakteristischen Linien führen. Man spricht dann von Rotationsschwingungsspektroskopie. Abbildung 1 zeigt ein solches Spektrum. Es besteht aus zwei Flanken, die den Übergängen von  $\Delta J = +1$  und  $\Delta J = -1$  zuzuordnen sind. In der Mitte des Spektrum existiert eine Lücke, da der reine Schwingungsübergang mit  $\Delta J = 0$  den Auswahlregeln widerspricht.

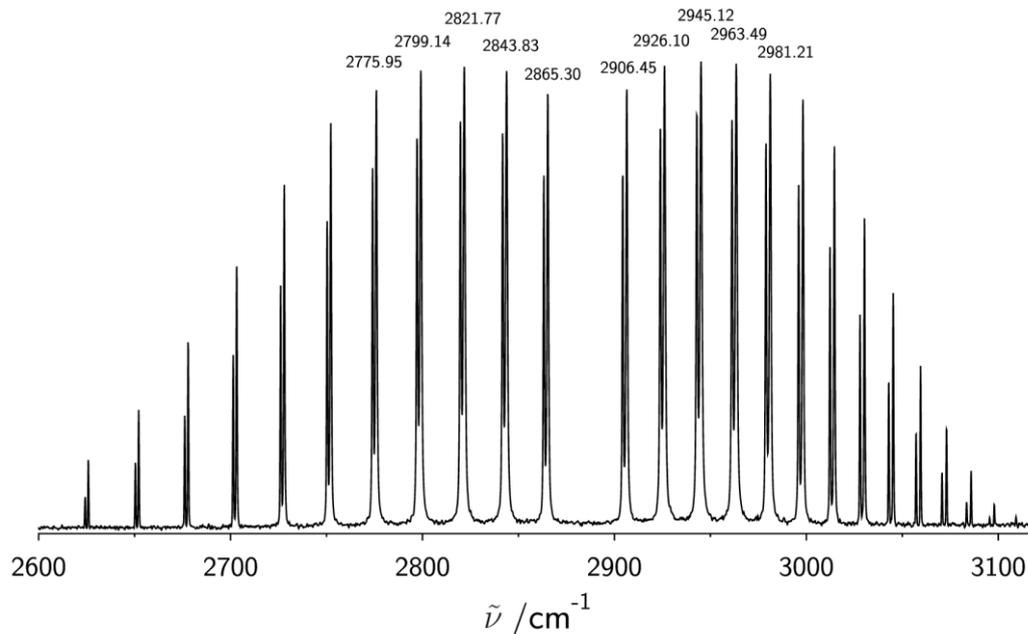


Abb. 1: Rotationsschwingungsspektrum von Chlorwasserstoff

- e) Bestimmen Sie den Wert des reinen Schwingungsübergangs rechnerisch.
- f) Warum existiert im Experiment ein zweiter Satz an Rotationslinien bei geringerer Wellenzahl und mit geringerer Intensität?

## Lösung Aufgabe 4-02

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \Delta E &= E_{J+1} - E_J = B \cdot (J+1) \cdot (J+2) - B \cdot J \cdot (J+1) \\
 &= B \cdot (J^2 + 3J + 2) - B \cdot (J^2 + J) \\
 &= B \cdot (2J + 2) \\
 &= 2B \cdot (J + 1)
 \end{aligned}$$

$$\text{b) } E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\text{i) } 1 \text{ cm}^{-1} \cdot 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2,99792 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

$$\text{ii) } 1 \text{ cm}^{-1} \cdot 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 1,98645 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

c) Für Rotationsspektroskopie wird Mikrowellenstrahlung verwendet.

d) Da es sich um die drei ersten Resonanzen handelt, müssen sie  $J = 0$ ,  $J = 1$  und  $J = 2$  entsprechen.

$$J = 0: \quad 20,17 \text{ cm}^{-1} = 2B(0+1) \Rightarrow B = 10,085 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 1: \quad 40,32 \text{ cm}^{-1} = 2B(1+1) \Rightarrow B = 10,080 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 2: \quad 60,47 \text{ cm}^{-1} = 2B(2+1) \Rightarrow B = 10,078 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow B = 10,081 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) = B \cdot J(J+1) \Leftrightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 I} = B \Leftrightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_{\text{H-Cl}}^2} = B$$

$$\Leftrightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot B} = r_{\text{H-Cl}}^2 \Leftrightarrow r_{\text{H-Cl}} = \sqrt{\frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \tilde{B}}}$$

$$r_{\text{H-Cl}} = \sqrt{\frac{6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \cdot \pi^2 \cdot 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{1,008 \cdot 35 \cdot 1,660539040 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,008 + 35} \cdot 1008,1 \text{ m}^{-1}}} = 1,306 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Hinweis: Da die obere Formel für ein Energieäquivalent gilt muss B von  $\text{cm}^{-1}$  in J umgerechnet werden:

$$E = (h \cdot c) \cdot \tilde{\nu} = 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 100 \cdot \tilde{\nu} \cdot \text{m}^{-1}$$

=  $1,986445824 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m} \cdot (\tilde{\nu} \cdot \text{m}^{-1})$ ; alternativ wurde in der Berechnung oben durch  $h \cdot c$  dividiert.

$$\text{e) } \tilde{\nu} = (2865,30 \text{ cm}^{-1} + 2906,45 \text{ cm}^{-1}) : 2 = 2885,88 \text{ cm}^{-1}$$

f) Das Spektrum zeigt zwei Datensätze, da Chlor in den Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  vorkommt. Die geringere Wellenzahl kommt von einem geringfügig abweichenden Schwingungsübergang (durch die niedrigere reduzierte Masse), der Intensitätsunterschied stammt von der natürlichen Häufigkeit, wobei die beiden Isotope etwa in einem Verhältnis von 3 : 1 vorliegen.

## Aufgabe 4-03 Dies und das

### A Quantenzahlen und Atomorbitale

Orbitale und damit Elektronen werden durch Quantenzahlen charakterisiert.

- a) Welche Aussagen passen zu den Quantenzahlen? Kreuzen Sie in der Tabelle auf Ihrem Antwortbogen richtige Sachverhalte an! (Es können mehrere richtig sein!)
- b) Welche der dargestellten Kombinationen von Quantenzahlen sind für ein Atomorbital möglich, welche nicht? Kreuzen Sie in der Tabelle auf Ihrem Antwortbogen richtige Sachverhalte an!
- c) Benennen Sie die Atomorbitale, die durch die folgenden Quantenzahlen charakterisiert sind!
- i)  $n = 6, l = 2$     ii)  $n = 5, l = 0$     iii)  $n = 4, l = 3$     iv)  $n = 6, l = 1$
- d) Wie viele energiegeliche (entartete) Atomorbitale gibt es jeweils in den folgenden Energiezuständen („Schalen“)?
- i)  $3d$     ii)  $n = 5, l = 3$     iii)  $n = 3, l = 2$     iv)  $n = 6, l = 1$

### B Radioaktiver Zerfall

e) Bestimmen Sie jeweils in den folgenden Nuklearreaktionen den Platzhalter **X**!

- i)  ${}_0^1n \rightarrow X + {}_{-1}^0e$                       ii)  ${}_{7}^{14}N + {}_2^4He \rightarrow X + {}_1^1H$
- iii)  $X \rightarrow {}_{7}^{14}N + {}_{-1}^0e$                       iv)  ${}_{90}^{232}Th + n \rightarrow X + 2 \beta^-$
- v)  ${}_{92}^{236}U \rightarrow {}_{36}^{92}Kr + X + 2 n$                       vi)  ${}_{13}^{27}Al + \alpha \rightarrow X + {}_0^1n$
- vii)  $X \rightarrow {}_{14}^{30}Si + \beta^+$                       viii)  $X \rightarrow {}_{47}^{110}Ag + \gamma$

Die Halbwertszeit von Cäsium-137 beträgt etwa 30 Jahre.

- f) Berechnen Sie nach wie vielen Jahren die Strahlungsaktivität einer Portion Cäsium-137 unter 10 % ihres ursprünglichen Wertes gefallen ist.

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

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

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

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

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

- h) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozess in  $\text{min}^{-1}$ .

### Lösung Aufgabe 4-03

a)

	n	l	m	s
kann nur die Werte 1, 2, 3..... annehmen	X			
kann die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen				X
legt die Orientierung im Magnetfeld fest			X	
ist verantwortlich für die Gestalt des Orbitals		X		
ist verantwortlich für die Energie des Orbitals (Einelektronensysteme)	X			
kann den Wert 0 annehmen		X	X	

b)

n	l	m	s	möglich	nicht möglich
1	1	0	$+\frac{1}{2}$		x
4	1	1	$+\frac{1}{2}$	x	
3	1	-2	$-\frac{1}{2}$		x
2	-1	0	$+\frac{1}{2}$		x
2	2	-1	$+\frac{1}{2}$		x
5	0	0	$-\frac{1}{2}$	x	

c) i) 6d    ii) 5s    iii) 4f    iv) 6p

d) i) 5    ii) 7    iii) 5    iv) 3

e) i)  ${}^1_1\text{p}$     ii)  ${}^{17}_8\text{O}$     iii)  ${}^{14}_6\text{C}$     iv)  ${}^{233}_{92}\text{U}$

v)  ${}^{142}_{56}\text{Ba}$     vi)  ${}^{30}_{15}\text{P}$     vii)  ${}^{30}_{15}\text{P}$     viii)  ${}^{110}_{47}\text{Ag}$

f)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 30 \text{ a} \Leftrightarrow \lambda = 0,0231 \text{ a}^{-1}$

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} = 0,1 \quad \Rightarrow \quad t = \frac{\ln 0,1}{-\lambda} = \frac{\ln 0,1}{-0,0231 \text{ a}^{-1}} = 99,7 \text{ a}$$

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

$$\lambda(^{222}\text{Rn}) = \ln 2 / 3,8 \text{ d} = 0,182 \text{ d}^{-1} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

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

$$4,2 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}} = \lambda(^{222}\text{Rn}) \cdot c(^{222}\text{Rn}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot c(^{222}\text{Rn}) \quad \Rightarrow \quad c(^{222}\text{Rn}) = 3,3 \cdot 10^4 \frac{\text{Atome}}{100 \text{ L}}$$

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

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

$$6,7 \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot 100 \text{ L}} = (\lambda(^{222}\text{Rn}) + k) \cdot c(^{222}\text{Rn}) = (1,27 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} + k) \cdot 3,3 \cdot 10^4 \frac{\text{Atome}}{100 \text{ L}}$$

mit  $k$  = Geschwindigkeitskonstante des unbekanntem Prozesses

$$k = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

Anmerkung: Der unbekanntem Prozess ist die Diffusion des Rn im See an die Oberfläche und Austritt in die Atmosphäre.

## Aufgabe 4-04 Spinelle

Eine weit verbreitete ionische Festkörperstruktur ist die Spinell-Struktur, deren Prototyp  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ist. Sie tritt bei vielen Mischoxiden der Form  $\text{M}^I\text{M}^{II}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}^{I,II}$  = Metalle) auf. Der Aufbau des ionischen Gitters basiert auf einer kubisch-dichtesten Packung („cubic closed packing“, *ccp*) der Oxid-Anionen ( $\text{O}^{2-}$ ) (Abb. 1).

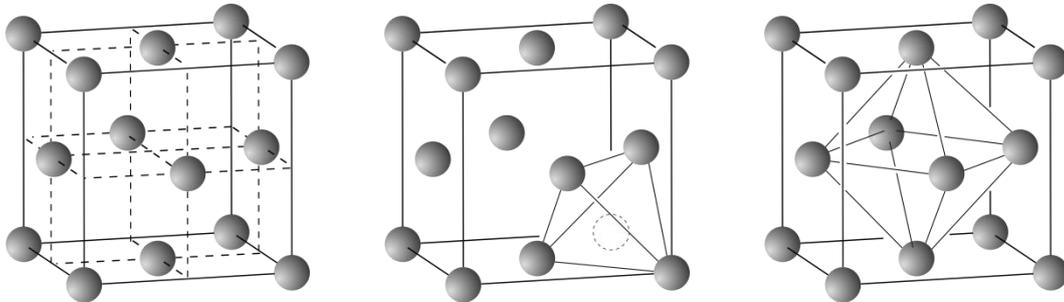


Abb. 1: Elementarzelle mit kubisch-flächenzentrierter Packung („face centered cubic“, *fcc*, entspricht kubisch-dichtester Packung) der Oxid-Anionen (links) sowie zwei ausgewählten Tetraeder- und Oktaederlücken (Mitte und rechts)

Die Metallkationen besetzen die Tetraeder- und Oktaederlücken der *ccp*-Packung der Anionen. Bei einem „normalen Spinell“ besetzt  $\text{M}^I$  die Tetraederlücken und  $\text{M}^{II}$  die Oktaederlücken.

- Bestimmen Sie die Anzahl  $Z$  der Sauerstoffatome in der Elementarzelle sowie die Anzahl der Oktaeder- und Tetraederlücken. Zeichnen Sie in die Abbildungen auf Ihrem Antwortbogen die Lage von jeweils einer weiteren Tetraeder- und Oktaederlücke ein.
- Ermitteln Sie den Besetzungsgrad (Anteil der besetzten Lücken) der Tetraeder- und Oktaederlücken. Beachten Sie dabei die Summenformel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Bei „inversen“ Spinellen besetzt  $\text{M}^I$  ausschließlich Oktaederlücken, wohingegen  $\text{M}^{II}$  Oktaeder- und Tetraederlücken besetzt.

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ein inverser Spinell, kann unter anderem durch eine Festkörperreaktion der binären Oxide erhalten werden. Diese basiert auf der Diffusion von Ionen in die jeweils andere Oxidschicht. Dabei sind drei unterschiedliche Mechanismen denkbar. Möglich ist die gleichzeitige Diffusion von einem  $\text{Ni}^{2+}$ -Kation und einem  $\text{O}^{2-}$ -Anion in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht.

- Welchen anderen beiden Mechanismen sind möglich? Benennen Sie sowohl die diffundierenden Ionen als auch die Anzahl und die Richtung der Diffusion.

Wenn man die ursprüngliche Phasengrenze zwischen den Oxiden mit inerten Markern kennzeichnet, die weder an der Reaktion teilnehmen noch diffundieren, lässt sich herausfinden, welcher Mechanismus die Reaktion dominiert. Im Falle von  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  befinden sich die Marker innerhalb der Spinellschicht (Abb. 2).

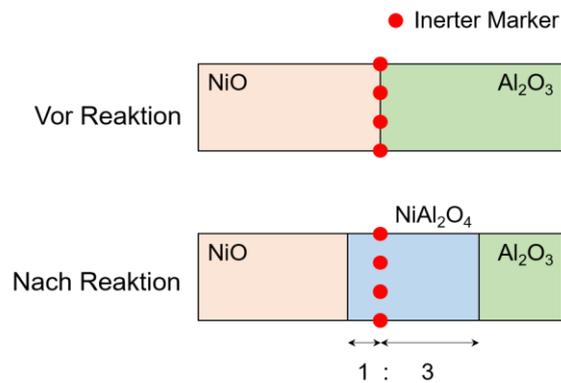


Abb. 2: Verlauf der Phasengrenzen bei der Bildung von  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  aus den Oxiden sowie Lage des Markers vor und nach der Reaktion

An der  $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$  Grenzfläche findet die Reaktion  $4 \text{NiO} + 2 \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ni}^{2+}$  statt.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion an der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiAl}_2\text{O}_4$  Grenzfläche. Begründen Sie darauf basierend das in der Abb. 2 gegebene Wachstumsverhältnis von 3 : 1.

Bei kinetischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass folgendes Zeitgesetz die Kinetik der Reaktion beschreibt:

$$x^2 = kt,$$

wobei  $x$  die Dicke der wachsenden Spinellschicht,  $t$  die Reaktionszeit und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante sind. Die temperaturabhängigen Messwerte für das Wachstum der Spinellschicht sind in der Tab. 1 gegeben.

Tab. 1: Dicke der Spinellschicht in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur sowie der Reaktionszeit

$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$x^2 / \text{cm}^2$
1200	120	$2,60 \cdot 10^{-7}$
1300	100	$3,50 \cdot 10^{-6}$
1400	100	$3,00 \cdot 10^{-5}$
1500	100	$1,74 \cdot 10^{-4}$

e) Bestimmen Sie graphisch die Aktivierungsenergie der Reaktion! (Wählen Sie dabei Ihre Skalierung so, dass Sie eine annehmbare Genauigkeit erzielen können).

Allgemein weisen Spinelle eine große Vielfalt an Farben auf. Bekannt ist unter anderem  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , welches wegen seiner Farbtiefe als Pigment verwendet wird. Außerdem wird es für den qualitativen Nachweis von Cobalt verwendet.

f) Welche Oxidationsstufe besitzt Cobalt in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ? Wie lautet dementsprechend die Valenzelektronenkonfiguration?

g) Zeichnen Sie die Besetzung der d-Orbitale des Cobalt-Ions jeweils in tetraedrischem und oktaedrischem Ligandenfeld (high-spin). Aus welchem Grund muss beim tetraedrischen Feld nicht zwischen high- und low-spin differenziert werden. Begründen Sie ihre Aussage!

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  zählt zu den normalen Spinellen. Das farbgebende Cobalt-Kation besetzt also die Tetraederlücken. Durch die Anregung von elektronischen Übergängen im Co-Kation wird die Farbe

verursacht. Im UV-Vis-IR Spektrum von  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  treten unter anderem bei den Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 16950 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_2 = 4150 \text{ cm}^{-1}$  Absorptionsmaxima auf.

h) Ermitteln Sie anhand der Absorptionsmaxima und Tabelle 2 die Farbe von  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

i) Die Energie des zu  $\tilde{\nu}_2$  gehörenden Übergangs entspricht genau der Ligandenfeldaufspaltung. Berechnen Sie diese in kJ/mol!

Tab. 2. Wellenlängenbereiche und die jeweils korrespondierende Farbe

$\lambda / \text{nm}$	380-420	420-490	490-575	575-585	585-650	650-750
Farbe	Violett	Blau	Grün	Gelb	Orange	Rot

### Lösung Aufgabe 4-04

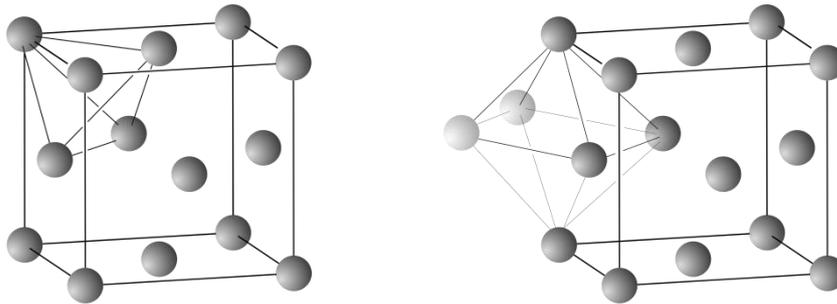
a) fcc-Elementarzelle von  $\text{O}^{2-}$  (nicht die EZ von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ !) enthält:

$$8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4 \text{ O}^{2-}$$

n Atome führen in einer kubisch-dichtesten Packung zu n Oktaederlücken und 2 n Tetraederlücken:

$$1 \cdot 1 + 12 \cdot 1/4 = 4 \text{ Oktaederlücken}$$

$$8 \cdot 1 = 8 \text{ Tetraederlücken}$$



Anmerkung: Ausgehend von jeder Würfecke, lässt sich ein Tetraeder einzeichnen, so dass acht Tetraederlücken Platz finden. An jeder der Würfelkanten lassen sich Oktaeder konstruieren (12 Oktaeder): Dabei gehören jeweils vier Atome zur Elementarzelle, zwei Atome (in der oberen Darstellung hell gezeichnet) gehören zu benachbarten Elementarzellen.

b) Das Verhältnis  $\text{O}^{2-} : \text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{I}}$  ist 4 : 2 : 1 (Summenformel im Text gegeben).

Deshalb sind die Hälfte aller Oktaederlücken und ein Achtel aller Tetraederlücken besetzt.

c) Denkbar sind:

i) Gleichzeitige Diffusion von 2  $\text{Al}^{3+}$  und 3  $\text{O}^{2-}$  in die NiO-Schicht

ii) Gleichzeitige, entgegengesetzte Diffusion von 3  $\text{Ni}^{2+}$  und 2  $\text{Al}^{3+}$  (Ladungsneutralität)

d)  $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ni}^{2+} \rightarrow 3 \text{ NiAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{ Al}^{3+}$

Pro diffundierende 3  $\text{Ni}^{2+}$  entstehen 3  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  Grenzfläche, bei ladungsneutraler (!) Diffusion von 2  $\text{Al}^{3+}$  in Gegenrichtung entsteht 1  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Deshalb das Wachstumsverhältnis 3 : 1 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : NiO) relativ zur Position des Markers.

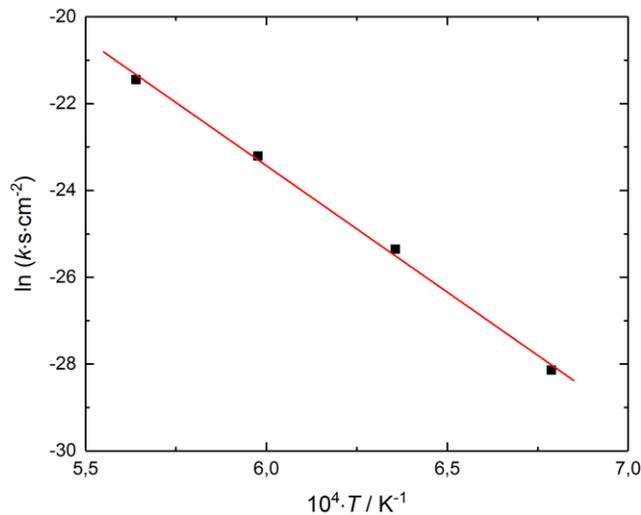
e) Nach Arrhenius gilt in Näherung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Damit liefert Auftragung  $\ln k$  gegen  $1/T$  (Arrhenius-Plot) eine Gerade mit  $m = -E_a/R$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$10^4/T$ in $\text{K}^{-1}$	$t / \text{h}$	$t / 10^5 \text{ s}$	$x^2 / \text{cm}^2$	$k / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\ln k$
1200	1473,15	6,788	120	4,32	$2,60 \cdot 10^{-7}$	$6,02 \cdot 10^{-13}$	-28,14
1300	1573,15	6,357	100	3,60	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$9,72 \cdot 10^{-12}$	-25,36
1400	1673,15	5,977	100	3,60	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$8,33 \cdot 10^{-11}$	-23,21
1500	1773,15	5,640	100	3,60	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-10}$	-21,45

Die Auftragung liefert eine Gerade mit  $m = -58223 \text{ K}$ .

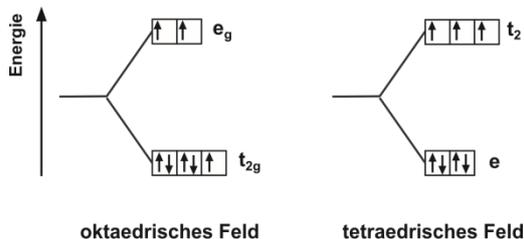


$$E_a = -m \cdot R = -58223 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{484,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Anmerkung: Für die graphisch ermittelte Steigung  $m$  werden Werte zwischen 57000 und 59000 K als richtig bewertet.

f) Oxidationszahl: 2+ Valenzelektronenkonfiguration:  $d^7$

g)



Im tetraedrischen Ligandenfeld sind nur für  $d^3 - d^6$ -Valenzelektronenkonfigurationen high- und low-spin-Komplexe (theoretisch) möglich. Für eine  $d^7$ -Valenzelektronenkonfiguration gibt es daher keinen Unterschied zwischen high- und low-spin.

Anmerkung: Die Aufspaltung der Energieniveaus ist nur qualitativ dargestellt.

h) Umrechnung der Wellenzahlen in Wellenlängen:  $\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}$

→  $\lambda_1 = 590 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 2410 \text{ nm}$  (NIR) →  $\tilde{\nu}_1$  ist für die Farbe verantwortlich

→ Absorbiert wird Orange, deshalb erscheint  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  charakteristisch blau (Komplementärfarbe). Bekannt ist  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  als Thénards Blau.

i) Die Absorptionsbande resultiert aus dem elektronischen Übergang, der genau der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_T$  entspricht.

$$\Delta_T = \Delta E \cdot N_A = \frac{h \cdot c}{\lambda_2} \cdot N_A = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_2 \cdot N_A$$

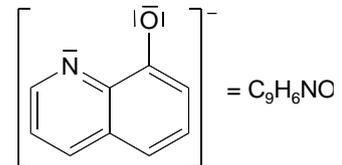
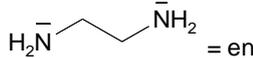
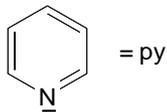
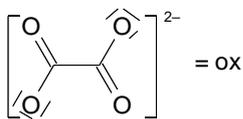
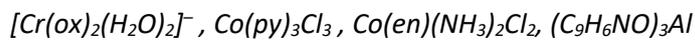
$$= 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 415000 \text{ m}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 49,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Aufgabe 4-05 Isomerie von Komplexverbindungen

Komplexverbindungen können verschiedene Arten von Isomerie aufweisen. Eine wichtige ist die geometrische Isomerie (Stereoisomerie), bei der die gleichen Liganden im Komplex unterschiedlich um das Zentrum angeordnet sind. Entscheidend sind hierbei die Koordinationszahl des Zentrums sowie die Liganden selbst.

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

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



Eine wässrige Lösung von Cobalt(III)-nitrit-Triammoniakat ( $Co(NO_2)_3 \cdot 3 NH_3$ ) zeigt nahezu keine Leitfähigkeit.

c) Warum beobachtet man keine Leitfähigkeit?

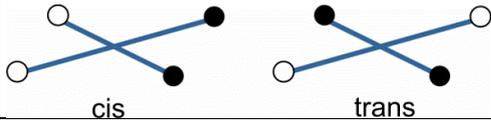
**Lösung Aufgabe 4-05**

a)

quadratisch-planarer Komplex mit ● ○ ✕ ▲ (4 verschiedene Liganden):



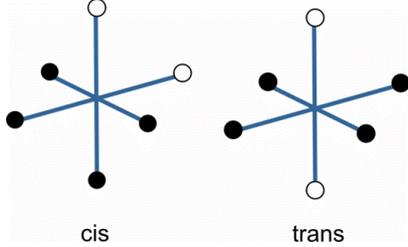
quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○ (jeweils 2 identische Liganden):



quadratisch-planarer Komplex mit 2 x ●, 1 x  (2 identische Liganden, 1 Chelat-Ligand):

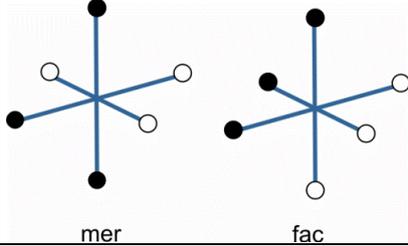


oktaedrischer Komplex mit 4 x ●, 2 x ○ (4 identische und 2 identische Liganden):

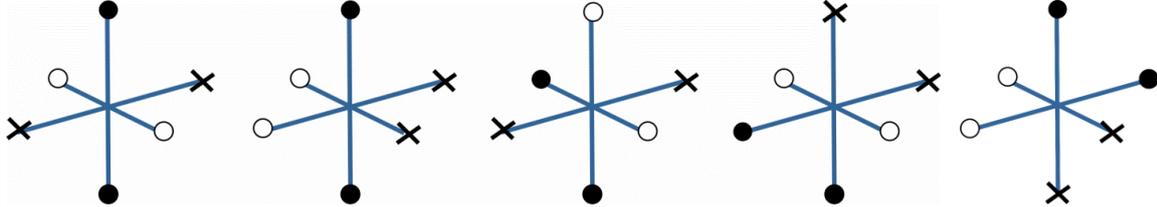


Anmerkung: Eine Verbrückung von gegenüberstehenden Positionen ist mit dem recht kleinen en-Chelat-Liganden nicht möglich.

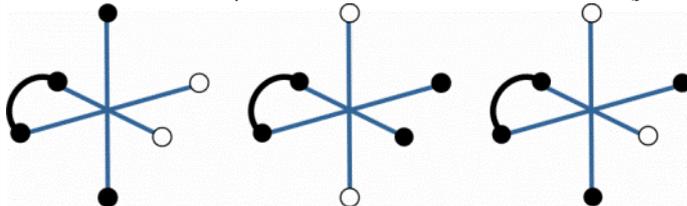
oktaedrischer Komplex mit 3 x ●, 3 x ○ (jeweils 3 identische Liganden):



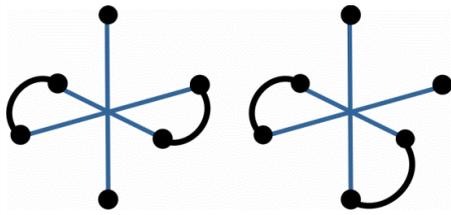
oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○, 2 x ✕ (jeweils 2 identische Liganden):



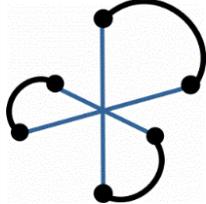
oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x ○, 1 x  (jeweils 2 identische Liganden, 1 Chelat-Ligand):



oktaedrischer Komplex mit 2 x ●, 2 x  (2 identische Liganden, 2 identische Chelat-Liganden):



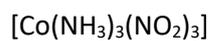
oktaedrischer Komplex mit 3 x  (3 identischen Chelat-Liganden):



b) Stereoisomere

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

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

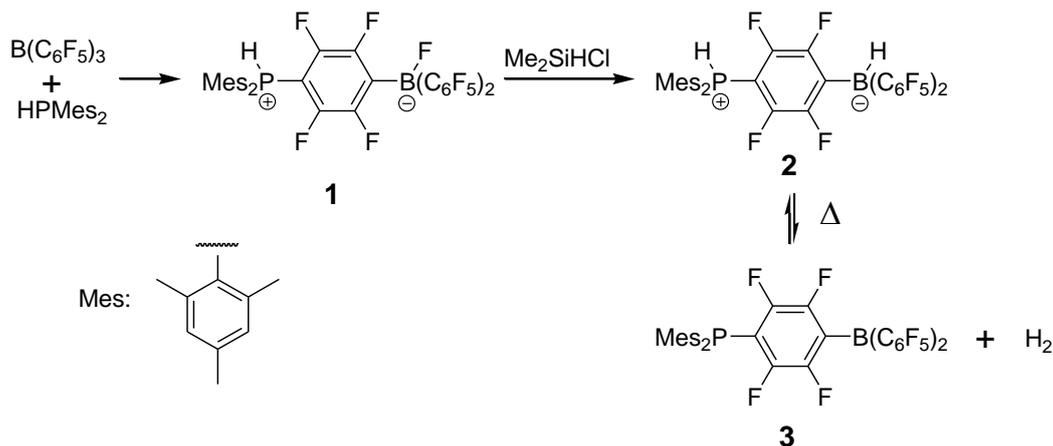


## Aufgabe 4-06 Alles frustriert und dann auch noch Kinetik?

Lewis definierte Säuren und Basen als Elektronenpaarakzeptoren beziehungsweise -donatoren. Analog zur vorhergehenden Brønstedtschen Säure-Base-Theorie bilden Lewis-Säuren üblicherweise starke Addukte mit Lewis-Basen (sog. Lewis-Paare). Das HSAB-Prinzip, welches eine Erweiterung der Säure-Base-Theorie von Lewis darstellt, bietet die Möglichkeit die Bildung vieler Verbindungen qualitativ zu beschreiben.

- a) Wie verändern sich unter Berücksichtigung des HSAB-Prinzips die Stabilitäten und damit die Komplexbildungskonstanten der Komplexe  $[\text{HgX}]^+$  innerhalb der Halogenid-Reihe  $\text{X}^- = \text{F}^- \dots \text{I}^-$ ? Begründen Sie Ihre Aussage.

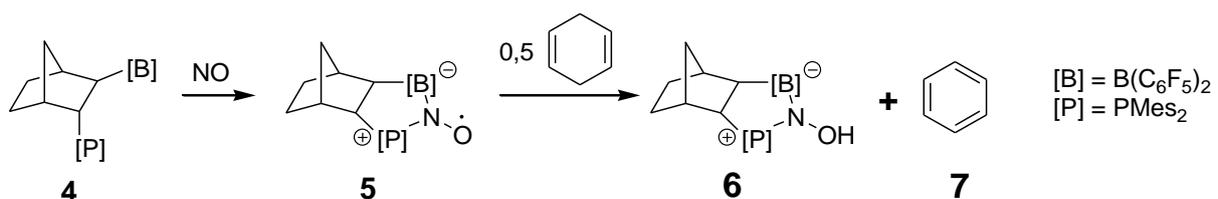
Wenn der sterische Anspruch der Liganden von Lewis-Säure und -Base zu groß ist, kann die Bildung eines klassischen Lewis-Paares ausbleiben und stattdessen ein Produkt entstehen, in dem das saure und das basische Zentrum nicht direkt aneinander gebunden sind. Solche Lewis-Paare werden als frustriert bezeichnet. Zum Beispiel reagieren  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{HPMes}_2$  zu Produkt **1**. Durch Fluorid-Abspaltung („Abstraktion“) mit  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  wird Verbindung **2** gebildet, die unter Erwärmung reversibel Wasserstoff abspaltet.



- b) Geben Sie die Formel des klassisch zu erwartenden Lewis-Adduktes aus  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{HPMes}_2$  an?
- c) Welcher klassische organisch-chemische Reaktionsmechanismus liegt der Bildung von **1** zu Grunde? Welche spezielle Eigenschaft der Lewis-Säure ermöglicht diesen Mechanismus und warum?

Frustrierte Lewis-Paare können neben Wasserstoff auch andere kleine Moleküle wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  oder  $\text{SO}_2$  binden.

So ist beispielsweise Verbindung **4** in der Lage, mit  $\text{NO}$  zu Verbindung **5** zu reagieren. Letztere führt in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien zur Bildung von Benzol und einem Hydroxylamin-haltigen Produkt:



In einer Studie wurde die Kinetik dieser Reaktion untersucht. Durch Einsatz der Isolationsmethode (d. h. alle Edukte bis auf eines sind im großen Überschuss vorhanden, hier wurde NO im Überschuss eingesetzt) konnte gezeigt werden, dass die Reaktion pseudoerster Ordnung in **4** ist. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$\frac{dc(4)}{dt} = -k_{\text{obs}} \cdot c(4) \quad \text{mit } k_{\text{obs}} = k_{\text{real}} \cdot c^x(\text{NO})$$

d) *Warum muss die Vorsilbe pseudo in der pseudoersten Ordnung genannt werden?*

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  von der Konzentration  $c(\text{NO})$ .

Tab. 1: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  von der Konzentration  $c(\text{NO})$ .

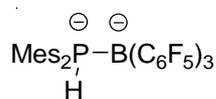
$c(\text{NO}) / \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	75	150	225	300
$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	3,4	7,3	10,0	14,9

e) *Bestimmen Sie durch geeignete Auftragung(en) der Daten die Reaktionsordnung  $x$  in NO. Ermitteln Sie außerdem  $k_{\text{real}}$  aus Ihrer Auftragung. Wie groß ist die Gesamtreaktionsordnung?*

### Lösung Aufgabe 4-06

a)  $\text{Hg}^{2+}$  ist eine weiche Lewis-Säure. Nach HSAB-Prinzip nehmen deshalb mit steigender Ordnungszahl der Halogenide (immer weicher) die Stabilität des Komplexes und damit die Komplexbildungskonstante zu.

b)

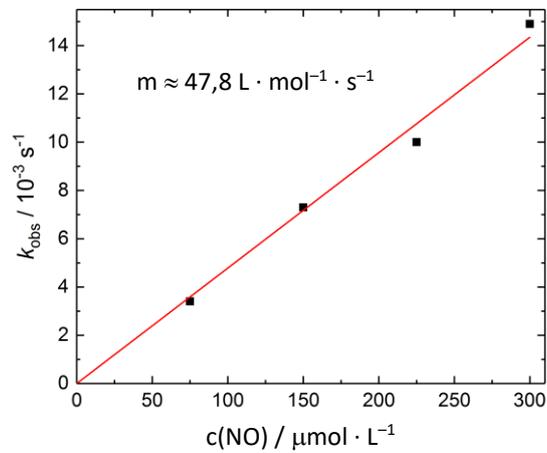


c) Nucleophile aromatische Substitution. Diese wird dadurch möglich, dass das Borzentrum formal nur ein Elektronensextett besitzt und deshalb das anionische Intermediat sehr gut stabilisieren kann (Resonanzstruktur).

d) Das Präfix ist deshalb nötig, weil  $k_{\text{obs}}$  eigentlich keine Konstante sondern von der Konzentration  $c(\text{NO})$  abhängig ist. Unter der Annahme, dass bei einem großen Überschuss gilt  $c(\text{NO}) = \text{const.}$ , ist  $k_{\text{obs}}$  allerdings näherungsweise konstant. Diese Annahme/Näherung bedingt das Präfix pseudo.

e) Ansatz: Auftragen von  $k_{\text{obs}}$  gegen verschiedene ganzzahlige Potenzen von  $c(\text{NO})$ .  $x = 0$  entfällt beim ersten Blick auf die Werte, da  $k_{\text{obs}}$  abhängig von  $c(\text{NO})$  ist.

→ nur Auftragung  $k_{\text{obs}}$  gegen  $c(\text{NO})$  ergibt Gerade. Die Reaktionsordnung in NO ist also 1.



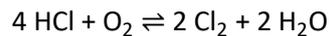
→  $k_{\text{real}} = 47,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

→ Gesamtreaktionsordnung: 1 (in **4**) + 1 (in NO) = 2

Anmerkung: Volle Punktzahl gibt es nur, wenn die interpolierte Gerade durch den Ursprung verläuft.

## Aufgabe 4-07 Verbrennung von Salzsäure

Durch das im 18. Jahrhundert eingeführte Leblanc-Verfahren zur Herstellung von Soda, bei dem Chlorwasserstoff als Koppelprodukt anfällt, kam es zu einer massiven Belastung der Abwässer durch Salzsäure. Aus diesem Grund entwickelte der Chemiker Henry Deacon im Jahre 1868 ein Verfahren zur Oxidation von Chlorwasserstoff, das nicht nur das Umweltproblem bezüglich der überschüssigen Salzsäure löste, sondern außerdem mit der Erzeugung von Chlor ein absatzfähiges Nebenprodukt lieferte. Das Verfahren wurde großtechnisch bei hohen Temperaturen an einem heterogenen Katalysator in der Gasphase durchgeführt und kann durch die folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden:



a) Berechnen Sie mit Hilfe der in Tab. 1 gegebenen Werten die Reaktionsenthalpie.

Tab. 1: Dissoziations- und Bildungsenthalpien ausgewählter Spezies

	Dissoziationsenthalpie $\Delta H_d$ / kJ/mol	Bildungsenthalpien $\Delta H_f$ / kJ/mol
HCl	431,0	-
H <sub>2</sub>	436,0	-
Cl <sub>2</sub>	242,0	-
H <sub>2</sub> O	-	-241,8

Bei einer Temperatur von 419 °C wird ein Gemisch aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff mit einem Stoffmengenverhältnis von 4:1 in einem Reaktor mit konstantem Volumen am Katalysator äquilibriert. Zu Beginn der Reaktion wurde ein Druck von  $1,00 \cdot 10^5$  Pa gemessen und nach Einstellung des Gleichgewichtes betrug der Druck im Reaktor  $0,85 \cdot 10^5$  Pa.

b) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion bei 419 °C.

Bei einer Temperatur von 450 °C nimmt die Gleichgewichtskonstante einen Wert von  $K_p = 42,8$  an.

c) Berechnen Sie, auch unter Verwendung der Ergebnisse aus den vorangegangenen Aufgabenteilen, die Reaktionsentropie  $\Delta S_r$ .

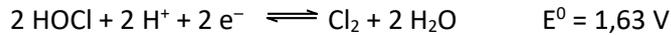
Anstelle von reinem Sauerstoff kann die Reaktion auch mit Luft durchgeführt werden. Es sollen 1 L Chlorwasserstoff und 2 L eines Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches unbekannter Zusammensetzung bei 450 °C und konstantem Volumen (Anfangsdruck  $1,00 \cdot 10^5$  Pa) umgesetzt werden. Der Partialdruck von Sauerstoff beträgt nach Einstellung des Gleichgewichts  $0,10 \cdot 10^5$  Pa.

d) Berechnen Sie den Volumenanteil von Sauerstoff im eingesetzten Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch. (Hinweis: Es kann hilfreich sein zunächst den Partialdruck von Chlor im Gleichgewicht zu berechnen.)

e) Welche der folgenden Aussagen in Bezug auf die Oxidation von Chlorwasserstoff sind richtig oder falsch? Kreuzen Sie auf Ihrem Antwortbogen entsprechend an.

Das Chlorgas wird nach der Reaktion von den verbliebenen Edukten getrennt und anschließend in Wasser eingeleitet, sodass eine mit Chlor gesättigte Lösung entsteht.

- f) Berechnen Sie den pH-Wert der wässrigen Lösung bei einer Temperatur von 298,15 K, wenn Chlor mit einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  Pa eingeleitet wird. (Nehmen Sie an, dass die, bei der Disproportionierung entstehende, hypochlorige Säure nicht dissoziiert.)



#### Lösung Aufgabe 4-07:

a)  $\Delta H_r = 4 \cdot \Delta H_d(\text{HCl}) - 2 \cdot \Delta H_d(\text{H}_2) - 2 \cdot \Delta H_d(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -115,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

b)  $K_p = \frac{p^2(\text{Cl}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot p^0}{p^4(\text{HCl}) \cdot p(\text{O}_2)}$ ,  $p^0 = 10^5$  Pa (Standarddruck)

$$n_0(\text{HCl}) = 4 \cdot n_0(\text{O}_2), V_{\text{ges}} = \text{konst.} \Rightarrow p_0(\text{HCl}) = 4 \cdot p_0(\text{O}_2)$$

$$p_{0,\text{ges}} = 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow p_0(\text{HCl}) = 0,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}, p_0(\text{O}_2) = 0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$p_{\text{ges}} = p(\text{O}_2) + p(\text{HCl}) + p(\text{Cl}_2) + p(\text{H}_2\text{O}) = 0,85 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O})$$

$$p(\text{O}_2) = p_0(\text{O}_2) - 0,5 \cdot p(\text{Cl}_2)$$

$$p(\text{HCl}) = p_0(\text{HCl}) - 2 \cdot p(\text{Cl}_2)$$

$$\Rightarrow p_{\text{ges}} = p_0(\text{O}_2) - 0,5 \cdot p(\text{Cl}_2) + p_0(\text{HCl}) - 2 \cdot p(\text{Cl}_2) + 2 \cdot p(\text{Cl}_2) = 0,85 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow p(\text{Cl}_2) = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Eingesetzt in den oberen Ausdruck ergibt sich für  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa})^4 \cdot p^0}{(0,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 2 \cdot 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa})^4 \cdot (0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 0,5 \cdot 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa})} = 101,25$$

c)  $\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -R \cdot T \cdot \ln K$

Mit Aufgabenteil a):

$$\Delta G_r = -8,341 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 723,15 \text{ K} \cdot \ln 42,8 = -22,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit dem Ergebnis für  $\Delta H_r$  aus Aufgabenteil a) ergibt sich:

$$-22,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -115,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 723,15 \text{ K} \cdot \Delta S_r$$

$$\Rightarrow \Delta S_r = -128,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Alternativ mit Aufgabenteil b)

$$T_1 = 692,15 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_r - T_1 \cdot \Delta S_r = -R \cdot T_1 \cdot \ln(K_1)$$

$$T_2 = 723,15 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_r - T_2 \cdot \Delta S_r = -R \cdot T_2 \cdot \ln(K_2)$$

Subtraktion der Gleichungen:

$$\Delta S_r = \frac{(T_2 \cdot \ln(K_2) - T_1 \cdot \ln(K_1)) \cdot R}{T_2 - T_1}$$

$$= \frac{(723,15 \text{ K} \cdot \ln(42,8) - 692,15 \text{ K} \cdot \ln(101,25)) \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{723,15 \text{ K} - 692,15 \text{ K}} = -128,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Alternativ mit Aufgabenteilen a) und b):

$$\Delta G_r = -8,341 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (692,15) \text{ K} \cdot \ln 101,25 = -26,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit dem Ergebnis für  $\Delta H_r$  aus Aufgabenteil a) ergibt sich:

$$-26,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -115,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 692,15 \text{ K} \cdot \Delta S_r$$

$$\Rightarrow \Delta S_r = -128,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

d)  $V_0(\text{HCl}) = 1 \text{ L}$ ,  $V_0(\text{N}_2, \text{O}_2) = 2 \text{ L}$ ,  $p_{0,\text{ges}} = p_0(\text{HCl}) + p_0(\text{N}_2, \text{O}_2) = 10^5 \text{ Pa}$

	$\frac{p(\text{HCl})}{p^0}$	$\frac{p(\text{O}_2)}{p^0}$	$\frac{p(\text{Cl}_2)}{p^0}$	$\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^0}$
Anfangszustand ( $p_0$ )	$\frac{1}{3}$	x	0	0
Im Gleichgewicht	$\frac{1}{3} - 2y$	$x - \frac{y}{2} = 0,10$	y	y

$$K_p = \frac{p^2(\text{Cl}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot p^0}{p^4(\text{HCl}) \cdot p(\text{O}_2)}, \quad p^0 = 10^5 \text{ Pa (Standarddruck)}$$

$$K_p = \frac{y^4}{\left(\frac{1}{3} - 2 \cdot y\right)^4 \cdot 0,10} \Leftrightarrow \sqrt[4]{0,10 \cdot K_p} = \frac{y}{\frac{1}{3} - 2 \cdot y}$$

$$y = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{\sqrt[4]{0,10 \cdot K_p}} + 2} = 0,124 \quad x = 0,10 + \frac{y}{2} = 0,162$$

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{p_0(\text{O}_2)}{p_0(\text{N}_2, \text{O}_2)} = \frac{x}{1 - \frac{1}{3}} = 24,27\%$$

e)

	Richtig	Falsch
Eine Temperaturerhöhung führt zu einem höheren Partialdruck von Chlor im Gleichgewicht		X
Der Einsatz von Stickstoff bei der Reaktion verringert die entstehende Reaktionswärme pro Reaktorvolumen	X	
Eine Druckerhöhung begünstigt die Entstehung von Chlor	X	

f) Die Potentialdifferenz muss im Gleichgewicht verschwinden:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c(\text{HOCl}) \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{Cl}_2)} \right) = 0$$

$$x = c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{HOCl})$$

$$\Delta E^0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} = \ln \left( \frac{x^3}{p(\text{Cl}_2)/p^0} \right)$$

$$x^3 = p(\text{Cl}_2)/p^0 \cdot e^{\frac{\Delta E^0 n F}{R \cdot T}}$$

$$x = \sqrt[3]{p(\text{Cl}_2)/p^0} \cdot e^{\frac{\Delta E^0 n F}{3 R \cdot T}}$$

$$\text{pH} = -\log x = -\log \left( \sqrt[3]{p(\text{Cl}_2)/p^0} \right) - \frac{\Delta E^0 n \cdot F}{3 \cdot R \cdot T} \cdot \log(e)$$

Eingesetzt ergibt sich:

$$\text{pH} = -\log x = -\log \left( \sqrt[3]{10^5 \text{ Pa}/10^5 \text{ Pa}} \right) - \frac{(1,36 \text{ V} - 1,63 \text{ V}) \cdot 1 \cdot 96485 \text{ C}}{3 \cdot 8,341 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot 0,434 = 1,52$$

## Aufgabe 4-08 Spektroskopie in der Chemischen Biologie

### - Chaos im Labor

Ein Teilgebiet der Chemischen Biologie beschäftigt sich mit der Festphasensynthese von DNA-bzw. RNA-Strängen an einem sogenannten Synthesizer. Eine dafür benötigte Substanz ist ein Phosphoramidit, welches an ein Nucleosid gekoppelt ist.

Wie im Laboralltag üblich, machen einem die Kollegen die Arbeit manchmal etwas schwerer. Ein Doktorand möchte ein solches oben erwähntes Phosphoramidit herstellen und muss feststellen, dass sein Kollege die Vorratsgläser mit den (natürlichen) Nucleobasen (Abb. 1) vertauscht und natürlich die Beschriftung von außen entfernt hat.

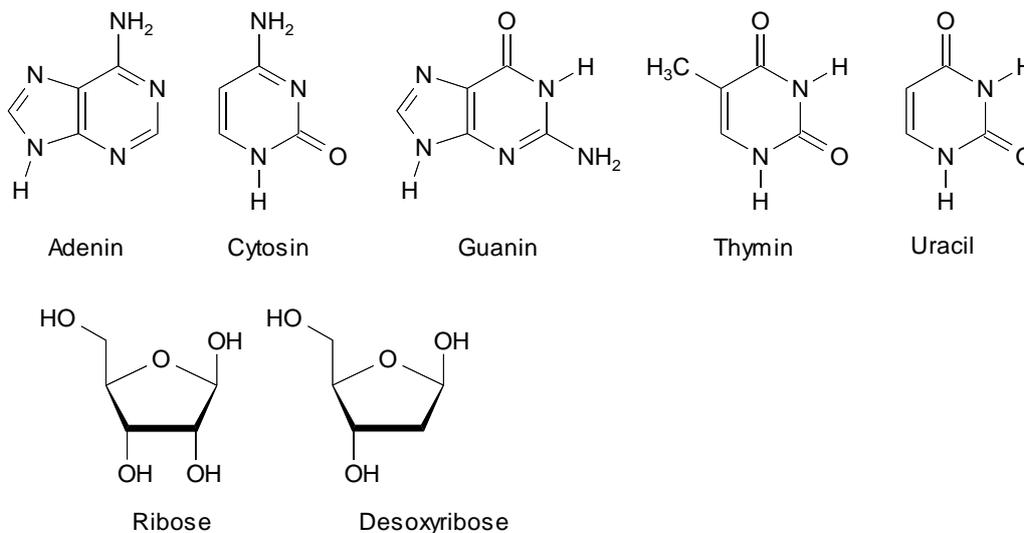


Abb. 1. Strukturformeln natürlicher Nucleobasen und Ribosen

Also nimmt er von der Substanz **X** in dem ersten Vorratsglas ein IR-Spektrum auf (Abb. 2). Dadurch kann er schon einige Nucleobasen ausschließen. Um sich abschließend sicher sein zu können, nimmt er noch ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum auf (Abb. 3).

- Um welche Nucleobase handelt es sich bei der Substanz **X**? Erläutern Sie ihren Lösungsweg so, dass ersichtlich wird, welche Nucleobasen nach der Analyse des IR-Spektrum nicht mehr in Frage kommen und welches Strukturelement von **X** das charakteristische Signal im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum verursacht. (Hinweis: Übersichtstabellen mit charakteristischen Schwingungsbereichen sowie NMR-Verschiebungen finden Sie im Anschluss an diese Aufgabe.)
- Wie wird der Bereich mit Wellenzahlen  $<1500\text{ cm}^{-1}$  bei IR-Spektren genannt? Welche Arten von Schwingungen sind dort zu sehen?

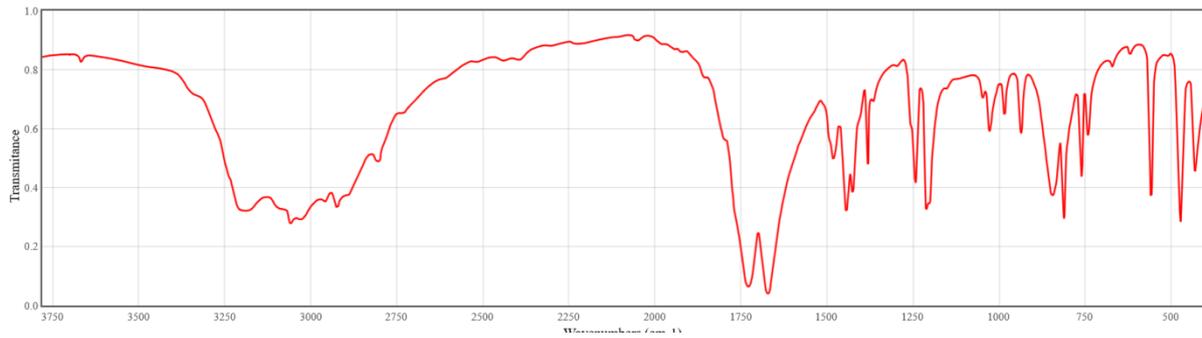


Abbildung 2: IR-Spektrum von **X**. (Quelle: NIST Chemistry WebBook)

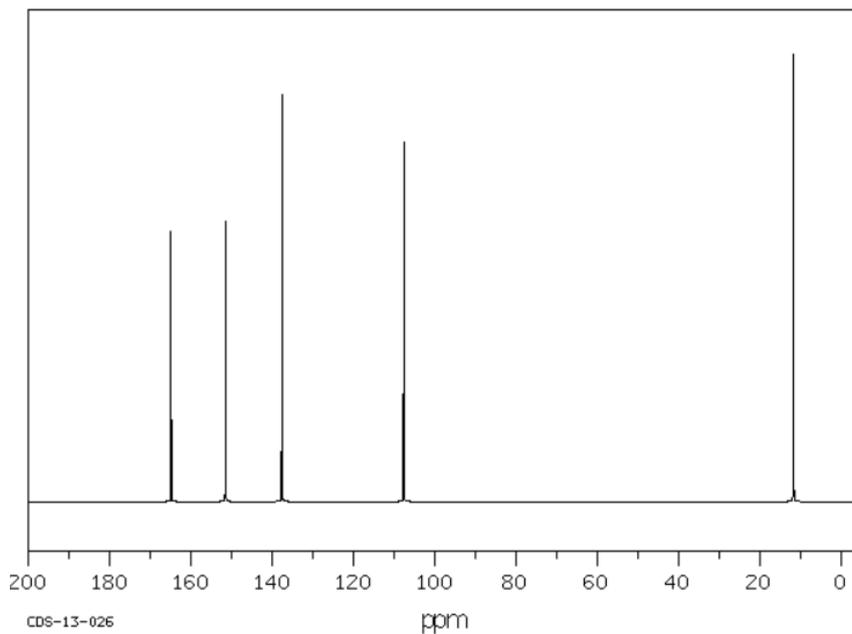
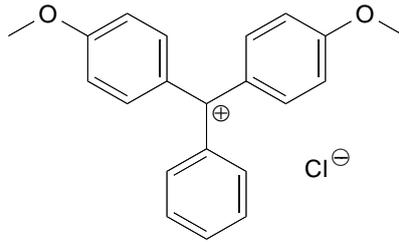


Abbildung 3:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **X** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ) (Quelle: SDBS)

Das Beschriftungsdesaster geht bei den Gefäßen für die Ribosen weiter. So ist nicht mehr zu erkennen, ob sich nun Ribose oder Desoxyribose im Vorratsbehälter befindet. Also wird die darin befindliche Substanz **Y** einer Elementaranalyse unterzogen. Dabei führt die Verbrennung von 1g **Y** zu der Entstehung von 1,641 g  $\text{CO}_2$  sowie 0,672 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

- c) Bestimmen Sie, ob es sich bei der im Vorratsbehälter befindlichen Furanose **Y** um Ribose oder Desoxyribose handelt.
- d) Bestimmen Sie, welches Volumen an Luft bei der Verbrennung von 1 g **Y** verbraucht wird. Nehmen Sie dabei an, dass sich die Luft wie ein ideales Gas verhält und der Anteil des Sauerstoffs in der Luft 21% beträgt ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ).

Vor der Einführung der Phosphoramiditfunktion an der Furanose **Y** muss an dieser eine selektive OH-Schützung vorgenommen werden. Das dabei verwendete Reagenz ist DMTCl (Dimethoxytritylchlorid):



e) Wie viele Signale lassen sich für DMTCl im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwarten? Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome in der Zeichnung auf Ihrem Antwortbogen: C-Atome, für die Sie dasselbe Signal erwarten, erhalten dieselbe Ziffer.

f) Welche OH-Gruppe der Furanose **Y** wird durch DMTCl geschützt und warum läuft diese Schützung selektiv ab?

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von DMTCl (Abb. 4) sind vier Signale zu erkennen. Die Intergrale der Signale ergeben sich von links nach rechts zu: 5H, 4H, 4H, 6H.

g) Ordnen Sie die Signale des in Abb. 4 gezeigten Spektrums den entsprechenden Protonen des DMTCl in der Strukturformel auf Ihrem Antwortbogen zu. Schreiben Sie hierfür neben jedes Proton den Buchstaben des entsprechenden Signals. Welches Spinsystem liegt den Protonen mit den Signalen B und C zugrunde?

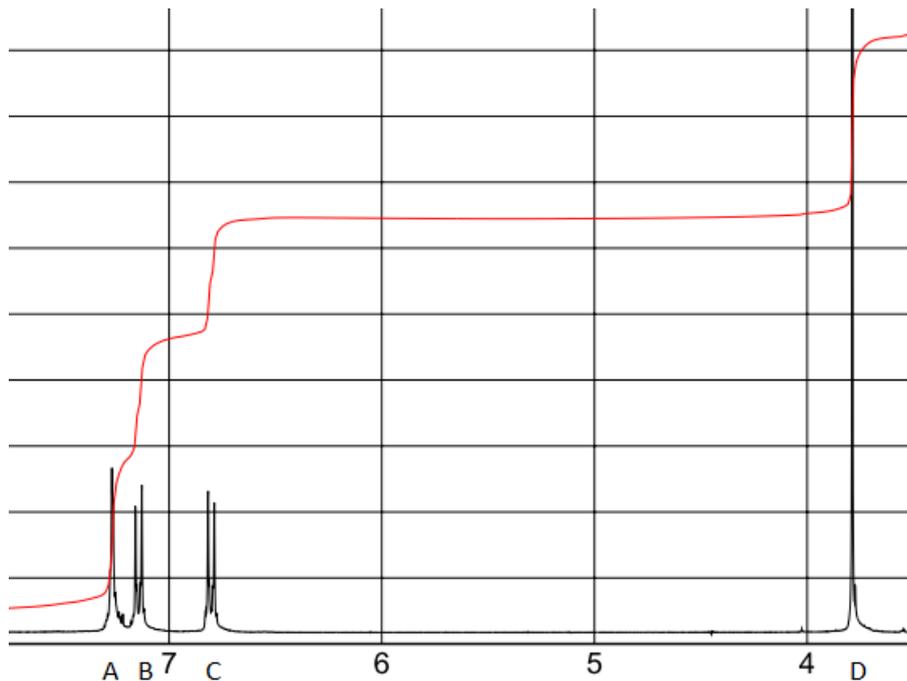
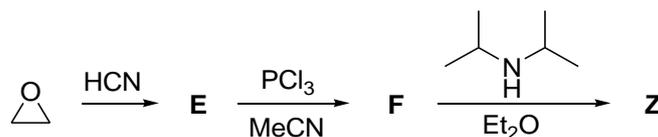


Abbildung 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von DMTCl. (Quelle: Sigma Aldrich)

Der Einführung der Phosphoramiditfunktion geschieht durch Umsetzung des geschützten Nucleosids mit einem Chlorphosphoramidit **Z**. Dieses kann in einer dreistufigen Synthese aus Ethylenoxid gewonnen werden:



h) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **E**, **F** sowie **Z** an.

Nachdem durch die vorangegangenen spektroskopischen Untersuchungen alle Komponenten für die Synthese des an das Nukleosid gebundenen Phosphoramidit identifiziert sind, kann dessen eigentliche Synthese durchgeführt werden. Dazu wird die Furanose **Y** in einer Reaktionskaskade so modifiziert, dass das anomere Zentrum chloriert und alle übrigen Hydroxygruppen tosyliert sind (Verbindung **H**). Nun wird in Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{CdCO}_3$  eine N-glykosidische Bindung zwischen der Furanose **Y** und der Nukleobase **X** gebildet, entschützt und anschließend mit DMTCl geschützt, sodass ein Nukleosid **I** erhalten wird. Dieses wird abschließend mit dem Phosphoramidit **Z** in Gegenwart von DIPEA zur Reaktion gebracht, sodass das gewünschte Phosphoramidit-Nucleosid **J** erhalten wird.

i) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **H**, **I** sowie **J** an.

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

Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Gebiet

Wellenzahl <sup>1)</sup> in $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Verbindungen
3 700...3 600 m (scharfe Bande)	—O—H-Valenz (unassoziert)	Alkohole, Phenole, Säuren, Oxoalkohole, Hydroxyester
3 600...3 200 s (breite Bande)	—O—H-Valenz (assoziert)	
3 550...3 350 m	—N—H-Valenz (unassoziert)	primäre (2 Banden) und sekundäre Amine und Amide
3 500...3 100 m	—N—H-Valenz (assoziert)	
3 300...3 250 w	$\equiv\text{C—H}$ -Valenz	monosubstituierte Acetylene (vgl. Abb. E.62) Aminosäurehydrochloride, Aminhydrochloride
3 350...3 150 m-s, b	— $\text{NH}_3^{\oplus}$ -Valenz	
3 200...2 400 m, sb	—O—H-Valenz (assoziert)	Carbonsäuren, Chelate
3 100...3 000 m-w	$=\text{C—H}$ -Valenz	Aromaten, Olefine
3 000...2 800 s-m	—C—H-Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 960, 2 870 s-m	— $\text{CH}_3$ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 925, 2 850 w	— $\text{CH}_2$ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste

Tabelle (Fortsetzung)

Wellenzahl <sup>1)</sup> in cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Verbindungen
2 900...2 400 m	—O—D-Valenz —N—D-Valenz	Amine, Alkohole
2 830...2 815 m	—O—CH <sub>3</sub> -Valenz	Methylether
2 820...2 760 m	—N—CH <sub>3</sub> -Valenz	N-Methyl-amine
2 820...2 720 m	—C(O)—H-Valenz	Aldehyde
2 600...2 550 w	—S—H-Valenz	Thiole, Thiophenole
2 300...2 100 m-s	—C≡X-Valenz (X = C, N, O)	Acetylene, Nitrile, Kohlenmonoxid
2 270...2 000 s	—Y=C=X-Valenz —N <sub>3</sub> -Valenz (Y = N, C; X = O, S)	Isocyanate, Isothiocyanate, Azide, Ketene
2 260...2 190 w	—C≡C-Valenz	1,2-disubstituierte Acetylene
2 260 m	—N≡N-Valenz	Diazoniumverbindungen
2 260...2 210 m	—C≡N-Valenz	Nitrile
2 185...2 120 m	—N=C-Valenz	Isocyanide
2 140...2 100 m	—C≡C-Valenz	monosubstituierte Acetylene
1 850...1 600 s	—C=O-Valenz	Carbonylverbindungen
1 785...1 700 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurehalogenide
1 840...1 780 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride
1 780...1 720 s		(2 Banden)
1 780...1 750 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurephenyl- bzw. -vinylester
1 760...1 700 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäuren
1 720...1 690 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäuren
1 750...1 730 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäurealkylester
1 730...1 710 s	—C=O-Valenz	gesättigte Aldehyde und Ketone, α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäureester
1 745 s	—C=O-Valenz	Cyclopentanon
1 715 s	—C=O-Valenz	Cyclohexanon
1 705 s	—C=O-Valenz	Cycloheptanon
1 715...1 680 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Aldehyde
1 690...1 630 s	—C=N-Valenz	Azomethine, Oxime usw.
1 690...1 660 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Ketone
1 690...1 650 s	—C=O-Valenz	primäre, sekundäre und tertiäre Carbonsäureamide (Amidbande I)
1 675...1 630 m	—C=C-Valenz	Aromaten, Olefine
1 650...1 620 m	—NH <sub>2</sub> -Deform.	primäre Säureamide (Amidbande II)
1 650...1 550 m	—N—H-Deform.	primäre und sekundäre Amine
1 630...1 615 m	H—O—H-Deform.	Kristallwasser in Hydraten
1 610...1 590 m	Ringschwingung	Aromaten
1 610...1 560 ss	—CO-Valenz in COO <sup>⊖</sup>	Salze von Carbonsäuren
1 600...1 775	—NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> -Deform.	Ammoniumsalze (2 Banden)
1 500		
1 570...1 510 m	—N—H-Deform.	sekundäre Säureamide (Amidbande II)
1 560...1 515 s	—NO <sub>2</sub> -Valenz	Nitroalkane und aromatische Nitroverbindungen
1 500...1 480 m	Ringschwingung	Aromaten

Wellenzahl <sup>1)</sup> in cm <sup>-1</sup>	Schwingungstyp	Verbindungen
1 470...1 400 s-m	—CH <sub>3</sub> - u. —CH <sub>2</sub> -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1 420...1 330 s	—SO <sub>2</sub> -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
1 400...1 300 s, b	—CO-Valenz in COO <sup>⊖</sup>	Salze von Carbonsäuren
1 390...1 370 s	—CH <sub>3</sub> -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1 360...1 030 m-s	—C—N-Valenz	Amide, Amine
1 350...1 240 s	—NO <sub>2</sub> -Valenz	aliphatische und aromatische Nitroverbindungen
1 200...1 145 s	—SO <sub>2</sub> -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
1 300...1 020 m-s	—C—O—C-Valenz	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1 300...1 050	—C—O—C-Valenz	gesättigte Ester, Anhydride (2 Banden)
1 275...1 200 ss	—C—O—C-Valenz	aromatische und Vinylether
1 075...1 020 s		(2 Banden)
1 150...1 020 ss	—C—O—C-Valenz	aliphatische und alicyclische Ether
1 260...1 200 s	—C—O-Valenz	Phenole
1 200...1 150 s	—C—O-Valenz	tertiäre Alkohole
1 150...1 100 m	—C—O-Valenz	secundäre Alkohole
1 050...1 010 s	—C—O-Valenz	primäre Alkohole
1 070...1 030 s	—S=O-Valenz	Sulfoxide
970...960 s	==C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (trans)
995...985 s	==C—H-Deform.	monosubstituierte Ethylene (2 Banden)
915...905 s		
920 b	O—H...O-Deform.	Carbonsäuren (dimer)
810...750 s	==C—H-Deform.	1,3-disubstituierte Benzene
710...690 s		(2 Banden)
890 s	==C—H-Deform.	1,1-disubstituierte Ethylene
840...810 s	==C—H-Deform.	1,4-disubstituierte Benzene
800...500 m-w	—C—Hal-Valenz	aromatische und aliphatische Halogenverbindungen
770...735 s	==C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Benzene
770...730 s	==C—H-Deform.	monosubstituierte Benzene (2 Banden)
710...690 s		
780...720 m	—CH <sub>2</sub> -Deform.	n-Paraffine mit mehr als 4 CH <sub>2</sub> -Gruppen
800...600 m-w	—C—S-Valenz	organische Schwefelverbindungen (Thiole, Thioether usw.)
730...680 m	==C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (cis)
670 s	==C—H-Deform.	Benzen

<sup>1)</sup> ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit

Charakteristische  $^1\text{H}$ -Verschiebungen (Quelle: Vorbereitungsaufgaben IChO 2017 Thailand)

Art des Wasserstoffs (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chem. Verschiebung (ppm)	Art des Wasserstoffs (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chem. Verschiebung (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (per Definition)		
$\text{RCH}_3$	0.9	$\text{RCH}=\text{O}$	9.5-10.1
$\text{RCH}_2\text{R}$	1.2-1.4	$\text{RCOOH}^1$	10-13
$\text{R}_3\text{CH}$	1.4-1.7	$\text{RCOCH}_3$	2.1-2.3
$\text{RCH}_2\text{I}$	3.2-3.3	$\text{RCOCH}_2\text{R}$	2.2-2.6
$\text{RCH}_2\text{Br}$	3.4-3.5	$\text{RCOOCH}_3$	3.7-3.9
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	3.6-3.8	$\text{RCOOCH}_2\text{R}$	4.1-4.7
$\text{RCH}_2\text{F}$	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1.6-2.6
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
$\text{RCH}_2\text{OH}$	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
$\text{RCH}_2\text{OR}$	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	$\text{ArCH}_3$	2.2-2.5
$\text{R}_2\text{NH}$	0.5-5.0	$\text{ArCH}_2\text{R}$	2.3-2.8
$\text{ROH}$	0.5-6.0	$\text{ArH}$	6.5-8.5

Charakteristische  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen (Quelle: Vorbereitungsaufgaben IChO 2017 Thailand)

Art des Kohlenstoffs (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chem. Verschiebung (ppm)	Art des Kohlenstoffs (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chem. Verschiebung (ppm)
$\text{RCH}_3$	10-25	$\text{RC}(\text{Dreifachbindung})\text{CR}$	65-85
$\text{RCH}_2\text{R}$	20-35	$\text{RCH}=\text{CHR}$	120-140
$\text{R}_3\text{CH}$	25-35	$\text{ArylC}$	120-140
$\text{RCH}_2\text{COR}$	35-50	$\text{RCOOR}$	160-180
$\text{RCH}_2\text{Br}$	25-35	$\text{RCONR}_2$ (amid)	165-180
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	40-45	$\text{RCOOH}$	175-185

RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	30-65	RCHO	190-205
RCH <sub>2</sub> OH	60-70	RCOR	200-215
RCH <sub>2</sub> OR	65-70		

### Lösung Aufgabe 4-08

- a) Das IR-Spektrum lässt zwischen 1630 und 1700 cm<sup>-1</sup> deutlich zwei Banden erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die gesuchte Nukleobase zwei Carbonylgruppen enthalten muss. Somit scheiden Cytosin, Adenin und Guanin aus.

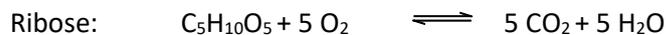
Da nun noch zwischen Uracil und Thymin unterschieden werden muss, ermöglicht das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum eine eindeutige Zuordnung. Da fünf Signale zu erkennen sind, muss es sich um Thymin handeln, da im Gegensatz zu Uracil eine zusätzliche CH<sub>3</sub>-Gruppe im Molekül vorhanden ist. Zudem ist das stark hochfeldverschobene Signal (ca. 11 ppm) typisch für aromatische CH<sub>3</sub>-Gruppen.

- b) Fingerprintbereich

- Deformationsschwingungen
- Gerüstschwingungen
- Valenzschwingungen von Atomen mit schweren Atomen

$$c) \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{1,641 \text{ g}}{44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0373 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,672 \text{ g}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0373 \text{ mol}$$

Verbrennungsreaktionen:



$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot n_{\text{Furanose}} \Rightarrow n_{\text{Furanose}} = 0,00746 \text{ mol}$$

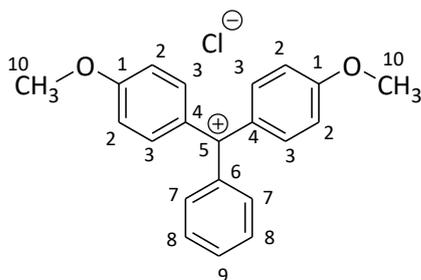
$$1 \text{ g Furanose} = 0,00746 \text{ mol} \Rightarrow M_{\text{Furanose}} = 134,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{Desoxyribose}$$

- d)  $n_{\text{O}_2} = 5,5 \cdot n_{\text{Desoxyribose}} = 0,0410 \text{ mol}$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{p_{\text{O}_2}} = \frac{0,0410 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,00 \text{ L}$$

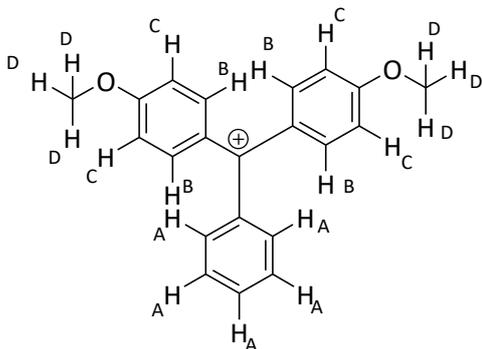
$$V_{\text{Luft}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{0,21} = \frac{1,00 \text{ L}}{0,21} = 4,78 \text{ L}$$

- e)



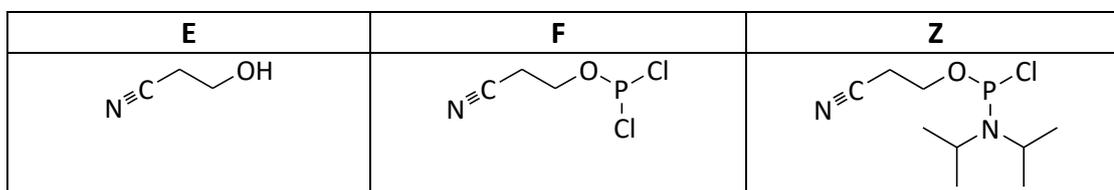
- f) Es wird selektiv die primäre OH-Gruppe geschützt, da DMT sterisch höchst anspruchsvoll ist und die Schützung von sekundären OH-Gruppen daher stark gehindert ist.

g)

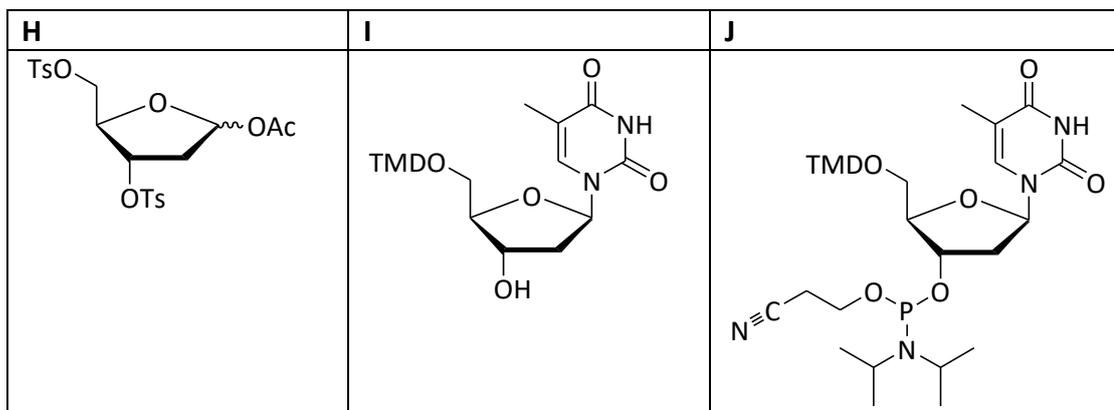


AA'BB'-Spinsystem

h)



i)



## Aufgabe 4-09 3,3'-Sigmatrope Umlagerungen

Als sigmatrope Umlagerungen werden allgemein grenzorbitalkontrollierte, pericyclische Reaktionen bezeichnet, die formal unter Verschiebung einer  $\sigma$ -Bindung ablaufen. Sigmatrope Umlagerungen sind für die Synthese besonders attraktiv, da sie sauber, konzertiert und stereospezifisch ablaufen. Die Klassifizierung (bzw. Nummerierung) erfolgt dabei anhand der Position der gebildeten relativ zur gebrochenen  $\sigma$ -Bindung.

Die beiden wichtigsten Beispiele 3,3'-sigmatroper Umlagerungen sind die Cope- ( $X = \text{CH}_2$ ) und Claisen-Umlagerung ( $X = \text{O}$ ) (Abb. 1).

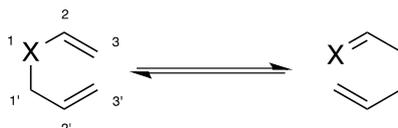
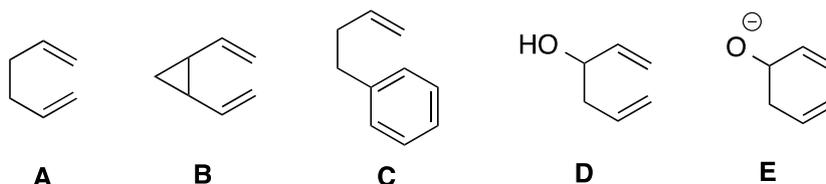


Abb. 1: Die Cope-Umlagerung ( $X = \text{CH}_2$ ) und die Claisen-Umlagerung ( $X = \text{O}$ ) als Beispiele 3,3'-sigmatroper Umlagerungen.

- a) Begründen Sie, wo für die Cope- und die Claisen-Umlagerung in dem in Abb. 1 dargestellten System jeweils das Gleichgewicht liegt.

Die Moleküle **A** – **E** weisen das für Cope-Umlagerungen nötige Strukturmotiv auf.



- b) Geben Sie für **B** – **E** die Produkte **B'** – **E'** der jeweiligen Cope-Umlagerung an.  
c) Sortieren Sie **A** – **E** nach ihrer Reaktivität in der Cope-Umlagerung und begründen Sie kurz.

Entscheidend für das Verständnis sigmatroper Umlagerungen (und anderer pericyclischer Reaktionen) ist die Betrachtung des Übergangszustandes, der mithilfe der „Theorie des aromatischen Übergangszustandes“ beschrieben werden kann. Abb. 2. zeigt den Übergangszustand für die Cope-Umlagerung von **A**.

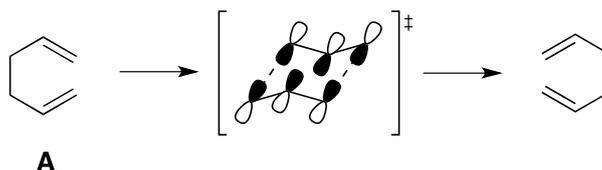
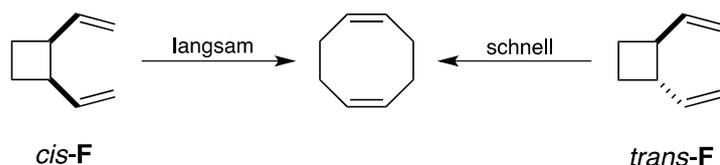
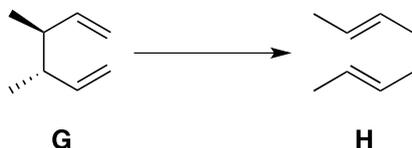


Abb. 2: Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien (**A**) mit sesselförmigem Übergangszustand unter Berücksichtigung der beteiligten Orbitale

- d) Begründen Sie, warum der Übergangszustand als „aromatisch“ bezeichnet wird.  
e) Warum wird bei 1,3,7-Octatrien keine analoge sigmatrope Umlagerung beobachtet? Hinweis: Überlegen Sie, wie hier die Elektronenverteilung im Übergangszustand aussehen würde.  
f) Erläutern Sie die unterschiedliche Reaktivität von *cis*-**F** und *trans*-**F**. Hinweis: Zeichnen Sie für Ihre Überlegungen eine räumliche Darstellung der beiden Moleküle und Übergangszustände.



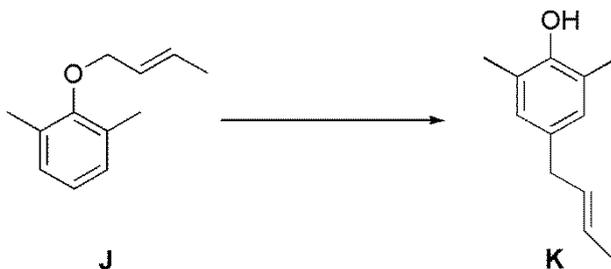
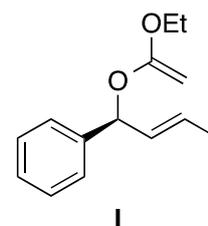
Die sesselförmige Geometrie des Übergangszustands ist entscheidend für die Analyse des stereochemischen Verlaufs der Cope-Umlagerung.



- g) Warum liegt das Gleichgewicht der gezeigten Umlagerung auf der Seite von **H**?
- h) Skizzieren Sie den sesselförmigen Übergangszustand und erläutern Sie, warum aus **G** selektiv **H** gebildet wird.
- i) Welches Produkt würde aus dem Enantiomer von **G** gebildet?
- j) Welches Produkt würde aus dem meso-Isomer von **G** gebildet?

Ein Beispiel für eine modifizierte Claisen-Umlagerung (die sog. Johnson-Claisen-Umlagerung) stellt die Reaktion der Verbindung **I** dar:

- k) Welches Produkt wird bei der Johnson-Claisen-Umlagerung von **I** gebildet? Bestimmen Sie durch Zeichnen des Sessel-Übergangszustandes die absolute Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums.
- l) Warum ist eine Johnson-Claisen-Umlagerung kinetisch wesentlich günstiger als eine „normale“ Claisen-Umlagerung?



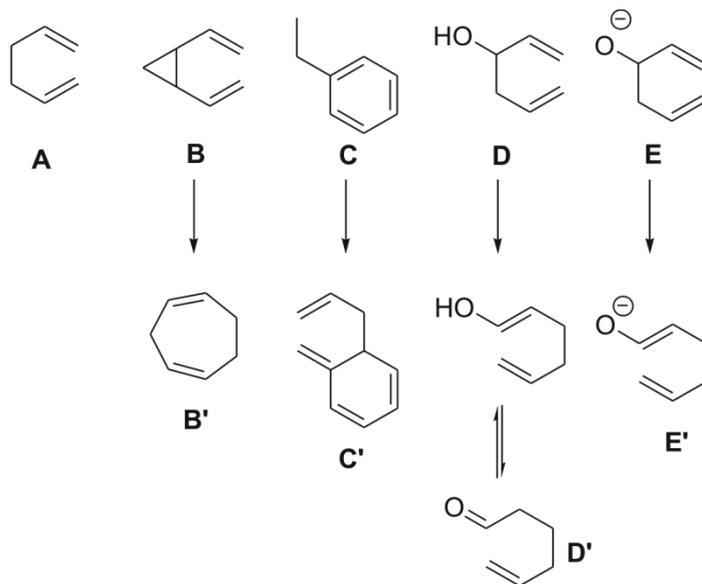
- m) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **J** zu **K** und benennen Sie die auftretenden Namensreaktionen. Hinweis: Es finden zunächst zwei Umlagerungen statt. Letzter Schritt ist eine Rearomatisierung.

## Lösung Aufgabe 4-09

- a) Cope-Umlagerung: beide Verbindungen sind identisch, daher keine thermodynamische Triebkraft

Claisen-Umlagerung: C=O-Doppelbindung ist energetisch günstiger als C=C-Doppelbindung, daher liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Ketons

b)



c) Sortiert nach aufsteigender Reaktivität:

- **C** Aufbrechen des arom. Systems energetisch ungünstig
- **A**
- **D** der Sauerstoff besitzt einen +M-Effekt, der die Elektronendichte des Systems erhöht und damit die Umlagerung beschleunigt.
- **B** Ringspannung des Dreirings wird aufgehoben
- **E** siehe **D** + zusätzliche negative Ladung des Alkoholats führt zu einer noch höheren Elektronendichte und damit noch schnelleren Reaktion.

Anmerkung: Die Reaktivitätsabfolge von **B** und **D** darf bei korrekter Begründung auch vertauscht werden.

d) Übergangszustand erfüllt die Kriterien einer klassischen aromatischen Verbindung:

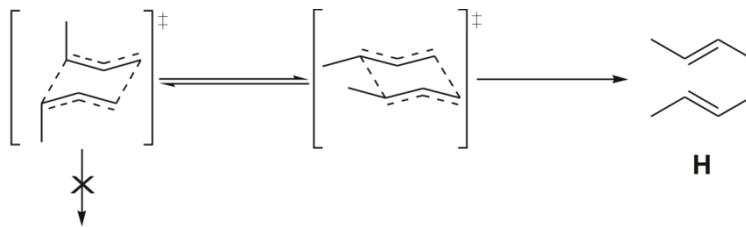
- cyclisch
- planar (die sechs dunkel gefärbten Orbitallappen liegen in einer Ebene und ermöglichen den „planaren“ Orbitalüberlapp)
- konjugiert
- $4n+2$   $\pi$ -Elektronen ( $6 = 4 \times 1 + 2$ )

e) Der Übergangszustand für eine hypothetische 3,5'-sigmatrope Umlagerung wäre ein 8-Elektronen-Übergangszustand und damit antiaromatisch.

- f) Im Produkt können aufgrund der cyclischen Struktur nur (*Z*)-Doppelbindungen auftreten. Um dies zu ermöglichen, muss *cis*-**F** einen Wannen-Übergangszustand durchlaufen, der energetisch wesentlich ungünstiger ist als der Sessel-Übergangszustand, der bei der Cope-Umlagerung von *trans*-**F** durchlaufen wird.

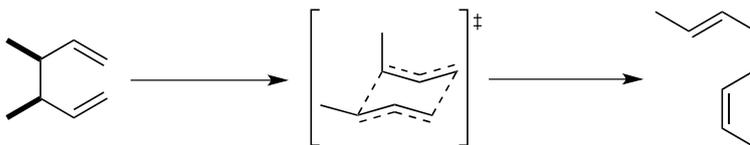


- g) Es werden zwei terminale in zwei interne (= höher substituierte) Doppelbindungen überführt, welche aufgrund von Hyperkonjugation thermodynamisch begünstigt sind.
- h) Von den beiden sesselförmigen Übergangszuständen wird derjenige bevorzugt, in dem die Methylgruppen äquatorial stehen. Aus diesem wird dann das Produkt mit (*E*)-konfigurierten Doppelbindungen gebildet:

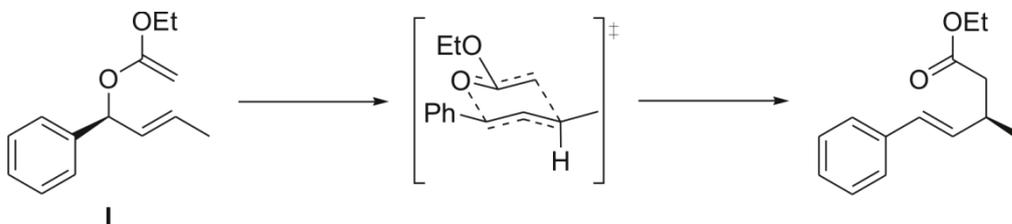


(*Z*)-Doppelbindungen

- i) Das Enantiomer von **G** würde einen enantiomeren Übergangszustand durchlaufen, der ebenfalls zu **H** reagiert.
- j) Das *meso*-Diastereomer von **G** würde einen Übergangszustand durchlaufen, in dem eine Methylgruppe axial und eine Methylgruppe äquatorial stehen. Somit bildet sich das (*E*)-(*Z*)-Produkt.



- k) Die sterisch anspruchsvolle Phenylgruppe ordnet sich äquatorial an. Aufgrund der (*E*)-Konfiguration der Doppelbindung in **I** steht die Methylgruppe im Sessel-Übergangszustand damit ebenfalls äquatorial, woraus sich im Produkt eine (*R*)-Konfiguration ergibt.

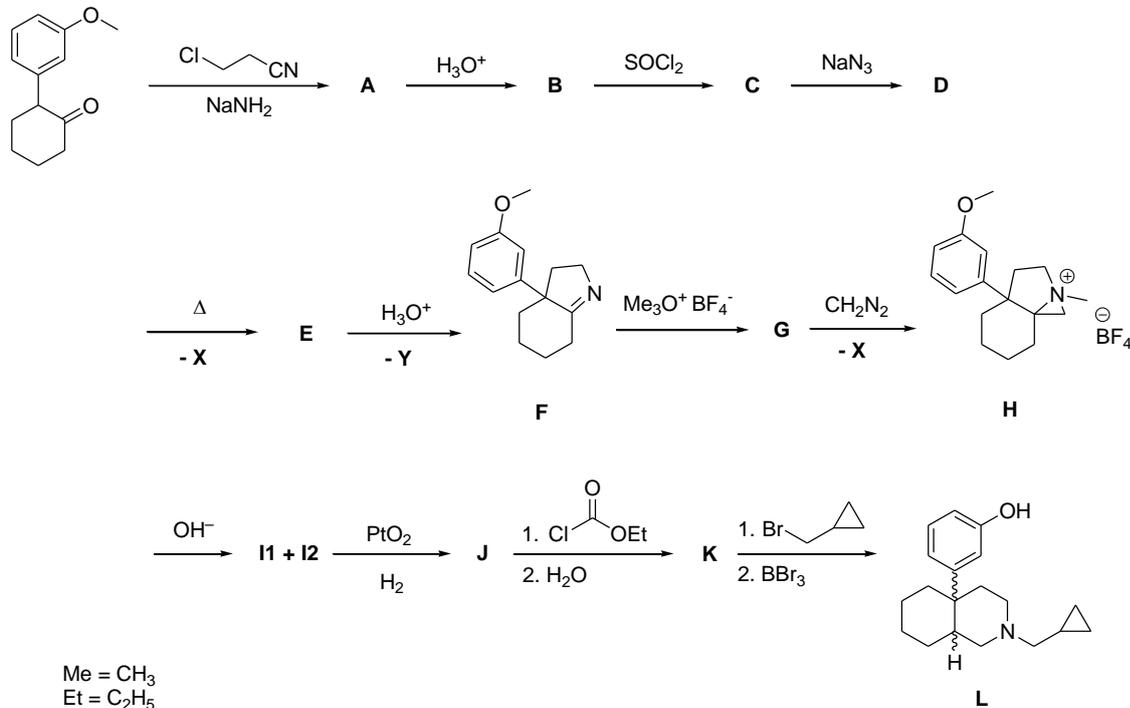


- l) Die extrem elektronenreiche Doppelbindung („doppelter Enolether“) ist wesentlich reaktiver als der Enolether in der „normalen“ Claisen-Umlagerung.
- m) Sequenz aus Claisen- und Cope-Umlagerung:

## Aufgabe 4-10 Ciprofadol

Bei Ciprofadol (Verbindung **L**) handelt es sich um ein opioides Analgetikum, welches als ein gemischter Agonist/Antagonist des  $\mu$ -Opioidrezeptors fungiert. In geringen Dosen wirkt es als Partialantagonist des Morphins, in hohen Dosen verhält es sich eher als Vollagonist. Die Synthese von Ciprofadol gelang erstmals Ende der 1970er Jahre bei Eli Lilly.

Ciprofadol ist gemäß der folgenden zwölfstufigen Synthese zugänglich:



- Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **E**, **G** sowie **I1/I2** bis **K** an. (Hinweise: Bei **I1** und **I2** handelt es sich um Konstitutionsisomere. Die Verbindungen **C**, **D** und **E** enthalten jeweils drei Sauerstoffatome, **B** enthält 4 Sauerstoffatome.)
- Um welche Gase handelt es sich bei den Verbindungen **X** und **Y**.
- Wie wird das bei der Umsetzung von **F** zu **G** verwendete Reagenz genannt?

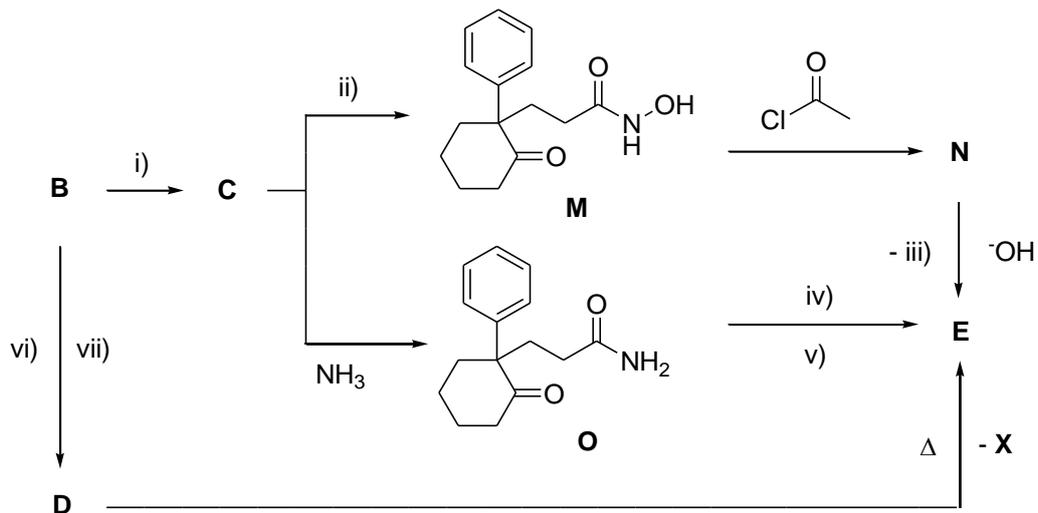
Die oben gezeigte Synthese ist eine racemische Synthese. Das aktive Isomer des Ciprofadols weist bei beiden Stereozentren eine R-Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur auf.

- Zeichnen Sie die Strukturformel des aktiven Isomers von Ciprofadol unter Berücksichtigung der (R, R)-Stereochemie. Zeichnen Sie den Bicyklus dabei in der Sesselformation.

Die zwei Schlüsselschritte der obigen Synthese sind die Cyclisierungen von **E** zu **F** sowie von **G** zu **H**.

- Formulieren Sie den Mechanismus der Cyclisierung von **G** zu **H**.

Die Reaktionssequenz von **B** über **C** und **D** zu **E** ist in der Literatur als Curtius-Reaktion bekannt. Neben dieser Reaktion existieren drei weitere Namensreaktionen, die ebenfalls eine Transformation von **B** zu **E** ermöglichen. Diese sind in dem nachfolgenden Schema aufgezeigt:

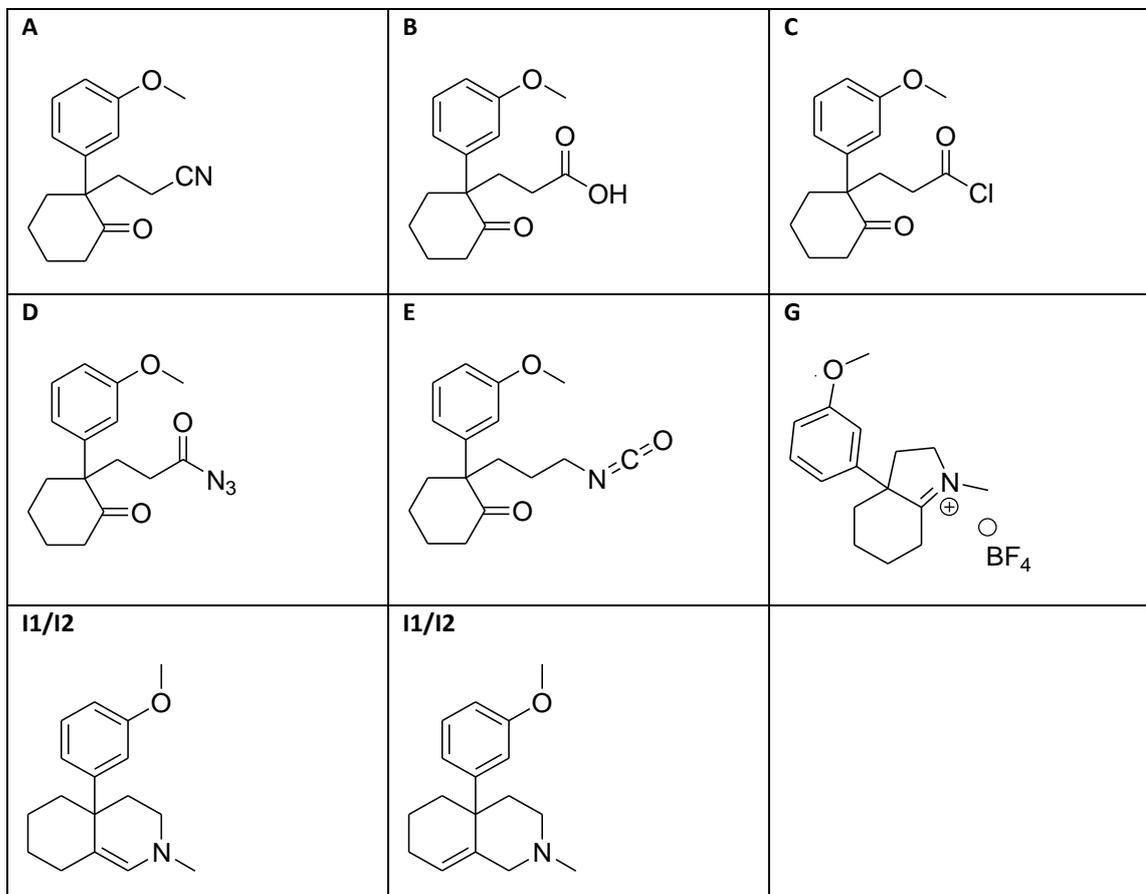


Me =  $\text{CH}_3$

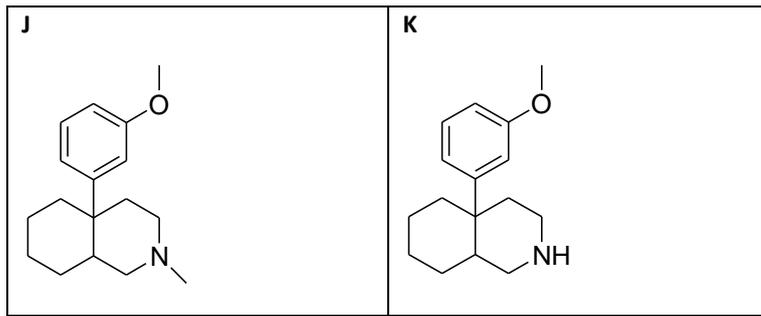
- f) Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **N**. Ordnen Sie aus den folgenden Verbindungen die Reagenzien **i)** bis **vii)** passend zu:  $\text{HN}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Ordnen Sie die folgenden drei Namensreaktionen den Reaktionen im obigen Schema passend zu: Hofmann-Umlagerung, Schmidt-Reaktion, Lossen-Abbau

### Lösung Aufgabe 4-10

a)



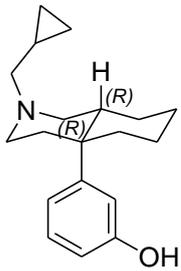




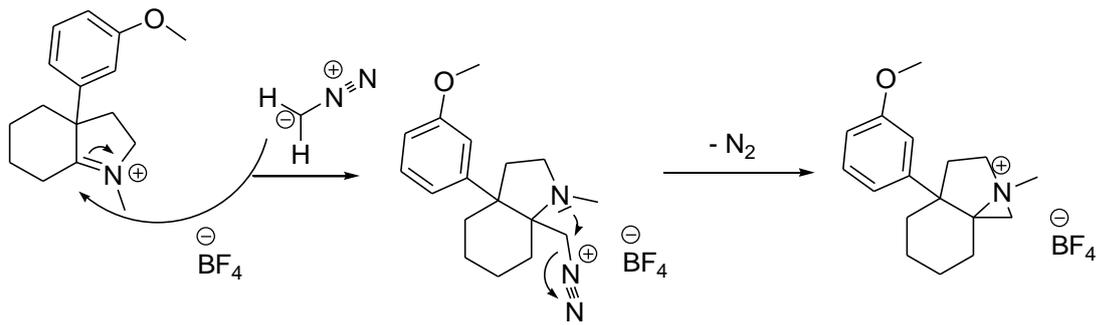
b)  $X = N_2$ ,  $Y = CO_2$

c) Meerwein-Salz bzw. Meerwein-Reagenz

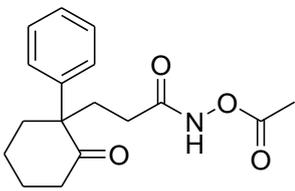
d)



e)



f)

<b>N</b> 	<b>i</b> $SO_2Cl_2$	<b>ii</b> $NH_2OH$	<b>iii</b> $CH_3COO^-$
<b>iv/v</b> $Br_2$	<b>iv/v</b> $NaOH$	<b>vi/vii</b> $HN_3$	<b>vi/vii</b> $H_2SO_4$

B-C-M-N-E = Lossen-Abbau

B-C-O-E = Hofmann-Abbau

B-D-E = Schmidt-Reaktion

Auswahlwettbewerb 4. Runde 2017

## Praktische Klausur

**Beginnen Sie erst, wenn das Startzeichen 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>Gebrauchte, verschmutzte Geräte</b>	reinigen Sie diese, wenn sie in mehreren Aufgabenteilen benötigt werden
<b>Atomare Massen</b>	benutzen Sie nur das beiliegende Periodensystem
<b>Ergebnisse</b>	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbögen schreiben, nichts anderes wird korrigiert
<b>Schmierpapier</b>	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet
<b>Ersatzantwortbögen</b>	erhalten Sie auf Anfrage
<b>Aufgabenheft</b>	Sie können es behalten

Viel Erfolg!

**Lesen Sie sich die Aufgaben zunächst in aller Ruhe durch. Planen Sie, wie viel Zeit Sie jeweils benötigen, vielleicht ist es sinnvoll Aufgaben nebeneinander zu bearbeiten.**

**Bitte stellen Sie gemeinschaftliche Chemikalien sofort nach Gebrauch an den Standort zurück!**

Sicherheitsvorschriften:

Bei der Arbeit im Labor immer Labormantel und Schutzbrille tragen!

## ICHO 2017 4. Runde Praxis

### Aufgabe 4-11 Synthese von Glucosepentaacetat

In diesem Experiment wird das Pentaacetylderivat von Glucose durch Veresterung von Glucose mit Essigsäureanhydrid hergestellt.

#### Arbeitsmaterialien:

#### Geräte:

Stativ, Stativklammern und Muffen (jeweils 2 x), 100-mL-Rundhalskolben, 100-mL-Rundhalskolben, 2 Korkringe, Rückflusskühler, Schläuche, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, Ölbad, 400 mL Becherglas, Spatel, Glasstab, Glasstab mit Wischer, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, Papierfilter (4 Rundfilter), Plastischüssel, tariertes 100-mL-Becherglas mit Nummer für Produkt

#### Chemikalien:

D-Glucose (4 g in Rollrandglas)	
Natriumacetat (Trihydrat) (2 g in Rollrandglas)	
Essigsäureanhydrid (18 mL, im Abzug)	
Ethanol	
Silikon-Öl für Ölbad	
demineralisiertes Wasser	
Eis	

#### Durchführung:

In einem 100-mL-Rundkolben wird eine Suspension aus 4 g D-Glucose (0,02 mol), 2 g Natriumacetat (0,01 mol) und 18 mL Essigsäureanhydrid (0,2 mol) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und für 10 Minuten bei leichtem Sieden gehalten. Die heiße Reaktionsmischung wird anschließend in 250 mL Eiswasser gegeben. Das sich abscheidende Öl wird bis zur Verfestigung gerührt und das Reaktionsgemisch dann weitere zehn Minuten unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert und mit etwa 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird im Rundkolben zweimal aus Ethanol umkristallisiert und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

### Entsorgung:

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

- Bestimmen Sie die theoretische und Ihre Ausbeute in % bezogen auf D-Glucose.
- Zeichnen Sie eine Strukturformel des Produktes.
- Der Schmelzpunkt des Produktes kann unter Umständen stark variieren. Woran könnte dies liegen?

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.

## Aufgabe 4-12 Quantitative Analyse von Kupfer und Lanthan nebeneinander

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

### Geräte:

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

### Chemikalien:

Probelösung mit $\text{Cu}^{2+}$ und $\text{La}^{3+}$ (perchlorsauer)	
DinatriumEDTA-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$	
Natriumacetat ( $\text{NaOOCCH}_3$ )	
Xylenolorange-Indikatorverreibung (am Ende der Laborbank)	
verd. Essigsäure ( $c(\text{AcOH}) = 2 \text{ mol/L}$ ) (auf der Laborbank)	
Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ (auf der Laborbank)	
Kaliumiodid (KI)	
Natriumthiosulfat-Maßlösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$	
Stärkelösung	
demineralisiertes Wasser	

### Durchführung:

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

### Komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Lanthan

Genau 25 mL der Probelösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Nach Zugabe von etwa 3 mL verdünnter Essigsäure und 4 gehäuften Spateln Natriumacetat sollte der pH-Wert der Lösung bei 5-6 liegen. Nun werden etwa drei Mikrospatel Xylenorange-Indikatorverreibung hinzugesetzt. Die Lösung sollte jetzt rotviolett gefärbt sein. Ist dies nicht der Fall, wird mit weiterem Natriumacetat versetzt. Die Lösung wird mit Na<sub>2</sub>EDTA-Maßlösung,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ , von rotviolett nach einem leuchtenden, leicht fluoreszierenden Hellgrün titriert. Kurz vor Ende der Titration sollte man die Maßlösung langsam zugeben, da die Endpunktseinstellung etwas schleppend verläuft (Gefahr der Übertitration). Hinweis: Die Mischung sollte für einen Farbvergleich einmal übertitriert werden.

### Iodometrische Bestimmung des Kupfergehaltes

Genau 25 mL der Probelösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit 15 mL Schwefelsäure,  $c = 2 \text{ mol/L}$ , versetzt und auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Es wird mit einem gehäuften Spatel Kaliumiodid versetzt, umgeschwenkt und sofort mit Natriumthiosulfat-Maßlösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$ , bis zur hellen Gelbfärbung titriert. Kurz vor Ende werden etwa 2 mL Stärkelösung hinzugesetzt. Es wird bis zur Entfärbung der dunklen Lösung titriert. Die Lösung sollte für etwa 1 Minute farblos bleiben.

### Aufgaben:

- Tragen Sie in Ihrem Antwortbogen die Nummer Ihres Messkolbens (Probelösung) ein.*
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na<sub>2</sub>EDTA-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt.*
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt und berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta$  in mg/L an Kupfer in Ihrer Probelösung!*
- Berechnen Sie die Massenkonzentration  $\beta$  in mg/L an Lanthan in Ihrer Probelösung*

### Aufgabe 4-13

### Qualitative Analyse von Anionen

25 Punkte

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

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Gegen-Ionen sind Natrium- oder Kalium-Kationen, die aber nicht bestimmt werden müssen.

*Geräte:*

Mörser mit Pistill, 10 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Gasbrenner mit Vierfuß und Ceranplatte, Reagenzglaslammer, Gärröhrchen mit durchbohrtem Stopfen, Filtrierpapier, Trichter, Glasstab, pH-Papier, Spatel, Mikrospatel, 250-mL-Erlenmeyerkolben, 20 Einwegpipetten.

*Chemikalien:*

Analyseprobe	
verd. Salzsäure (HCl) (auf der Laborbank)	
verd. Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (auf der Laborbank)	
verd. Essigsäure (H <sub>3</sub> CCOOH) (auf der Laborbank)	
verd. Salpetersäure (HNO <sub>3</sub> ) (auf der Laborbank)	
Kaliumhydrogensulfat (KHSO <sub>4</sub> ) (am Ende der Laborbank)	
Silbernitrat-Lösung (AgNO <sub>3</sub> ) (am Ende der Laborbank)	
Bariumhydroxid-Lösung (Ba(OH) <sub>2</sub> ) (am Ende der Laborbank)	
Calciumchlorid-Lösung (CaCl <sub>2</sub> ) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO <sub>4</sub> ) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumiodid-Lösung (KI) (am Ende der Laborbank)	
Kaliumbromid-Lösung (KBr) (am Ende der Laborbank)	

Bariumnitrat-Lösung ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) (am Ende der Laborbank)	
ges. Ammoniumcarbonat-Lösung ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) (am Ende der Laborbank)	
konz. Ammoniak-Lösung ( $\text{NH}_3$ (aq)) (im Abzug)	
demineralisiertes Wasser	

### Aufgaben:

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

Folgende **Nachweise** werden empfohlen:

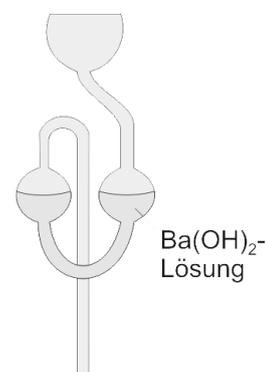
Mischen Sie zu allererst Ihr Salzgemisch intensiv im Mörser. Acetat und Carbonat werden direkt aus der Ursubstanz nachgewiesen, für die anderen Nachweise wird ein Teil des Salzgemisches in demineralisiertem Wasser gelöst. Es wird empfohlen, beim Fällern, Lösen etc. immer kurz zu kochen, da sich Niederschläge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

#### Nachweis von Acetat:

Ein Teil der Substanz wird im Mörser mit Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) verrieben. Bei Anwesenheit von  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$  ist der Geruch von Essigsäure wahrzunehmen. Störungen: keine

#### Nachweis von Carbonat:

Ein Teil der Substanz wird in einem Reagenzglas mit verdünnter Säure übergossen und das Reagenzglas sofort mit einem durchbohrten Stopfen und einem, mit frisch filtrierter, gesättigter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung befülltem Gärröhrchen, verschlossen. Bei Anwesenheit von  $\text{CO}_3^{2-}$  ist eine Trübung der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durch  $\text{BaCO}_3$  festzustellen. Störungen: keine



#### Nachweis von Oxalat:

Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung versetzt. Es können fallen:  $\text{CaCO}_3$  (weiß),  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (weiß).  $\text{CaSO}_4$  fällt erst bei sehr hohen Konzentrationen.  $\text{CaCO}_3$  löst sich in verd.  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  und wird so vom Oxalat abgetrennt. Das  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung versetzt. Eine Entfärbung zeigt Oxalat an. Störungen: keine.

#### Nachweis von Sulfat:

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

#### Nachweis von Chlorid, Bromid und Iodid

Ein Teil der in Wasser gelösten Probenlösung wird zuerst mit verd.  $\text{HNO}_3$  und dann mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt.

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

Der verbliebene Niederschlag der  $\text{AgNO}_3$ -Fällung wird mit konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung behandelt (Abzug!). Es lösen sich:  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$ . Ein gelber Rückstand deutet auf Iodid hin. Das Filtrat wird mit  $\text{KI}$ -Lösung versetzt. Ein Niederschlag zeigt Chlorid und/oder Bromid an.

# IChO 2017 Theorie

## Aufgabe 1: Herstellung von Propen mittels heterogener Katalyse

Propen (auch Propylen) ist eine der wichtigsten Chemikalien für die petrochemische Industrie, sowohl in Thailand als auch weltweit. Ein typisches Beispiel für die Verwendung von Propen ist die Herstellung von Polypropylen (PP).

### Teil A

Propen kann über direkte Dehydrierung von Propan in Gegenwart eines heterogenen Katalysators synthetisiert werden, jedoch ist diese Reaktion nicht wirtschaftlich.

Informationen:  $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77 \times H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ ,  $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05 \times H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ , and  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19 \times H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ .  $H_{\text{bond}}$  bezeichnet jeweils die durchschnittliche Bindungsenthalpie der angegebenen Bindung.

**1-A1)** Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie der direkten Dehydrierung von Propan. Notieren Sie Ihren Lösungsweg und geben Sie Ihre Antwort in Vielfachen von  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$  an.

**1-A2)** Der Anteil von Propen kann nur schwer erhöht werden, indem der Druck bei konstanter Temperatur erhöht wird. Welches Gesetz oder Prinzip erklärt diese Tatsache am besten? Markieren Sie Ihre Antwort mit **genau einem** "✓".

- Boylesches Gesetz
- Charlessches Gesetz
- Daltonsches Gesetz
- Raoultisches Gesetz
- Prinzip von Le Chatelier

**1-A3)** Das System befinde sich anfangs im Gleichgewicht. Geben Sie in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus **1-A1** an, welche Zusammenstellungen von Vorzeichen der folgenden thermodynamischen Größen bei der direkten Dehydrierung von Propan möglich sind.

Markieren Sie Ihre Antwort(en) mit einem "✓" in dem/den zugehörigen Kästchen.

- |                          | $\Delta H$          | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $T^*$     |
|--------------------------|---------------------|------------|------------|-----------|
| <input type="checkbox"/> | -                   | +          | +          | niedriger |
| <input type="checkbox"/> | -                   | +          | -          | höher     |
| <input type="checkbox"/> | -                   | -          | +          | niedriger |
| <input type="checkbox"/> | -                   | -          | -          | höher     |
| <input type="checkbox"/> | +                   | +          | +          | niedriger |
| <input type="checkbox"/> | +                   | +          | -          | höher     |
| <input type="checkbox"/> | +                   | -          | +          | niedriger |
| <input type="checkbox"/> | +                   | -          | -          | höher     |
| <input type="checkbox"/> | Keine der Antworten |            |            |           |

\* Relativ zur Ausgangstemperatur bei gleichbleibenden Partialdrücken.

## Teil B

Die oxidative Dehydrierung (ODH) in einer Sauerstoffatmosphäre mittels Feststoffkatalysatoren wie z. B. Vanadiumoxiden ist eine bessere Alternative für die Herstellung großer Mengen von Propen. Obwohl diese Reaktion immer noch intensiv erforscht wird, setzt man aufgrund der immensen Vorteile gegenüber der direkten Dehydrierung große Hoffnungen auf sie.

**1-B)** Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, das heißt des Propanverbrauchs, ist:

$$r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left( \frac{p^\circ}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^\circ}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}$$

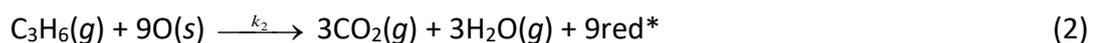
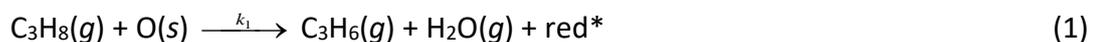
$k_{red}$  und  $k_{ox}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion des Metalloxid-Katalysators durch Propan und der Oxidation des Katalysators durch Sauerstoff.  $p^\circ$  bezeichnet den Standarddruck (1 bar). Messungen bei 600 K ergaben, dass die Oxidation des Katalysators 100000 mal schneller erfolgt als die Oxidation von Propan. Unter diesen Bedingungen ist die

Geschwindigkeit der Reaktion  $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^\circ}$  mit der gemessenen

Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs} = 0,062 \text{ mol s}^{-1}$ . Ein mit dem Katalysator gefüllter Reaktor wird kontinuierlich mit einer Mischung aus Propan und Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 1 bar durchströmt. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{red}$  und  $k_{ox}$ , wenn der Partialdruck von Propan 0,10 bar beträgt und der Partialdruck von Propen vernachlässigbar ist.

## Teil C

Auf der Oberfläche des Metalloxidkatalysators befinden sich Sauerstoffatome, die die aktiven Zentren für die ODH sind. Red\* bezeichnet die reduzierte Form eines solchen aktiven Zentrums. O(s) bezeichnet ein Sauerstoffatom auf der Oberfläche des Katalysators. Ein Vorschlag für den Mechanismus der ODH in Gegenwart des Katalysators ist:



Mit  $\beta = \frac{\text{Anzahl der reduzierten Zentren}}{\text{Gesamtzahl der aktiven Zentren}}$

erhält man für die Geschwindigkeitsgesetze der drei obigen Reaktionen:

$$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta)$$

$$r_3 = k_3 p_{O_2} \beta$$

**1-C)** Berechnen Sie  $\beta$  als Funktion von  $k_1, k_2, k_3, p_{C_3H_8}, p_{C_3H_6}$  und  $p_{O_2}$ . Nehmen Sie an, dass die Anzahl der Sauerstoffatome auf der Oberfläche während der Reaktion konstant bleibt.

## Lösung Aufgabe 1 Herstellung von Propen mittels heterogener Katalyse

1-A1)

$$\begin{aligned}\Delta H_{rxn} &= -\{H_{bond}(C=C) + H_{bond}(C-C) + 6H_{bond}(C-H) + H_{bond}(H-H)\} \\ &\quad + \{2H_{bond}(C-C) + 8H_{bond}(C-H)\} \\ &= -\{1.77H_{bond}(C-C) + H_{bond}(C-C) + 6(1.19H_{bond}(C-C) + 1.05(1.19H_{bond}(C-C))\} \\ &\quad + \{2H_{bond}(C-C) + 8(1.19H_{bond}(C-C))\} \\ &= +0.360H_{bond}(C-C)\end{aligned}$$

1-A2) Le Chatelier's principle

1-A3) +       +       +       lower  
         +       +       -       higher

Teil B

1-B)

*From the information given, the oxidation step is much faster than the propane*

*reduction. Thus,  $\frac{1}{k_{red}P_{C_3H_8}} \gg \frac{1}{k_{ox}P_{O_2}}$ . (1 point)*

*We then have  $r_{C_3H_8} = k_{red}P_{C_3H_8}$ . (2 points)*

*Therefore,  $k_{obs} = k_{red} = 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ . (1 point)*

*Since  $k_{ox}P_{O_2} = 100,000k_{red}P_{C_3H_8}$ , (1 point)*

*$k_{ox} = 100,000(0.062 \text{ mol s}^{-1})(0.10)/(0.90) = 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$ . (2 points)*

*[Deduction of 1 point for incorrect unit(s). In any case, the total point for this question cannot be negative.]*

1-C)

*Consumption of oxygen atoms in steps 1+2 = Production of oxygen atoms in step 3*

$$r_1 + 9r_2 = 2r_3 \quad (3 \text{ points})$$

$$k_1P_{C_3H_8}(1-\beta) + 9k_2P_{C_3H_6}(1-\beta) = 2k_3P_{O_2}\beta \quad (1 \text{ point})$$

$$k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6} - \beta(k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6}) = 2k_3P_{O_2}\beta$$

$$\beta(k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6} + 2k_3P_{O_2}) = k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6}$$

$$\text{Thus, } \beta = \frac{k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6}}{k_1P_{C_3H_8} + 9k_2P_{C_3H_6} + 2k_3P_{O_2}} \quad (2 \text{ points})$$

**Aufgabe 2: Kinetischer Isotopeneffekt (KIE) und Nullpunktenergie von Molekülschwingungen (ZPE, «zero point energy»)**

**Berechnung von ZPE und KIE**

Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) bezeichnet eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion, wenn eines der Atome durch ein anderes Isotop ersetzt wird. Der KIE kann z.B. verwendet werden, um festzustellen, ob während einer Reaktion eine Bindung zu einem bestimmten Wasserstoffatom gebrochen wird. Mit Hilfe des Modells des harmonischen Oszillators kann der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der C-H und C-D Bindungsaktivierung abgeschätzt werden ( $D = {}^2_1\text{H}$ ).

Die Schwingungsfrequenz ( $\nu$ ) eines harmonischen Oszillators ist:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$k$  ist die Kraftkonstante und  $\mu$  die reduzierte Masse.

Die Energien der Schwingungsniveaus eines Moleküls sind:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

$n$  ist die Schwingungsquantenzahl mit den möglichen Werten 0, 1, 2, ...

Die Energie des Grundzustandes ( $E_n$  mit  $n=0$ ) ist die **Nullpunktenergie (ZPE)**.

**2-A1)** Berechnen Sie die reduzierten Massen von C-H ( $\mu_{CH}$ ) und C-D ( $\mu_{CD}$ ) in atomaren Masseneinheiten. Nehmen Sie an, dass Deuterium die doppelte Masse von Wasserstoff hat.

Wenn Sie  $\mu_{CH}$  und  $\mu_{CD}$  nicht berechnen können, verwenden Sie  $\mu_{CH} = 1,008$  und  $\mu_{CD} = 2,016$  für alle folgenden Aufgabenteile. Beachten Sie, dass die Ersatzwerte nicht zwingend den tatsächlichen Werten ähneln.

**2-A2)** Die Wellenzahl einer C-H Schwingung ist  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Berechnen Sie die Wellenzahl der entsprechenden C-D Schwingung (in  $\text{cm}^{-1}$ ). Nehmen Sie an, dass die Kraftkonstanten ( $k$ ) der C-H und C-D Bindungen identisch sind.

**2-A3)** Berechnen Sie aus den C-H und C-D Schwingungsfrequenzen (**2-A2**) die Nullpunktenergien (ZPE) der C-H und C-D Schwingungen in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Wenn Sie die Nullpunktenergien (ZPE) nicht berechnen können, verwenden Sie  $ZPE_{CH} = 7,23\text{ kJ mol}^{-1}$  und  $ZPE_{CD} = 2,15\text{ kJ mol}^{-1}$  für alle folgenden Aufgabenteile. Beachten Sie, dass die Ersatzwerte nicht zwingend den tatsächlichen Werten ähneln.

### Kinetischer Isotopeneffekt (KIE)

Aufgrund der unterschiedlichen Nullpunktenergien reagieren protonierte Verbindungen und ihre deuterierten Analoga unterschiedlich schnell.

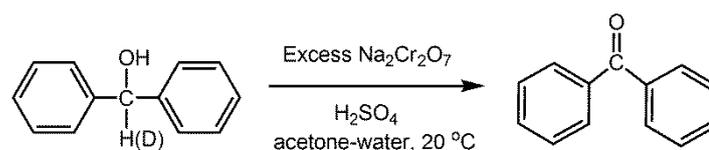
Die Größe des kinetischen Isotopeneffekts wird durch den Unterschied der Nullpunktenergien (ZPE) der C-H und C-D Bindungen bestimmt, da die Energien der Übergangszustände der C-H und der C-D Bindungsdissoziation und die Energien beider Produkte identisch sind.

**2-A4)** Berechnen Sie den Unterschied der Dissoziationsenergien (BDE) der C-H und C-D Bindungen ( $BDE_{CD} - BDE_{CH}$ ) in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

**2-A5)** Berechnen Sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der C-H/C-D Bindungsdissoziationen ( $k_{CH}/k_{CD}$ ) bei  $25\text{ °C}$ . Nehmen Sie dabei an, dass die Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) der C-H/C-D Bindungsdissoziationen den jeweiligen Bindungsdissoziationsenergien entsprechen. Nehmen Sie weiterhin an, dass der Arrhenius-Faktor beider Bindungsdissoziationen gleich ist.

### Aufklärung eines Reaktionsmechanismus mittels des KIE

Es wurde die Oxidation von Diphenylmethanol und seinem deuterierten Analogon mit einem Überschuss von Chromsäure untersucht.



**2-A6)** Als Ergebnis des Experiments wurden zwei Graphen erhalten (Abb. 2a und 2b), aus denen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung bestimmt werden

können.  $C_0$  ist die Anfangskonzentration von Diphenylmethanol,  $C_t$  dessen Konzentration zur Zeit  $t$ .

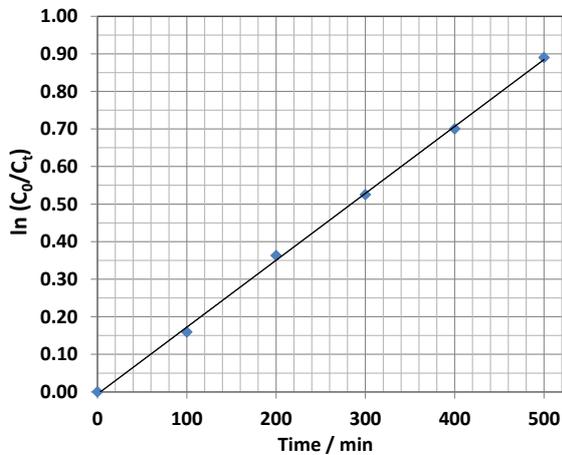


Abbildung 2a

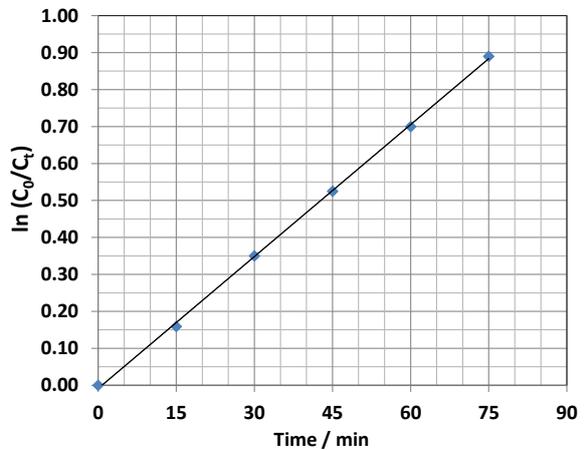


Abbildung 2b

Welche Abbildung zeigt die Kinetik der Oxidation von deuteriertem bzw. nicht deuteriertem Diphenylmethanol?

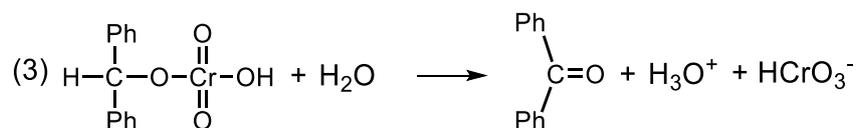
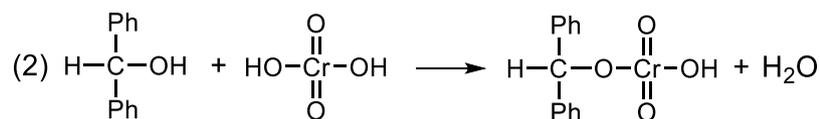
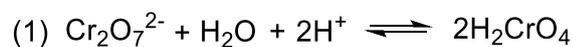
Markieren Sie jeweils **eines** der Kästchen mit "✓".

Oxidation von nicht deuteriertem Diphenylmethanol:  Abbildung 2a  Abbildung 2b

Oxidation von deuteriertem Diphenylmethanol:  Abbildung 2a  Abbildung 2b

**2-A7)** Berechnen Sie  $k_{CH}$ ,  $k_{CD}$  (in  $\text{min}^{-1}$ ) und das Verhältnis  $k_{CH}/k_{CD}$  der Geschwindigkeitskonstanten anhand der Graphen in **2-A6**.

**2-A8)** Als Mechanismus der Reaktion wurde vorgeschlagen:



Welcher Reaktionsschritt ist, basierend auf den Ergebnissen aus 2-A6 und 2-A7, geschwindigkeitsbestimmend?

Markieren Sie eines der Kästchen mit "✓".

- Reaktion (1)  
 Reaktion (2)  
 Reaktion (3)

Teil B

2-A1)

Full credit will also be given using  $m_H = 1.00$  amu,  $m_D = 2.014$  or  $2.00$  amu.

$$\mu_{CH} = \frac{m_C m_H}{m_C + m_H} = \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$= \frac{12.11}{13.02} = 0.9299 \text{ amu} \quad (0.5 \text{ point})$$

If the answer is not in atomic mass unit, 0.5 point will be deducted.

$$\mu_{CD} = \frac{m_C m_D}{m_C + m_D} = \frac{(12.01)(2 \times 1.008)}{12.01 + (2 \times 1.008)} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$= \frac{24.21}{14.03} = 1.726 \text{ amu} \quad (0.5 \text{ point})$$

2-A2)

1. Use the correct reduced mass.

$$v_{CH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{CH}}}$$

$$v_{CD} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{CD}}}$$

$$\frac{v_{CH}}{v_{CD}} = \sqrt{\frac{\mu_{CD}}{\mu_{CH}}} = \sqrt{\frac{1.726}{0.9299}} = \sqrt{1.856} = 1.362 \quad (1 \text{ point})$$

$$v_{CD} = \frac{v_{CH}}{1.362} = \frac{2900}{1.362} = 2129 \text{ cm}^{-1} \quad (1 \text{ point})$$

2. Use the reduced mass given.

$$\frac{v_{CH}}{v_{CD}} = \sqrt{\frac{\mu_{CD}}{\mu_{CH}}} = \sqrt{\frac{2.016}{1.008}} = \sqrt{2.000} = 1.414 \quad (1 \text{ point})$$

$$v_{CD} = \frac{v_{CH}}{1.414} = \frac{2900}{1.414} = 2051 \text{ cm}^{-1} \quad (1 \text{ point})$$

Alternatively, full credit is given when students use  $v_{CH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{CH}}}$  to evaluate

force constant, then use the force constant to calculate  $v_{CD}$ . In this case, if the  $v_{CD}$  is wrong, but the force constant  $k$  is correct, only 1 point will be given.

2-A3)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{ZPE} = E_{n=0} = \frac{1}{2} h\nu \quad (1 \text{ point})$$

$$\begin{aligned} \text{ZPE}_{\text{CH}} &= \frac{1}{2} h\nu_{\text{CH}} \\ &= \frac{1}{2} (6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}) (2900 \text{ cm}^{-1}) (2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kJ}) \\ &= 17.35 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3 \text{ points}) \end{aligned}$$

If either calculation error or wrong unit is found, 0.5 point will be deducted.

If one of the conversion factors is missing, 1 point will be deducted.

If one of the conversion factors is missing and either calculation error or wrong unit is found, 1.5 points will be deducted.

If two of the conversion factors are missing, 2 points will be deducted.

If two of the conversion factors are missing and either calculation error or wrong unit is found, 2.5 points will be deducted.

Either 1. or 2. below is accepted.

1. Use the correct reduced mass.

$$\begin{aligned} \text{ZPE}_{\text{CD}} &= \frac{1}{2} h\nu_{\text{CD}} \\ &= \frac{1}{2} (6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}) (2129 \text{ cm}^{-1}) (2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kJ}) \\ &= 12.73 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3 \text{ points}) \end{aligned}$$

2. Use the given reduced mass.

$$\begin{aligned} \text{ZPE}_{\text{CD}} &= \frac{1}{2} h\nu_{\text{CD}} \\ &= \frac{1}{2} (6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}) (2051 \text{ cm}^{-1}) (2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kJ}) \\ &= 12.27 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3 \text{ points}) \end{aligned}$$

2-A5)

From the  $ZPE_{CH}$  and  $ZPE_{CD}$  in question 2-A3),

1. Use the correct reduced mass.

$$\begin{aligned}BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.35 - 12.73 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 4.62 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. Use the given reduced mass.

$$\begin{aligned}BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.35 - 12.27 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 5.08 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. Use the given ZPE.

$$\begin{aligned}BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 7.23 - 2.15 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 5.08 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

2-A6)

The oxidation of nondeuterated diphenylmethanol: Figure 2b

The oxidation of deuterated diphenylmethanol: Figure 2a

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{CH}t \quad \ln \frac{C_0}{C_t} = k_{CD}t \quad (1 \text{ point})$$

$$k_{CH} = 0.012 \text{ min}^{-1} \quad (\text{from the slope of the plot in Figure 2b}) \quad (1.5 \text{ points})$$

$$\text{Example: } k_{CH} = \frac{0.70 - 0.35}{60 - 30} = 0.012 \text{ min}^{-1}$$

[If  $k_{CH}$  is calculated from the slope of the plot in Figure 2a, 1 point will be deducted.]

$$k_{CD} = 0.0018 \text{ min}^{-1} \quad (\text{from the slope of the plot in Figure 2a}) \quad (1.5 \text{ points})$$

$$\text{Example: } k_{CD} = \frac{0.70 - 0.35}{400 - 200} = 0.0018 \text{ min}^{-1}$$

[If  $k_{CD}$  is calculated from the slope of the plot in Figure 2b, 1 point will be deducted.]

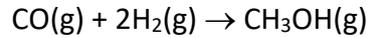
$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \frac{0.012}{0.0018} = 6.7 \quad (1 \text{ point})$$

2-A8) Schritt 3

### Aufgabe 3: Thermodynamik chemischer Reaktionen

#### Teil A.

Methanol wird industriell aus einer Mischung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem Zinkoxid/Kupferoxid-Katalysator hergestellt:



Die Standardbildungsenthalpien ( $\Delta H_f^\circ$ ) und die absoluten Entropien ( $S^\circ$ ) für jedes der drei Gase bei Raumtemperatur (298 K) und einem Standarddruck (1 bar) sind hier gegeben.

Gas	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CO(g)	-111	198
H <sub>2</sub> (g)	0	131
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201	240

**3-A1)** Berechnen Sie  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  und  $K_p$  der Reaktion bei 298 K.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \dots\dots\dots && \text{kJ} \\ \Delta S^\circ &= \dots\dots\dots && \text{J K}^{-1} \\ \Delta G^\circ &= \dots\dots\dots && \text{kJ} \\ \\ K_p &= \dots\dots\dots\end{aligned}$$

Wenn Sie keinen Wert für  $K_p$  bei 298 K in **3-A1** erhalten haben, verwenden Sie für weitere Berechnungen  $K_p = 9 \times 10^5$ .

**3-A2)** Ein kommerzieller Reaktor wird bei einer Temperatur von 600 K betrieben. Berechnen Sie  $K_p$  bei dieser Temperatur unter der Annahme, dass  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  temperaturunabhängig sind.

$$K_p = \dots\dots\dots$$

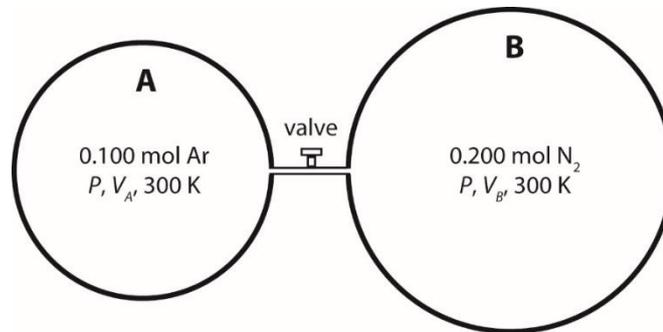
Wenn Sie keinen Wert für  $K_p$  bei 600 K in **3-A2** erhalten haben, verwenden Sie für weitere Berechnungen  $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ .

**3-A3)** Bei der industriellen Methanolproduktion strömt eine Gasmischung, die 2,00 mol H<sub>2</sub> für jedes Mol CO enthält, in den Reaktor. Der Stoffmengenanteil von Methanol im ausströmenden Gas wurde zu 0,18 bestimmt. Wie hoch ist der Gesamtdruck im Reaktor bei einer Temperatur von 600 K unter der Annahme, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hat?

**Berechnung:** Gesamtdruck = ..... bar.

**Teil B**

**3-B)** Betrachten Sie das folgende geschlossene System bei 300 K. Es besteht aus 2 Gefäßen, die durch ein geschlossenes Ventil („valve“) mit vernachlässigbarem Volumen getrennt sind. Gefäß A und Gefäß B enthalten 0,100 mol Argon bzw. 0,200 mol Stickstoff beim selben Druck. Die Gefäßvolumina  $V_A$  und  $V_B$  werden so gewählt, dass sich die Gase ideal verhalten.



Nachdem das Ventil langsam geöffnet worden ist, stellt sich das Gleichgewicht im System ein. Es wird angenommen, dass die beiden Gase eine ideale Mischung bilden. Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  bei 300 K.

**Berechnung:**  $\Delta G = \dots\dots\dots J$

3-A1)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ (\text{reaction}) &= \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^\circ (\text{CO}) - 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2) && \text{kJ} \\ &= -201 - (-111) - 2(0) && \text{kJ} \\ \Delta H^\circ &= \dots\dots\dots -90 \dots\dots\dots && \text{kJ} \\ \Delta S^\circ (\text{reaction}) &= S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - S^\circ (\text{CO}) - 2S^\circ (\text{H}_2) && \text{J K}^{-1} \\ &= 240 - (198) - 2(131) && \text{J K}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= \dots\dots\dots -220 \dots\dots\dots && \text{J K}^{-1} \\ \text{and } \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - [(298)(-220)/1000] && \text{kJ} \\ \Delta G^\circ &= \dots\dots\dots -24 \dots\dots\dots && \text{kJ} \end{aligned}$$

A value for the equilibrium constant,  $K_p$ , can be found from the expression,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

So that,

$$\begin{aligned} K_p &= \exp (-\Delta G^\circ/RT) \\ &= \exp [24000/(8.3145)(298)] \\ &= \exp (9.69) \\ K_p &= \dots\dots 1.6 \times 10^4 \dots\dots \end{aligned}$$

3-A2)

To find value of  $K_p$  at 600 K, we use the van't Hoff Isochore

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

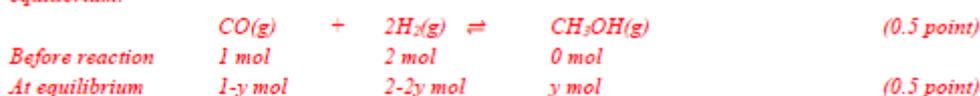
It follows that

$$\begin{aligned}\ln K_p(600) &= \ln K_p(298) + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right) \\ &= \ln (1.6 \times 10^4) + \frac{(-90 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right) \\ K_p &= 1.8 \times 10^{-4} \\ \text{or } K_p &= 1 \times 10^{-2} \text{ (if using } K_p, 298\text{K} = 9 \times 10^5 \rightarrow \text{fake value)}\end{aligned}$$

If you are unable to calculate  $K_p$  at 600 K in problem 3-A2), use  $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$  later on.

3-A3)

It is helpful to consider the amounts of different species present before the reaction and during the equilibrium.



The amount of methanol,  $y$  moles, can be found from the fact that the mole fraction of methanol is 0.18, so

$$\begin{aligned}0.18 &= \frac{\text{no. mol CH}_3\text{OH}}{\text{no. mol H}_2 + \text{no. mol CO} + \text{no. mol CH}_3\text{OH}} \\ &= \frac{y}{3-2y}\end{aligned}$$

$$\text{So, } y = 0.40 \text{ mol} \quad (1 \text{ point})$$

From the above, it is possible to find the mole fraction  $x$  of different species:

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{0.40}{3-(2 \times 0.40)} = 0.18 \quad (0.5 \text{ point})$$

$$x(\text{CO}) = \frac{1-0.40}{3-(2 \times 0.40)} = 0.27 \quad (0.5 \text{ point})$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{2-(2 \times 0.40)}{3-(2 \times 0.40)} = 0.55 \quad (0.5 \text{ point})$$

The corresponding partial pressures are

$$p(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.18 \times p_{\text{TOT}} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$p(\text{CO}) = 0.27 \times p_{\text{TOT}} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$\text{and } p(\text{H}_2) = 0.55 \times p_{\text{TOT}} \quad (0.5 \text{ point})$$

where  $p_{\text{TOT}}$  is the total pressure.

Since the reactor operates at 600 K,

$$K_p = 1.8 \times 10^{-4} = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2)^2} \quad (1 \text{ point})$$

$$= \frac{0.18 p_{\text{TOT}}}{0.27 p_{\text{TOT}} \times (0.55 p_{\text{TOT}})^2} \quad (1 \text{ point})$$

Solving this equation gives  $p_{\text{TOT}} = 111 \text{ bar}$

(or 15 bar if  $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$  is used)

Teil B

3-B)

At constant  $T$ ,  $\Delta U = 0$  and  $\Delta H = 0$ . (0.5 point)

$\Delta S$  of the process can be found as described below.

For an irreversible process (at constant pressure),  $q = -w = P\Delta V$ , while (0.5 point)

$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$  for a reversible process (at constant temperature). The change in

entropy can then be found from:  $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ . (0.5 point)

Therefore, for this process:  $\Delta S = n_A R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + n_B R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B}$  (1 point)

$$= 0.100 R \ln \frac{3}{1} + 0.200 R \ln \frac{3}{2} \quad (1 \text{ point})$$

$$= 1.59 \text{ J K}^{-1} \quad (1 \text{ point})$$

Lastly, the change in Gibbs free energy can be found as follows:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S \quad (0.5 \text{ point})$$

$$= -300 \times 1.59 = -477 \text{ J} \quad (1 \text{ point})$$

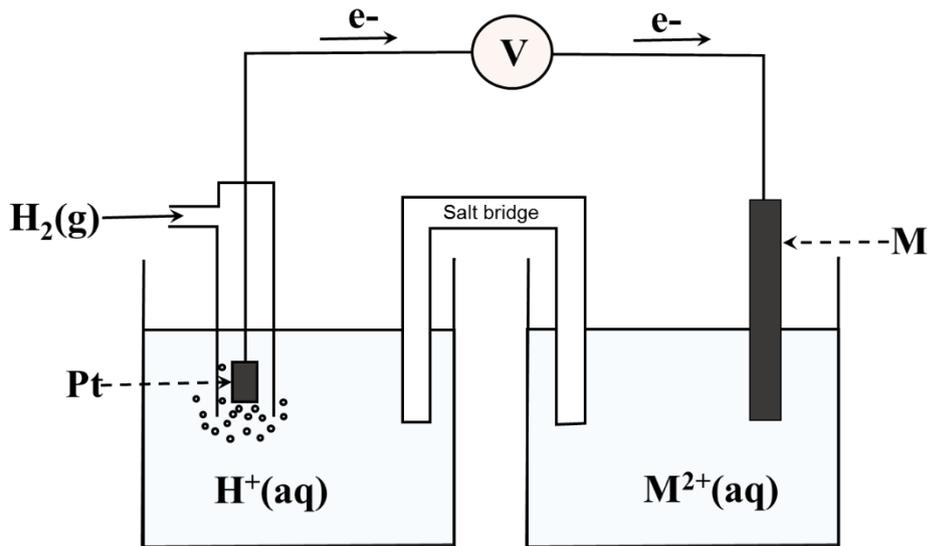
$$\Delta G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = -477 \text{ J}$$

If you are unable to calculate  $K_p$  at 298 K in problem **3-A1**), use  $K_p = 9 \times 10^5$  later on

## Aufgabe 4: Elektrochemie

### Teil A. Eine galvanische Zelle

Folgendes Experiment wird bei 30,00 °C durchgeführt. Eine elektrochemische Zelle besteht aus einer Wasserstoffhalbzelle  $[\text{Pt}(s)|\text{H}_2(g)|\text{H}^+(aq)]$ , die eine Platinelektrode in einer Pufferlösung umspült von Wasserstoffgas enthält. Diese Wasserstoffhalbzelle ist verbunden mit einer Halbzelle, in der ein Metalldraht (**M**) in eine Lösung von  $\text{M}^{2+}(aq)$  unbekannter Konzentration taucht. Die beiden Halbzellen sind mit einer Salzbrücke verbunden (siehe Abb. 1). Anmerkung: Die Standard-Reduktionspotentiale sind in Tab. 1 gegeben.



**Abbildung 1:**  
Die galvanische  
Zelle

**Tabelle 1:**  
Standard-

Reduktionspotentiale (Temperaturbereich 298-308 K)

Halbreaktion	$E^\circ$ (V)
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2,912
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2,899
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2,868
$\text{Er}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Er}(s)$	-2,000
$\text{Ti}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ti}(s)$	-1,630
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1,185
$\text{V}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{V}(s)$	-1,175
$\text{Cr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0,913
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0,403
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0,280
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0,138
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0,126
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0,000
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0,151

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}^{+}(\text{aq})$	+0,153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ge}(\text{s})$	+0,240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}(\text{s})$	+0,340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Tc}(\text{s})$	+0,400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ru}(\text{s})$	+0,455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{I}^{-}(\text{aq})$	+0,535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+0,755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{Hg}(\text{l})$	+0,797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}(\text{l})$	+0,851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Pt}(\text{s})$	+1,180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,010

**4-A1)** Der Reaktionsquotient der galvanischen Zelle bei 30,00 °C ist  $Q = 2,18 \times 10^{-4}$ , die elektromotorische Kraft beträgt +0,450 V. Berechnen Sie den Wert des Standard-Reduktionspotentials ( $E^\circ$ ) und identifizieren Sie so das Metall "M".

Hinweis:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

### Berechnungen

Das Standardreduktionspotential von M beträgt .....V  
(3 Nachkommastellen)

Daher handelt es sich bei "M" um .....

**4-A2)** Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung der spontan ablaufenden Zellreaktion an.

**4-A3)** Die unbekannte Konzentration der  $M^{2+}(aq)$ -Lösung in der Zelle (Abb. 1) kann durch iodometrische Titration ermittelt werden: Ein 25,00 cm<sup>3</sup> Aliquot der  $M^{2+}(aq)$ -Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und ein Überschuss an KI wird zugesetzt. 25,05 cm<sup>3</sup> einer 0,800 mol dm<sup>-3</sup> Natriumthiosulfatlösung werden bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht. Geben Sie alle für diese Titration relevanten Redoxreaktionen an und berechnen Sie die Konzentration der  $M^{2+}(aq)$ -Lösung.

### Berechnungen

Die Konzentration der  $M^{2+}(aq)$ -Lösung beträgt .....mol dm<sup>-3</sup>  
(3 Nachkommastellen)

Wenn Sie hier keinen Wert erhalten, verwenden Sie  $c(M^{2+}) = 0,950 \text{ mol dm}^{-3}$  für die folgenden Berechnungen.

**4-A4)** Wenn die Wasserstoffhalbzelle aus Abb. 1 mit Wasserstoffgas unter 0,360 bar umspült wird und die Platinelektrode in 500 cm<sup>3</sup> einer Pufferlösung eintaucht, welche 0,050 mol Milchsäure (HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) und 0,025 mol Natriumlactat (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na) enthält, beträgt die elektromotorische Kraft der Zelle +0,534 V. Berechnen Sie den pH-Wert der Pufferlösung sowie die Säurekonstante ( $K_a$ ) von Milchsäure bei 30,00 °C.

### Berechnung des pH-Wertes der Pufferlösung

Der pH-Wert der Pufferlösung ist .....  
(2 Nachkommastellen)

Wenn Sie hier kein Ergebnis erhalten, verwenden Sie pH = 3,46 für weitere Berechnungen.

### Berechnung der Säurekonstante ( $K_a$ ) von Milchsäure

Die Säurekonstante von Milchsäure beträgt .....

(2 Nachkommastellen)

4-A1)

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{cell}} - (RT/nF) \ln Q \\ +0.450 &= E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303.15 \text{ K}) \ln 2.18 \times 10^{-4}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \quad (1 \text{ points}) \\ +0.450 &= E^{\circ}_{\text{cell}} + 0.110, \quad (0.5 \text{ point}) \end{aligned}$$

$$\text{then } E^{\circ}_{\text{cell}} = +0.450 \text{ V} - 0.110 \text{ V} = +0.340 \text{ V} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$\begin{aligned} \text{Therefore, } E^{\circ}_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} \\ +0.340 \text{ V} &= E^{\circ}_{\text{cathode}} - 0.000 \text{ V}; E^{\circ}_{\text{cathode}} = +0.340 \text{ V} \quad (0.5 \text{ point}) \end{aligned}$$

The standard reduction potential of **M** is .....+0.340.....V (0.5 point)  
(answer with 3 digits after decimal point)

Therefore, the metal "**M**" strip is .....Cu(s)..... (1 point)

4-A2)



1 point for correct balanced equation. If students choose a wrong metal (**M**) from 4-A1 but they write the correct balanced equation, they still get 1 point.

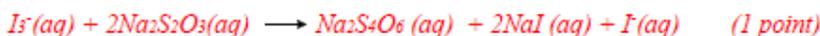
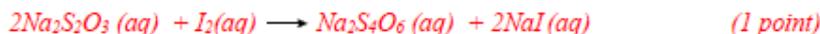
4-A3)

Iodometric titration of copper is based on the oxidation of iodide to iodine by copper (II) ions

Reactions taking place,



This is followed during titration by the reaction of iodine with the thiosulfate:



At equivalent point,

$$\text{mol of Cu}^{2+} = \text{mol of S}_2\text{O}_3^{2-} \quad (1 \text{ point})$$

$$(C_{\text{Cu}^{2+}} \times V_{\text{Cu}^{2+}}/1000) = (C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}/1000)$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = (0.800 \text{ mol dm}^{-3} \times 25.05 \text{ cm}^3) / 25.00 \text{ cm}^3 \quad (1 \text{ point})$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.802 \text{ mol dm}^{-3} \quad (0.5 \text{ point})$$

The concentration of  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  solution is ..... 0.802 ..... mol dm<sup>-3</sup> (0.5 point)

4-A4)

From the Nernst's equation:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (RT/nF) \ln ([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2} \times [\text{Cu}^{2+}])$$

$$+0.534 \text{ V} = +0.340 \text{ V} - \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303.15 \text{ K})}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ bar}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})} \quad (1 \text{ point})$$

$$-14.9 = \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ bar}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$3.52 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ bar}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})} \quad (1 \text{ point})$$

$$[\text{H}^+] = 3.19 \times 10^{-4} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$\text{pH} = 3.50$$

pH of the buffer solution is ..... 3.50 ..... (0.5 point)  
(answer with 2 digits after decimal point)

or

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (2.303 RT/nF) \log ([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2} \times [\text{Cu}^{2+}])$$

$$+0.534 \text{ V} = +0.340 \text{ V} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303.15 \text{ K})}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ bar}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$-6.45 = \log \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ atm}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$3.53 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.360 \text{ atm}) \times (0.802 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$[\text{H}^+] = 3.19 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.50 \text{ (2 digits)}$$

pH of the buffer solution is ..... 3.50 .....

Calculation of the dissociation( $K_a$ ) constant of lactic acid

The buffer solution composes of  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$  and  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ ,

the pH of the solution can be calculated from the Henderson-Hasselbalch Equation.

$$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}] = \frac{0.050 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = \frac{0.025 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3} \quad (0.5 \text{ point})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \right) \quad (1 \text{ point})$$

$$3.50 = \text{p}K_a + \log (0.050/0.10)$$

$$\text{p}K_a = 3.80 \quad (0.5 \text{ point})$$

$$K_a = 1.58 \times 10^{-4} \quad (0.5 \text{ point})$$

The dissociation constant of lactic acid is ..... $1.58 \times 10^{-4}$ ..... (0.5 point)

### Aufgabe 5: Phosphat und Silikat im Boden

Die Verteilung sowie die Mobilität von Phosphor im Boden werden normalerweise durch sequentielle Extraktion untersucht. Diese wird unter Verwendung saurer oder basischer Reagenzien ausgeführt und löst Phosphor aus dem Boden.

Eine Bodenprobe wurde wie folgt extrahiert und analysiert.

#### **Teil A. Bestimmung der Gesamtgehalte von Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) und Silikat ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )**

Aus 5,00 g einer Bodenprobe wurden Phosphor und Silizium vollständig extrahiert. Die Lösung wurde auf ein Volumen von  $50,0 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. Darin wurden die Konzentrationen von Phosphor und Silizium zu  $5,16 \text{ mg dm}^{-3}$  beziehungsweise  $5,35 \text{ mg dm}^{-3}$  gemessen.

**5-A1)** Berechnen Sie die Masse von  $\text{PO}_4^{3-}$  in mg pro 1,00 g Bodenprobe.

#### **Berechnungen**

$\therefore$  1 g Boden enthält  $\text{PO}_4^{3-} =$  \_\_\_\_\_ mg (3 Nachkommastellen)

**5-A2)** Berechnen Sie die Masse von  $\text{SiO}_4^{4-}$  in mg pro 1,00 g Bodenprobe.

#### **Berechnungen**

$\therefore$  1 g Boden enthält  $\text{SiO}_4^{4-} =$  \_\_\_\_\_ mg (3 Nachkommastellen)

#### **Teil B. Bestimmung von $\text{PO}_4^{3-}$ in saurem Extrakt**

Phosphat kann mit Hilfe der Molybdänblau-Methode bestimmt werden. Ein Mol Phosphat wird dabei in ein Mol Molybdänblau überführt. Diese Methode wird verwendet, um Phosphat in saurem Bodenextrakt zu bestimmen. Die Absorbanz (A) und die Transmission (T) werden bei 800 nm gemessen. Der molare Absorptionskoeffizient von Molybdänblau beträgt  $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und alle Messungen werden in einer 1,00-cm-Küvette ausgeführt.

Transmission und Absorbanz sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

I ist die Intensität des durchgehenden und  $I_0$  die des einfallenden Lichtes.

**5-B1)** Wird eine Probe mit hoher Phosphatkonzentration untersucht, so wird eine Referenzlösung mit  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  Molybdänblau gemessen und deren Absorbanz auf Null gesetzt. Als Transmission der Probenlösung wird danach als 0,55 angezeigt. Berechnen Sie die Konzentration von Phosphat ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) in der Probenlösung.

#### **Berechnungen**

$\therefore$  Phosphatkonzentration in der Probenlösung = \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$

### Teil C. Bestimmung von $\text{PO}_4^{3-}$ und $\text{SiO}_4^{4-}$ in basischem Extrakt

In basischer Lösung reagieren Phosphat- und Silikationen mit Molybdat zu gelbem Molybdophosphat beziehungsweise -silikat. Deren Reduktion mittels Ascorbinsäure liefert intensiv gefärbte Molybdänblau-Verbindungen. Das Absorptionsmaximum beider Komplexe liegt bei 800 nm. Der Zusatz von Weinsäure verhindert, dass Silikat die Phosphatmessung stört.

Eine Verdünnungsreihe einer Phosphat-Standardlösung wird einmal mit Weinsäurezusatz, einmal ohne Weinsäurezusatz vermessen. Eine Silikat-Verdünnungsreihe wird nur ohne Weinsäurezusatz vermessen. Die linearen Gleichungen für diese Kalibriergeraden lauten:

Bedingungen	lineare Gleichung
Phosphat mit sowie ohne Weinsäure	$y = 6720 x_1$
Silikat ohne Weinsäure	$y = 868 x_2$

y ... Absorbanz bei 800 nm,

$x_1$  ... Phosphatkonzentration in  $\text{mol dm}^{-3}$ ,

$x_2$  ... Silikatkonzentration in  $\text{mol dm}^{-3}$

Die Absorbanzen eines basischen Bodenextrakts bei 800 nm mit und ohne Weinsäurezusatz betragen 0,267 beziehungsweise 0,510.

**5-C1)** Berechnen Sie die Phosphatkonzentration im basischen Extrakt in  $\text{mol dm}^{-3}$  sowie die entsprechende Phosphorkonzentration in  $\text{mg dm}^{-3}$ .

#### Berechnungen

$$\therefore \text{Konzentration von } \text{PO}_4^{3-} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$$

(2 Nachkommastellen)

$$\therefore \text{Konzentration von P} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg dm}^{-3}$$

(2 Nachkommastellen)

**5-C2)** Berechnen Sie die Silikatkonzentration im basischen Extrakt in  $\text{mol dm}^{-3}$  sowie die entsprechende Siliziumkonzentration in  $\text{mg dm}^{-3}$ .

$$\text{Berechnungen } \therefore \text{Konzentration von } \text{SiO}_4^{4-} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$$

(2 Nachkommastellen)

$$\therefore \text{Konzentration von Si} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg dm}^{-3}$$

(2 Nachkommastellen)

#### Teil D. Aufkonzentration von Ammonium-phosphomolybdat

100 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Probelösung von Ammonium-phosphomolybdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) werden mit 5,0 cm<sup>3</sup> eines organischen Lösungsmittels extrahiert. Für eine Verbindung ist der Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  definiert als das Verhältnis ihrer Konzentration in der organischen Phase ( $c_o$ ) zu der in der wässrigen Phase ( $c_w$ ).  $K_{ow}$  von Ammonium-phosphomolybdat beträgt 5,0. Der molare Absorptionskoeffizient von Ammonium-phosphomolybdat in der organischen Phase beträgt 5000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**5-D)** Berechnen Sie die Gesamtmasse an Phosphor in der ursprünglichen wässrigen Lösung (in mg), wenn die Absorbanz der organischen Phase 0,200 beträgt (optische Weglänge der Küvette 1,00 cm).

#### Berechnungen

∴ Gesamtmasse von P in der ursprünglichen Lösung = \_\_\_\_\_ mg

#### Lösungen Aufgabe 5: Phosphat und Silikat im Boden

5-A1            0,158 g

*P 30.97 g from PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 94.97 g*

*P 5.16 mg from PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (94.97/30.97) × 5.16 = 15.82 mg dm<sup>-3</sup>*

5-A2            0,175 g

*Si 28.09 g from SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 92.09 g*

*Si 5.35 mg from SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (92.09/28.09) × 5.35 = 17.539 mg*

*In 50 cm<sup>3</sup> solution, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> = (17.539/1000) × 50 = 0.877 mg*

*5 g of soil contains SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 0.877 mg*

5-B1

**Calculations** At a given wavelength  $A_{total} = A_1 + A_2$

$$-\log(T_{total}) = -\log(T_1) + -\log(T_2) = -\log(T_1 T_2)$$

$$T_1 = T_{\text{solution for adjusting zero absorbance}} = 10^{(-\epsilon b C)}$$

$$= 10^{-(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})} = 10^{(-0.504)} = 0.3133$$

$$T_2 = T_{\text{measured}} = 0.55$$

Method 1)  $T_{\text{sample}} = T_{\text{solution for adjusting zero absorbance}} T_{\text{measured}}$

$$= 0.313 \times 0.55 = 0.1723$$

$$-\log(T) = \epsilon b C$$

$$C = -\log(0.1723) / (6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})$$

$$= 1.136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Or Method 2) If  $T = 0.313$ ,  $A = -\log(T) = 0.504$

$$\text{If } T = 0.55, A = -\log(T) = 0.2596$$

$$A_{\text{sample}} = A_{\text{measured}} + A_{\text{solution for adjusting zero absorbance}} = 0.2596 + 0.504 = 0.7636$$

$$C = 0.7636 / (6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm}) = 1.136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{concentration of an unknown sample} = \underline{1.14 \times 10^{-4}} \text{ mol dm}^{-3}$$

5-C1

$$\text{Conc. } \text{PO}_4^{3-} = (0.267 / 6720) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Conc. } P = (3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) = 1.23 \text{ mg dm}^{-3}$$

### Aufgabe 6: Eisen

Eisen (Fe) ist das vierthäufigste Element der Erdkruste und ist seit mehr als 5000 Jahren in Gebrauch.

#### **Teil A.**

Reines Eisen ist leicht oxidierbar, was seine Verwendbarkeit einschränkt. Element **X** ist eines der Elemente, die in Legierungen die Oxidationsbeständigkeit von Eisen verbessern.

**6-A1)** Hier einige Informationen über das Element **X**:

- (1) Bei der 1. Ionisierung wird ein Elektron mit den Quantenzahlen  $n_1 = 4 - l_1$  entfernt.
- (2) Bei der 2. Ionisierung wird ein Elektron mit den Quantenzahlen  $n_2 = 5 - l_2$  entfernt.
- (3) Die atomare Masse von **X** ist kleiner als die von Eisen.

Welches Element ist **X**?

**(Geben Sie das korrekte Elementsymbol an.)**

**6-A2)** Sowohl Fe als auch **X** kristallisieren in einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Sieht man die Eisenatome als harte Kugeln an, nehmen sie in der Elementarzelle ein Volumen von  $1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  ein. Das Volumen der Elementarzelle von **X** beträgt  $0,0252 \text{ nm}^3$ . Ein Austauschmischkristall kann gebildet werden, wenn  $\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$  kleiner oder gleich 15 ist. Dabei sind  $R_X$  und  $R_{Fe}$  die jeweiligen Atomradien von **X** bzw. Fe.

Können **X** und Fe einen Austauschmischkristall bilden? Zeigen Sie Ihre Berechnung. (**Ohne Berechnung keine Punkte!**) Kugelvolumen:  $\frac{4}{3}\pi r^3$ .

**Antwort** (Ein ✓ in das richtige Kästchen machen.)

- Ja ( $\Delta R \leq 15$ )       Nein ( $\Delta R > 15$ )

#### Berechnung

$R_{Fe} = \dots\dots\dots \text{nm}$        $R_X = \dots\dots\dots \text{nm}$        $\Delta R = \dots\dots\dots$

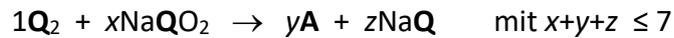
#### **Teil B**

In natürlichen Wässern liegt Eisen als  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  vor, welches in  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  dissoziiert. Um Eisen aus Wasser zu entfernen, wird  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  oxidiert, da dann unlösliches  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus dem Wasser gefiltert werden kann.

**6-B1)**  $\text{Fe}^{2+}$  kann mit  $\text{KMnO}_4$  in basischer Lösung oxidiert werden, wobei  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{MnO}_2$  ausfallen. Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für diese Reaktion an.

Unter diesen Bedingungen wird  $\text{HCO}_3^-$  zu  $\text{CO}_3^{2-}$  umgewandelt. Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für diese Reaktion in basischer Lösung an.

**6-B2)** Die kovalente Verbindung **A** ist ein potentes Oxidationsmittel. Ein Molekül von **A** besteht aus mehr als 2 Atomen und entsteht bei der Reaktion des zweiatomigen Halogenmoleküls **Q<sub>2</sub>** mit **NaQO<sub>2</sub>**



*x*, *y* und *z* sind die Koeffizienten der abgestimmten Gleichung. Von allen binären Halogenwasserstoff-Verbindungen hat **HQ** den niedrigsten Siedepunkt.

Identifizieren Sie **Q** und zeichnen Sie eine Lewis-Formel, in der alle Atome eine Formalladung gleich null haben, für die Verbindung **A**, die ein ungepaartes Elektron besitzt.

**(Geben Sie das korrekte Elementsymbol an.)**

Q =

(Lewis-Formel von Verbindung A)

Welche Molekülgeometrie hat Verbindung A? (Ein ✓ in das richtige Kästchen machen)

linear     gewinkelt     zyklisch     tetraedisch     trigonal planar     andere

**6-B3)** Verbindung **D** ist ein instabiles Oxidationsmittel, das verwendet werden kann, um Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus natürlichen Wässern zu entfernen.

**D** besteht aus den Elementen **G**, **Z** und Wasserstoff; die Oxidationszahl von **Z** ist +1. In dieser Verbindung ist das Wasserstoffatom an das Element mit der höheren Elektronegativität gebunden.

Hier noch einige Informationen über die Elemente **G** und **Z**:

(1) **G** liegt normalerweise als zweiatomiges Molekül **G<sub>2</sub>** vor.

(2) **Z** hat ein Proton weniger als das Element **E**.

**E** liegt bei Standardbedingungen als Gas vor, **Z<sub>2</sub>** hingegen als flüchtiger Feststoff.

(3) Die Verbindung **EG<sub>3</sub>** ist pyramidal gebaut.

Identifizieren Sie die Elemente **G** und **Z** und zeichnen Sie die Molekülstruktur von **D**.

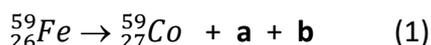
**(Geben Sie die korrekten Elementsymbole an.)**

**G** = .....      **Z** = .....

Molekülstruktur von Verbindung **D**:

### Teil C

Das Isotop <sup>59</sup>Fe wird in der Radiomedizin zur Untersuchung des Eisenstoffwechsels der Milz verwendet. Es zerfällt wie hier angegeben zu <sup>59</sup>Co:



**6-C1)** Was sind **a** und **b** in Gleichung (1)? (✓ in die richtigen Kästchen machen.)

Proton	Neutron	Beta	Positron	Alpha	Gamma

**6-C2)** Nach 178 Tagen, die dem  $n$ -fachen seiner Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) entsprechen, findet man beim Zerfall von  $^{59}\text{Fe}$  nach Gleichung (1) ein Stoffmengenverhältnis von  $^{59}\text{Co} : ^{59}\text{Fe}$  von 15:1 vor.  $n$  sei ganzzahlig. Wie groß ist die Halbwertszeit von  $^{59}\text{Fe}$  in Tagen? Zeigen Sie Ihre Berechnung.

**Berechnung:**

Halbwertszeit von  $^{59}\text{Fe}$  = ..... Tage (1 Nachkommastelle)

**Lösungen Aufgabe 6: Eisen**

6-A1            Cr

6-A2            Ja

**Calculation**

**For Fe**

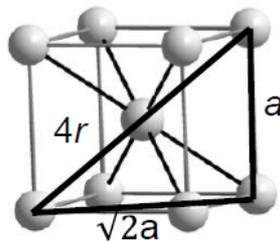
$$V = 2(4/3)\pi r^3$$

$$r^3 = (V*3)/(8*\pi) = (1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 * 3)/(8*\pi) = 1.90 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$r = 1.24 \times 10^{-8} \text{ cm} \times (1 \text{ nm}/10^{-7} \text{ cm})$$

$$r = 0.124 \text{ nm}$$

**For X**



$$V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{0.0252} = 0.293 \text{ nm}$$

$$r = (\sqrt{3}a)/4 = (\sqrt{3} \times 0.293 \text{ nm})/4 = 0.127 \text{ nm}$$

$$\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100 = \left( \frac{|0.127 \text{ nm} - 0.124 \text{ nm}|}{0.124 \text{ nm}} \right) \times 100 = 2.42, \text{ less than } 15$$

$$R_{Fe} = \dots\dots 0.124 \dots\dots \text{nm}$$

$$R_X = \dots\dots 0.127 \dots\dots \text{nm}$$

$$\Delta R = \dots\dots 2.42 \dots\dots$$

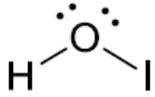
6-B1



6-B2 Cl, gewinkelt



6-B3 G = 0, Z = 1



6-C1 beta gamma

6-C2

$$\begin{aligned}
 t = 0 & \quad {}^{59}\text{Fe} = N_0 \quad \text{and} \quad {}^{59}\text{Co} = 0 \\
 t = 178 \text{ d} & \quad {}^{59}\text{Fe} = N_t \quad \text{and} \quad {}^{59}\text{Co} = N_0 - N_t
 \end{aligned}$$

the ratio of  ${}^{59}\text{Co}$  to  ${}^{59}\text{Fe}$  at  $t = 178 \text{ d}$  is  $15 = (N_0 - N_t)/N_t$   
 so  $N_t = N_0/(15+1)$

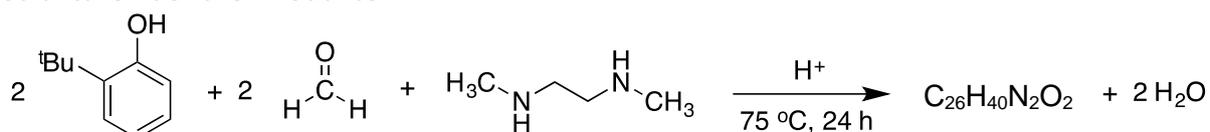
At 178 day  $\Rightarrow N_t = N_0/(15+1)$   
 $= N_0/16 = 0.0625N_0$   
 Suppose that  $N_0 = 100\%$ , so  $N_t = 6.25\%$   
 $t = 0 \Rightarrow N_0 = 100 \%$   
 $t = 1(t_{1/2}) \Rightarrow N_t = 50 \%$   
 $t = 2(t_{1/2}) \Rightarrow N_t = 25 \%$   
 $t = 3(t_{1/2}) \Rightarrow N_t = 12.5 \%$   
 $t = 4(t_{1/2}) \Rightarrow N_t = 6.25 \%$   
 So,  $n = 4$  and  $t_{1/2} = 178/4 = 44.5 \text{ days}$

$$\begin{aligned}
 \ln(N_t/N_0) &= -kt \\
 \ln[(N_0/16)/N_0] &= -k(178 \text{ d}) \\
 \ln(1/16) &= -k(178 \text{ d}) \\
 k &= [\ln(1/16)]/(-178) \text{ d}^{-1} \\
 t_{1/2} &= \ln 2/k = 44.5 \text{ days}
 \end{aligned}$$

## Aufgabe 7: Chemisches Strukturrätsel

Titankomplexe werden wegen ihrer Antitumoraktivität untersucht. Viele Faktoren, darunter Isomerie und Molekülgröße, haben sich als bedeutsam für die Aktivität der Komplexe erwiesen. Diese Aufgabe befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung einiger Titankomplexe.

**7-A1)** Eine Reaktion von 2 Äquivalenten 2-*tert*-Butylphenol, 2 Äquivalenten Formaldehyd und *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin liefert unter sauren Bedingungen bei 75 °C drei Hauptprodukte mit der Summenformel  $C_{26}H_{40}N_2O_2$  nach folgender Gleichung. Zeichnen Sie die Strukturen der drei Produkte.



**7-A2)** Wird 2,4-Di-*tert*-butylphenol statt 2-*tert*-Butylphenol verwendet, so entsteht nach derselben Stöchiometrie wie in **7-A1** nur ein Produkt **X**. Zeichnen Sie die Struktur von **X**.

Verbindung **X** aus **7-A2** reagiert mit  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  [ $i\text{Pr} = \textit{iso}$ -Propyl] in Diethylether unter Inertgasatmosphäre. Dabei entstehen bei Raumtemperatur ein 6-fach koordinierter Ti-Komplex **Y** als gelber, kristalliner Feststoff sowie Isopropanol.



UV-Vis Spektren von **X**,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und **Y** zeigen, dass bei  $\lambda = 370 \text{ nm}$  nur das Produkt **Y** absorbiert.

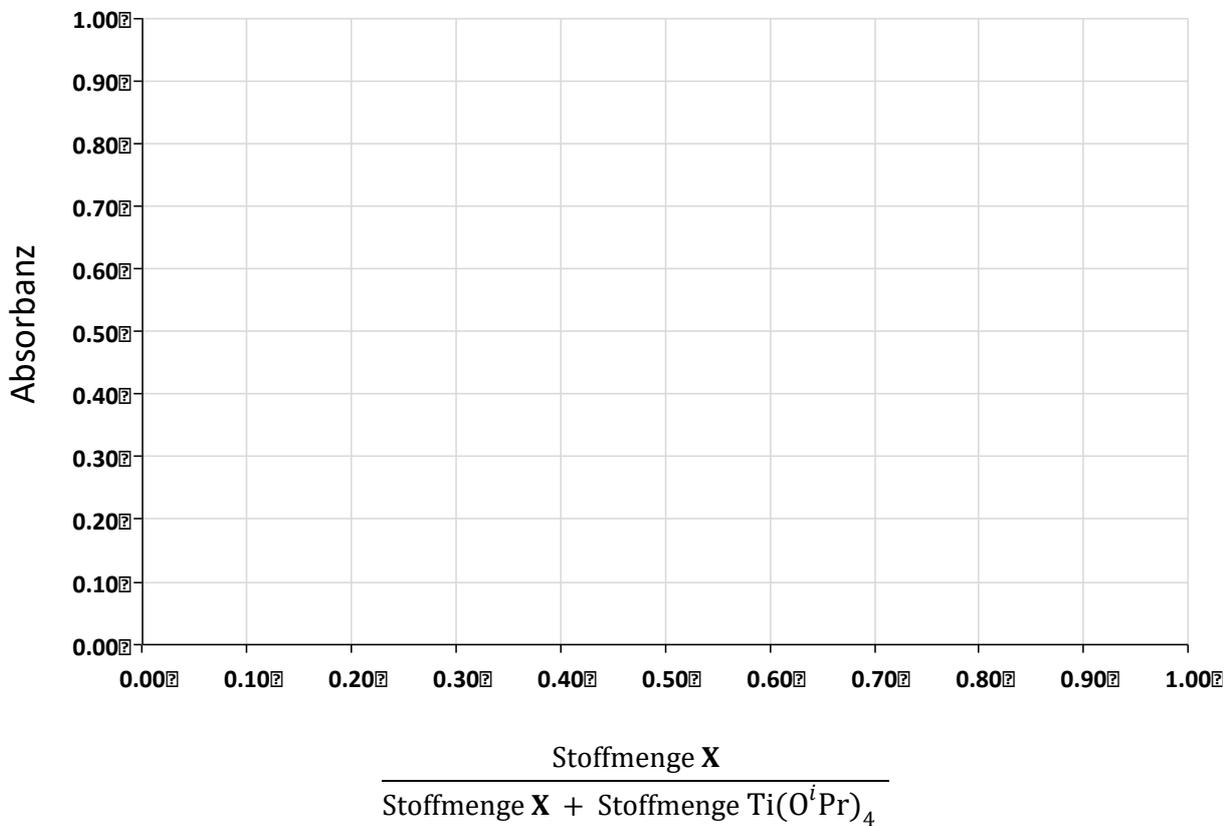
Mischungen verschiedener Volumina von **X** und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , beide mit einer Konzentration von  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  in Benzen als Lösungsmittel liefern folgende Absorbanzen bei  $\lambda = 370 \text{ nm}$ :

Volumen X ( $\text{cm}^3$ )	Volumen $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ( $\text{cm}^3$ )	Volumen Benzen ( $\text{cm}^3$ )	Absorbanz
0	1,20	1,80	0,05
0,20	1,00	1,80	0,25
0,30	0,90	1,80	0,38
0,50	0,70	1,80	0,59
0,78	0,42	1,80	0,48
0,90	0,30	1,80	0,38
1,10	0,10	1,80	0,17
1,20	0	1,80	0,02

7-A3) Tragen Sie die richtigen Werte in untenstehende Tabelle ein (2 Nachkommastellen).

$\frac{\text{Stoffmenge X}}{\text{Stoffmenge X} + \text{Stoffmenge Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$	Absorbanz
	0,05
	0,25
	0,38
	0,59
	0,48
	0,38
	0,17
	0,02

Zeichnen Sie hier den Graphen, der die Beziehung zwischen  $\frac{\text{Stoffmenge X}}{\text{Stoffmenge X} + \text{Stoffmenge Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$  und der Absorbanz zeigt, ein.



Der Wert von  $\frac{\text{Stoffmenge X}}{\text{Stoffmenge X} + \text{Stoffmenge Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$ , bei dem die höchste Ausbeute an **Y** entsteht, repräsentiert die Stöchiometrie von **X** in der Verbindungsformel von **Y**. Wie lautet, basierend auf obigem Graphen, das Stoffmengenverhältnis von Ti:**X** im Komplex **Y**?

Das Stoffmengenverhältnis Ti:**X** im Komplex **Y** ist

**7-A4)** Der Ti-Komplex **Y** ist 6-fach koordiniert. Das IR-Spektrum von **Y** zeigt keine breite Absorptionsbande im Bereich 3200–3600 cm<sup>-1</sup>. Von **Y** existieren drei Diastereomere. Zeichnen Sie deutlich erkennbare Strukturen aller drei Diastereomere, wobei Sie die Stereochemie der N-Atome vernachlässigen.

Beachten Sie, dass Sie nicht die gesamte Struktur des Liganden zeichnen müssen. Zeigen Sie nur die Donor-Atome, die das Titanatom koordinieren und vereinfachen Sie das Ligandengerüst zwischen diesen in folgender Art:

Beispiel:

kann gezeichnet werden:

Wenn Sie bei **7-A2** keine Struktur für **X** erhalten haben, verwenden Sie folgendes Ligandensymbol für **X** (**A** und **Z** stehen für die Donoratome):



(Zeichne Diastereomer 1, 2 und 3)

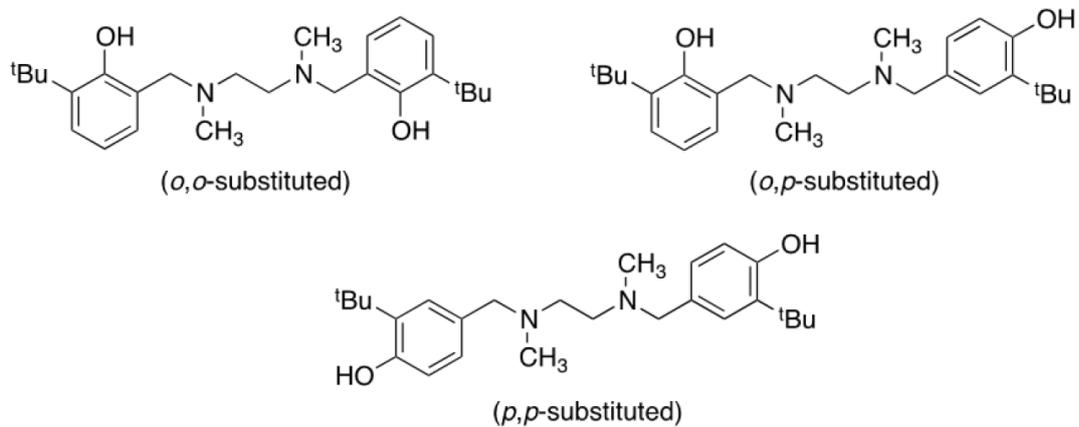
(2,2'-bipyridine)

**7-A5)** Unter bestimmten Bedingungen liefert die Reaktion aus **Gl. 1** nur ein Diastereomer von **Y**. Unter der Voraussetzung, dass die Strukturen von **Y** "fixiert" sind (keine intramolekulare Bewegung), zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **Y** in CDCl<sub>3</sub> 4 Singulett-Resonanzen mit δ = 1,25; 1,30; 1,66 und 1,72 für die *tert*-Butyl Gruppen. Zeichnen Sie die Struktur des einzigen dafür in Frage kommenden Diastereomers von **Y**.

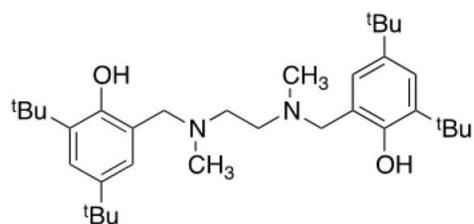
(Sie müssen nicht die vollständige Struktur des Liganden zeichnen, lediglich die Donoratome und das Ligandengerüst vereinfacht wie in Aufgabe **7-A4**)

## Lösungen Aufgabe 7: Chemisches Strukturrätsel

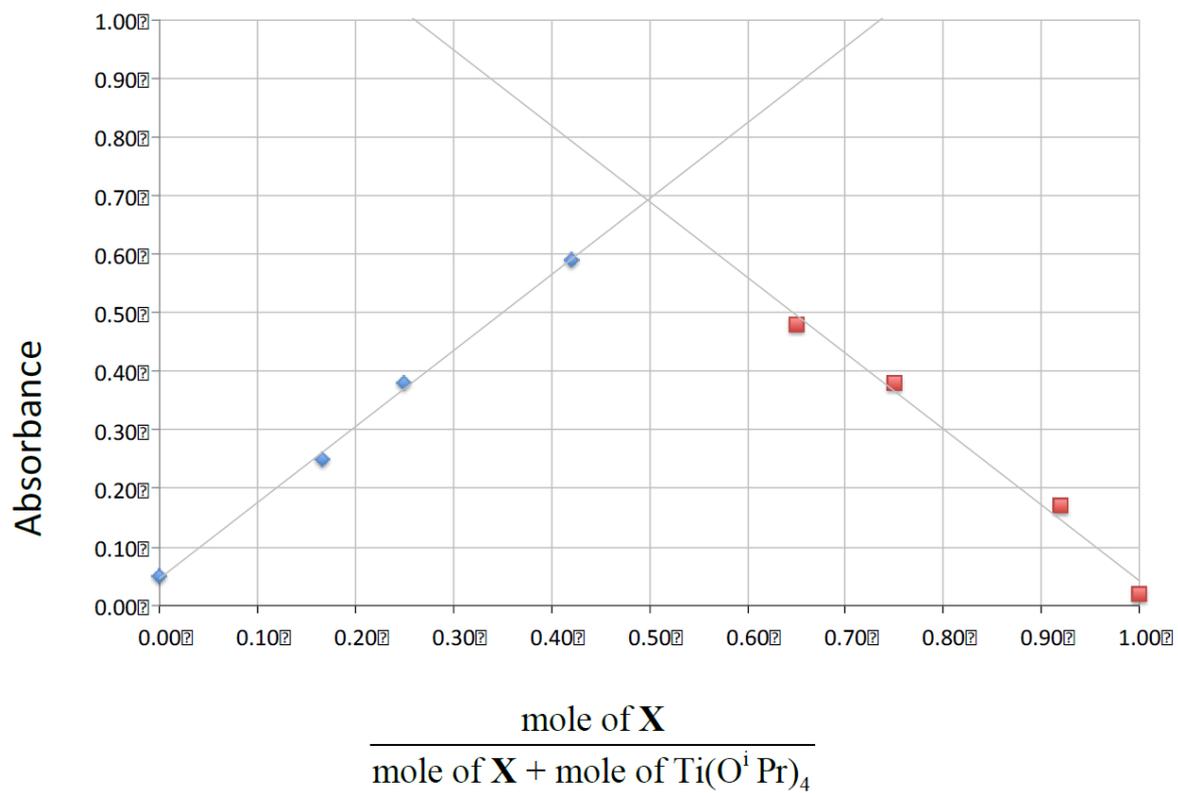
7-A1



7-A2

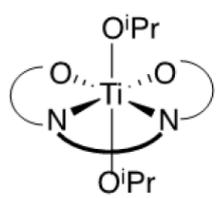


7-A3

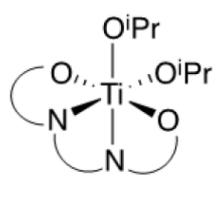


Verhältnis 1:1

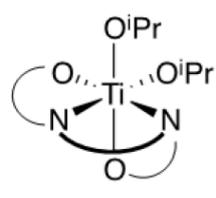
7-A4



**A**

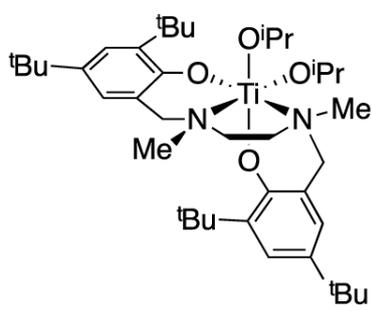


**B**

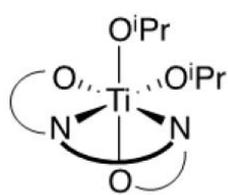


**C**

7-A5



oder

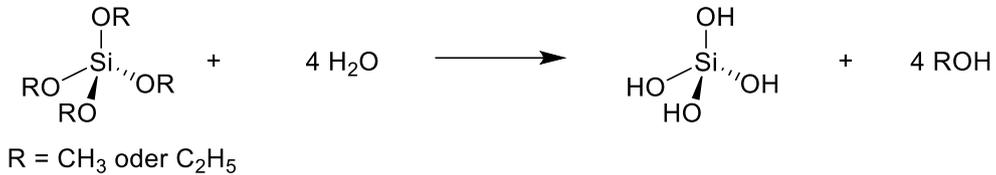


*cis*(OiPr,OiPr)  
*cis*(O,O)

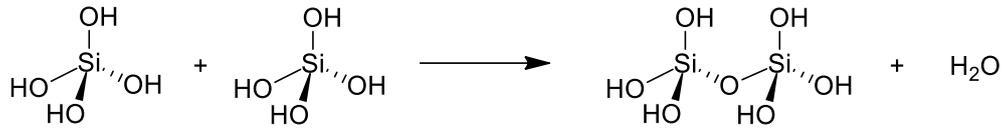
### Aufgabe 8: Oberfläche von Siliziumdioxid

Siliziumdioxid oder kurz Silica kommt in verschiedenen Formen (z.B. amorph oder kristallin) vor. Silica kann ausgehend von Siliziumalkoxiden wie Tetramethoxysilan (TMOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) gebildet werden. Dieser Prozess (Sol-Gel Prozess) wird im folgenden Schema gezeigt:

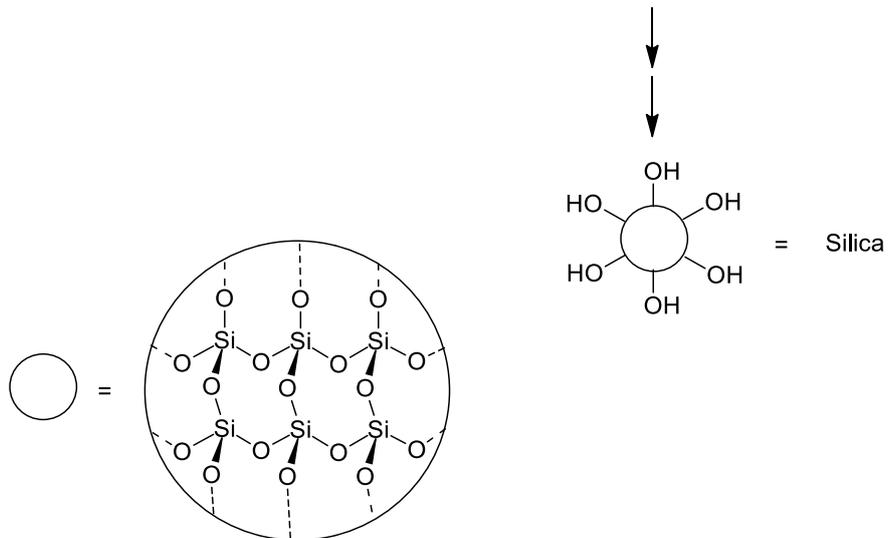
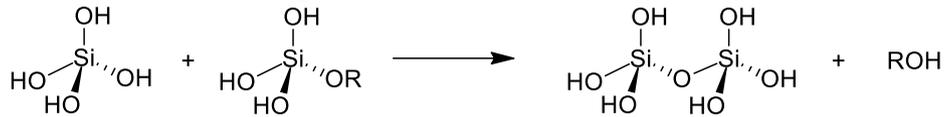
a. Hydrolyse



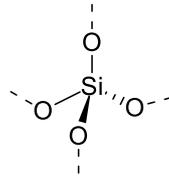
b. Kondensation unter Abspaltung von Wasser



c. Kondensation unter Abspaltung eines Alkohols

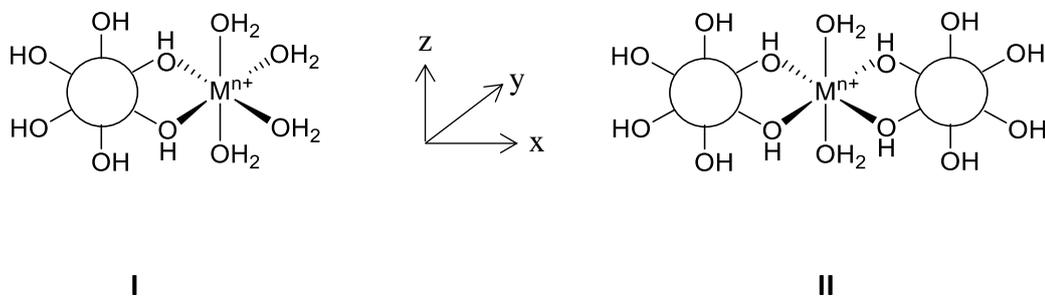


Im Silicagerüst sind alle Silizium-Atome tetraedrisch mit vier Sauerstoff-Atomen verbunden, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. Die Silizium-Umgebung im Inneren von Silica wird in folgender Abbildung gezeigt:



**8-A1)** Ähnlich wie in der obenstehenden Abbildung gezeigt, können an der **Silica-Oberfläche** drei verschiedene Silizium-Umgebungen beobachtet werden. Zeichnen Sie die drei Strukturen der Silizium-Umgebungen in drei Kästchen.

Silica kann als effektives Adsorbens für Metall-Ionen in Wasser verwendet werden. Die vorgeschlagene Struktur für einen Metall-Silica-Komplex wird in folgender Abbildung gezeigt.



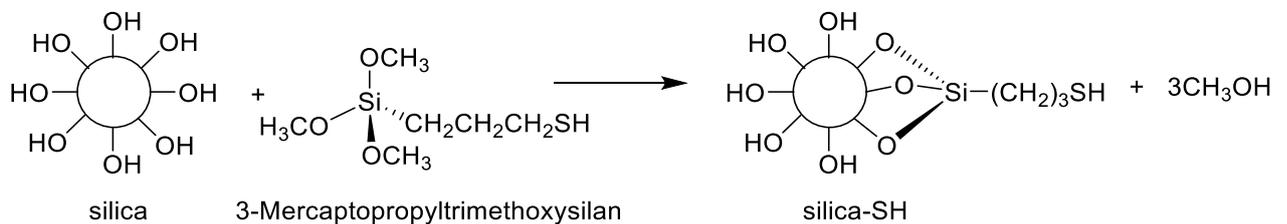
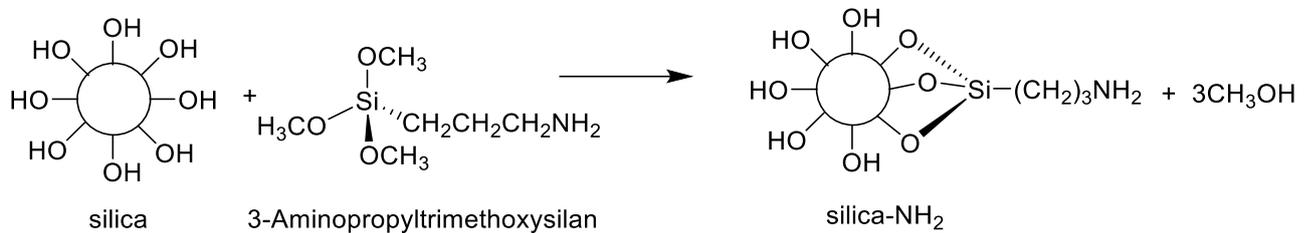
**8-A2)** Nachdem  $Cu^{2+}$  adsorbiert worden ist, ändert sich die Farbe des Silica von weiß nach hellblau. Das Spektrum im sichtbaren Bereich zeigt eine breite Absorptionsbande (mit einer Schulter) bei  $\lambda_{max} = 550$  nm. Wenn  $Cu^{2+}$  mit Silica eine Bindung eingeht, erhält man eine ähnliche Struktur wie in II gezeigt. Zeichnen Sie für diesen Fall das Aufspaltungsdiagramm der d-Orbitale von  $Cu^{2+}$  im Komplex, geben Sie darin auch die Bezeichnungen der d-Orbitale an. **Spezifizieren** Sie die zum Spektrum im sichtbaren Bereich gehörenden elektronischen Übergänge.

Das Aufspaltungsdiagramm:

Zugehöriger elektronischer Übergang / zugehörige elektronische Übergänge:  
(Schreiben Sie das energetisch niedrigere und energetisch höhere d-Orbital auf.):

**8-A3)** Nehmen Sie an, dass die Ionen der ersten Reihe der Übergangsmetalle mit Silica ähnliche Komplexe bilden wie mit  $Cu^{2+}$ . Welches Metallion hat / welche Metallionen haben den zu  $Cu^{2+}$  analogen elektronischen Übergang? Das Metallion muss / die Metallionen müssen die Oxidationsstufe +2 oder +3 haben. Bedenken Sie, dass Silanol-Gruppen (Si-OH) und Wasser Schwachfeld-Liganden sind.

Tatsächlich binden verschiedenste Metallionen an Silica. Zur Erhöhung der Selektivität wurden Modifikationen an der Silica-Oberfläche vorgenommen. Dabei kamen verschiedene organische Moleküle wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan zum Einsatz.



**8-A4)** Bindet  $\text{Hg}^{2+}$  nur an Schwefel in Silica-SH, wird der **symmetrische** Komplex  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$  gebildet. Zeichnen Sie die Struktur von  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ . Geben Sie dabei die Raumrichtung der Bindungsachse an und zeichnen Sie das zugehörige d-Orbital-Aufspaltungsdiagramm. (Sie können R-SH als Vereinfachung verwenden und müssen nicht die gesamte Struktur von Silica-SH zeichnen.)

Die Struktur und das d-Orbital-Aufspaltungsdiagramm

**8-A5)** Kreuzen Sie bei den Aussagen richtig oder falsch an:

a) Ein d-d Übergang kann in  $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$  beobachtet werden.

richtig                       falsch

b) Für  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$  mit ähnlicher Geometrie wie andere Kupfer(II)amin-Komplexe ist eine ähnliche Farbe zu erwarten.

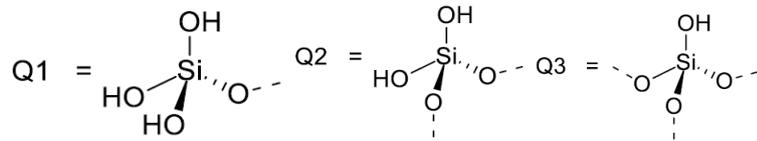
richtig                       falsch

c) Im Absorptionsspektrum (sichtbarer Bereich) ist  $\lambda_{\text{max}}$  von  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$  größer als  $\lambda_{\text{max}}$  von  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ .

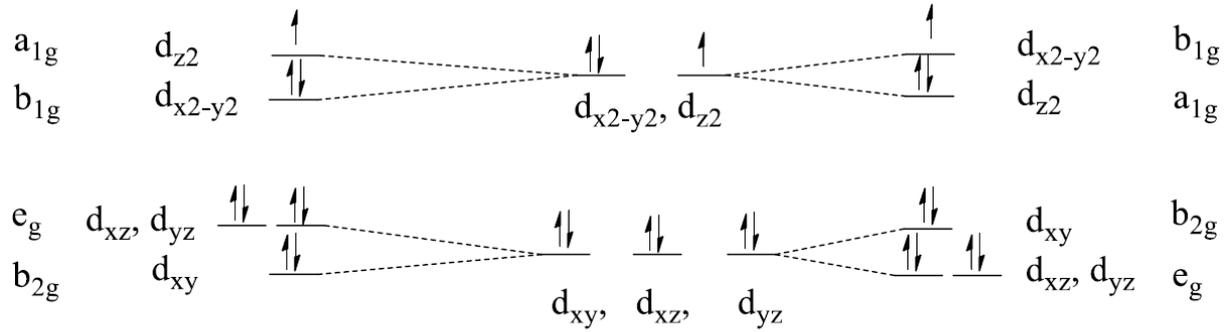
richtig                       falsch

**Lösungen Aufgabe 8: Oberfläche von Siliziumdioxid**

8-A1



8-A2



Tetragonal compression

Tetragonal elongation

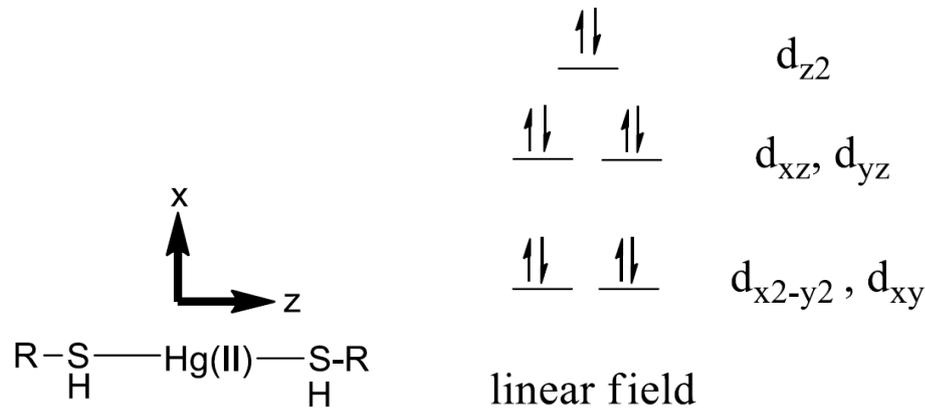
Übergänge bei gestauchter tetragonaler Struktur:  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  und  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$

Übergänge bei gestreckter tetragonaler Struktur:  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

8-A3

$Cr^{2+}, Mn^{3+}$

8-A4



8-A5 a) falsch

b) richtig

c) falsch

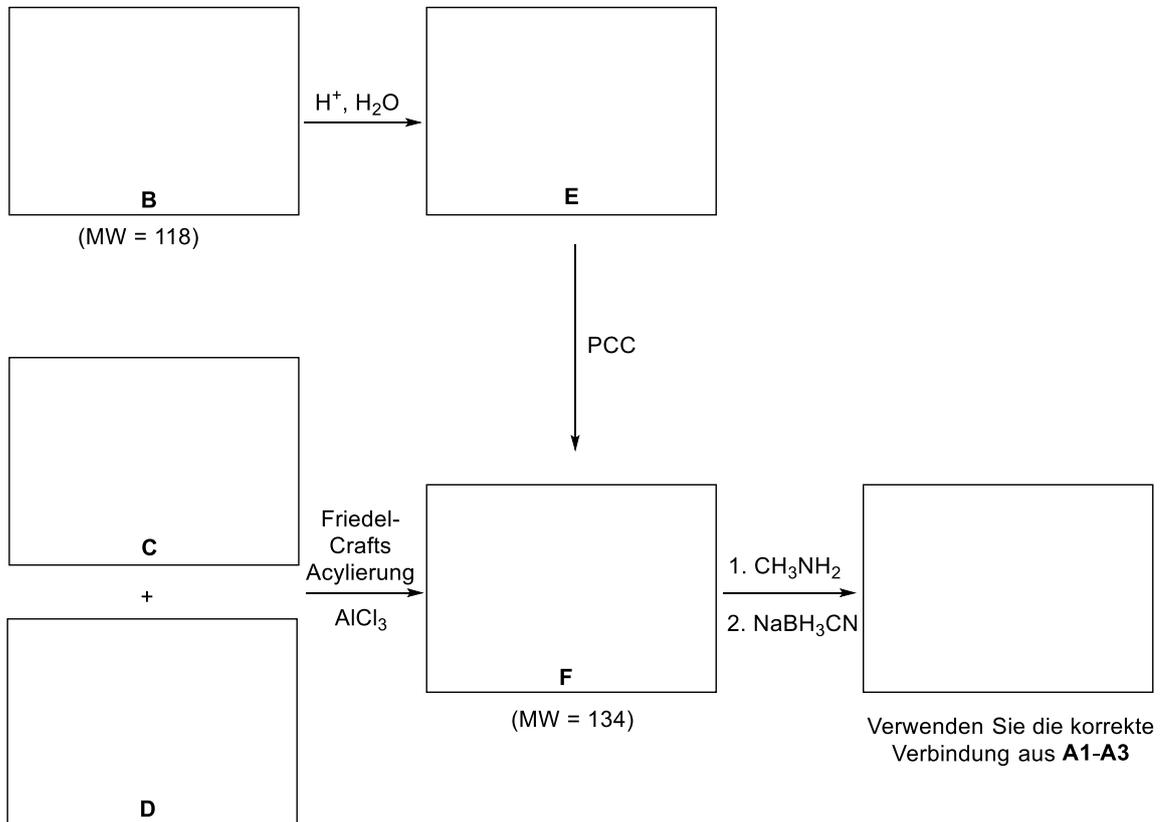
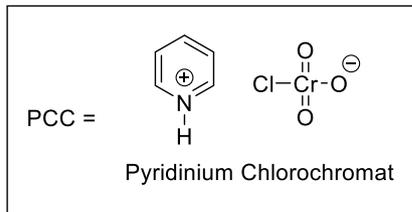
### Aufgabe 9: Auf ins Unbekannte

**9-A1)** Die organische Verbindung **A** ist **chiral**, enthält drei chemische Elemente und besitzt eine Molekülmasse (MW) von 149 (gerundet auf eine ganze Zahl).

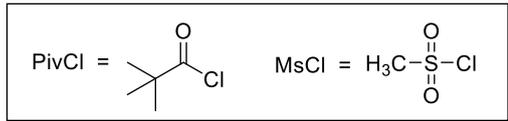
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung **A** zeigt neben anderen Protonen, drei Arten von Protonen in der Aromatenregion. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt acht Signale, wobei vier der Signale eine chemische Verschiebung von 120 bis 140 ppm aufweisen.

Substanz **A** kann gebildet werden, indem eine Carbonylverbindung mit Methylamin umgesetzt und das Produkt anschließend mit  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  behandelt wird. Schreiben Sie alle möglichen Strukturformeln von **A** auf. Stereoisomere zählen **nicht** als verschiedene Strukturen. Die Angabe der korrekten Stereochemie ist nicht notwendig.

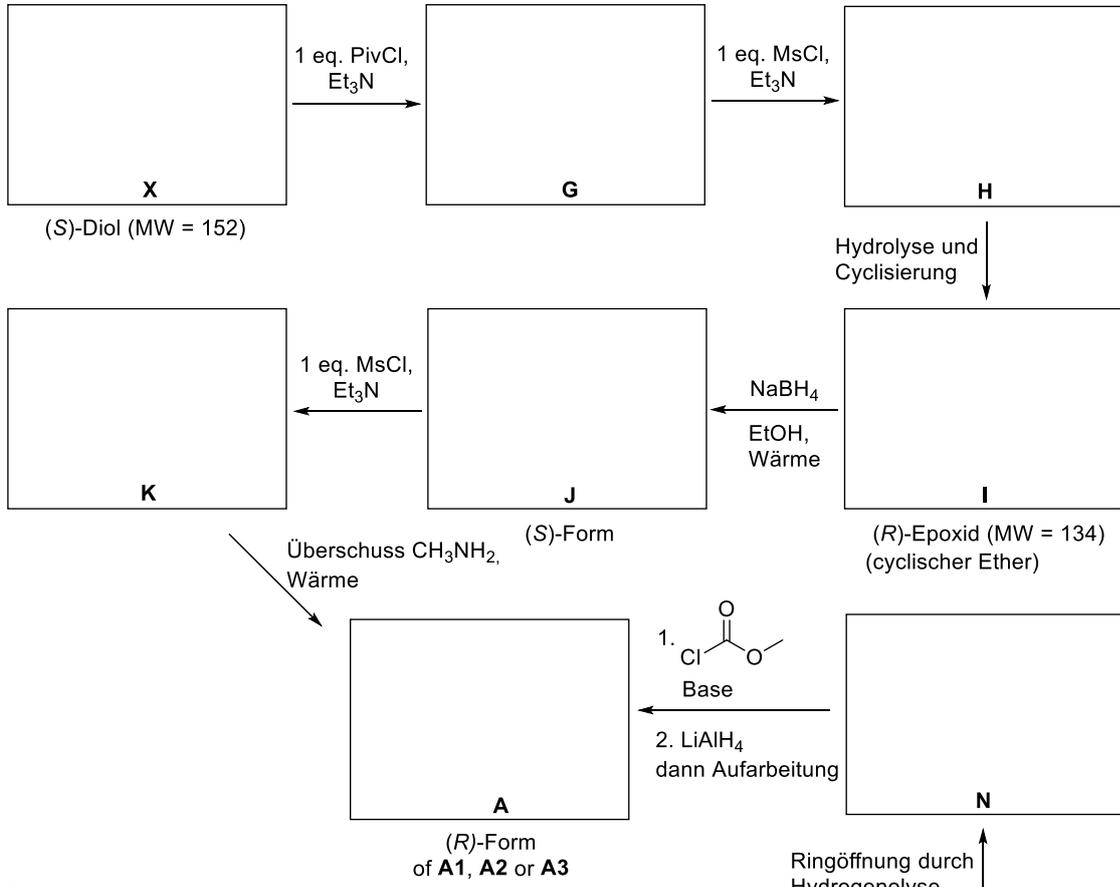
**9-A2)** Eines der Stellungsisomere von **A** (Struktur **A1**, **A2** oder **A3**) kann, wie im folgenden Reaktionsschema gezeigt, ausgehend von Verbindung **B** oder **C** und **D** synthetisiert werden. Schreiben Sie die Strukturformeln der Substanzen **B-F** sowie dieses Stellungsisomers von Verbindung **A** auf.



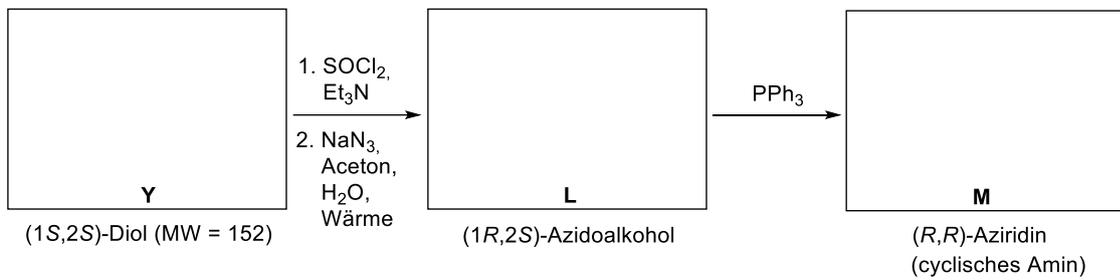
**9-A3)** **A** ist die (*R*)-Form einer der Strukturen **A1-A3**. **A** kann ausgehend von den vicinalen Diolen **X** und **Y** gebildet werden (siehe Reaktionsschema). Beide Diole sind Strukturisomere und enthalten jeweils ein Kohlenstoffatom weniger als **A**. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **G-N**, **X**, **Y** und die (*R*)-Form von **A**. Berücksichtigen Sie dabei die Stereochemie aller Verbindungen im Reaktionsschema.



**Erste Synthese:**

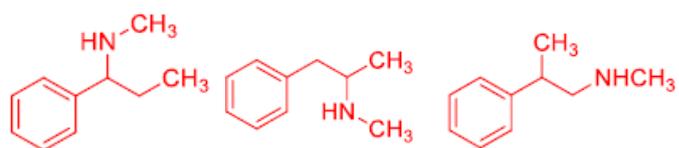


**Zweite Synthese:**



## Lösungen Aufgabe 9: Auf ins Unbekannte

9-A1

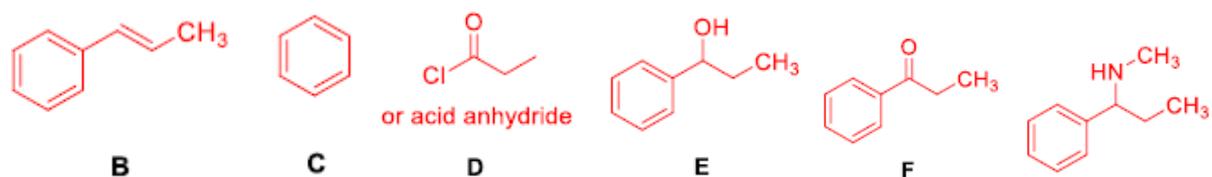


A1

A2

A3

9-A2



B

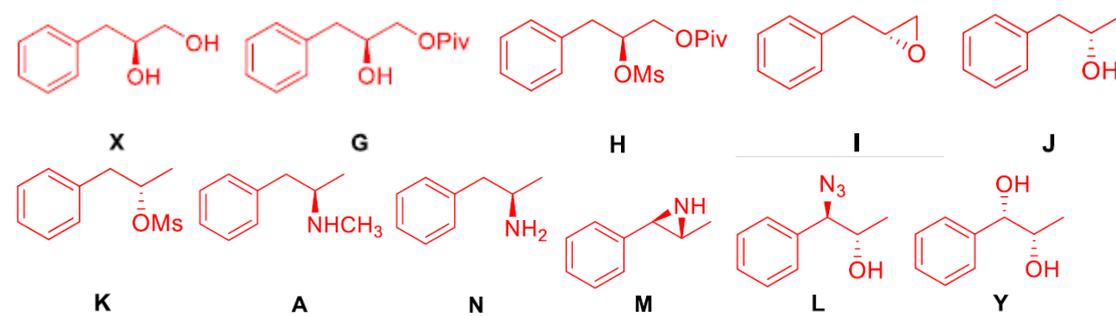
C

D

E

F

9-A3



X

G

H

I

J

K

A

N

M

L

Y

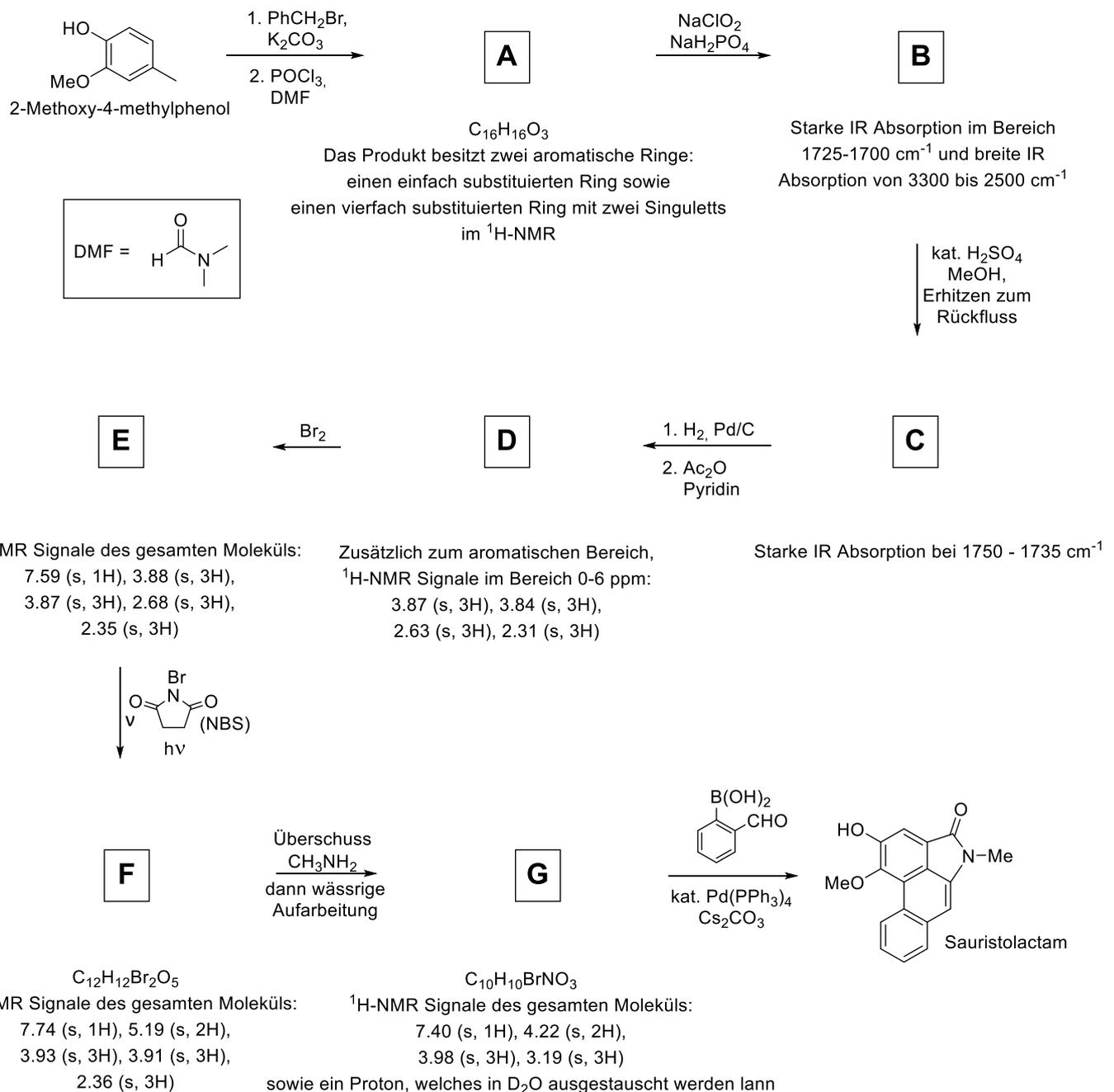
## Aufgabe 10: Totalsynthese von Alkaloiden

Alkaloide stellen eine Klasse von stickstoffhaltigen Naturstoffen dar. Sie zeichnen sich durch ihre komplexe Struktur und ausgeprägte biologische Aktivität aus. Zwei Vertreter der Alkaloide – Sauristolactam und Pancratistatin – stehen im Fokus der folgenden Aufgabe.

### Teil A

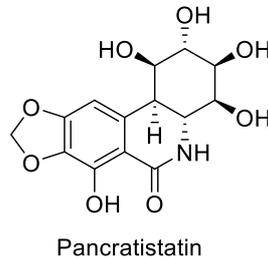
Sauristolactam zeigt exzellente cytotoxische Aktivität gegen verschiedene Krebszelllinien. Es kann nach dem folgenden Schema hergestellt werden. ( $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 MHz gemessen.)

**10-A1)** Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A-G** in der folgenden Reaktionssequenz. Nutzen Sie dazu das folgende Antwortblatt.



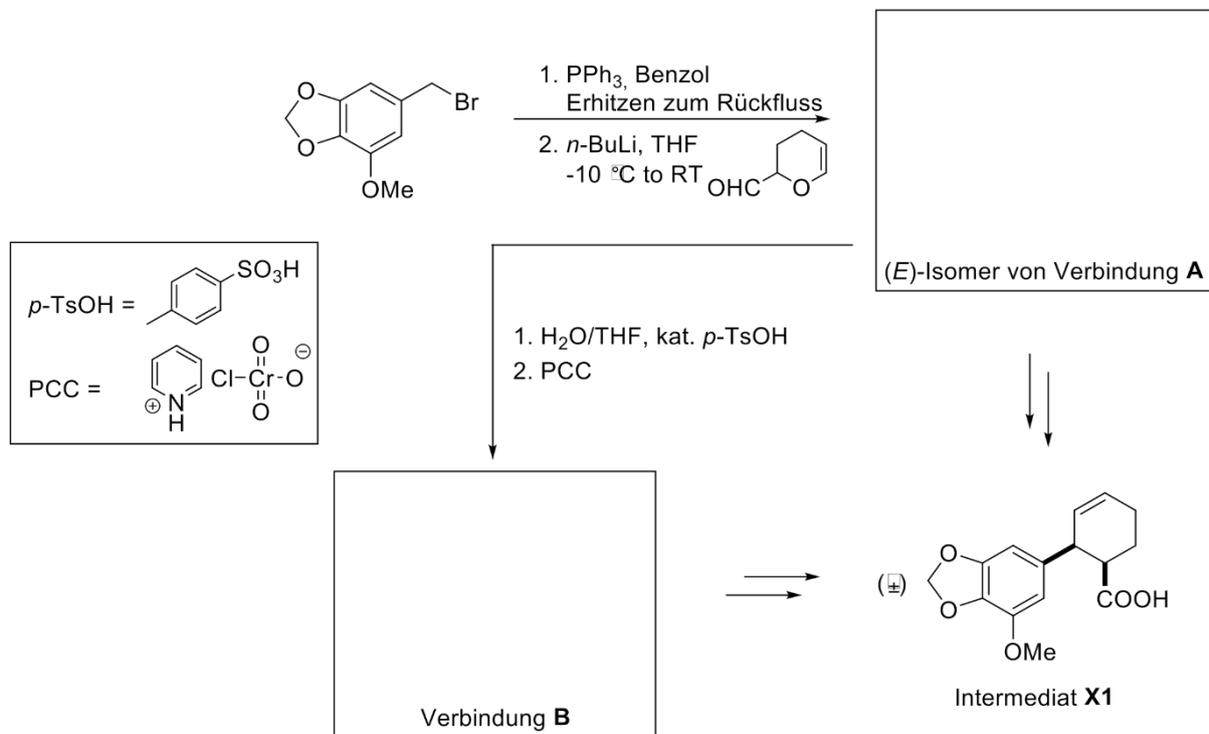
## Teil B

Pancratistatin aus der hawaiianischen Spinnenlilie zeigt zusätzlich zu einer exzellenten antiviralen auch eine deutliche inhibitorische Aktivität gegen Krebszellenwachstum *in vivo* und *in vitro*.

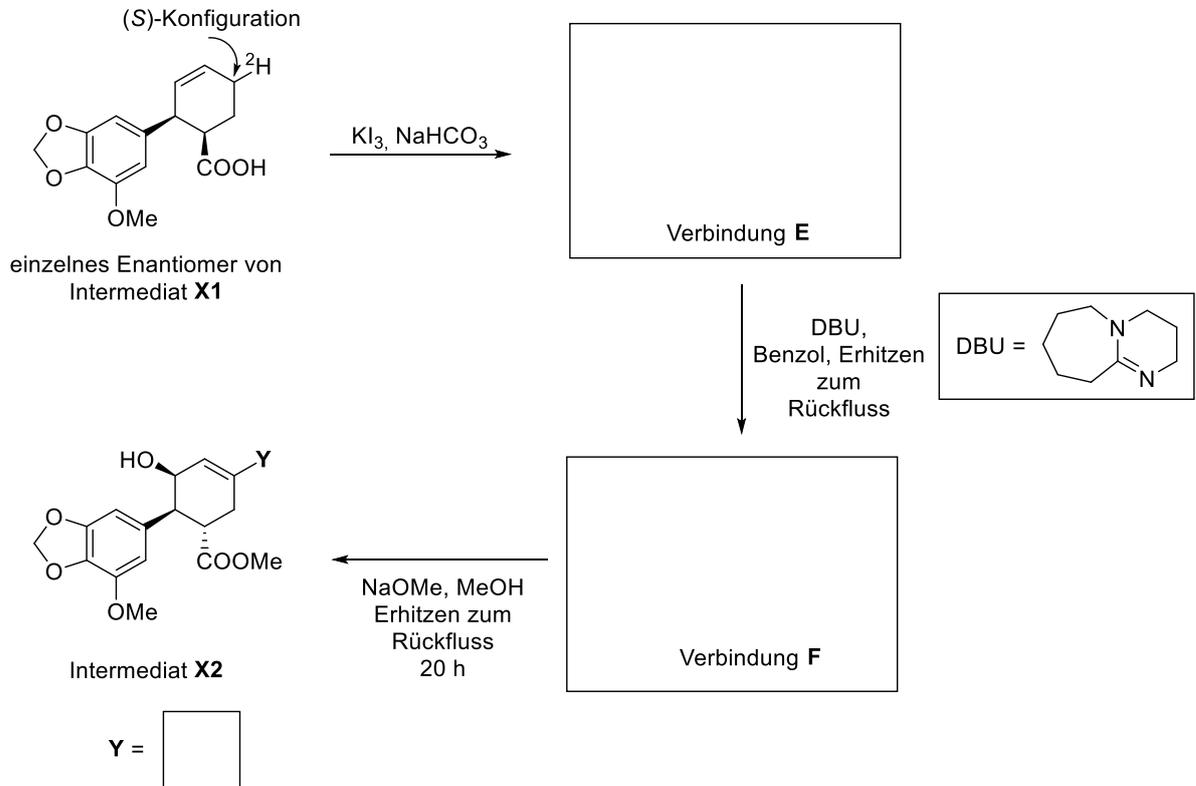


Die Synthese von Pancratistatin gelingt über die Intermediate **X1** und **X2**. Die Synthese dieser Intermediate ist in den folgenden Schemata beschrieben.

**10-B1)** Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A** und **B**.

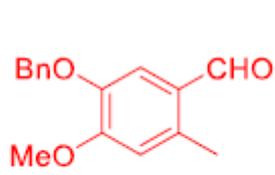


**10-B2)** Intermediat **X1** (ein einzelnes Enantiomer mit der gezeigten Stereochemie) wird mit Deuterium wie unten gezeigt markiert. Schlagen Sie eine dreidimensionale Struktur für Verbindung **E** in Sesselkonformation sowie die Struktur samt Stereochemie für Verbindung **F** vor. Handelt es sich bei **Y** um ein Proton ( $^1\text{H}$ ) oder um Deuterium ( $^2\text{H}$ )?

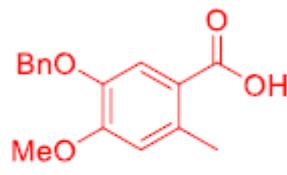


## Lösungen Aufgabe 10: Totalsynthese von Alkaloiden

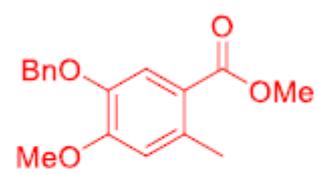
10-A1



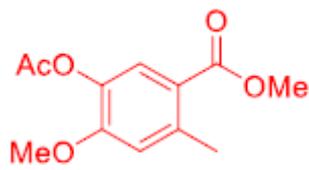
**A**



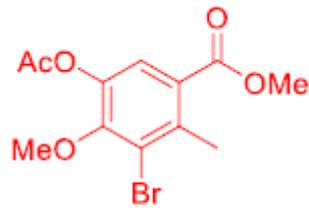
**B**



**C**



**D**



**E**

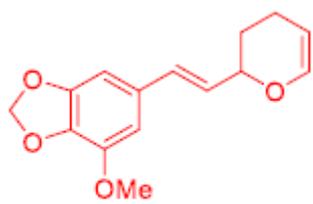


**F**

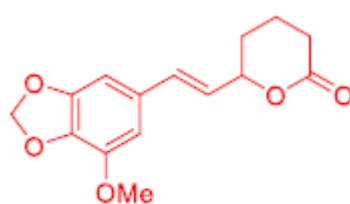


**G**

10-B1

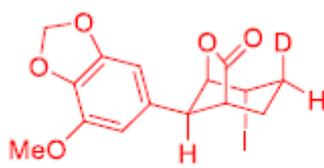


(*E*)-isomer of Compound **A**

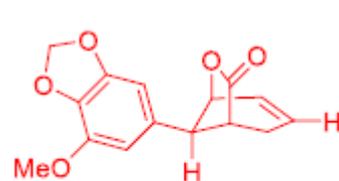


Compound **B**

10-B2



Compound **E**

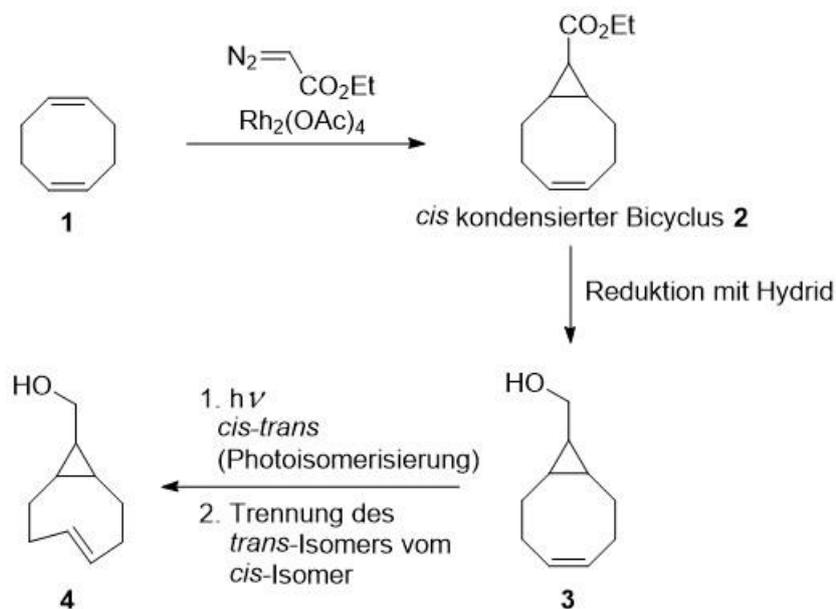


Compound **F**

### Aufgabe 11: Twist & Chiralität

*trans*-Cyclookten besitzt eine chirale Ebene sowie eine hohe Racemisierungsbarriere. Die Doppelbindung in *trans*-Cyclookten ist verdrillt („twisted“), sodass das Molekül ein ungewöhnliches Verhalten bei Cycloadditionsreaktionen zeigt.

Im Jahre 2011 entwickelten Fox *et al.* eine photochemische Synthese zur Darstellung einer Vielzahl an Cyclookten-Derivaten. Die Syntheseroute ist nicht stereokontrolliert und verläuft nach folgendem Schema:



**11-A1)** Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere von Verbindung **3**, welche durch die Reduktion von Verbindung **2** erhalten werden können. Die Bestimmung der *R,S*-Konfigurationen ist nicht verlangt.

**11-A2)** Wie viele Stereoisomere erhält man, wenn eines der Stereoisomere von Verbindung **3** in Verbindung **4** überführt wird?

Anzahl der möglichen Stereoisomere von Verbindung **4** =

Sollte es mehr als ein Stereoisomer geben: Ist es möglich, die Stereoisomere von Verbindung **4** mittels achiraler Chromatographie zu trennen?

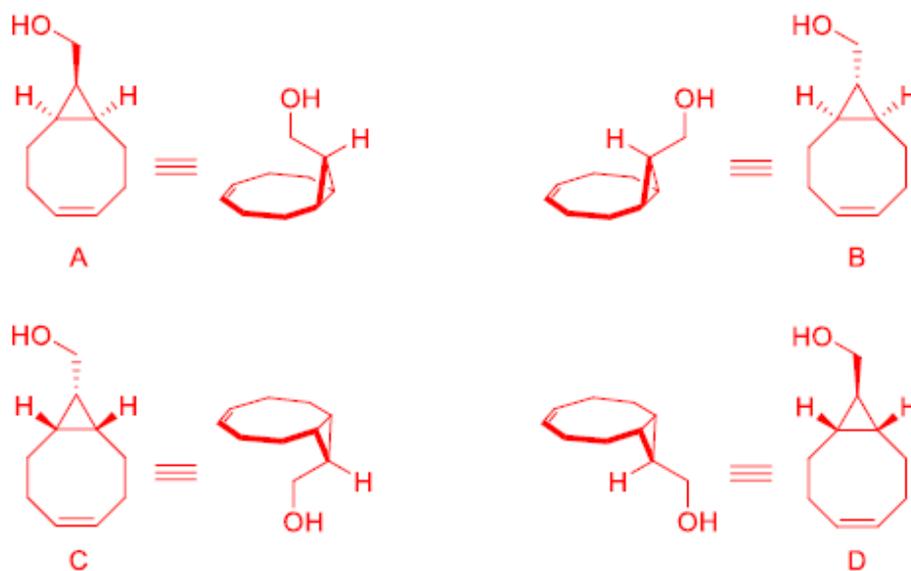
Ja/Yes

Nein/No



Lösung Aufgabe 11: Twist & Chiralität

11-A1



*There are 2 possible stereoisomers, i.e. structures A and B.  
A is identical to C and B is identical to D.*

11-A2

Anzahl der Stereozentren 2

Nein

# ICHO 2017 Praxis

## Aufgabe 1A

### Chemikalien und Geräte (Aufgabe 1A).

#### I. Chemikalien und Material (die Beschriftungen der Gefäße sind Fett gedruckt)

	H-Sätze <sup>a</sup>
Spektrometerprüflösung ( <b>Instrument check solution</b> ), 80 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	
2,00 × 10 <sup>-4</sup> mol dm <sup>-3</sup> Methylorange Indikatorlösung ( <b>Methyl orange</b> ), 30 cm <sup>3</sup> in einer Weithalsflasche	H301
1,00 × 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> Bromthymolblau Indikatorlösung ( <b>Bromothymol blue</b> ), 30 cm <sup>3</sup> in einer Weithalsflasche	
Methylrot Indikatorlösung ( <b>Methyl red</b> ), 10 cm <sup>3</sup> in einer Weithalsflasche	H225-H319-H371
1 mol dm <sup>-3</sup> <b>HCl</b> , 30 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H290-H314-H335
1 mol dm <sup>-3</sup> <b>NaOH</b> , 30 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H290-H314
Pufferlösung <b>solution A</b> , 110 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	
<b>Unknown solution X</b> , 50 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	
<b>Unknown solution Y</b> , 50 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	
<b>Unknown solution Z</b> , 50 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	

<sup>a</sup> Wortlaut der H-Sätze auf Seite 34

#### II. Geräte und Materialien

Gemeinsame Geräte	Anzahl
UV-VIS Spektrometer	1 pro 2 Teilnehmer

Persönliche Materialien	Anzahl
Becherglas, 25 cm <sup>3</sup>	2
Messkolben, 25,00 cm <sup>3</sup>	9
Messpipette, 2,00 cm <sup>3</sup>	2
Messzylinder, 10,0 cm <sup>3</sup>	3

Pasteurpipette	6
Saughütchen für Pasteurpipette	6
Peleusball	1
Pipettenablage	1
Reagenzglas (13 x 100 mm)	6
Reagenzglashalter	1
Plastikküvette, optische Pfadlänge = 1,00 cm	1
Abfallbehälter, 1 dm <sup>3</sup>	1
Klebeetiketten in Plastiktüte	1

### **Aufgabe 1A: pH-Messung mit einem Säure-Base-Indikator**

Säure-Base-Indikatoren sind schwache Säuren (oder Basen) die in ihrer protonierten Form (HIn, Farbe 1) oder in ihrer deprotonierten Form (In<sup>-</sup>, Farbe 2) verschiedene Farben aufweisen. In wässriger Lösung findet folgende Reaktion statt:



Ändert sich der pH der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht entweder zum Edukt (HIn) oder zum Produkt (In<sup>-</sup>), was zu einer Farbänderung führt. In stark saurer Lösung liegt fast ausschließlich HIn (Farbe 1) vor, in stark basischer Lösung fast ausschließlich In<sup>-</sup> (Farbe 2). Dazwischen ergibt sich die Farbe aus der Mischung von Farbe 1 (Absorption bei Wellenlänge 1) und Farbe 2 (Absorption bei Wellenlänge 2) entsprechend den Anteilen von HIn und In<sup>-</sup>.

Über die Messung der Absorbanz bei zwei Wellenlängen können die Konzentrationen von HIn und In<sup>-</sup> mit den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned} A^{\lambda^1_{\text{total}}} &= A^{\lambda^1_{\text{HIn}}} + A^{\lambda^1_{\text{In}^-}} \\ &= \varepsilon^{\lambda^1_{\text{HIn}}} b [\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda^1_{\text{In}^-}} b [\text{In}^-] \\ A^{\lambda^2_{\text{total}}} &= A^{\lambda^2_{\text{HIn}}} + A^{\lambda^2_{\text{In}^-}} \\ &= \varepsilon^{\lambda^2_{\text{HIn}}} b [\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda^2_{\text{In}^-}} b [\text{In}^-] \end{aligned}$$

b ist die optische Pfadlänge und  $\varepsilon$  ist der molare Absorptionskoeffizient.

Bei gegebenem pH-Wert ist das Verhältnis von HIn zu In<sup>-</sup> durch die Säuredissoziationskonstante  $K_a$  bestimmt:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Die Säuredissoziationskonstante ( $K_a$ ) des Indikators kann berechnet werden, wenn sowohl der pH-Wert als auch das Verhältnis von  $\text{HIn}$  zu  $\text{In}^-$  bekannt sind.

### Allgemeine Information

In  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl liegt der Indikator ausschließlich als  $\text{HIn}$  vor.

In  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH liegt der Indikator ausschließlich als ( $\text{In}^-$ ) vor.

Antworten in gestrichelten Kästchen werden nicht bewertet.

### BEMERKUNG:

Es wird empfohlen, das Spektrometer vor der Benutzung mit der Spektrometerprüflösung (**instrument check solution**) bei 430 und 620 nm zu überprüfen.

Es wurde Spektrometer Nummer \_\_\_\_\_ verwendet.

Notieren Sie die Absorbanzen der Spektrometerprüflösung.

	A (bei 430 nm)	A (bei 620 nm)
<b>Messwert</b>	_____	_____
<b>Sollbereich</b>	0,220 – 0,260	0,450 – 0,510

Sie können mit dem Versuch beginnen, falls die Messwerte innerhalb des Sollbereichs liegen. Falls nicht, fragen Sie nach Hilfe.

### Teil a

#### Absorbanzmessung eines Säure-Base-Indikators (Methylorange) in stark saurer und stark basischer Lösung

1. Pipettieren Sie  $1,50 \text{ cm}^3$  der  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  Methylorange-Indikatorlösung (**methyl orange**) in einen  $25,00 \text{ cm}^3$  Messkolben. Fügen Sie  $2,5 \text{ cm}^3$  der  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl-Lösung hinzu und füllen Sie mit destilliertem Wasser auf. Messen Sie die Absorbanz bei 470 und 520 nm.
2. Pipettieren Sie  $2,00 \text{ cm}^3$  der  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  Methylorange-Indikatorlösung (**methyl orange**) in einen  $25,00 \text{ cm}^3$  Messkolben. Fügen Sie  $2,5 \text{ cm}^3$  der  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH-Lösung hinzu und füllen Sie mit destilliertem Wasser auf. Messen Sie die Absorbanz bei 470 und 520 nm.
3. Berechnen Sie die molaren Absorptionskoeffizienten der protonierten und deprotonierten Formen bei jeweils 470 und 520 nm.

**a1)** Tragen Sie die Absorbanzwerte von Methylorange in die folgenden Kästchen ein (*sie müssen nicht die ganze Tabelle ausfüllen.*)

Protonierte Form von Methylorange	A (bei 470 nm)	A (bei 520 nm)
Messung 1		
Messung 2		
Messung 3		
Gewählter Wert (3 Nachkommastellen)	_____	_____

Deprotonierte Form von Methylorange	A (bei 470 nm)	A (bei 520 nm)
Messung 1		
Messung 2		
Messung 3		
<b>a2)</b> Gewählter Wert (3 Nachkommastellen)	_____	_____

Berechnen Sie die molaren Absorptionskoeffizienten der protonierten und deprotonierten Formen von Methylorange. (Einheit:  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

Die molaren Absorptionskoeffizienten von Methylorange: (Einheit:  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

Methylorange	Protonierte Form (HIn)		Deprotonierte Form (In <sup>-</sup> )	
	$\epsilon^{470}_{\text{HIn}}$	$\epsilon^{520}_{\text{HIn}}$	$\epsilon^{470}_{\text{In}^-}$	$\epsilon^{520}_{\text{In}^-}$
	_____	_____	_____	_____

**Teil b**

**Absorbanzmessung eines Säure-Base-Indikators (Bromthymolblau) in einer Pufferlösung**

Bromthymolblau ist ein Säure-Base-Indikator, welcher in der protonierten Form (HIn) gelb und in der deprotonierten Form (In<sup>-</sup>) blau erscheint. Das Absorptionsmaximum der protonierten Form liegt bei 430 nm, das der deprotonierten Form bei 620 nm. Die molaren Absorptionskoeffizienten der protonierten Form sind 16600 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 430 nm und 0 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 620 nm. Die molaren Absorptionskoeffizienten der deprotonierten Form sind 3460 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 430 nm und 38000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 620 nm.

1. Pipettieren Sie 1,00 cm<sup>3</sup> der 1,00 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> Bromthymolblau-Lösung (**bromothymol blue**) in einen 25,00 cm<sup>3</sup> Messkolben, und füllen Sie mit **solution A** auf. (Bemerkung: **solution A** ist eine Pufferlösung mit pH = 7,00)
2. Messen Sie die Absorbanzen bei 430 und 620 nm.
3. Berechnen Sie die Konzentrationen der protonierten und deprotonierten Formen von Bromthymolblau in der Pufferlösung.
4. Berechnen Sie die Säuredissoziationskonstante von Bromthymolblau.

**b1)** Tragen Sie die Absorbanzwerte von Bromthymolblau in der Pufferlösung ein.

(Sie müssen nicht die ganze Tabelle ausfüllen.)

Bromthymolblau in Pufferlösung	A (bei 430 nm)	A (bei 620 nm)
Messung 1		
Messung 2		
Messung 3		
Gewählter Wert (3 Nachkommastellen)	_____	_____

**b2)** Berechnen Sie die Konzentrationen der protonierten und deprotonierten Form von Bromthymolblau in der Pufferlösung.

Die Konzentrationen der protonierten und deprotonierten Formen von Bromthymolblau in der Pufferlösung:

[HIn], mol dm <sup>-3</sup>	[In <sup>-</sup> ], mol dm <sup>-3</sup>
_____	_____
(3 signifikante Stellen)	(3 signifikante Stellen)

**b3)** Berechnen Sie die Säuredissoziationskonstante von Bromthymolblau.

Die Säuredissoziationskonstante von Bromthymolblau ist:

### Teil c

#### Bestimmung des pH-Werts mittels Säure-Base-Indikator (Methylrot)

Methylrot ist ein Säure-Base-Indikator, welcher in der protonierten Form (HIn) rötlich-pink und in der deprotonierten Form (In<sup>-</sup>) gelb erscheint. Die molaren Absorptionskoeffizienten der protonierten Form sind  $9810 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 470 nm und  $21500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 520 nm.

Die molaren Absorptionskoeffizienten der deprotonierten Form sind  $12500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 470 nm und  $1330 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 520 nm. Der  $pK_a$  von Methylrot ist 4,95.

Bemerkung: Sie müssen die Volumina in diesem Aufgabenteil nicht genau abmessen, da die Genauigkeit des Ergebnisses nicht davon abhängt.

1. Füllen Sie ein Reagenzglas zu einem Viertel mit der Lösung X (**unknown solution X**). Fügen Sie drei Tropfen der Methylrot Indikatorlösung (**methyl red**) hinzu und schütteln Sie. Notieren Sie die Farbe.
2. Füllen Sie ein Reagenzglas zu einem Viertel mit der Lösung Y (**unknown solution Y**). Fügen Sie drei Tropfen der Methylrot Indikatorlösung (**methyl red**) hinzu und schütteln Sie. Notieren Sie die Farbe.
3. Füllen Sie ein Reagenzglas zu einem Viertel mit der Lösung Z (**unknown solution Z**). Fügen Sie drei Tropfen der Methylrot Indikatorlösung (**methyl red**) hinzu und schütteln Sie. Notieren Sie die Farbe.

**Notieren Sie die Farbe der Indikatorlösungen (keine Bewertung).**

Indikator	Farbe		
	in Lösung X	in Lösung Y	in Lösung Z
Methylrot			

**c1)** Kreuzen Sie an, von welcher der drei Lösungen man den pH-Wert spektrophotometrisch mit Methylrot bestimmen kann.

Lösung X       Lösung Y       Lösung Z

4. Transferieren Sie mit einem Messzylinder  $10 \text{ cm}^3$  der gewählten unbekanntes Lösung in ein Becherglas. Fügen Sie drei Tropfen Methylrot Indikatorlösung hinzu und schütteln Sie. Messen Sie die Absorbanz bei 470 und 520 nm.

5. Berechnen Sie das Verhältnis der Konzentrationen der protonierten und deprotonierten Formen von Methylrot in der Lösung.
6. Berechnen Sie den pH-Wert der unbekanntes Lösung.

**Tragen Sie die Absorbanz der Lösung ein.**

Unbekannte Lösung      A (bei 470 nm)      A (bei 520 nm)

**c2)** Berechnen Sie das Konzentrationsverhältnis der deprotonierten und protonierten Form von Methylrot in der unbekanntes Lösung und den pH-Wert der unbekanntes Lösung.

Das Verhältnis der Konzentrationen der deprotonierten und protonierten Form von Methylrot in der unbekanntes Lösung und der pH-Wert der unbekanntes Lösung sind:

Unbekannte Lösung	$[In^-] / [HIn]$	pH
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> (2 Nachkommastellen)	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> (2 Nachkommastellen)

## Praktische Prüfung: Aufgabe 1B

### Chemikalien und Geräte (Aufgabe 1B)

#### I. Chemikalien und Material (die tatsächliche Bezeichnung auf dem Etikett in Fettdruck)

	H-Sätze <sup>a</sup>
<b>Solution A</b> ( <b>KIO<sub>3</sub> 10,7042 g in 5,00 dm<sup>3</sup></b> ), 60 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H272-H315-H319-H335
<b>Solution B</b> (gesättigte Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Lösung), 50 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H272-H315-H319-H335
<b>Solution C</b> (Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> gesättigt in einer KIO <sub>3</sub> Lösung), 50 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H272-H315-H319-H335
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Lösung, 200 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	
<b>KI 10% (w/v)</b> , 100 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H300+H330-H312-H315-H319-H335
<b>HCl 1 mol dm<sup>-3</sup></b> , 100 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	H290-H314-H335
<b>Starch solution 0,1% (w/v)</b> , Stärkelösung 30 cm <sup>3</sup> in einer Glasflasche mit Tropfer	
<b>Distilled water</b> , 500 cm <sup>3</sup> in einer Spritzflasche	
<b>Distilled water</b> , 1000 cm <sup>3</sup> in einer Plastikflasche	

<sup>a</sup>Wortlaut der H-Sätze auf Seite 34

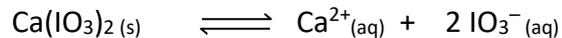
#### II. Ausstattung und Laborgeräte

Am eigenen Arbeitsplatz	Anzahl
Becherglas, 100 cm <sup>3</sup>	2
Becherglas, 250 cm <sup>3</sup>	1
Erlenmeyerkolben, 125 cm <sup>3</sup>	9
Vollpipette, 5,00 cm <sup>3</sup>	2
Vollpipette, 10,00 cm <sup>3</sup>	1
Messzylinder, 10,0 cm <sup>3</sup>	1
Messzylinder, 25,0 cm <sup>3</sup>	2
Pasteurpipette	1

Saughütchen für Pasteurpipette	1
Glastrichter, 7,5 cm Durchmesser	2
Plastiktrichter, 5,5 cm Durchmesser	1
Rundfilter im Plastikbeutel	3
Bürette, 50,0 cm <sup>3</sup>	1
Stativ und Bürettenhalter	1
Stativring	2

## Aufgabe 1B: Calciumiodat

Calciumiodat ist ein anorganisches Salz, das in Wasser schwerlöslich ist. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem ungelösten Salz und den Calcium- und Iodationen in der Lösung ein:



Mit einer Titration sollen Sie die Iodationen-Konzentration in der gesättigten Lösung und daraus das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}}$  von  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  ermitteln.

Die Iodatkonzentration wird nach Zusatz von Kaliumiodid (KI) durch Titration mit einer zuvor standardisierten Natriumthiosulfatlösung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) bestimmt, wobei Stärke als Indikator dient.

Teil **a** der Aufgabe dient der Standardisierung der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung; Teil **b** ist die Bestimmung von  $K_{\text{sp}}$  für  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ .

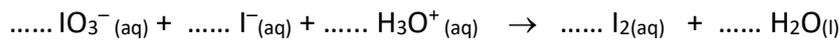
Für Teil **c** wurde festes  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  in einer  $\text{KIO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration gelöst. Nach 3 Tagen war das Gleichgewicht zwischen ungelöstem Salz und gesättigter Lösung eingestellt und die Lösung wurde filtriert. Auch in dieser Lösung wird die Iodat-Konzentration nach derselben volumetrischen Methode bestimmt, um die unbekannte Konzentration der  $\text{KIO}_3$ -Lösung zu ermitteln.

### Teil a

#### Standardisierung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

1. Füllen Sie die Bürette mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.
2. Pipettieren Sie  $10,00 \text{ cm}^3$  der  $\text{KIO}_3$ -Lösung mit bekannter Konzentration (**Solution A**,  $\text{KIO}_3$   $10,7042 \text{ g}$  in  $5,00 \text{ dm}^3$ ) in einen Erlenmeyerkolben. Fügen Sie  $10 \text{ cm}^3$  der 10% (w/v) KI-Lösung und  $10 \text{ cm}^3$  der  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl-Lösung hinzu. Die Lösung färbt sich durch  $\text{I}_2$ -Bildung braun.
3. Titrieren Sie mit der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Fügen Sie dann  $2 \text{ cm}^3$  der 0,1% (w/v) Stärkelösung hinzu. Die Lösung wird dabei dunkelblau. Titrieren Sie langsam bis zur vollständigen Entfärbung. Notieren Sie das Volumen der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

**a1)** Stimmen Sie die relevanten Reaktionsgleichungen ab.



**a2)** Notieren Sie die Volumina der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

*(Sie müssen nicht die ganze Tabelle ausfüllen.)*

Titration Nr.

1

2

3

Anfangswert  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,  $\text{cm}^3$

Endwert  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,  $\text{cm}^3$

Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,  $\text{cm}^3$

Gewähltes Titrationsvolumen,  $\text{cm}^3$ ;  $V_1 =$

**a3)** Berechnen Sie die Konzentration der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Konzentration von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{mol dm}^{-3}$ : \_\_\_\_\_ (4 Nachkommastellen)

*(Wenn Sie die  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration nicht ermitteln können, verwenden Sie den Wert  $0,0700 \text{ mol dm}^{-3}$  für die weiteren Berechnungen.)*

## Teil b

### Bestimmung von $K_{\text{sp}}$ für $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

1. Das Filtrat einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ -Lösung (**Solution B**) steht Ihnen zur Verfügung.
2. Pipettieren Sie  $5,00 \text{ cm}^3$  dieses Filtrats (**Solution B**) in einen Erlenmeyerkolben. Fügen Sie  $10 \text{ cm}^3$  der 10% (w/v) KI-Lösung und  $10 \text{ cm}^3$  der  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl-Lösung hinzu.
3. Titrieren Sie mit der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Fügen Sie dann  $2 \text{ cm}^3$  der 0,1% (w/v) Stärkelösung hinzu. Die Lösung wird dabei dunkelblau. Titrieren Sie

langsam bis zur vollständigen Entfärbung. Notieren Sie das Volumen der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

**b1)** Notieren Sie die Volumina der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

*(Sie müssen nicht die ganze Tabelle ausfüllen.)*

	Titration Nr.		
	1	2	3
Anfangswert $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, $\text{cm}^3$			
Endwert $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, $\text{cm}^3$			
Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, $\text{cm}^3$			

Gewähltes Titrationsvolumen,  $\text{cm}^3$ ;  $V_2 =$

**b2)** Berechnen Sie die Konzentration von  $\text{IO}_3^-$  in Lösung B.

Konzentration von  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{mol dm}^{-3}$ : \_\_\_\_\_ ( 4 Nachkommastellen)

**b3)** Berechnen Sie den Wert von  $K_{\text{sp}}$  für  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ .

$K_{\text{sp}}$  von  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 =$  \_\_\_\_\_ (3 signifikante Stellen)

*(Wenn Sie  $K_{\text{sp}}$  nicht bestimmen können, verwenden Sie den Wert  $7,00 \times 10^{-7}$  für weitere Berechnungen.)*

**Teil c**

**Bestimmung der unbekannt Konzentration einer  $\text{KIO}_3$ -Lösung**

1. Ihnen steht das Filtrat einer gesättigten Lösung von  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  in einer  $\text{KIO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration zur Verfügung (**Solution C**).

2. Pipettieren Sie 5,00 cm<sup>3</sup> dieses Filtrats (**Solution C**) in einen Erlenmeyerkolben. Fügen Sie 10 cm<sup>3</sup> der 10% (w/v) KI-Lösung und 10 cm<sup>3</sup> der 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl-Lösung hinzu.
3. Titrieren Sie mit der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Fügen Sie dann 2 cm<sup>3</sup> der 0,1% (w/v) Stärkelösung hinzu. Die Lösung wird dabei dunkelblau. Titrieren Sie langsam bis zur vollständigen Entfärbung. Notieren Sie das Volumen der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

**c1)** Notieren Sie die Volumina der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

*(Sie müssen nicht die ganze Tabelle ausfüllen.)*

Titration Nr.

1                      2                      3

Anfangswert Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, cm<sup>3</sup>

Endwert Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, cm<sup>3</sup>

Verbrauch an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, cm<sup>3</sup>

Gewähltes Titrationsvolumen, cm<sup>3</sup>;    V<sub>3</sub> =

**c2)** Berechnen Sie die Konzentration von IO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Lösung C.

Konzentration von IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mol dm<sup>-3</sup>: \_\_\_\_\_ ( 4 Nachkommastellen)

**c3)** Berechnen Sie die unbekannt Konzentration der KIO<sub>3</sub>-Lösung.

Konzentration von KIO<sub>3</sub>, mol dm<sup>-3</sup>: \_\_\_\_\_ (4 Nachkommastellen)

## Praktische Prüfung: Aufgabe 2

### Chemikalien und Ausrüstung (Aufgabe 2).

#### I. Chemikalien

Chemikalien	Beschriftung	H-Sätze <sup>a</sup>
Pentan-3-on ( $M = 86,13 \text{ g mol}^{-1}$ ), $\sim 0,86 \text{ g}^b$ in einem Probengefäß	<b>A</b>	H225-H319-H335-H336
4-Chlorbenzaldehyd ( $M = 140,57 \text{ g mol}^{-1}$ ), $\sim 3,5 \text{ g}^c$ in einem Probengefäß	<b>B</b>	H302-H315-H319-H335
Ethanol, $200 \text{ cm}^3$ in einer Spritzflasche	<b>Ethanol</b>	H225-H319
$2 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH-Lösung in Wasser, $25 \text{ cm}^3$ in einer Flasche	<b>2N NaOH</b>	H290-H314

<sup>a</sup> Wortlaut der H-Sätze siehe Seite 34

<sup>b</sup> Sie müssen das Probengefäß, das Pentan-3-on enthält, unmittelbar vor dem Gebrauch wägen. Die exakte Masse kann dann anhand der Informationen auf dem Label berechnet werden.

<sup>c</sup> Der exakte Wert ist auf dem Label angegeben.

#### II. Ausrüstung und Laborgeräte

Gemeinsame Ausrüstung	Anzahl
Waage	12 pro Raum
Vakuumpumpe ("Water aspirator")	2 pro Laborbank
Styroporbox gefüllt mit Eis	1 pro Reihe (wird bei Nachfrage nachgefüllt)

Persönliche Ausrüstung	Anzahl
Heizbarer Magnetrührer mit einem Thermometer	1
Stativ	1
Klammern (mit Muffen)	2
$100 \text{ cm}^3$ Rundkolben	1
Messzylinder, $25 \text{ cm}^3$	1
Messzylinder, $50 \text{ cm}^3$	1
Luftkühler ("air condenser")	1
Kristallisierschale, $250 \text{ cm}^3$	1

125 cm <sup>3</sup> Erlenmeyerkolben	2
Saugflasche, 250 cm <sup>3</sup>	1
Büchnertrichter, 25 cm <sup>3</sup>	1
Uhrglas	1
Pasteurpipetten	5
Saughütchen für Pasteurpipetten	2
Gukoring (Gummikonus)	1
Gukoring für Rundkolben	1
Magnetrührstäbchen	1
Rundfilterpapier	3 in einem Plastiktütchen
Spatel	1
Glasstab	1
Pinzette	1
Plastikklammer	1
Spritzflasche (gefüllt mit EtOH)	1 (kann nachgefüllt werden)
Schutzhandschuhe aus Nitril	2 (andere Größen auf Nachfrage)
Handtücher	2
Büroklammer	1
500 cm <sup>3</sup> Abfallbehälter aus Glas beschriftet als "Waste Task 2"	1
Probengefäß beschriftet mit "Student code" zur Produktabgabe.	1
Schutzbrille	1

### **Aufgabe 2: Aufbau eines Kohlenstoff-Gerüsts**

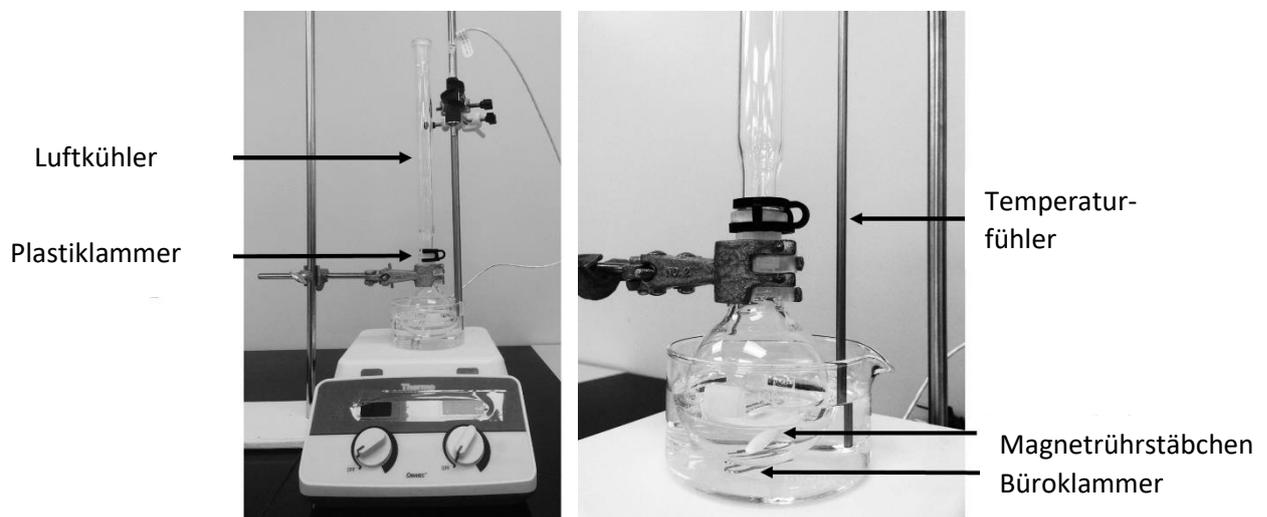
Die Struktur organischer Moleküle basiert hauptsächlich auf einem Kohlenstoff-Kohlenstoff Grundgerüst. C-C Bindungsbildungen haben seit jeher eine zentrale Rolle im Aufbau komplexer Strukturen aus kleinen Bausteinen gespielt. Daher sind synthetische Umwandlungen zur effizienten C-C Bindungsbildung schon lange Gegenstand der chemischen Forschung. In diesem Experiment sollen Sie kommerziell erhältliches 4-Chlorbenzaldehyd und Pentan-3-on zur Reaktion bringen, um eine komplexere organische Verbindung aufzubauen.

### Wichtige Hinweise:

- Ethanol wird ohne Punkteabzug nachgefüllt.
- Alle Einwaagen müssen von der Laboraufsicht bestätigt werden, die die Einwaagen auf Ihrem Antwortblatt unterschreiben muss. Für nicht bestätigte Einwaagen werden keine Punkte vergeben.
- 18 Punkte dieser Aufgabe werden für Qualität und Ausbeute des von Ihnen abgegebenen Produktes vergeben. **Sie erhalten keine Punkte wenn Sie Ihr Produkt nicht zur Bewertung abgeben.**
- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Schmelzpunktbestimmung werden bei der Bewertung zur Bestimmung der Reinheit Ihres Produktes verwendet.

## Teil a

1. Nehmen Sie das Probengefäß mit dem Pentan-3-on (**A**) (Code Axxx, z.B.: A305) und entfernen Sie den Parafilm. Wägen Sie es mit der Verschlusskappe. Notieren Sie diese Masse auf Ihrem Antwortblatt bei Aufgabe a1.
2. Bereiten Sie ein Wasserbad vor, indem Sie Wasser in die 250 cm<sup>3</sup> Kristallisierschale füllen und auf 55±2°C erwärmen. Geben Sie die Bürokammer in das Wasserbad und lassen Sie diese rühren, sodass sich die Wärme gleichmäßig verteilen kann.
3. Vergewissern Sie sich, dass sich ein Magnetrührstab in dem 100 cm<sup>3</sup> Rundkolben befindet. Überführen Sie das zuvor gewogene Pentan-3-on (beschriftet als **A**) sowie das 4-Chlorbenzaldehyd (beschriftet als **B**) in den Rundkolben. Geben Sie 50 cm<sup>3</sup> Ethanol zur Reaktionsmischung und schwenken Sie, um die Edukte zu lösen.
4. Geben Sie mit Hilfe eines Messzylinders 15 cm<sup>3</sup> der 2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH (**2N NaOH**) zur Reaktionsmischung. Achten Sie darauf, dass der Schliff nicht mit der NaOH-Lösung benetzt wird.
5. Bauen Sie die Versuchsanordnung wie in **Abb. 1** gezeigt auf. Der Rundkolben wird im auf 55±2°C erwärmten Wasserbad platziert. Befestigen Sie den Luftkühler mit der Plastikklammer am Rundkolben. Rühren Sie die Reaktionsmischung unter Erwärmen im Wasserbad für 30 Minuten.



**Abb. 1:** Versuchsanordnung für das Erwärmen der Reaktionsmischung im Wasserbad.

6. Entfernen Sie den Rundkolben aus dem Wasserbad. (**Achtung, der Rundkolben könnte heiß sein.**) Geben Sie den Rundkolben in den großen Gummikonus.

7. **(Wichtig)** Ziehen Sie den Stecker des Temperaturfühlers aus der Heizplatte, um eine Überhitzung der Platte bei den Umkristallisationsschritten zu vermeiden. Bitten Sie danach die Laboraufsicht um Kontrolle und geben Sie den Temperaturfühler ab.
8. Bereiten Sie ein Eisbad vor, indem Sie das warme Wasser in der 250 cm<sup>3</sup> Kristallisierschale durch Eis und eine kleine Menge Wasser ersetzen. Stellen Sie den Rundkolben in das Eisbad, um das Reaktionsgemisch abzukühlen. Es sollte sich ein Feststoff bilden. (**Hinweis:** Sollte sich innerhalb von 5 Minuten kein Feststoff gebildet haben, können Sie mit dem Glasstab am Rand des Kolbens kratzen. Dies könnte das Ausfallen eines Feststoffes auslösen.)
9. Kühlen Sie die Reaktionsmischung für ca. 20 Minuten, um die Bildung des Feststoffes zu vervollständigen.
10. Bauen Sie die Apparatur für die Vakuumfiltration wie in **Abb. 2** gezeigt auf. Verbinden die Saugflasche mit der Vakuumpumpe. Platzieren Sie den Büchner-Trichter mit einem Gukoring auf der Saugflasche. Geben Sie ein Filterpapier mittig in den Büchner-Trichter. Filtrieren Sie den Feststoff ab und waschen Sie ihn mit wenig kaltem Ethanol. Um das Produkt zu trocknen, saugen Sie 2-3 Minuten Luft durch.



**Abb. 2:** Versuchsapparatur für die Vakuumfiltration

11. Entfernen Sie die Verbindung zur Vakuumpumpe, bevor Sie diese ausschalten. Bringen Sie Ihre Ausrüstung zu Ihrem Platz zurück und hinterlassen Sie die gemeinsam verwendeten Bereiche sauber. Transferieren Sie das Rohprodukt vom Filterpapier in einen Erlenmeyerkolben. **Achten Sie darauf, nicht zu fest am Filterpapier zu kratzen, da sonst kleine Stücke des Papiers Ihr Präparat verunreinigen können.** Sie dürfen Ihren Büchner-Trichter mit etwas Ethanol ausspülen.

12. Geben Sie Ethanol in einen separaten Erlenmeyerkolben und erwärmen Sie es vorsichtig auf der Heizplatte. (Dazu können Sie die Temperatur auf 100-120°C einstellen). **Stellen Sie sicher, dass der Temperaturfühler nicht mehr an der Heizplatte angeschlossen ist, bevor Sie mit dem Erhitzen beginnen.**
13. Kristallisieren Sie Ihr Rohprodukt aus heißem Ethanol um. Sie können folgende Vorschrift verwenden:  
Geben Sie eine kleine Menge von heißem Ethanol in den Erlenmeyerkolben zu Ihrem Rohprodukt und schwenken Sie. Geben Sie solange heißes Ethanol zu bis sich der Feststoff komplett gelöst hat (schwenken Sie nach jeder Zugabe). Halten Sie während des Lösungsprozesses den Kolben die gesamte Zeit warm, indem Sie ihn auf der Heizplatte stehen lassen. Achtung: Der Kolben ist **möglicherweise heiß**. Sie können Papiertücher oder die bereitgestellten Handtücher während des Schwenkens um den Kolben wickeln. Stellen Sie den Kolben mit der Lösung auf die Arbeitsfläche, sobald der Lösungsprozess abgeschlossen ist. Lassen Sie ihn auf Raumtemperatur abkühlen, ohne ihn dabei zu bewegen. Die Kristallisation des Produktes sollte dabei beobachtet werden. Falls dies nicht eintreten sollte, können Sie den Glasstab verwenden, um durch Kratzen am Rand des Kolbens die Kristallisation auszulösen. Stellen Sie den Kolben in ein Eisbad, um die Kristallisation zu vervollständigen.
14. Filtrieren Sie das kristallisierte Produkt mittels Vakuumfiltration ab (siehe Schritt 10). Waschen Sie das Produkt mit wenig kaltem Ethanol. Um das Produkt zu trocknen, saugen Sie 2-3 Minuten Luft durch. Entfernen Sie die Verbindung zur Vakuumpumpe. Lassen Sie das gereinigte Produkt für mindestens 15 Minuten auf der Arbeitsfläche stehen, um es an der Luft zu trocknen.
15. Wägen Sie das Probengefäß für das Produkt, das mit Ihrem Studentencode beschriftet ist, ohne Verschlusskappe. Notieren Sie den Wert im Antwortblatt bei Frage a1.
16. Transferieren Sie das umkristallisierte Produkt in dieses gewogene Gefäß. Bestimmen Sie die Masse des gereinigten Produktes und notieren Sie diese in Ihrem Antwortblatt bei Frage a1.
17. Füllen Sie die fehlenden Informationen auf dem Etikett Ihres Produktgefäßes aus und stellen Sie es dann auf Ihren Arbeitsplatz. Nach dem **“Stop Command“** wird die Laboraufsicht Ihr Produkt einsammeln und auf Ihrem Antwortblatt bei Frage b unterschreiben. Auch Sie müssen auf dem Antwortblatt bei Frage b unterschreiben, damit eine Bewertung erfolgt. Sobald die Laboraufsicht und Sie unterschrieben haben, geben Sie das Gefäß in die Plastiktüte und geben Sie es zur Bewertung ab.

Die Laboraufsicht wird ein Etikett der zufällig verteilten Verbindungen in dieses Feld kleben.

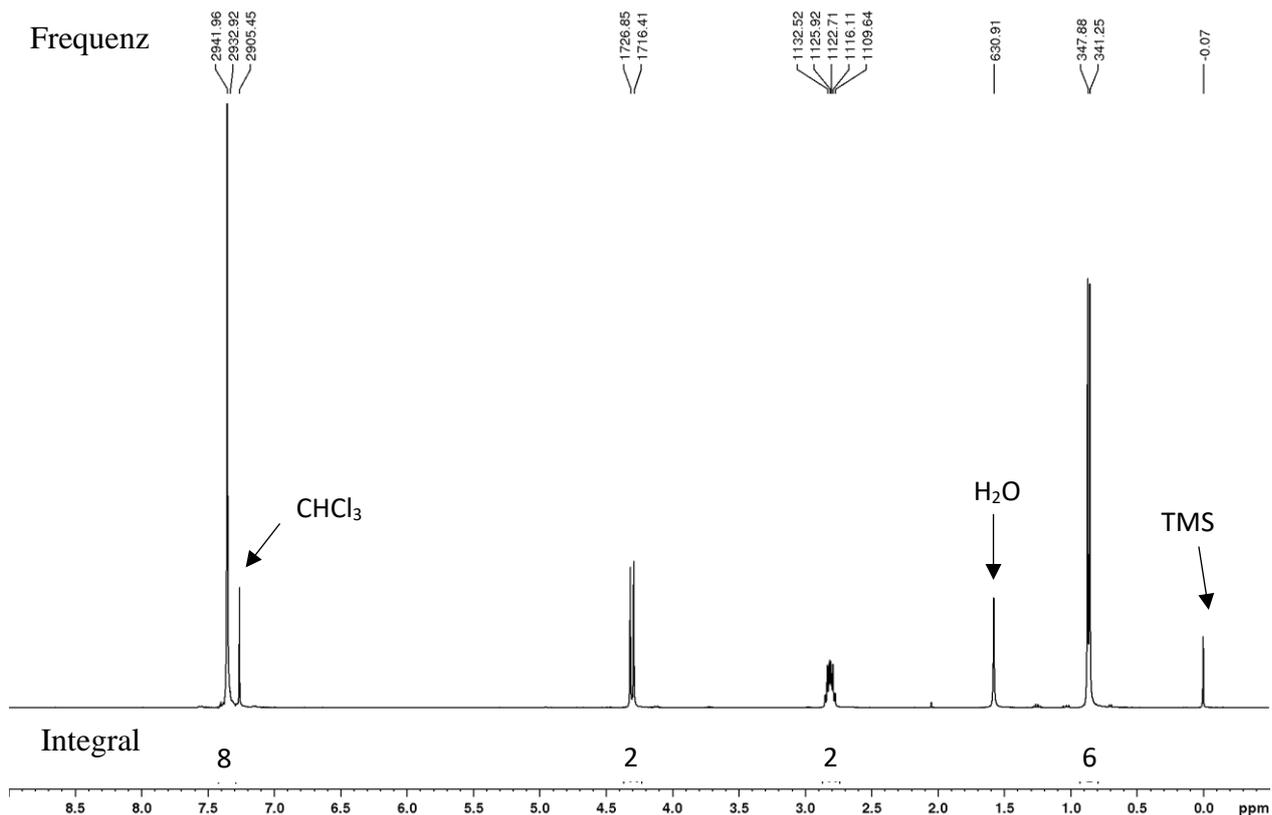
**Axxx** (z.B.: A567) = Code am Probengefäß von Pentan-3-on  
Tared (w/caps): Masse des leeren Gefäßes (+ Etikett + Verschlusskappe) ohne Pentan-3-on  
**Bxxx** (z.B.: B567) = Code am Probengefäß von 4-Chlorbenzaldehyd  
Net: Masse von 4-Chlorbenzaldehyd

**a1)** Verwenden Sie die Informationen vom Etikett gemeinsam mit Ihren experimentellen Daten für Ihre Berechnungen. Schreiben Sie alle Ergebnisse in die folgende Tabelle.

Masse des gefüllten Pentan-3-on-Gefäßes (mit Verschlusskappe) = _____	
*Unterschrift der Laboraufsicht (für die Bewertung erforderlich)	<input type="text"/>
Masse von Pentan-3-on = _____	
Masse von 4-Chlorbenzaldehyd (übernommen vom Etikett): _____	
Masse des leeren Produktgefäßes (ohne Verschlusskappe): _____	
* Unterschrift der Laboraufsicht (für die Bewertung erforderlich)	<input type="text"/>
Masse des Gefäßes mit dem umkristallisierten Produkt (ohne Verschlusskappe): _____	
* Unterschrift der Laboraufsicht (für die Bewertung erforderlich)	<input type="text"/>

**a2)** Schreiben Sie 4 mögliche aromatische Verbindungen auf, welche durch diese Reaktion gebildet werden können. Stereoisomere zählen nicht als unterschiedlich.

**a3)** Vom Produkt ist das 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) gegeben. Schreiben Sie die Strukturformel des Produktes auf.



Die angegebenen Integrale umfassen alle Protonen des Moleküls.

### Teil b

**b1)** Das von Ihnen abgegebene Produkt wird hinsichtlich prozentualer Ausbeute und Reinheit charakterisiert und bewertet. Geben Sie dazu folgende Information über Ihr Produkt an.

Aggregatzustand:  Solid (Fest)  Liquid (Flüssig)

Charakteristische chemische Verschiebungen im <sup>1</sup> H-NMR			
Art des H-Atoms (R=Alkyl, Ar=Aryl)	chem. Versch. (ppm)	Art des H-Atoms (R=Alkyl, Ar=Aryl)	chem. Versch. (ppm)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	0 (per def.)		
RCH <sub>3</sub>	0,9	RCH=O	9,5-10,1
RCH <sub>2</sub> R	1,2-1,4	RCOOH'	10-13
R <sub>3</sub> CH	1,4-1,7	RCOCH <sub>3</sub>	2,1-2,3
RCH <sub>2</sub> I	3,2-3,3	RCOCH <sub>2</sub> R	2,2-2,6

$\text{RCH}_2\text{Br}$	3,4-3,5	$\text{RCOOCH}_3$	3,7-3,9
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	3,6-3,8	$\text{RCOOCH}_2\text{R}$	4,1-4,7
$\text{RCH}_2\text{F}$	4,4-4,5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1,6-2,6
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	2,3-2,9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6-5,0
$\text{RCH}_2\text{OH}$	3,4-4,0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5,0-5,7
$\text{RCH}_2\text{OR}$	3,3-4,0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2,0-3,0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1,5-1,6	$\text{ArCH}_3$	2,2-2,5
$\text{R}_2\text{NH}$	0,5-5,0	$\text{ArCH}_2\text{R}$	2,3-2,8
$\text{ROH}$	0,5-6,0	$\text{ArH}$	6,5-8,5

# Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999				
Argentina																																			
Armenia																																			
Australia																				o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Austria							+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Azerbaijan																																			
Belarus																																			
Belgium							+	+	+			+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Brazil																																			
Bulgaria		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Canada																o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
China																				+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+		
Chinese Taipei																									+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Costa Rica																																			
Croatia																																			
Cuba																	+	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Cyprus																						o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Czech Rep.																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Czechoslovakia	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Denmark														+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
DDR		o	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Egypt																																			
El Salvador																																			
Estonia																																			
Finland									o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
France												o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
fYROM (Macedonia)																																			
Georgia																																			
Germany						o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Greece																	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Hungary	+	+	•	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Iceland																																			
India																																			
Indonesia																																			
Iran																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+







## Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiaden

• = Ausrichter    + = Teilnehmer    o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	
Slovenia																							+	+	+	+	+	+	+	+		
South Africa																																
Spain										o																		+	+	+	+	
Sweden						+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Switzerland																		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Syria																																
Tajikistan																																
Thailand																					o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Turkey									o	+																o	+	+	+	+	+	
Turkmenistan																															o	
UdSSR			+	•	+	+	+	+	+	+	•		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+									
Ukraine																											+	+	+	+	+	
United Arab Emirates																																
United Kingdom												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
United States												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	
Uruguay																														o	o	+
Uzbekistan																																
Venezuela														o		o										+	+	+	+	+	+	+
Vietnam																													+	+	+	+



## Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

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

IChO in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15			* hors	concourse					DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

IChO in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 DK
1	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

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

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

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

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)
- für 2017 konnten aufgrund fehlender Daten nur Nationen mit vier Auszeichnungen (Medaille/Ehrenurkunde) berücksichtigt werden

## 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
GE	Georgien	SRB	Serbia
GR	Greece	SU	Soviet Union
GUS	Commonwealth of Independent States	SYR	Syria
H	Hungary	T	Thailand
HR	Croatia	TJ	Tadzhikistan
I	Italy	TM	Turkmenistan
IL	Israel	TPE	Chinese Taipei
IND	India	TR	Turkey
IR	Iran	UA	Ukraine
IRL	Ireland	USA	United States of America
IS	Iceland	UZ	Uzbekistan
J	Japan	VN	Vietnam
KS	Kyrgyzstan	WAN	Nigeria
KSA	Saudi Arabia	YU	Yugoslavia
KWT	Kuwait	YV	Venezuela
KZ	Kazakhstan		