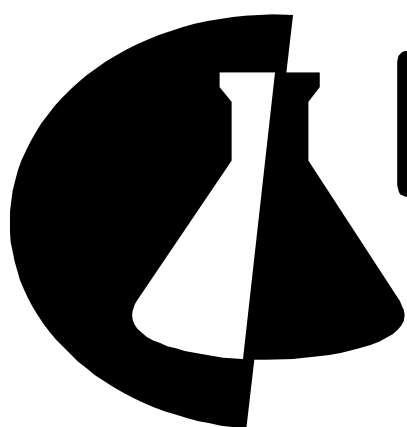




IChO

**47. Internationale
Chemie-Olympiade
Baku 2015**

Aufgaben und Lösungen des Auswahlverfahrens und der Chemie-Olympiade

Band 21

Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Chemie-Olympiade 2015 in Azerbeidjan zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmern dazu dienen, sich vorzubereiten und sich mit den Anforderungen vertraut zu machen. Deshalb sind die Lösungen auch sehr ausführlich dargestellt, ausführlicher als sie in den Klausuren von den Schülern gefordert werden.

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

Wolfgang Hampe

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

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

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

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

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

Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24222 Schwentinental

Tel: 0431-79433
E-Mail: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

www.fcho.de

Dieses Heft mit den Aufgaben und Statistiken der 47. IchO kann ab September 2015 aus dem Internet herunter geladen werden:

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

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	8
Zweite Runde	Seite	13
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	21
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	28
Vierte Runde (Theorie)	Seite	35
Vierte Runde (Praxis)	Seite	47

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	52
Zweite Runde	Seite	60
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	68
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	74
Vierte Runde (Theorie)	Seite	80

Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur	Seite	89
Praktische Klausur	Seite	105
Lösungen	Seite	120

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Moskau	Seite	131
Zur Geschichte der IChO	Seite	138

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 **Ganz schön alt!**

Natürlicher Kohlenstoff kommt in Form von drei Isotopen vor.

a) *Welche sind dies? Worin unterscheiden sie sich im atomaren Aufbau?*

Eines der Isotope ist radioaktiv mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 5730$ Jahre.

b) *Wie entsteht dieses Isotop in der Natur? Formulieren Sie die Bildungsgleichung!*

Das radioaktive Kohlenstoffisotop ist ein sogenannter β -Strahler.

c) *Formulieren Sie die Zerfallsgleichung!*

d) *Wie lautet das Gesetz für den radioaktiven Zerfall?*

e) *Was versteht man unter der Halbwertszeit eines Isotops? Leiten Sie ausgehend vom Zerfallsgesetz eine allgemeine Formel für die Halbwertszeit her.*

f) *Nach welcher Zeit hört ein radioaktives Material auf zu strahlen (zu zerfallen)?*

g) *Welchen Einfluss haben äußere Bedingungen wie Temperatur und Druck auf die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls?*

Eine wichtige Methode um das Alter von kohlenstoffhaltigen Materialien zu bestimmen, ist die Radiocarbonmethode.

h) *Erklären Sie diese Methode! Aus welchem Grund muss es sich bei den untersuchten Materialien um ehemals lebende Objekte oder deren Folgeprodukte handeln? Erklären Sie!*

Im Papier einer im Jahr 2013 aufgefundenen Schatzkarte wird eine Zerfallsrate von 14,48 Zerfällen pro g Kohlenstoff und pro Minute bestimmt. In natürlichem Kohlenstoff beträgt die Zerfallsrate pro g Kohlenstoff 15 Zerfälle pro Minute.

i) *Berechnen Sie das Alter der Karte! Sollte der Finder sich auf Schatzsuche begeben?*

j) *Aus welchen Gründen lässt sich das Alter von Dinosaurier-Knochen nicht mit Hilfe der Radiocarbonmethode ermitteln?*

Aufgabe 1-2 **Fette und Öle**

Öle und Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs sind Ester aus Glycerin und Fettsäuren. Sie können flüssig, halbfest und fest sein. Fette, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden als Öle bezeichnet. In Abhängigkeit ihres Ursprungs besitzen Fette ein charakteristisches Fettsäuremuster.

a) *Erklären Sie den Begriff Fettsäuremuster an einem von Ihnen gewählten Beispiel und geben Sie das Fettsäuremuster für dieses Fett an!*

Um Fettsäuren in einfacher Weise zu kennzeichnen, gibt es ein Kürzel-System, in dem die Zahl der Kohlenstoffatome (m) und die Zahl der Doppelbindungen (n) als Verhältnis (so wie bei einem Ergebnis im Sport) wiedergegeben werden. Für Ölsäure (Abb. 1) beispielsweise, würde dieses Kürzel 18:1 lauten:

Aufgaben Runde 1

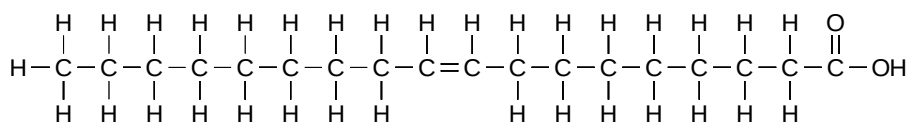


Abb. 1: Strukturformel von Ölsäure

- b) Geben Sie die Summenformeln der folgenden Fettsäuren an, zeichnen Sie die Strukturformeln und ermitteln Sie entsprechend die Kürzel für folgende Fettsäuren

i) Caprinsäure ii) Linolsäure iii) Linolensäure iv) Erucasäure

Für die Ernährung sind natürliche Fette, die (mehrfach) ungesättigte Fettsäuren enthalten besonders wertvoll. Derartige Fette sind bei Raumtemperatur zumeist flüssig.

- c) Erklären Sie anhand der intermolekularen Wechselwirkungen, warum gesättigte (natürliche) Fette fest, ungesättigte eher flüssig sind.

Mehr als 90 % der weltweit gewonnenen Fette dienen als Nahrungs- und Futtermittel. Ein geringerer Teil dient als Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Produkte. Jedoch sind nicht alle Bereiche der Fettmoleküle einem chemischen Angriff gleichermaßen zugänglich.

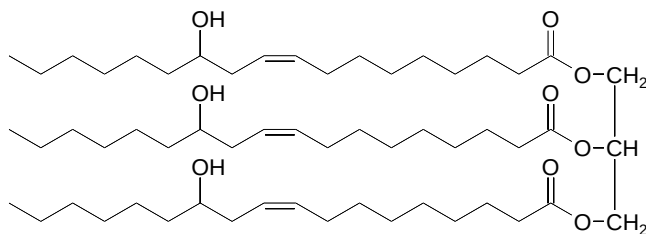


Abb. 2: Strukturformel eines Fettmoleküls von Ricinusöl

- d) Kennzeichnen und benennen Sie die Bereiche im Molekül (Abb. 2), an denen ein chemischer Angriff möglich wäre.

Eine wichtige Umsetzung eines Fettes ist die Verseifung mit Natronlauge. Hierbei entstehen Glycerin und die entsprechenden Seifen.

- e) Formulieren Sie die Verseifungsreaktion für ein Fettmolekül. Stellen Sie für einen der drei Fettsäurereste den detaillierten Mechanismus der Verseifung dar! Erklären Sie, warum die Gleichgewichtsreaktion in Richtung der Produkte verläuft!

Die Verseifung von Kokosöl benötigt mehrere Stunden, während die Verseifung von 3-Nitrobenzoesäure-methylester bereits nach 10 Minuten beendet ist.

- f) Geben Sie eine Erklärung!

Seifen gehören zu den Tensiden.

- g) Was kennzeichnet ein Tensid? Erklären Sie die (reinigende) Wirkung von Tensiden!
- h) Zu welcher Art von Tensiden gehören Seifen? Welche anderen Arten von Tensiden gibt es noch? Nennen Sie jeweils ein Beispiel und zeichnen Sie die Strukturformel.

Aufgabe 1-3

Sauerstoff ...

Sauerstoff ist mit einem Massenanteil von 49,4 % das häufigste Element auf der Erde.

a) Nennen Sie fünf natürliche Vorkommen von Sauerstoff.

Technisch wird Sauerstoff aus der Luft mit Hilfe des Lindeverfahrens gewonnen.

b) Wie kann Sauerstoff im Labor hergestellt werden? Nennen Sie drei Methoden und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Luft enthält neben Sauerstoff als Hauptbestandteil Stickstoff, der in Form von N_2 -Molekülen vorliegt.

c) Unterscheiden sich die beiden Moleküle in ihren magnetischen Eigenschaften? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe von qualitativen MO-Schemata!

Sauerstoffmoleküle (O_2) werden auch als sogenannter Triplett-Sauerstoff bezeichnet. Daneben gibt es den reaktiveren Singulett-Sauerstoff. Diese Namen beruhen auf der Gesamt-Spinmultiplizität M , die sich mit der Formel $M = 2 \cdot S + 1$ berechnen lässt (S = Gesamtspin = Summe aller Spins).

d) Erklären Sie anhand obiger Formel, wie sich die Namen für die beiden "Sauerstoffsorten" ergeben!

In Büchern und anderen Informationsquellen findet man für ein Disauerstoffmolekül (O_2) zumeist die in Abbildung 3 dargestellte Lewis-Strukturformel.



Abb. 3: Lewis-Formel von O_2

e) Wird die Elektronenverteilung im O_2 -Molekül in der Lewis-Strukturformel korrekt wiedergegeben? Begründen Sie Ihre Antwort!

Aufgabe 1-4

... und Oxide

Sauerstoff bildet mit fast allen Elementen binäre Verbindungen.

a) Mit welchen Elementen konnte bisher keine isolierbare Sauerstoffverbindung erhalten werden?

b) Formulieren Sie die abgestimmte Gleichungen der Reaktion von Sauerstoff mit

i) weißem Phosphor ii) gelbem Schwefel iii) Lithium iv) Calcium.

Welche Säure-Base-Eigenschaften haben die wässrigen Lösungen der Produkte?

In seinen kovalenten Verbindungen besitzt Sauerstoff zumeist die Koordinationszahlen 1, 2 und 3.

c) Geben Sie für die drei Koordinationszahlen jeweils ein Beispiel mit Lewis-Strukturformel an.

Sauerstoff bekommt in seinen Verbindungen in der Regel eine Oxidationszahl von $-II$ zugewiesen, es gibt aber auch Ausnahmen.

d) Nennen Sie vier Verbindungen, in denen Sauerstoff eine andere Oxidationszahl als $-II$ aufweist. Geben Sie für jede andere Oxidationszahl als $-II$ nur ein Beispiel an.

In der quantitativen Analyse können Oxide zur Bestimmung der Stoffmenge anderer Elemente in einer Lösung dienen. Elemente, die sich in Form der Oxide quantitativ bestimmen lassen, sind beispielsweise Eisen, Cobalt, Nickel, Zinn und Aluminium.

Zur Bestimmung von Eisen(III) in einer Lösung, wird mit Ammoniak gefällt, mit einem aschefreien Filter abfiltriert, mehrfach mit Wasser und zum Schluss mit Ammoniumnitrat-Lösung gewaschen.

Das Filter wird dann zusammen mit dem Niederschlag in einen Porzellantiegel gegeben, in ein Tondreieck gestellt und mit dem Gasbrenner zunächst langsam, dann auf maximal 700 °C erhitzt (Abb. 4). Hierbei muss darauf geachtet werden, dass keine Reduktionsprozesse auftreten und neben Fe_2O_3 auch Fe_3O_4 gebildet und so das Analyseergebnis verfälscht wird.



Abb. 4: Glühen der Probe im Porzellantiegel

Eine Portion Eisen(III)-chlorid wird in einem 250,0 mL-Messkolben eingewogen und mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Von dieser Probelösung werden drei Proben à 50,0 mL entnommen und jeweils wie oben beschrieben behandelt. Die Auswaagen nach dem Glühen betragen:

Probe 1: 0,2483 g, Probe 2: 0,2493 g, Probe 3: 0,2488 g.

e)

- i) Formulieren Sie die Bildungsgleichung von Eisen(III)-oxid aus Eisen(III)-hydroxid!
- ii) Welche Funktion hat das Waschen mit Ammoniumnitrat? Warum sollte in diesem letzten Reinigungsschritt kein Ammoniumchlorid verwendet werden? Begründen Sie Ihre Antwort!
- iii) Aus welchem Grund sollte ein aschefreies Filterpapier genommen werden?
- iv) Mit welcher einfachen physikalischen Messung könnte die unerwünschte Bildung von Fe_3O_4 nachgewiesen werden?
- v) Würde bei der Bildung von Fe_3O_4 zu viel oder zu wenig Eisen bestimmt werden? Begründen Sie Ihre Antwort!
- vi) Berechnen Sie die Einwaage an Eisen(III)-chlorid in den Messkolben!

Aufgabe 1-5

... noch ein Oxid - Eine aufwändige Bestimmung

290,0 mg eines Metalloxids (MeO_2), konzentrierte Salzsäure sowie Kaliumiodid-Lösung werden, wie in der abgebildeten Apparatur gezeigt, vorgelegt (Abb. 5).

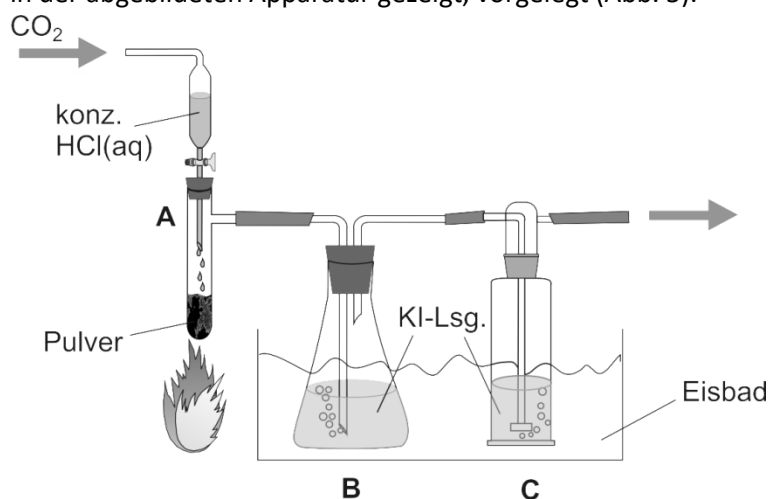


Abb. 5: Apparatur zur quantitativen Bestimmung eines Metalloxids

Die im Tropftrichter vorhandene konzentrierte Salzsäure wird mit Hilfe von Kohlenstoffdioxidgas in das Reaktionsgefäß A gepresst. Dieses wird dann für etwa 30 Minuten zum leichten Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wird die Apparatur kontinuierlich mit wenig Kohlenstoffdioxidgas gespült, so

Aufgaben Runde 1

dass der flüchtige Inhalt des Gefäßes **A** nach und nach herausdestilliert wird. Im Anschluss wird der Inhalt der Waschflasche **C** quantitativ in den Erlenmeyer-Kolben **B** überführt.

Die erhaltene Mischung im Erlenmeyer-Kolben **B** wird mit Natriumthiosulfat-Maßlösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert, bis sich die Mischung nahezu entfärbt hat. Kurz vor Ende wird mit einigen Tropfen Stärke-Lösung versetzt und weiter titriert, bis sich die Lösung vollkommen entfärbt hat.

Bei der Titration werden 24,25 mL der Thiosulfat-Maßlösung verbraucht.

- a) *Auf welchen Reaktionen beruht die hier beschriebene Bestimmung? Geben Sie Gleichungen für alle Reaktionen in der Apparatur und der nachfolgenden Titration an.*
- b) *Aus welchem Grund setzt man bei der Titration Stärke-Lösung hinzu?*
- c) *Aus welchem Grund muss bei dieser Bestimmung ein solcher experimenteller Aufwand betrieben werden? Diskutieren Sie mögliche Einflüsse von Luft oder Wasser(dampf) auf die Genauigkeit der Bestimmung!*
- d) *Ermitteln Sie anhand des Verbrauches an Natriumthiosulfat, um welches Metall es sich in MeO_2 handelt?*

Zweite Runde

Aufgabe 2-1 Wasserscheu!

Das Nitrat von **M** wird bei einer Temperatur von 50 °C in wenig Wasser gelöst und mit einer wässrigen, ebenfalls 50 °C warmen Lösung von **X** in einem 7,5-fachen Überschuss umgesetzt. Es fällt ein Feststoff **Y** aus, der sich beim Abkühlen der Lösung in die Verbindung $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Der Massenanteil des Metalls **M** in **Z** beträgt 33,04 %.

Folgende weitere Informationen sind gegeben:

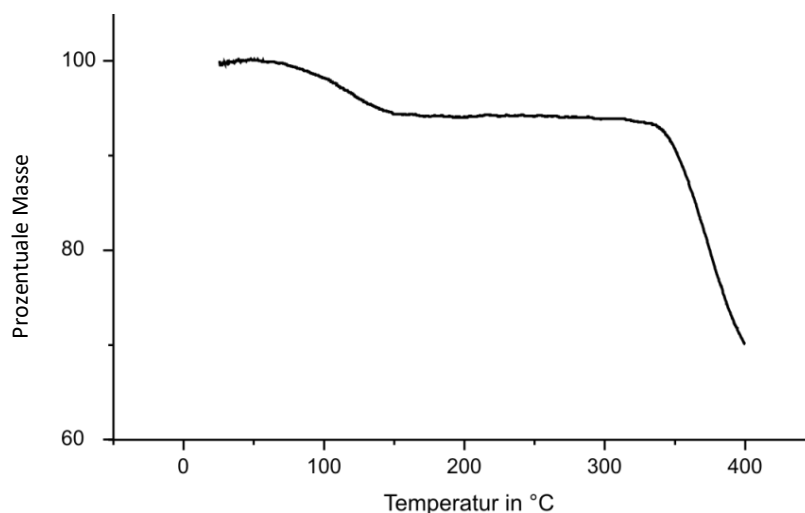
- Das Metall **M** löst sich in Salpetersäure der Konzentration $c = 8 \text{ mol/L}$, aber nicht in Schwefelsäure oder Salzsäure dieser Konzentration.
- Das Metall **M** löst sich in heißer Natronlauge.
- Feinverteiltes **M** entzündet sich an der Luft.
- Wird eine wässrige Lösung der Kationen von **M** mit Natronlauge versetzt, entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuss an Lauge wieder löst.
- **M** bildet in wässriger Lösung keine Komplexverbindungen mit Ammoniak.
- Beim Lösen von **X** in Wasser kühlt sich die Lösung ab.
- **Y** löst sich schlecht in Wasser.
- **Y** besitzt im Festkörper eine Schichtstruktur.
- Die Leitfähigkeit von festem **Y** nimmt beim Erhitzen zu.
- **Y** zeigt Thermochromie.
- $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ lässt sich im Trockenschrank bei einer Temperatur von 150 °C entwässern.
- Wasserfreies wie auch wasserhaltiges **Z** wird durch Wasser zersetzt.
- Beim Erhitzen von $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ über der Brennerflamme bildet sich neben Wasserdampf eine weitere gasförmige Verbindung **G** und es entsteht ein Metallspiegel von **M**.
- **X** und **G** reagieren in wässriger Lösung miteinander zur Verbindung **H**.

- Um welche Stoffe handelt es sich bei **M**, **X**, **Y** und **Z**? Begründen Sie Ihre Entscheidung.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die zweistufige Bildung von **Z** ausgehend von oben genannten Verbindungen.
- Um welche Verbindung handelt es sich bei **H**? Formulieren Sie die Bildungsgleichung aus **X** und **G**. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur-Formel von **H**. Welche Struktur ist nach dem VSEPR-Modell zu erwarten? Begründen Sie Ihre Antwort!

Die wasserhaltige Verbindung $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ lässt sich bereits im Trockenschrank entwässern. Die Abbildung 1 auf der nächsten Seite zeigt die TG-Kurve.

- Ermitteln Sie anhand des in der TG-Messung beobachtbaren Masseverlustes die Anzahl der Wassermoleküle n (n ist ganzzahlig) in einer Formeleinheit von $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Aufgaben Runde 2



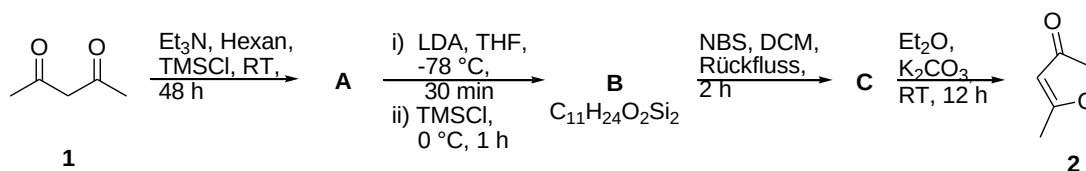
Neben **Z** wird noch eine andere Verbindung bestehend aus den gleichen Elementen gefunden, in der das Metall **M** allerdings einen Massenanteil von nur 26,13 % aufweist. Die Oxidationszahlen aller Elemente sind die gleichen wie in der Verbindung **Z**.

- Wie lautet die Summenformel dieser Verbindung?
- Nennen Sie drei Verbindungen, die beim Lösen in Wasser zu einer Abkühlung der Lösung führen und geben Sie für dieses Phänomen eine qualitative Erklärung.
- Wie ist die Bildung eines Metallspiegels beim Erhitzen von $\mathbf{Z} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zu erklären. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung und ordnen Sie Oxidationszahlen alle zu.
- Formulieren Sie die Reaktion einer wässrigen Lösung des Nitrats von **M** mit Ammoniak-Lösung im Überschuss.

Aufgabe 2-2

Organik – kurz und knackig

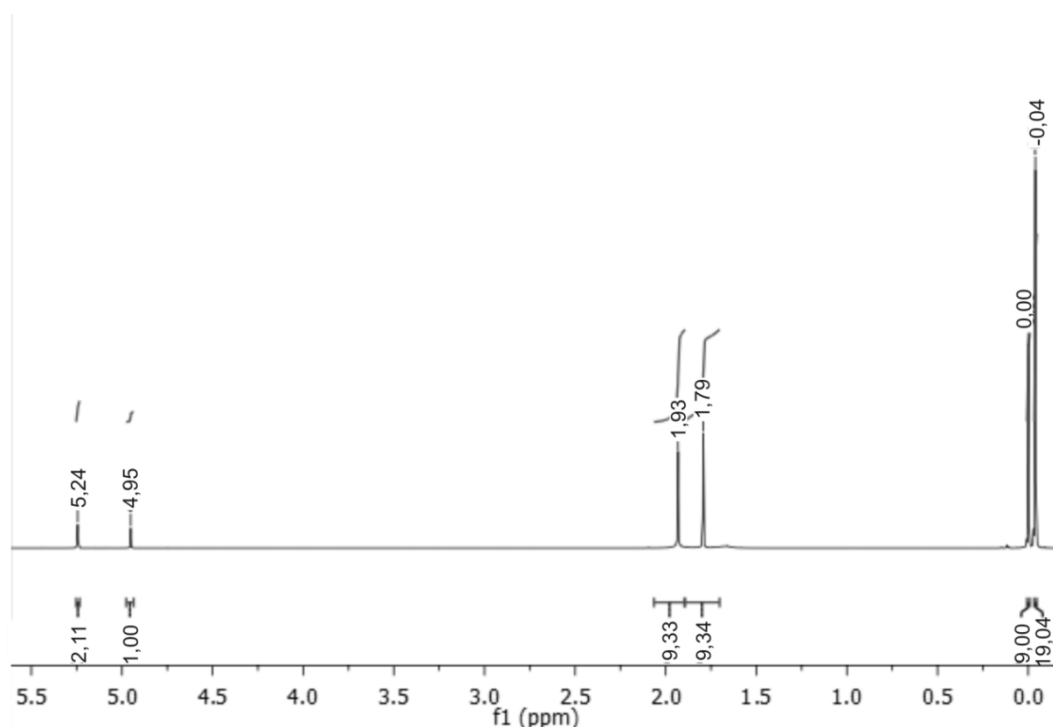
5-Methylfuran-3-on **2** wird als Baustein für die Synthese eines Naturstoffs benötigt. Es kann in vier Schritten aus Acetylaceton **1** synthetisiert werden



Folgende Hinweise sind gegeben:

- Bei der Reaktion von **1** zu **A** entstehen zwei Isomere
- Für **C** findet man im Massenspektrum für den Molekülpeak m/z folgende Werte (in Klammern jeweils die gefundene Intensität): 177,96 (100,0%), 179,96 (97,3%), 178,97 (5,6%), 180,96 (5,3%).
- Im ^1H -NMR-Spektrum (aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K) des Isomerengemischs von **A** findet man sechs Singuletts. Die Integrale sind unter den Signalen und die Verschiebungen auf den Signalen angegeben:

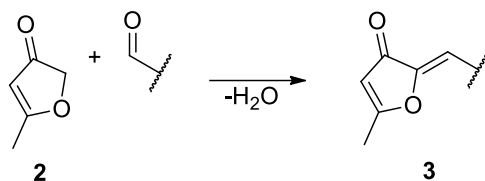
Aufgaben Runde 2



- a) Geben Sie die Strukturformeln für **A**, **B** und **C** an und zeigen Sie, wie Sie ausgehend von den Hinweisen und der Reaktionsgleichung die Strukturen abgeleitet haben.
- b) Welche Art von Isomeren wird bei der Reaktion von **1** zu **A** gebildet? Zeichnen Sie die Strukturformeln!
- c) Werten Sie das ^1H -NMR-Spektrum von **A** aus: Ordnen Sie allen Wasserstoffatomen der Strukturformeln in b) die Signale entsprechend zu und ermitteln Sie daraus das Stoffmengenverhältnis der beiden Isomere im Produkt **A**. Berechnen Sie mit Hilfe des Isomerenverhältnisses die auftretenden Integralwerte für die einzelnen Signale!
- d) Warum findet man im Massenspektrum von **C** zwei fast gleich intensive Peaks bei 177,96 und bei 179,96? Erklären Sie!
- e) Im ersten Schritt der Synthese von Acetylaceton zu **A** wird Triethylamin, Et_3N , verwendet. Wofür wird es benötigt? Erklären Sie!
- f) Im zweiten Schritt der Synthese von **A** zu **B** wird dann Lithiumdiisopropylamid, LDA, verwendet. Könnte man analog der Reaktion von **1** zu **A** auch Et_3N verwenden? Begründen Sie Ihre Antwort!
- g) Würde eine Reaktion von Acetylaceton mit N-Bromsuccinimid, NBS, in Gegenwart einer Base auch zu **C** führen? Warum wird bei der Synthese der Weg über **A** und **B** gewählt? Geben Sie eine Erklärung!

Das Produkt **2** wird über eine Aldolreaktion mit anschließender Eliminierung von H_2O mit einem weiteren Baustein verknüpft. Es entsteht die Struktureinheit **3**, die man genauso auch im Naturstoff findet.

Aufgaben Runde 2



Im Naturstoff wurde in deuterierten Lösungsmitteln ein H/D-Austausch an der CH_3 -Gruppe beobachtet, der über eine Keto-Enol-Tautomerie erklärbar ist.

h) Formulieren Sie einen Mechanismus, der den H/D-Austausch an der Methylgruppe der Struktureinheit **3** verdeutlicht! Wie viele H/D-Austauschreaktionen sind möglich?

Aufgabe 2-3 Hückel-Theorie

Die Hückel-Theorie kann genutzt werden um π -Elektronensysteme qualitativ zu beschreiben. Dazu betrachtet man die p-Orbitale, die an π -Bindungen beteiligt sind (*per definitionem* die p_z -Orbitale). Die π -Molekülorbitale (MO) ergeben sich aus deren Linearkombination. Dabei unterscheidet man analog zur Interferenz zwischen konstruktiver Überlappung (Verstärkung) und destruktiver Überlappung (Auslöschung); es bilden sich bindende bzw. antibindende MOs aus. Gleichen sich beide Effekte aus, so kommt es zu nicht-bindender Wechselwirkung. Einfachstes Beispiel ist Ethen (Abb. 2).

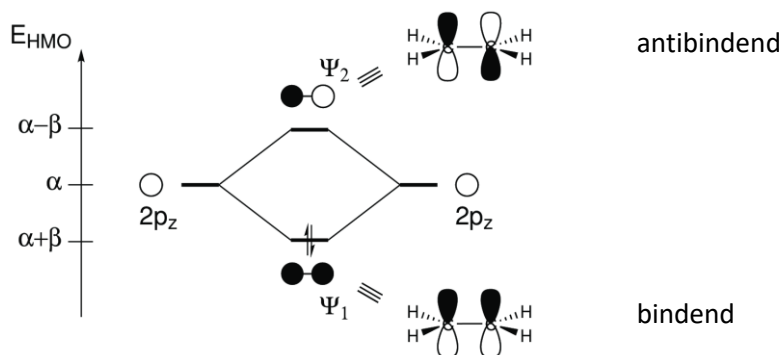


Abbildung 2: π -Molekülorbitale von Ethen gemäß der Hückel-Theorie

Die Energieniveaus des Ethens ergeben sich aus bindender und antibindender Wechselwirkung und enthalten die empirischen Parameter α (Energie des Elektrons im isolierten Atom) und β (Kopplung der Atomorbitale im Molekül, $\beta < 0$).

Die π -Gesamtenergie von Ethen ergibt sich aus der Besetzung der Energieniveaus mit zwei Elektronen gemäß

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i = 2 (\alpha + \beta) + 0 (\alpha - \beta) = 2 \alpha + 2 \beta,$$

mit n_i = Anzahl der Elektronen im MO i und ϵ_i = zugehörige Energie des MO.

Für konjugierte, zyklische und planare π -Systeme lässt sich ebenfalls ein Hückel-MO-Schema aufstellen. Man nutzt dabei eine geometrische Konstruktion, den sogenannten Frost-Musulin-Kreis. Ausgehend vom Energieniveau der Atomorbitale, α , wird ein Kreis mit dem Radius 2β gezeichnet. Der n -Zyklus wird nun mit einer Spitze nach unten als gleichseitiges Polygon in den Kreis gezeichnet. Die Berührungspunkte von Polygon und Kreis entsprechen den Energieniveaus des π -Systems. Abb. 3 zeigt den Frost-Musulin-Kreis für Benzen (Benzol).

Aufgaben Runde 2

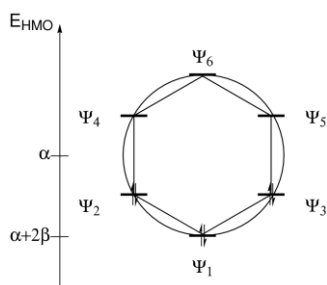


Abb. 3: Frost-Musulin-Diagramm von Benzen (Benzol)

Vergleicht man die π -Bindungsenergie von Benzen mit der von Hexatrien, ergibt sich eine Delokalisierungsstabilisierung von $1,0\beta$. Diese wird gern als die sog. aromatische Stabilisierungsenergie interpretiert: Benzen gewinnt durch seine Konfiguration an zusätzlicher Energie und wird als eine aromatische Verbindung bezeichnet. Antiaromatische Verbindungen zeigen keinen solchen Effekt und sind instabil.

- a) Konstruieren Sie die Frost-Musulin-Diagramme eines planaren 4er- und 7er-Zyklus! Geben Sie jeweils für verschiedene Elektronenkonfigurationen (4-Ring: 2,4 und 6 π -Elektronen; 7-Ring: 6 und 8 π -Elektronen) die Ladung des Moleküls an und berechnen Sie die Stabilisierung in β gegenüber der offenkettigen Verbindung! Sind diese Verbindungen bzw. Ionen aromatisch?

(Für die π -Energieniveaus der aliphatischen Formen ergeben sich folgende Werte:

Butadien: $\alpha \pm 1,618 \cdot \beta$; $\alpha \pm 0,618 \cdot \beta$; Heptatrienyl-Kation: α ; $\alpha \pm 1,848 \cdot \beta$; $\alpha \pm 1,414 \cdot \beta$; $\alpha \pm 0,765 \cdot \beta$)

- b) Welche Bedingungen müssen prinzipiell erfüllt sein, damit eine Verbindung als aromatisch bezeichnet werden kann?
- c) Geben Sie an, ob die folgenden Moleküle und Molekül-Ionen aromatisch oder nicht aromatisch sind! Begründen Sie mit den in b) genannten Regeln!

i) Pyrrol ii) Allyl-Anion iii) Azulen iv) 1H-Pyrrolium-Kation v) Pyridinium-Kation vi) Koffein

Die Gestalt der zu den Energieniveaus gehörigen Wellenfunktionen erhält man durch die Linearkombination der p_z -Orbitale. Für das Cyclopentadienyl-Anion (Cp^-) ergibt sich das in Abbildung 4 gezeigte Bild.

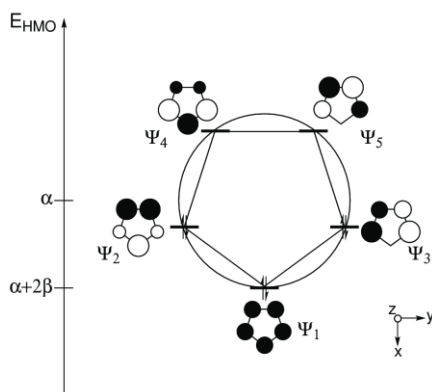


Abb. 4: Frost-Musulin-Diagramm des Cyclopentadienyl-Anions mit zugehörigen Molekülorbitalen.

Diese MO-Schemata sind in der Koordinationschemie von großer Bedeutung. Die Koordination eines Liganden an ein Metallkation erfolgt im Wesentlichen über die Grenzorbitale HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

d) Geben Sie die HOMO und LUMO des Cyclopentadienyl-Anions an!

Ein Eisen(III)-Kation wird durch ein Cyclopentadienid-Anion koordiniert (Abb. 5).

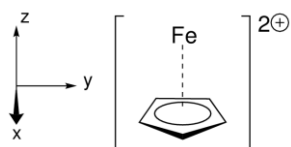


Abb. 5: Orientierung des η^5 -Cyclopentadienyleisen(III)-Kations im Koordinatensystem

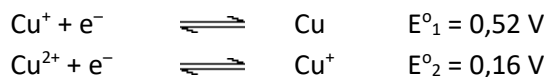
e) Bestimmen Sie alle Orbitalwechselwirkungen zwischen den Valenzorbitalen des Eisen-Kations (3d, 4s und 4p) und den Grenzorbitalen des Cyclopentadienyl-Anions! Orientieren Sie sich hierbei an der in Abb. 5 gezeigten Orientierung im Koordinatensystem. Tragen Sie Ihre Ergebnisse in eine Tabelle ein (s. nächste Seite, x = Wechselwirkung erwartet, – = keine Wechselwirkung erwartet)! Begründen Sie an je einem Beispiel für HOMO und LUMO Ihre Zuordnungen mit Hilfe von Orbitalzeichnungen, die die Wechselwirkung verdeutlichen.

Aufgabe 2-4 Disproportionierung von Kupfer

0,168 g Kupfer(II)-nitrat werden in Wasser gelöst, so dass 100 mL Lösung entstehen. Für diese Lösung wird mit dem pH-Meter ein pH-Wert von 4,40 bestimmt.

- a) Aus welchem Grund reagiert eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-nitrat sauer? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Berechnen Sie den pK_S -Wert der 1. Protolysestufe!
- b) Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung, ab dem Kupfer(II)-hydroxid aus einer Lösung mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ausfällt. ($K_L, 25^\circ\text{C} = 1,6 \cdot 10^{-19}$)

Für Cu^+ -Ionen lassen sich zwei Redoxgleichgewichte formulieren:



- c) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Disproportionierung von Cu^+ -Ionen an und berechnen Sie die zugehörige Gleichgewichtskonstante bei 22°C !
- d) Welche Oxidationsstufe von Kupferionen sollte aufgrund der Elektronenkonfiguration die stabilste sein? Welche findet sich hauptsächlich in wässriger Lösung und warum? Begründen Sie Ihre Aussagen!
- e) 10 mmol Kupfer(I)-nitrat werden bei 22°C in 1 L Wasser gelöst. Berechnen Sie die Zusammensetzung in mol/L. (Verwenden Sie hier $K = 1,72 \cdot 10^6$ anstelle des in c) errechneten Wertes. Es müssen nur kupferhaltige Spezies berücksichtigt werden.)

Kupfer(I)-oxid wird bei einer Temperatur von 20°C in einer Cu^{2+} -Lösung der Konzentration $c = 0,01 \text{ mol/L}$ suspendiert. ($K_L(\text{CuOH}) = 1,0 \cdot 10^{-15}$)

- f) Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem Kupfer(I)-oxid in wässriger Lösung stabil ist. Welchen Einfluss hat die Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C ? Zeichnen Sie einen Graphen!

Auswahlverfahren 3. Runde Klausuren 1 und 2

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

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

Alle Gleichgewichtskonstanten (K_c , K_p , K_s , K_L , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechtermen 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 in der entsprechenden Einheit teilt.

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

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

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

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V) \text{ wenn nur Volumenarbeit geleistet wird}$$

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

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

Sonderformen

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

für Nichtmetalle $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (c^0/c(\text{NiMe}^{z-}))$

für Wasserstoff $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}^+)/c^0}{(p(\text{H}_2)/p^0)^{1/2}}$

mit $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ $p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Geschwindigkeitsgesetze:

0. Ordnung $c = c_0 - k \cdot t$

1. Ordnung $c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

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

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

mit A Stoßfaktor, präexponentieller Faktor

E_a Aktivierungsenergie

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

mit

- A Absorbanz
- ε Extinktionsfaktor
- d Länge der Küvette
- c Konzentration des farbigen Stoffes

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

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T = K \cdot \frac{n}{m(\text{Lösungsmittel})}$

mit

- n Stoffmenge aller gelöster Teilchen
- K kryoskopische Konstante

Gaskonstante $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$

Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Ein Periodensystem stand zur Verfügung

Aufgabe 3-01

Grundkenntnisse

A Ergänzen Sie in allen Kästchen die fehlenden Zahlen:

- a) $\square \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \square \text{I}_2 \rightleftharpoons \square \text{NaI} + \square \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 b) $\square \text{Ba}^{2+} + \square \text{MnO}_4^- + \square \text{CN}^- + \square \text{OH}^- \rightleftharpoons \square \text{BaMnO}_4 + \square \text{CNO}^- + \square \text{H}_2\text{O}$
 c) $\square \text{ClO}_3^- + \square \text{H}_3\text{O}^+ + \square \text{Br}^- \rightleftharpoons \square \text{Br}_2 + \square \text{Cl}^- + \square \text{H}_2\text{O}$

B Ordnen Sie den Ionenlösungen und den Verbindungen Farben zu. Dabei können manche Farben mehrfach zugeordnet werden, manche auch gar nicht in Frage kommen.

In Wasser gelöste Ionen (c = 1 mol/L)	Portion Feststoff von	mögliche Farben
Fe^{2+} in saurer Lösung	Eisensulfid (FeS)	schwarz, weiß, farblos
Al^{3+} in saurer Lösung	Kupfersulfat (CuSO_4)	gelb, gelbbraun
Cu^{2+} in saurer Lösung	Silberiodid (AgI)	hellgrün,
Cu^{2+} in ammoniakalischer Lösung	Kaliumsulfat (K_2SO_4)	blau, tiefblau,
Cl^- in alkalischer Lösung	Kaliumpermanganat (KMnO_4)	rot, violett,
Na^+	Kaliumchromat (K_2CrO_4)	

C Geben Sie an, welche der folgenden Verbindungen schwerlöslich sind:

Silberbromid, Kaliumnitrit, Bleisulfat, Calciumchlorid, Natriumfluorid, Eisen(II)-sulfid.

D Geben Sie die Formeln der folgenden Verbindungen an:

Bariumnitrat, Kaliumoxalat, Aluminiumoxid, Kaliummanganat(VI), Kaliumaluminiumsulfat, Natriumcarbonatdecahydrat.

E Geben Sie an, ob eine Portion der folgenden Elemente mit verd. Salzsäure (c = 2 mol/L) im Überschuss vollständig reagiert:

Kalium, Blei, Aluminium, Kupfer, Zink, Silicium.

F Geben Sie an, ob eine Portion der folgenden Elemente mit verd. Salpetersäure (c = 2 mol/L) im Überschuss vollständig reagiert:

Kalium, Blei, Aluminium, Kupfer, Zink, Silicium.

Aufgabe 3-02

Elektrochemie

Gegeben sei die folgende galvanische Zelle (T = 298 K):

$\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \text{ c} = 1,00 \text{ mol/L} \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \text{ c} = x \text{ mol/L} \mid \text{Ag(s)}$

a) Geben Sie die Gleichung für die Zellreaktion an.

Für verschiedene Werte von x wird die Spannung gemessen:

x	0,1000	0,0500	0,0100	0,0050	0,0010
U in V	0,403	0,385	0,344	0,326	0,285

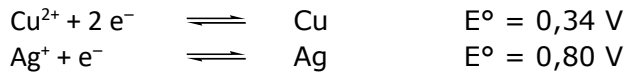
b) Zeichnen Sie U als Funktion von lg x!

c) Geben Sie die Zellreaktion für x = 0,0200 mol/L an und bestimmen Sie die Spannung U.

d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Zellreaktion.

3,00 g Kaliumiodid werden in Wasser gelöst, die Lösung auf 50,0 cm³ aufgefüllt und mit 50,0 cm³ Silbernitratlösung ($c = 0,200 \text{ mol/L}$) gemischt. Wenn diese Lösung die Silbernitratlösung in der Zelle ersetzt, wird die Kupferelektrode zur Kathode und die Spannung nimmt einen Wert von 0,420 V an.

e) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberiodid.



Aufgabe 3-03 Interhalogenverbindungen

Die Verbindungen zwischen verschiedenen Halogenen werden als Interhalogenverbindungen bezeichnet. Neben den zweiatomigen Verbindungen XY, gibt es auch mehratomige (höhere) Verbindungen, wie etwa XY₃, XY₅ oder XY₇. Dabei ist X das schwerere und damit elektropositivere, Y das leichtere und damit elektronegravere Halogen. Die Tendenz zur Ausbildung mehratomiger Interhalogene steigt mit zunehmender Atommasse von X und abnehmender Masse von Y.

a) Nennen sie ein Beispiel eines höheren Interhalogens, das es aufgrund der obigen Aussagen geben könnte und ein Beispiel für ein Interhalogen, das eher nicht darstellbar sein sollte.

Zweiatomige Interhalogene lassen sich aus den Elementen herstellen. Es sind alle Kombinationen bekannt. Die Halogene treten in folgenden natürlichen Isotopen auf: ¹⁹F, ³⁵Cl, ³⁷Cl, ⁷⁹Br, ⁸¹Br, ¹²⁷I.

b) Wie lauten die Summenformeln der Interhalogene XY? Wie viele Molekülpeaks sind in den Massenspektren der Interhalogene XY jeweils zu erwarten?

c) Welche Molekülgestalten sollten die Interhalogene XY₃, XY₅ und XY₇ nach dem VSEPR-Modell aufweisen? Fertigen Sie jeweils eine räumliche Zeichnung an.

Wie die reinen Halogene disproportionieren auch Interhalogene in Wasser. Aber auch ohne die Gegenwart von Wasser kann bei vielen dieser Verbindungen eine Disproportionierung stattfinden.

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung eines Interhalogens XY in Wasser (mit X elektropositiver als Y) !

e) Formulieren Sie eine mögliche Disproportionierungsreaktion von XY ohne die Gegenwart von Wasser (mit X elektropositiver als Y)!

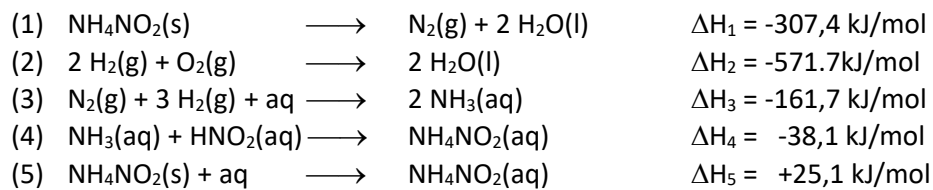
Aufgabe 3-04 Erhaltung der Energie

Ein sehr gut isoliertes Kalorimeter wurde mit Wasser der Temperatur 22,55 °C gefüllt. Nach Zugabe und vollständiger Auflösung von 1,565 g Zinksulfat stieg die Temperatur auf 23,52 °C.

In einem zweiten Experiment wurde dasselbe Kalorimeter mit Wasser der Temperatur 22,15 °C gefüllt. Nach Zugabe von 13,16 g Zinksulfat-Heptahydrat und vollständiger Auflösung sank die Temperatur auf 21,84 °C.

Die Wärmekapazität des Systems ist in beiden Fällen 0,900 kJ/K.

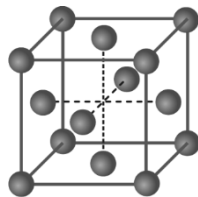
- a) Berechnen Sie die Enthalpie ΔH_R für die Reaktion $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- b) Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von Salpetriger Säure (HNO_2) in wässriger Lösung bei konstantem Druck aus den unten gegebenen Reaktionsenthalpien.



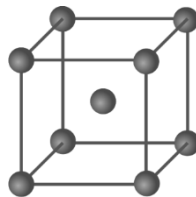
Aufgabe 3-05 Lithium

Lithium ist das leichteste aller festen Elemente. Die geringe Dichte, ist, wie bei den anderen Alkalimetallen auch, auf die weniger dicht gepackte, kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur zurückzuführen.

kubisch-flächenzentriert (kubisch-dichtest)



kubisch-raumzentriert



- a) Berechnen Sie die Raumausfüllung in Prozent für eine kubisch-dichteste und eine kubisch-raumzentrierte Kugelpackung!
- b) Um wieviel Prozent würde sich die Dichte der beiden Packungen unterscheiden, wenn von der gleichen Atomsorte ausgegangen wird?

Lithium kommt im Vergleich zu Natrium und Kalium eher selten vor. Ein wichtiges lithiumhaltiges Mineral ist Spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, der mit Hilfe von CaCO_3 alkalisch aufgeschlossen und in die Oxide von Aluminium und Lithium überführt wird. Nach der Behandlung mit Wasser kann Lithiumhydroxid in Form des Monohydrates auskristallisiert werden.

- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Spodumen mit CaCO_3 .

Lithiumhydroxid lässt sich mit Salzsäure in Lithiumchlorid überführen, das dann zur schmelzelektrolytischen Gewinnung von Lithium eingesetzt wird. Lithium kann aber auch durch Elektrolyse einer Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin oder Aceton erhalten werden, in denen es ebenso wie in Alko-

hol löslich ist. Diese Löslichkeit kann auch zur Abtrennung von Natrium- und Kaliumchlorid genutzt werden.

- d) *Aus welchem Grund ist Lithiumchlorid in Lösungsmitteln wie Pyridin, Aceton oder Alkoholen löslich, die anderen Alkalimetallchloride dagegen nicht?*

In der qualitativen Analyse lässt sich Lithium nur schlecht nachweisen, da es kaum schwerlösliche Verbindungen gibt. Quantitativ lässt sich Lithium gravimetrisch in Form des Sulfates oder des Aluminats (formal: $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot y \text{ Al}_2\text{O}_3$) bestimmen. In der Literatur findet sich folgende Originalvorschrift (H. Grothe, W. Savelsberg (1937). Über die analytische Bestimmung des Lithiums. Z. analyt. Chem. 110, 81 – 94):

III. Beschreibung des Verfahrens zur Lithiumbestimmung.

A. Fällungsmittel: 50 g Kali-Alaun werden unter Erwärmen in 900 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird abgekühlt und unter Umrühren und Kühlen mit einer konz. Lösung von 20 g Natriumhydroxyd versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst hat. Nach längerem Stehen (über Nacht) filtriert man ab, stellt auf den p_{H} -Wert von 12,6 ein (meist liegt er in Grenzen von 12,5–13,1) und füllt auf 1 l auf.

B. Ausführung der Bestimmung: Die Lithiumlösung wird auf den p_{H} -Wert von etwa 3 gebracht und dann für je 10 mg Li mit 40 ccm des Fällungsmittels in der Kälte versetzt. Die Lösung wird dann mit einigen Tropfen n-Natronlauge erneut auf den p_{H} -Wert von 12,6 eingestellt und kann nach kurzer Zeit filtriert werden. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser dekantiert, aufs Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr rötet. Das Filter wird verascht und der Rückstand als $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot y \text{ Al}_2\text{O}_3$ gewogen.

- e) *Woher könnte die Trübung beim Lösen von Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$) stammen? Warum kann sie mit Natronlauge gelöst werden? Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen.*
- f) *Aus welchem Grund muss bei dieser Bestimmung der $p\text{H} = 12,6$ genau eingehalten werden?*

Genau 0,1980 g des Veraschungsrückstandes werden mit Hilfe eines Aufschlusses in Lösung gebracht und der Aluminiumgehalt komplexometrisch bestimmt. Hierfür wird die Probe mit 50,00 mL Na_2EDTA -Lösung ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) versetzt und nicht umgesetztes Na_2EDTA mit Zinksulfat-Lösung ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) gegen Xylenolorange (Ind) titriert. Der Verbrauch beträgt 15,25 mL.

- g) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Komplexbildung zwischen Aluminium und Na_2EDTA . Verwenden Sie für die EDTA-Komponente H_2Y^{2-} .*
- h) *Aus welchem Grund wird bei vielen komplexometrischen Bestimmungen in gepufferten Lösungen ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ bzw. $\text{AcOOH}/\text{NaOOAc}$) gearbeitet?*
- i) *Ordnen Sie alle bei der Bestimmung auftretenden Komplexverbindungen ($\text{EDTA} - \text{Zn}^{2+}$, $\text{EDTA} - \text{Al}^{3+}$, $\text{Ind} - \text{Zn}^{2+}$, $\text{Ind} - \text{Al}^{3+}$) in Richtung abnehmender Stabilität!*
- j) *In der obigen Original-Vorschrift wurden die stöchiometrischen Faktoren durch x und y ersetzt. Ermitteln Sie die Summenformel von Lithiumaluminat im verwendeten Veraschungsrückstand.*

Aufgabe 3-06

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ von der Temperatur kann durch die Gleichung $\log K_p = -4374/(T/K) + 1,75 \cdot \log(T/K) + 3,78$ beschrieben werden.

a) Berechnen Sie K_p für 200 °C.

Die Reaktion laufe bis zur Einstellung des Gleichgewichts in einem Gefäß mit variablem Volumen isobar und isotherm bei 150 kPa und 200 °C ab.

b) Berechnen Sie $p(\text{PCl}_5)$ und $p(\text{PCl}_3)$ im Gleichgewicht. Verwenden Sie hier $K_p = 0,200$.

c) Berechnen Sie, wieviel PCl_5 sich umgesetzt hat (in %).

Phosphorpentachlorid liegt nur oberhalb von 160 °C als Molekülverbindung vor. Unterhalb dieser Temperatur bildet es einen ionischen Festkörper aus.

d) Formulieren Sie mögliche Ionen und zeichnen Sie ausgehend von den Lewis-Strukturformeln eine räumliche Darstellung dieser Ionen.

Verbindungen wie PCl_5 oder das entsprechende Fluorderivat besitzen nach dem VSEPR-Modell eine trigonal-bipyramidale Molekülgestalt. In einer trigonalen Bipyramide unterscheiden sich die axialen und äquatorialen Positionen. Dennoch wird im ^{19}F -NMR-Spektrum von PF_5 nur ein einziges Fluor-Signal beobachtet.

e) Erklären Sie diese Beobachtung!

Aufgabe 3-07

Isomerie

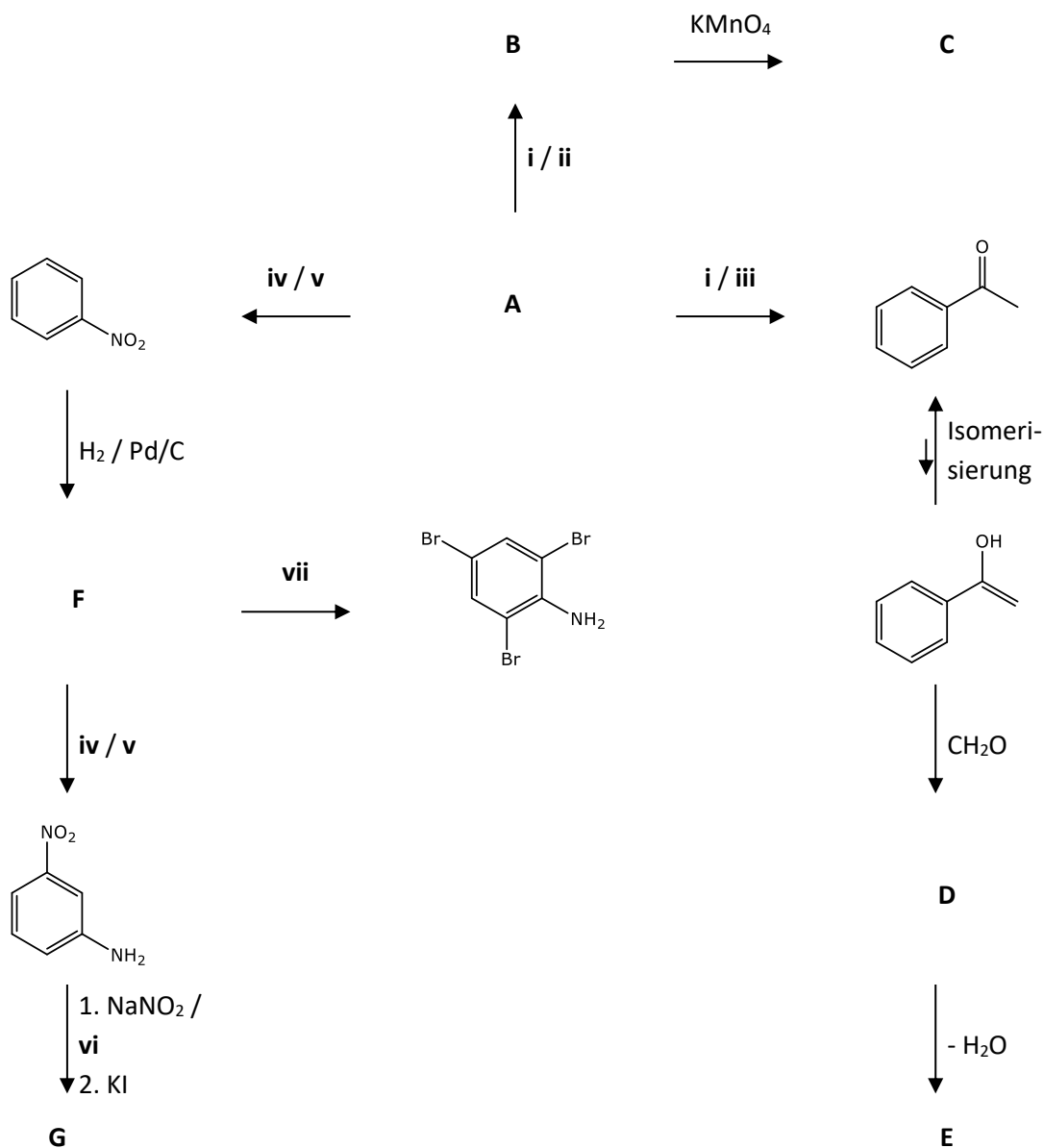
Zeichnen Sie die Strukturformeln sämtlicher Konstitutionsisomere der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden!) und benennen Sie sie.

Aufgabe 3-08

Aromaten

Gegeben sei das Reaktionsschema auf der nächsten Seite.

- Ergänzen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** – **G** sowie die Reagenzien und Hilfsstoffe **i** – **vii**. Unter welchem Namen ist die im Schema gezeigte Isomerisierung bekannt?
- Welcher Temperaturbereich muss bei der Darstellung von **G** eingehalten werden? Welches Produkt entsteht, wenn die wässrige Lösung (ohne KI) stattdessen zum Sieden erhitzt wird? Wie heißt diese Reaktion?
- Welchen mesomeren Effekt weist der Substituent in **F** im Fall einer Zweitsubstitution auf? Zeigen Sie anhand mesomerer Grenzstrukturen in welche Position der Substituent dirigieren würde. Wie passt dies zum Produkt, das bei der Reaktion mit **iv/v** entsteht? Aus welchem Grund wird das gezeigte Produkt gebildet? Geben Sie eine mögliche Erklärung!



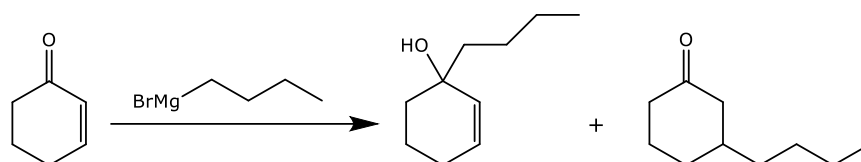
Aufgabe 3-09

Michael-Systeme

α,β -ungesättigte Ketone sind klassische Michael-Systeme mit interessanter Reaktivität. Einerseits entfärben sie wie Alkene Bromwasser und es sind wie bei Ketonen Reaktionen mit Nucleophilen möglich, andererseits zeigt das konjugierte System aus Ketogruppe und alkenischer Doppelbindung eine Reihe einzigartiger Reaktionen.

- Zeigen Sie den Mechanismus der Reaktion von But-3-en-2-on mit Brom. Wie heißt das als Zwischenprodukt gebildete Kation (allgemein)?
- Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion von Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) mit der Ketogruppe des Butenons auf.

Die Grignard-Reaktion von Cyclohexenon und Butylmagnesiumbromid liefert neben dem klassischen Produkt 1-Butylcyclohex-2-en-1-ol auch 3-Butylcyclohexan-1-on:



- c) Begründen Sie anhand mesomerer Grenzformeln, warum nicht nur an die Carbonylgruppe sondern auch an die Doppelbindung addiert werden kann. Handelt es sich um eine elektrophile oder eine nucleophile Addition?

Neben Grignard-Verbindungen werden auch viele andere metallorganische Reagenzien zur C-C-Bindungsknüpfung verwendet, beispielsweise BuCeCl_2 und Bu_2CuLi , die beide *in situ* hergestellt werden. Eine gute Abschätzung, ob eine Addition eher direkt (am Carbonylkohlenstoff) oder eher konjugiert (am β -Kohlenstoff) ablaufen wird, erlaubt das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Konzept nach Pearson). Dieses besagt, dass Kombinationen von weichen und weichen sowie harten und harten Säuren und Basen zu stabileren Addukten führen als gemischte Kombinationen. Cer-Verbindungen sind dafür bekannt, dass sie sehr harte Lewis-Säuren sind, während Kupfer(I)-Verbindungen eher weich sind.

- d) Erklären Sie, welches C-Atom im Cyclohex-2-en-1-on härter und welches weicher ist. An welchem C-Atom erwarten Sie folglich die Reaktion mit BuCeCl_2 bzw. Bu_2CuLi ?

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

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

- a) Zu welcher Stoffgruppe gehört eine Verbindung, die bei der Oxidation eines sek. Alkohols entsteht?

A Aldehyd	B Carbonsäure	C tert. Alkohol	D Ether	E Keton
------------------	----------------------	------------------------	----------------	----------------

- b) Welche Verbindung enthält ein Element mit derselben Oxidationszahl wie Chrom in $K_2Cr_2O_7$?

A Cl_2O_2	B $Fe(CN)_6^{3-}$	C VO_2^+	D K_2MnO_4	E $H_2S_2O_8$
--------------------	--------------------------	-------------------	---------------------	----------------------

- c) Welches der folgenden Gemische stellt eine Pufferlösung dar?

A CH_3COOH (50 mL; 0,1 mol/L) + $NaOH$ (50 mL; 0,1 mol/L)
B CH_3COOH (50 mL; 0,1 mol/L) + $NaOH$ (50 mL; 0,05 mol/L)
C CH_3COOH (50 mL; 0,05 mol/L) + $NaOH$ (50 mL; 0,1 mol/L)
D CH_3COOH (50 mL; 0,05 mol/L) + $NaOH$ (50 mL; 0,05 mol/L)

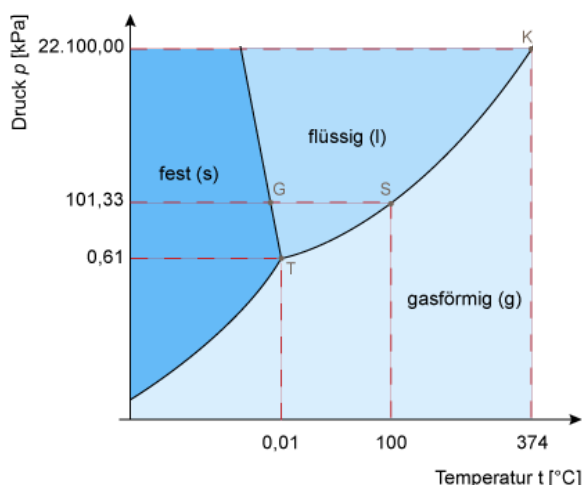
- d) Welches Ion verfügt über ungepaarte Elektronen?

A Cu^+	B As^{4+}	C Zn^{2+}	D Ag^+	E Mn^{5+}
-----------------	--------------------	--------------------	-----------------	--------------------

- e) Verwendete Stoffe, die Kuchen beim Backen auflockern, sind

A $CaCO_3$	B $(NH_4)_2CO_3$	C $Ca(COO)_2$	D $NaHCO_3$	E Hefe
-------------------	-------------------------	----------------------	--------------------	---------------

- f) Das Bild¹ zeigt das Phasendiagramm von Wasser. Welche der folgenden Aussagen ist richtig?



Mit steigenden Druck

A nimmt die Siedetemperatur ab und die Schmelztemperatur steigt leicht an.
B steigt die Siedetemperatur an und die Schmelztemperatur nimmt leicht ab.
C steigen Schmelz- und Siedetemperatur.
D fallen Schmelz- und Siedetemperatur.
E bleiben Schmelz und Siedetemperatur gleich.

- g) Welche der folgenden Formeln repräsentieren mehr als eine Verbindung?

A CH_4O	B $C_2H_2Cl_2$	C $Pt(NH_3)_2Cl_2$	D $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	E C_2H_6O
------------------	-----------------------	---------------------------	-------------------------------	--------------------

- h) Welche der folgenden Moleküle bzw. Ionen sind planar?

A C_2H_4	B PH_3	C $COCl_2$	D $PtCl_4^{2-}$	E CH_4
-------------------	-----------------	-------------------	------------------------	-----------------

¹ Bild von "chemikerboard.de"

Aufgabe 3-12 Pufferwirkung und Säurestärke

Aus einer verdünnten Säure ($pK_s = 6,5$) und ihrem Natriumsalz soll eine Pufferlösung mit $pH = 5,8$ hergestellt werden.

a) Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis von Säure und konjugierter Base.

Konzentrierte Natriumhydroxidlösung wird zu einer Lösung von Methansäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$; $K_s = 1,8 \cdot 10^{-4}$) gegeben, bis der pH-Wert 4,2 erreicht ist. Dabei ändert sich das Volumen praktisch nicht.

b) Berechnen Sie die Konzentration der Formationen bei $pH = 4,2$.

Es liege 1 L einer Pufferlösung vor, die 0,1 mol NH_3 und 0,1 mol NH_4Cl enthält. Der pH-Wert betrage 9,25.

c) Welches Volumen an Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) bzw. an Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$) kann zugegeben werden, so dass sich der pH-Wert um maximal 1 verändert?

Eine Lösung von 2,895 g einer unsubstituierten schwachen Carbonsäure X in 500 g Wasser zeigt eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,147 K. Löst man 0,957 g Saccharose (Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$) in 100,0 g Wasser, beobachtet man eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,052 K.

d) Um welche gesättigte Carbonsäure handelt es sich?

e) Wie groß ist der Protolysegrad der Säure und welchen K_s -Wert besitzt sie?

Aufgabe 3-13 Reaktionen

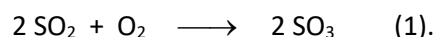
In sechs Reagenzgläsern befinden sich wässrige Lösungen von NH_4Cl , $BaCl_2$, Na_2S , $Pb(NO_3)_2$, Na_2SO_4 und $AgNO_3$.

a) Tragen Sie in die Tabelle auf dem Antwortbogen ein, ob eine Reaktion stattfindet (z.B. "gelber Nd.", falls sich ein gelber Niederschlag bildet oder "Gasentwicklung" usw.) oder k.R., falls keine Reaktion stattfindet.

b) Formulieren Sie für die Fälle einer zu beobachtenden Reaktion die entsprechenden Reaktionsgleichungen (indizieren Sie dabei die Aggregatzustände und Hydratation durch (s), (l), (g), (aq))! Lassen sich die ursprünglichen Lösungen durch die beobachteten Reaktionen ohne weitere Hilfsmittel eindeutig identifizieren? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Aufgabe 3-14 Doppelkontaktverfahren

Zur großtechnischen Synthese von Schwefelsäure wird das Doppelkontaktverfahren verwendet. In einem entscheidenden Schritt wird Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid oxidiert:



Gegeben seien die folgenden thermodynamischen Werte* bei 25 °C und $p^\circ = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (Standarddruck):

	ΔH_f° in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	S° in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	C_p in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
SO_2 (g)	-297	248	39,9
O_2 (g)	0	205	29,4
SO_3 (g)	-396	257	50,7

*Werte aus Atkins, Physikalische Chemie

C_p ist die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck. Sie dient dazu, die Bildungsenthalpie und -entropie einer Verbindung bei von der Standardtemperatur abweichenden Temperaturen zu bestimmen: $\Delta H_f^0(T) = \Delta H_f^0 + C_p \cdot (T - 298 \text{ K})$, $S(T) = S^0 + C_p \cdot \ln(T/298 \text{ K})$

a) Berechnen Sie daraus K_p bei 600 °C unter Benutzung der C_p -Werte.

Bei der Darstellung von SO_2 wird zuerst Schwefel bei 1400 °C bis 1500 °C unterstöchiometrisch verbrannt (d.h. mit weniger als der nötigen Menge Luft) und dann mit Luftüberschuss bei unter 700 °C vollständig zu SO_2 oxidiert.

b) Geben Sie an, warum bei 1500 °C mit Luftunterschuss gearbeitet wird und warum die vollständige Oxidation bei 700 °C durchgeführt wird.

Auf diese Weise erhält man ein (praktisch SO_3 freies) Gemisch, das aus 10% (V/V) SO_2 , 11% (V/V) O_2 und 79% (V/V) N_2 besteht. Dieses Gemisch wird durch einen Kontaktofen geleitet. Dort stellt sich bei Normdruck und 600 °C das Gleichgewicht ein.

c) Berechnen Sie die Volumenanteile (in %) der Komponenten des Gasgemisches im Gleichgewicht. Wie groß ist der Umsatz (in %) von SO_2 .

(Gehen Sie in diesem Aufgabenteil von $K_p = 65,00$ aus. Es tritt eine Gleichung 3. Grades mit nur einer reellen Lösung auf, die auf 1 Stelle nach dem Komma genau gelöst werden soll.)

Aufgabe 3-15

Quelle am Vulkan

Aus einer vulkanischen Quelle wird für eine Untersuchung eine Wasserprobe entnommen. Durch einen Kohlenstoffdioxidstrom wird aus 10,0 mL davon aller Schwefelwasserstoff entfernt. Dieser Strom wird durch Bromwasser geleitet, in dem das gesamte H_2S absorbiert wird. Der Überschuss von Brom wird dann entfernt. Die Lösung wird dann mit Natronlauge ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) und Methylrot als Indikator titriert: Verbrauch 19,95 mL.

a) Geben Sie abgestimmte Gleichungen für alle Reaktionen in dieser Methode an und bestimmen Sie den Massengehalt in g/L von Schwefelwasserstoff im Quellwasser.

Mit einer anderen Methode, die ohne den Kohlenstoffdioxidstrom auskommt, wird ein anderer Redoxprozess genutzt. Eine bekannte Menge Iod kann Schwefelwasserstoff oxidieren und der Überschuss an Iod dann durch eine Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt werden.

6,50 g KIO_3 werden in Wasser zu 1,00 L gelöst. Zu 10,0 mL davon werden 0,5 g KI und 5 Tropfen Stärkelösung gegeben. 10,0 mL der Wasserprobe werden zugegeben und danach 10 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$). Nach 5 Minuten wird mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) titriert bis die blaue Farbe verschwindet.

b) Geben Sie abgestimmte Gleichungen für alle Reaktionen in dieser Methode an. Berechnen Sie, welches Volumen Natriumthiosulfatlösung Sie in diesem Versuch verbrauchen müssten. (Gehen Sie hier von einem Gehalt von 0,800 g/L H_2S aus.)

c) Ein Silberkettchen des Technikers, der die Bestimmungen durchgeführt hat, ist schwarz angelauten. Erklären Sie diese Erscheinung mit einer Reaktionsgleichung.

Hinweis: H_2S wird durch Brom zu Sulfat, durch Iod zu Schwefel oxidiert.

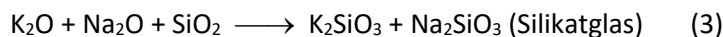
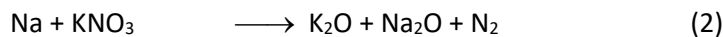
Aufgabe 3-16

Gase

A Airbags gehören zur Sicherheitsausrüstung von Autos. Ältere Modelle enthalten Natriumazid (NaN_3) in Tablettenform, das elektrisch gezündet innerhalb von einigen Millisekunden in Natrium und Stickstoff zerfällt. Durch die Expansion beträgt die Temperatur des in den Luftsack strömenden Gases nur noch ca. 150 °C.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
- Geben Sie die Lewisformel für das Azidanion an.

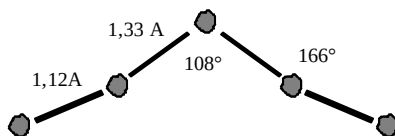
Da das entstehende Natrium hoch reaktiv ist, sind zwei andere Verbindungen, Kaliumnitrat und Siliziumdioxid, zugesetzt, die in Folgereaktionen Natrium binden und sogar noch weiteren Stickstoff nach den unten stehenden, nicht abgestimmten Gleichungen erzeugen:



- Stimmen Sie die Gleichungen (2) und (3) ab.
- Berechnen Sie die Masse Natriumazid, die nötig ist, einen Ballon von 50,0 L (bei 150 °C, 1300 hPa) zu füllen.

Bis 1999 waren N_2 und N_3^- die einzigen bekannten stabilen, nur Stickstoff enthaltenden Teilchen, die in größerem Maßstab hergestellt werden konnten. 1999 wurde die Entdeckung eines weiteren solchen nichtcyclischen Teilchens veröffentlicht: N_5^+ .

Dazu wurde die folgende Struktur veröffentlicht:



(K.O.Christie u.a. : N_5^+ ; ein neuartiges homoleptisches Polystickstoff-Ion mit hoher Energiedichte, Angew. Chem **111** (1999) 2112 – 2117)

- Geben Sie drei mesomere Grenzstrukturen dieses Teilchens an, die in Einklang mit dieser Struktur stehen.

B 20 cm³ eines Gases werden in ein Messrohr gefüllt. Dazu werden 80 cm³ Sauerstoff gegeben. Das Gemisch wird gezündet. Nachdem sich der Ausgangsdruck und die Ausgangstemperatur wieder eingestellt haben, beobachtet man eine Volumenverminderung um 10 cm³. Bei der Reaktion bleibt Sauerstoff übrig.

- Prüfen Sie, um welche der Gase Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenstoffmonooxid, Ethen und Methan es sich gehandelt haben kann. Unterscheiden Sie $\vartheta > 100$ °C und $\vartheta < 100$ °C.

Aufgabe 3-17

Zerfall von Arsin

Arsin, AsH_3 , zerfällt bei 500 °C schnell und vollständig in einer Reaktion 1. Ordnung in Arsen und Wasserstoff.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung und die Geschwindigkeitsgleichung an.

Die Kinetik dieser Reaktion wurde bei einer konstanten tieferen Temperatur untersucht, bei der das anfallende Arsen sofort kondensiert.

In einem geschlossenen Gefäß befand sich zu Beginn reines Arsin mit einem Druck von $p_0 = 86,1 \text{ kPa}$. Nach 120 Minuten hatte sich der Druck auf $p_{120} = 112,6 \text{ kPa}$ erhöht.

- Bestimmen Sie den Druck am Ende der Zerfallsreaktion.
- Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit der Reaktion.
- Nach welcher Zeit (in Minuten) sind 99 % des Arsins zerfallen?
(Verwenden Sie hier $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.)

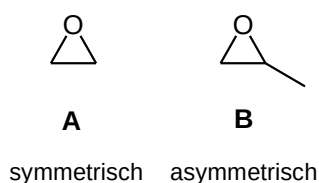
Aufgabe 3-18

Epoxide

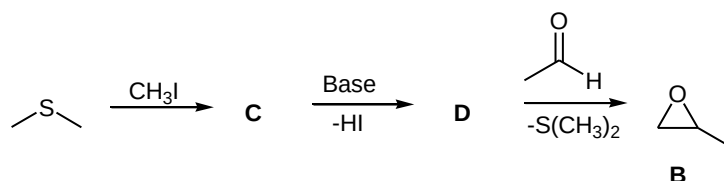
Epoxide sind sehr reaktionsfähige Heterozyklen und daher von großer Bedeutung in der organischen Synthese.

- Nennen Sie einen Grund für die große Reaktionsfähigkeit von Epoxiden?

Man unterteilt die Epoxide in symmetrische und asymmetrische Epoxide:



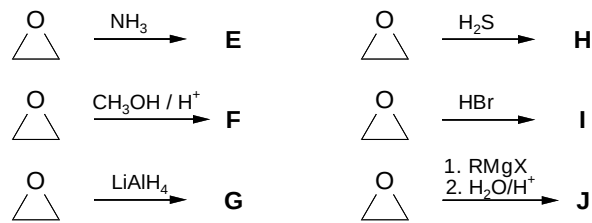
Die Verbindung **B** kann ausgehend von Dimethylsulfid mittels folgender Reaktionssequenz synthetisiert werden:



- Ergänzen Sie die Strukturformeln von **C** und **D**! (Bei **D** handelt es sich um ein Schwefel-Ylid, eine zwitterionische Verbindung).
- Verdeutlichen Sie mit Hilfe von Strukturformeln den Mechanismus der Reaktion von **D** zum Epoxid **B**.

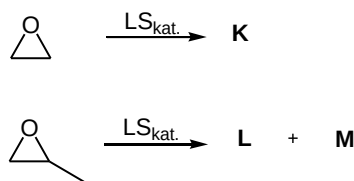
Epoxide lassen sich mit einer Vielzahl von Nukleophilen zu bifunktionellen Alkanen öffnen. Beispielsweise liefert die Umsetzung von Oxiran **A** mit Wasser unter Säurekatalyse Ethylenglykol. Dabei verlaufen die säurekatalysierten Ringöffnungen mit einem anderen Mechanismus als die Reaktionen ohne Säure.

- Formulieren Sie mit Hilfe von Strukturformeln einen möglichen Mechanismus für die säurekatalysierte Ringöffnung.
- Ergänzen Sie die Strukturformeln der Reaktionsprodukte **E – J** der unten stehenden Reaktionen.



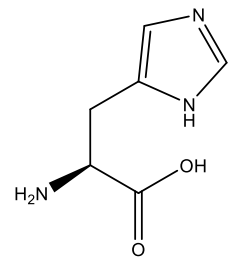
Behandelt man Epoxide mit Lewisäuren (LS_{kat}), wie etwa BF_3 oder MgI_2 , findet eine Isomerisierung zu Carbonylverbindungen statt. Dabei bilden symmetrische Epoxide ein Isomer, während asymmetrische Epoxide mehrere Isomere bilden.

f) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **K**, **L** und **M** an.



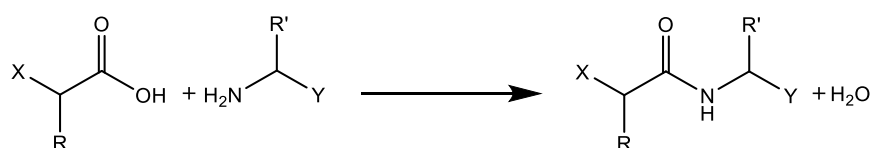
Aufgabe 3-19 Aminosäuren

L- α -Aminosäuren spielen in allen Lebewesen eine wichtige Rolle. Histidin (rechts) hat einen $\text{pK}_{\text{S}2}$ -Wert von 6,00 und ist damit die einzige Aminosäure mit einem Beitrag zur Kapazität des Blutpuffers ($\text{pH} = 7,40$). Freies Glutamat (2-Aminopentandisäure) und Aspartat (2-Aminobutandisäure) sind wichtige Neurotransmitter (Da Aminosäuren im Körper zumeist deprotoniert vorliegen, werden die Säurereste synonym zu den Säuren verwendet). Cystein (2-Amino-3-mercaptopropansäure, Mercapto = Thiol) spielt in Proteinen eine wichtige Rolle, da es deren Struktur durch Ausbildung von Disulfidbrücken stabilisieren kann. Zwei über eine Disulfidbrücke verbundene Cystein-Moleküle werden als Cystin bezeichnet.



- Welche Formen des Histidins stehen bei pH-Werten 1,82 bzw. 9,17, die den beiden anderen pK_{S} -Werten des Histidins entsprechen, im Gleichgewicht? Von den beiden Stickstoff-Atomen im Ring wird nur eines protoniert. Welches ist dies? Geben Sie eine mögliche Erklärung!
- Zeichnen Sie L-Glutamat in der Fischer-Projektion.
- Zeichnen Sie S-Asparaginsäure (Säure des Aspartat-Anions) sowie R-Cystein in der Keilstrichformel. (Bindung in der Zeichenebene: — , Bindung hinter der Zeichenebene: ||||| , Bindung vor der Zeichenebene: <).

In Proteinen und Peptiden sind Aminosäuren über Peptidbindungen verknüpft – dabei handelt es sich chemisch um Carbonsäureamide. Deren Bildung wird in einigen Lehrbüchern in der Form



dargestellt. Tatsächlich läuft die Reaktion in dieser Weise nur unter extremen Drücken und Tempera-

turen ab, da die Carbonsäure gegenüber einem nucleophilen Angriff nicht reaktiv genug ist (sogenannte geringe Carbonylaktivität).

- d) *Welcher elektronische Effekt ist für die geringe Carbonylaktivität von Carbonsäuren verantwortlich?*

Zur Erhöhung der Reaktivität können Carbonsäuren in Carbonsäurehalogenide oder in Carbonsäureanhydride überführt werden.

- e) *Geben Sie den vollständigen Mechanismus einer Amidbildung zwischen einer reaktiven Spezies $R-COX$ und einem Amin $R'NH_2$ wieder. Welche geometrische Anordnung besitzt das Reaktionszentrum unmittelbar nach dem Angriff der Aminogruppe?*
- f) *Stellen Sie eine Gleichung (mit Strukturformeln ohne Berücksichtigung der Stereochemie) für die Bildung von Cystin aus Cystein auf. Um welchen Typ von Reaktion handelt es sich?*

Aufgabe 3-20

Organisches Logikrätsel

- a) *Zeichnen Sie die Strukturformeln der angegebenen Verbindungen.*

A Acetaldehyd	B Aceton	C Acetophenon
D Ameisensäure	E Anilin	F Benzaldehyd
G Nitril der Benzoesäure	H 3-Nitrobenzoesäure	I Phenol

- b) *Ordnen Sie jede der Verbindungen einer Zelle der, im Antwortbogen gegebenen, 3x3-Tabelle zu (Buchstabe aus Tabelle a) oder Strukturformel). Berücksichtigen Sie dabei die unten stehenden Kriterien. (Es ist möglich, dass mehr als nur drei Stoffe das Kriterium einer Zeile oder Spalte erfüllen. Da die Verbindungen aber immer sowohl in der Zeile, als auch in der Spalte passen müssen, gibt es eine eindeutige Lösung!).*

1. Zeile: Die wässrige Lösung reagiert sauer.
2. Zeile: Die Substanz kann unter Aldolreaktion mit sich selbst reagieren
3. Zeile: Es handelt sich um einen monosubstituierten Aromaten.
1. Spalte: Die Verbindung enthält als funktionelle Gruppe eine Aldehydgruppe.
2. Spalte: Es handelt sich um einen Aromaten, dessen Substituent(en) bei weiteren Substitutionsreaktionen *meta*-dirigierend wirken.
3. Spalte: Wird nach dem Ausschlussprinzip gefüllt.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-01 Wasserspuren

Die Verbindung KPbI_3 kann genutzt werden, um geringste Wassermengen qualitativ nachzuweisen. Für eine quantitative Bestimmung von Wasser, bedient man sich anderer Methoden.

Methode A: Erhitzen / Glühen

Die Substanz wird bis zur Massenkonstanz erhitzt.

a) *Nennen Sie Voraussetzungen, die eine Substanz bei Anwendung dieser Methode erfüllen muss.*

Methode B: Gasförmiges (Reaktions-)Wasser

Das enthaltene Wasser wird chemisch oder physikalisch gebunden. Die Massezunahme des Absorptionsmittels, wie z. B. konz. Schwefelsäure oder wasserfreies Calciumchlorid, wird bestimmt. Diese Methode ist auch zum Trocken von Gasen geeignet.

b) *Aus welchem Grund sollten Schwefelwasserstoff, Iodwasserstoff und Ammoniak nicht mit konz. Schwefelsäure getrocknet werden? Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen!*

c) *Warum sollte Ammoniak nicht mit Calciumchlorid getrocknet werden? Geben Sie eine kurze schlüssige Begründung!*

Methode C: Calciumcarbid (CaC_2)

Die wasserhaltige Probe wird mit Calciumcarbid zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt in eine ammoniakalische Kupfer(I)-chlorid-Lösung eingeleitet. Der anfallende rote Feststoff wird abfiltriert, bis zur Massekonstanz getrocknet und ausgewogen.

d) *Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel des Carbid-Anions! Nennen Sie drei isoelektronische Spezies!*

e) *Wie liegt Kupfer(I)-chlorid in ammoniakalischer Lösung vor?*

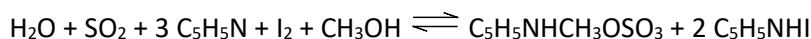
f) *Formulieren Sie die Gleichungen aller Reaktionen dieser Methode!*

Methode D: Iodometrisch nach Karl Fischer

1935 veröffentlichte Karl Fischer eine neue Methode zur Wasserbestimmung, die auf der von Bunsen veröffentlichten Reaktion zwischen Iod, Schwefeldioxid und Wasser basierte.

g) *Formulieren Sie die Gleichung der "Bunsen"-Reaktion!*

Bei der Fischer-Methode wird die zu untersuchende, wasserhaltige Probe mit Methanol, Pyridin, Schwefeldioxid und Iod formal nach folgender Gleichung umgesetzt:



Der Endpunkt der Titration kann durch eine bleibende Braunfärbung indiziert werden.

h) Woher kommt die Braunfärbung am Endpunkt der Titration? Aus welchem Grund kann nicht auf die Iod-Stärke-Reaktion zurückgegriffen werden?

i) Welche Funktion hat das Pyridin?

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

Da die visuelle Bestimmung des Endpunktes schwierig ist (hellgelb → braun), wird die Karl-Fischer-Bestimmung heutzutage oft coulometrisch durchgeführt. Während der Titration wird elektrochemisch solange Iod erzeugt, bis kein Iodid mehr gebildet wird. Der Wassergehalt lässt sich anhand der verbrauchten Ladungsmenge berechnen.

	A	B
Probe 1	1,65 mL	1,45 mL
Probe 2	1,62 mL	1,43 mL
Probe 3	1,60 mL	1,45 mL

Der Titer einer Karl-Fischer-Lösung wird als Wasseräquivalent in mg/mL angegeben und soll $t = 4,8 \text{ mg/mL}$ betragen. Es werden Proben à 10 g von zwei Speiseölen A und B untersucht. Die Titrationen liefern die linksstehenden Verbräuche.

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

Bei einem Öl C wird in einer coulometrischen Messung ein Wassergehalt von 0,09 % bestimmt.

k) Welche Ladungsmenge in Coulomb würde bei der Bestimmung von 10 g Öl C verbraucht werden?

Aufgabe 4-02 Elektrochemie

A Latimer-Diagramme sind eine graphische Darstellung von Reduktionspotentialen von Halbreaktionen, jeweils für die verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements. Üblicherweise steht das Element in seiner höchsten Oxidationsstufe ganz links, nach rechts nimmt die Oxidationsstufe ab. Die einzelnen Stufen sind mit Pfeilen verbunden, über denen das Reduktionspotential der Halbreaktion steht. Diese können sich auf Standardbedingungen (25°C , $\text{pH} = 0$, $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) beziehen oder auf beliebige andere angegebene Bedingungen (z. B. $\text{pH} = 14$).

Beispiel: $[\text{AuCl}_4]^- \xrightarrow{0,926 \text{ V}} [\text{AuCl}_2]^- \xrightarrow{1,154 \text{ V}} \text{Au}$ (Standardbedingungen)

a) Berechnen Sie das Standardpotential $x = E^\circ([\text{AuCl}_4]^- / \text{Au})$.

Gold reagiert nicht mit Salpetersäure, wohl aber mit Königswasser, einer 3:1-Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure, die von Alchimisten entwickelt wurde, um Gold zu „lösen“.

Bei der Reaktion mit Königswasser entsteht der Komplex $[\text{AuCl}_4]^-$.

b) Berechnen Sie mit Hilfe des Ergebnisses von a) und $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$ die Komplexbildungskonstante von $[\text{AuCl}_4]^-$, $K_k = \frac{c([\text{AuCl}_4]^-)/c^0}{(c(\text{Au}^{3+})/c^0) \cdot (c(\text{Cl}^-)/c^0)^4}$.

In saurer Lösung ($\text{pH} = 0$) liegen die folgenden Standardpotentiale vor:

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

	$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2^- / \text{HClO}$	$\text{HClO} / \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$
E° in V	1,20	1,18	1,65	1,63	1,36

c) Zeichnen Sie das Latimer-Diagramm.

Prüfen Sie, ob ClO_3^- unter diesen Bedingungen in ClO_4^- und Cl^- disproportionieren könnte. Geben Sie auch die Gleichung für die ggf. mögliche Disproportionierungsreaktion an.

B

d) In welchem pH-Bereich kann Wasserstoffperoxid Ce^{3+} -Ionen oxidieren?

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$$

Andererseits kann Wasserstoffperoxid auch durch starke Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxidiert werden.

e) Geben Sie die Gleichung für diese Reaktion an.

Aufgabe 4-03

Metalle und Elektronen

Bei der Besetzung von Atomorbitalen werden die Elektronen ausgehend vom energetisch am tiefsten liegenden Atomorbital in Richtung ansteigender Energie mit den Elektronen besetzt. Zu beachten sind hierbei die Hundsche Regel sowie das Pauliprinzip. Es gibt Ausnahmen, bei denen diese Regeln nicht immer eingehalten werden.

a) Nennen Sie zwei Beispiele für Elemente, bei denen sich die Elektronenbesetzung im elektronischen Grundzustand von der zu erwartenden, regelmäßigen Besetzung unterscheidet und geben Sie die zu erwartende und die beobachtete Elektronenkonfiguration an! (Verwenden Sie die für abgeschlossene Elektronenschalen die Kurzschreibweise, d. h. anstelle von z. B. $1s^2$ [He] oder von $1s^2 2s^2 2p^6$ [Ne]).

Ursache für die Abweichung von der zu erwartenden Regel-Besetzung ist die Stabilität bestimmter Elektronenkonfigurationen.

b) Welche Elektronenkonfigurationen sind energetisch besonders günstig?

Derartige bevorzugte Elektronenkonfigurationen haben auch bei der Abgabe von Elektronen einen entscheidenden Einfluss darauf, welche Elektronenkonfigurationen Metallkationen aufweisen.

c) Geben Sie die Elektronenkonfigurationen für folgende Metallkationen an! (Verwenden Sie auch hier die Kurzschreibweise für abgeschlossene Elektronenschalen.)

i) Fe^{3+} ii) Mn^{3+} iii) Pd^{4+} iv) Cr^{3+} v) Fe^{2+} vi) Pb^{2+} vii) Au^{3+} viii) Co^{2+} ix) Cu^+ x) Ti^{2+}

Diskrete Metallkationen, wie sie in Aufgabenteil c) aufgeführt sind, gibt es nur formal. In der Realität, z. B. in Festkörpern oder in Komplex-Verbindungen, weisen sie natürlich immer eine Koordinationssphäre auf und sind von anderen Teilchen in regelmäßigen Koordinationspolyedern umgeben. Häufig anzutreffende Koordinationszahlen sind vier und sechs.

d) Zeichnen Sie räumliche Darstellungen der Polyeder für die Koordinationszahl vier und sechs. (Sechseck und trigonales Prisma müssen nicht berücksichtigt werden.)

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

- e) Zeichnen Sie die theoretisch möglichen Stereoisomere für die Komplexverbindungen MX_2Y_2 , MX_4Y_2 und MX_3Y_3 und benennen Sie diese mit den üblichen Bezeichnungen! (M: zentrales Teilchen; X und Y: einzähnige Liganden).

Alle entarteten Systeme versuchen die Entartung aufzuheben und in einen weniger entarteten Zustand überzugehen. Auch die entarteten d-Energieniveaus von isolierten Metallkationen spalten, sobald sie in ein Ligandenfeld kommen, in tiefer und höher liegende Niveaus auf.

- f) Beschreiben Sie die Aufspaltung der d-Elektronenenergieniveaus in einem oktaedrischen Ligandenfeld! Geben Sie an, wie die unterschiedlichen d-Orbitale davon betroffen sind. Stellen Sie den Sachverhalt auch möglichst genau in einem Energieschema dar.
- g) Bei welchen d-Elektronenkonfigurationen können im Oktaederfeld überhaupt high- und low-spin-Konfigurationen auftreten?
- h) Geben Sie für die Kationen des Aufgabenteils c) an, wie viele ungepaarte d-Elektronen bei einem high- bzw. low-spin-Zustand in einem oktaedrischen Ligandenfeld vorliegen.

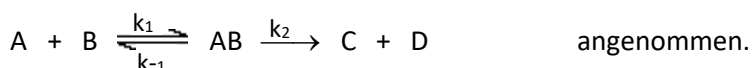
Aufgabe 4-04 Rechnerei um Kinetik und Energetik

In einem Gasstrom befindet sich Stoff A mit einem Partialdruck $p(A) = 8,9 \cdot 10^{-4}$ bar. A steht im Gleichgewicht mit dem ebenfalls gasförmigen A_2 ($2 A \rightleftharpoons A_2$) mit $K_p = 2,1 \cdot 10^3$.

- a) Bestimmen Sie das Verhältnis $p(A)/p(A_2)$.

Gegeben sei die Reaktion $A + B \xrightarrow{k_{\text{eff}}} C + D$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} .

Als Mechanismus wird die Reaktionsfolge



Die Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 und v_{-1} seien ungefähr gleich. Dazu seien $k_1/k_{-1} = 15 \text{ (mol/L)}^{-1}$ und $k_2 = 25 \text{ s}^{-1}$.

- b) Berechnen Sie k_{eff} unter Annahme eines quasi-stationären Gleichgewichts.
- c) Unter welchen Voraussetzungen kann die Näherung des quasi-stationären Gleichgewichts angewendet werden?

Die Hydrolyse von Harnstoff erfolgt nach der Gleichung



- d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion bei 298 K.

	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{CO}_2(\text{aq})$
ΔH° in kJ/mol	-317,7	-286,0	-80,9	-413,1
S° in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	176	68	110	121

- e) Berechnen Sie ΔG bei den folgenden Konzentrationen bei 298 K.

$$c((\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{aq})) = 0,85 \text{ mol/L} \quad c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 0,097 \text{ mol/L} \quad c(\text{NH}_3(\text{aq})) = 0,02 \text{ mol/L}$$

Bei der Gleichgewichtsreaktion $D + E \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} F$ sind sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Elementarreaktionen. Es seien $c(D)$, $c(E)$ und $c(F)$ zeitabhängige Konzentrationen im Verlauf der spontanen Reaktion von D mit E.

f) Stellen sie die Abhängigkeit von ΔG von v_3 und v_{-3} , der Hin- und Rückgeschwindigkeit, auf.

Die zu einer bestimmten Zeit im Verlauf der Reaktion $D + E \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} F$ aus dem Aufgabenteil e) beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wird als $v_{\text{beob}} = v_3 - v_{-3}$ definiert.

Die Reaktion wird bei 298 K durchgeführt und zu einem bestimmten Zeitpunkt seien

$$v_{\text{beob}}/v_3 = 0,5 \quad c(D) = 0,4 \text{ mol/L} \quad c(E) = 0,9 \text{ mol/L} \quad c(F) = 1,8 \text{ mol/L}.$$

g) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion bei 298 K.

Aufgabe 4-05 Drei Verbindungen

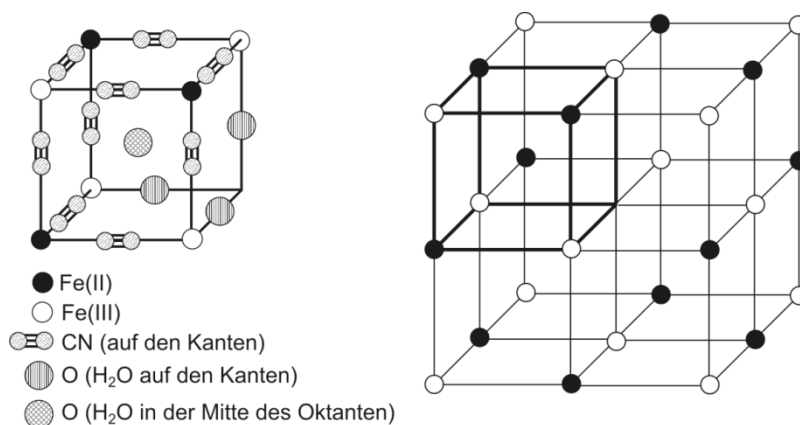
Folgende Verbindungen sind gegeben: AB_3 , CA und CB_2 . Der prozentuale Massenanteil von A in AB_3 beträgt 23,81 %, der prozentuale Massenanteil von B in CB_2 beträgt 73,14 %.

- Bestimmen Sie den prozentualen Massenanteil von C in CA .
- Ermitteln Sie, um welche Elemente es sich bei A, B und C handelt! Geben Sie die Formeln und Namen der gegebenen Verbindungen an.

Aufgabe 4-06 Komplexe und mehr

A

Unlösliches Berliner Blau ist eine Koordinationsverbindung. Die Kristallstruktur und damit auch die Summenformel lassen sich auf einen Oktanten (links) einer kubischen Elementarzelle (nur mit Eisenionen gezeichnet) zurückführen:



Geben Sie in allen Fragen a) bis d) die Oxidationsstufen der Eisenionen (Fe^{II}, Fe^{III}) an.

- Bestimmen Sie anhand der schematischen Darstellung des Oktanten die Summenformel der Verbindung und geben Sie kurz an, wie Sie darauf gekommen sind!

Unlösliches Berliner Blau bildet sich erst bei höherer Konzentration an Eisen-Ionen. Bei geringeren Konzentrationen entsteht sogenanntes (kolloid) gelöstes Berliner Blau: $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

Dieses entsteht bei der Vereinigung einer Eisen(II)-Lösung mit einer Kalium-hexacyanido-ferrat(III)-Lösung, aber auch wenn eine Eisen(III)-Lösung mit Kalium-hexacyanido-ferrat(II)-Lösung versetzt wird.

- b) *Formulieren Sie die beiden Bildungsreaktionen!*
- c) *Formulieren Sie eine Gleichgewichtsreaktion, die ausgehend von den verschiedenen Edukten die Bildung des identischen Produktes erklären kann!*

Vergleichbar mit der Reaktion in Aufgabenteil b) entsteht bei der Reaktion einer Eisen(II)-Lösung mit Kalium-hexacyanido-ferrat(II)-Lösung ein weißer Niederschlag.

- d) *Formulieren Sie die Bildungsgleichung des weißen Niederschlags! Aus welchem Grund ist diese Verbindung anders als "gelöstes" Berliner Blau nicht gefärbt?*

Mit Hilfe des HSAB-Konzepts nach Pearson, lässt sich in der Verbindung von Aufgabenteil a) (vgl. Abbildung oben) die Orientierung der Cyano-Gruppen herleiten. Das Konzept besagt, dass Kombinationen von weichen mit weichen sowie von harten mit harten Säuren und Basen zu stabileren Addukten führen als gemischte Kombinationen. Eisen(III) wird als hart, Eisen(II) wird als weich klassifiziert.

Die Härte der Basen nimmt innerhalb der Reihe $F > O > N, Cl > Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb$ ab.

- e) *Beschriften Sie in den leeren Kreisen der Abbildung auf Ihrem Antwortblatt die Cyanogruppen entsprechend der nach dem HSAB-Prinzip zu erwartenden Orientierung (C für Kohlenstoff, N für Stickstoff) und bestimmen Sie die Koordinationssphären von Eisen(II) und Eisen(III) in der Verbindung.*

B

Eine sehr verdünnte Lösung von Kupfer(II)-chlorid in Wasser besitzt eine hellblaue Farbe. Durch Zugabe von Salzsäure färbt sich die Lösung grünlich und mit zunehmender Salzsäurekonzentration intensiv grünbraun.

- f) *Welche Kupfer(II)-chlorid-Spezies liegen überwiegend in verdünnter wässriger Lösung, in halbkonzentrierter und konzentrierter Salzsäure-Lösung vor?*

In der analytischen Chemie lässt sich Kupfer als tiefblau gefärbter Amminkomplex nachweisen. Doch auch mit einer Boraxperle kann Kupfer in Form des Metaborats ($Cu(BO_2)_2$) anhand einer Türkisfärbung erkannt werden. Für Borax mit der Summenformel $B_4H_{10}Na_2O_{17}$ findet man verschiedene Mischformeln, ein Decahydrat $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, ein Octahydrat $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$ sowie ein Mischoxid-Decahydrat $Na_2O \cdot 2 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$.

- g) *Zeigen Sie anhand der Lewis-Strukturformel, warum die Formulierung als Octahydrat am sinnvollsten ist. Ordnen Sie den Atomen in Ihrer Formel gegebenenfalls auch Ladungen zu!*

Im Kationentrennungsgang werden Kupfer(II)-Ionen mit Schwefelwasserstoff als schwarzgefärbtes Kupfersulfid gefällt. Es handelt sich bei dieser Verbindung jedoch nicht um Kupfer(II)-sulfid sondern um eine gemischte Verbindung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen, die neben Sulfidanionen (S^{2-}) noch ein anderes schwefelhaltiges Anion enthält.

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

- h) *Welches Anion ist neben Sulfid in der Verbindung enthalten? Geben Sie eine exaktere Formel als CuS an , mit der sich diese Verbindung beschreiben lässt.*

Im Deacon-Verfahren, in welchem Chlorwasserstoff mit Hilfe von Luftsauerstoff zu Chlor oxidiert wird, dient Cu(II)-chlorid als Katalysator.

- i) *Formulieren Sie die Gesamtbruttoreaktionsgleichung des Deacon-Verfahrens.*
j) *Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, die die katalytische Wirkung sowie die Regeneration des Kupfer(II)-chlorids veranschaulichen.*

Aufgabe 4-07 Viele Fragen zur Thermodynamik

In einem Volumen von $11,2 \text{ dm}^3$ befinden sich 2 mol Sauerstoffgas bei 273 K . Dieses Gas wird als ideal angesehen. Der C_V -Wert beträgt $21,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und soll als temperaturunabhängig angesehen werden.

- a) *Berechnen Sie den Druck des Gases.*
b) *Geben Sie die unterschiedliche Bedeutung von C_p und C_v an. Begründen Sie, warum diese Größen unterschiedlich sein müssen. Berechnen Sie C_p .*

Die oben beschriebene Gasportion werde reversibel bei konstantem Volumen auf 373 K erwärmt.

- c) *Wieviel Arbeit wird am System geleistet?*
d) *Berechnen Sie den Anstieg der inneren Energie.*
e) *Berechnen Sie, wieviel Wärme dem System hinzugefügt wurde.*
f) *Wie groß ist der Enddruck?*
g) *Um welchen Wert nimmt die Enthalpie H zu?*

Nun dehnt sich diese Gasportion (2 mol bei 373 K in $11,2 \text{ dm}^3$) - soweit es geht - gegen einen Stempel, auf dem ein Außendruck von 2 atm lastet, aus. Dabei wird die Temperatur konstant gehalten.

- h) *Berechnen Sie die Arbeit, die bei der Expansion an der Umgebung geleistet wird.*
i) *Wie groß ist die Änderung der inneren Energie und der Enthalpie des Gases?*
j) *Berechnen Sie die Wärme, die vom Gas aufgenommen wurde.*

Die Abhängigkeit des Siedepunktes T_s von Methan vom Druck wird durch die folgende empirisch gefundene Formel gegeben:

$$\log(p/\text{bar}) = 3,99 - \frac{443}{T_s/\text{K} - 0,49}$$

- k) *Bestimmen Sie den Siedepunkt von Methan bei einem Druck von 3 bar .*

Die Differenz zwischen innerer Energie von flüssigem und gasförmigem Methan beträgt beim Siedepunkt bei einem Druck von 1 atm (112 K) $7,25 \text{ kJ/mol}$.

Durch Verdampfen von $\text{CH}_4(\text{l})$ an seinem Siedepunkt wird ein Körper abgekühlt.

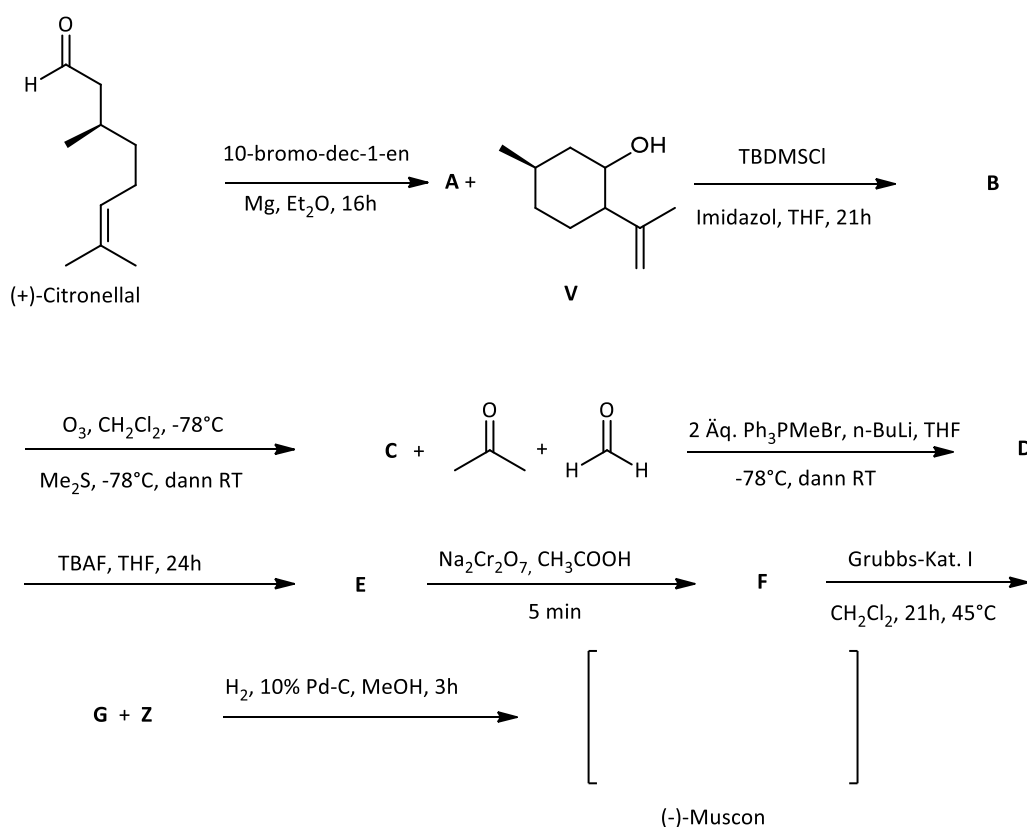
- l) *Welches Volumen hat das dabei entstehende Gas (bei $1,000 \text{ atm}$ und 112 K), wenn dem Körper dabei $32,5 \text{ kJ}$ entzogen werden?*

Aufgabe 4-08 Synthese von (–)-Muscon

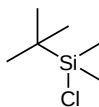
(–)-Muscon ist der wichtigste Duftstoff von natürlichem Moschus. Dies ist eine ölige Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, die ursprünglich aus einer Drüse am Bauch des Moschustieres gewonnen wurde und häufig bei der Herstellung von Parfümen und Seifen verwendet wird. Da das Moschustier mittlerweile zu den bedrohten Tierarten zählt, wird (–)-Muscon heutzutage synthetisch hergestellt. Eine Synthese von (–)-Muscon geht dabei von (+)-Citronellal, einem Vertreter der Monoterpen-Aldehyde, aus, welches hauptsächlich in Zitruspflanzen vorkommt. Diese Syntheseroute ist in dem Schema auf der nächsten Seite dargestellt.

Weitere Hinweise:

- Im Schema reagieren ausschließlich Verbindung **A** zu Verbindung **B** und ausschließlich Verbindung **C** zu Verbindung **D** und ausschließlich Verbindung **G** zu (–)-Muscon.
- Verbindung **V** entsteht als Nebenprodukt.
- Verbindung **G** liegt als Gemisch zweier Isomere vor.
- (–)-Muscon besitzt die Summenformel $C_{16}H_{30}O$.

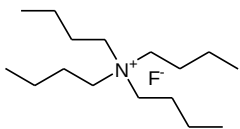
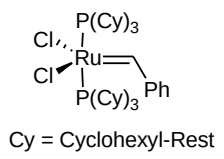
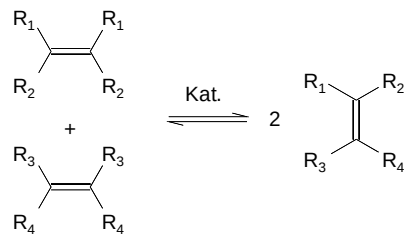


- TBDMSCl



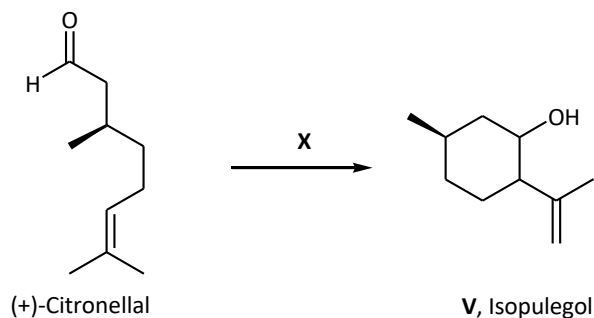
Schutzreagenz für Hydroxygruppen

Aufgaben Runde 4 (Theorie)

- TBAF		spaltet Silylether
- THF		Lösungsmittel
- Grubbs Kat. I	 Cy = Cyclohexyl-Rest	katalysiert die Metathese von Olefinen, z. B.: 

a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **G** sowie die Strukturformel von (–)-Muscon an.

Bei der Umsetzung von (+)-Citronellal zu Verbindung **A** bildet sich in einer sogenannten Carbonyl-En-Cyclisierung Verbindung **V** (Isopulegol) als Nebenprodukt. Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen bildet sich die Lewisäure **X**, die die Carbonyl-En-Cyclisierung katalysiert (die Stereoselektivität dieser Reaktion wird nicht berücksichtigt):



- b) Geben Sie die Summenformel von **X** an und formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von **X**.
- c) Formulieren Sie den Mechanismus der obigen Carbonyl-En-Cyclisierung unter Berücksichtigung der katalytischen Wirkung von **X**.

Die Darstellung von Verbindung **F** gelingt über eine (tief)rotgefärbte Chrom(VI)-Spezies **Y**, die in situ hergestellt wird und dann mit Verbindung **E** in einer Redox-Reaktion zu Verbindung **F** und einer grünen Verbindung reagiert. Bei **Y** handelt es sich formal um das Anhydrid der Chromsäure.

- d) Formulieren Sie die Teilgleichungen sowie die Gesamtgleichung der Redox-Reaktion zwischen den Verbindungen **E** und **Y**. Kürzen Sie dazu bei Verbindung **E** die Reste außerhalb des reaktiven Zentrums mit **R** und **R'** ab.

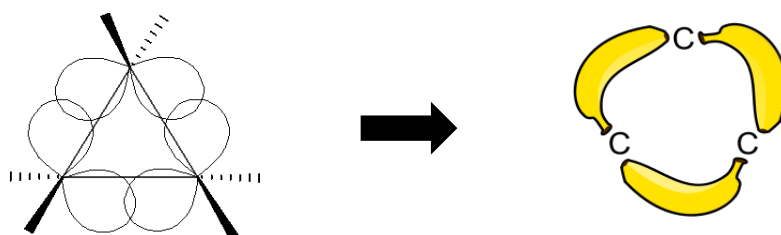
Im Schritt von **F** nach **G** handelt es sich um eine sogenannte Ringschlussmetathese. Neben Verbindung **G** entsteht noch eine gasförmige Verbindung **Z**.

e) Um welche Verbindung handelt es sich bei **Z**?

Aufgabe 4-09 Klein, aber oho!

Carbocyclen treten als Grundstrukturen in vielen biologisch aktiven Stoffen und wichtigen funktionellen Materialien auf. Während für die besonders stabilen 5- und 6-Ringe eine große Vielfalt synthetischer Zugänge bekannt sind, ist die Darstellung sowohl größerer als auch kleinerer Ringe eine synthetische Herausforderung. Bei Letzteren ist dies mit der geringen Stabilität und der damit verbundenen großen Reaktivität begründbar.

Die Bindungsverhältnisse des Cyclopropanrings werden modellhaft durch die Ausbildung von sogen. Bananenbindungen beschrieben. In diesen überlappen die Atomorbitale zweier Kohlenstoffatome nicht auf der C-C-Bindungsachse zwischen den Atomen sondern etwas daneben, so dass eine bananenähnliche Form der C-C-Bindung resultiert:



"Bananen"-Bindungen im Cyclopropanring

- a) Vergleichen Sie die Bindungswinkel und -längen des Cyclopropan mit denen des stabileren Cyclohexans. Zeichnen Sie Cyclopropan- und einen Cyclohexanring (in Sessel-Konformation mit Wasserstoffatomen) in 3-D Darstellung.

Begründen Sie die unterschiedliche Stärke der C-C – Bindungen im Cyclopropan und im Cyclohexan.

Durch den erhöhten π -Charakter der C-C-Bindungen können an Cyclopropanringen Additionsreaktionen analog denen von Alkenen ablaufen. Ein Beispiel dafür ist die elektrophile Hydrobromierung.

- b) Formulieren Sie die Gleichung der Reaktion von Methylcyclopropan mit Bromwasserstoff.

Geben Sie den Mechanismus der Hydrobromierung an und erklären Sie an diesem, welches der möglichen Reaktionsprodukte bevorzugt entsteht.

Wie nennt sich die Regel, die diese Regioselektivität angibt? (Hinweis: Die gleiche Regel gilt auch für die Hydrobromierung von Alkenen).

- c) Zeichnen Sie eine Darstellung des energetischen Verlaufs dieser Reaktion ($\Delta_R H^\circ < 0$, Energie in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate) und ordnen Sie Edukte, Produkte, Übergangszustände und evtl. Zwischenstufen zu.

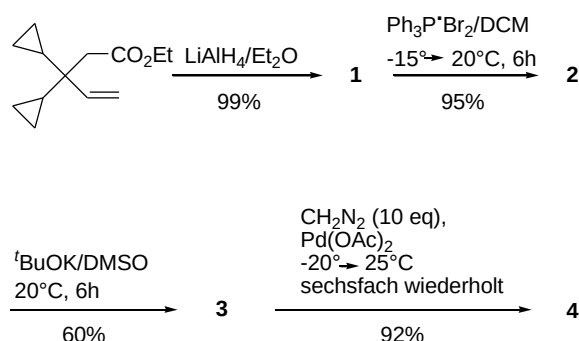
Cyclopropanringe werden üblicherweise mittels Cycloaddition von Carbenen oder Carbenoiden an Olefinen dargestellt. Unter Carbenoiden versteht man Substanzen, die ähnlich zu Carbenen aufgebaut sind und eine vergleichbare Reaktivität aufweisen.

- d) Geben Sie die Lewis-Strukturformel eines Carbens in allgemeiner Form (mit Resten R) an. In welchem Hybridzustand befindet sich das Kohlenstoffatom des Carben-Zentrums?

Eine bekannte Methode der Cyclopropanierung ist die *Simmons-Smith-Synthese*: Eine Addition von $\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}$ an C=C -Doppelbindungen. Bei dieser Reaktion werden die beiden neuen C-C-Bindungen auf der gleichen Seite der ursprünglichen Doppelbindung geknüpft.

- e) Geben Sie die Strukturformel und den Namen des Produktes der Simmons-Smith-Reaktion von (Z)-1,2-Diphenylethen an!

Ein weiterer Stoff, der ausgehend von Olefinen für die Synthese von Cyclopropanringen verwendet wird, ist Diazomethan (CH_2N_2), das auch für die Darstellung des Kohlenwasserstoffs **4** ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}$) eingesetzt wird. **4** besitzt eine tetraedrische Gestalt, die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** weisen zwei bzw. drei Signale auf. Die Reaktionsabfolge ist im folgenden Schema dargestellt:



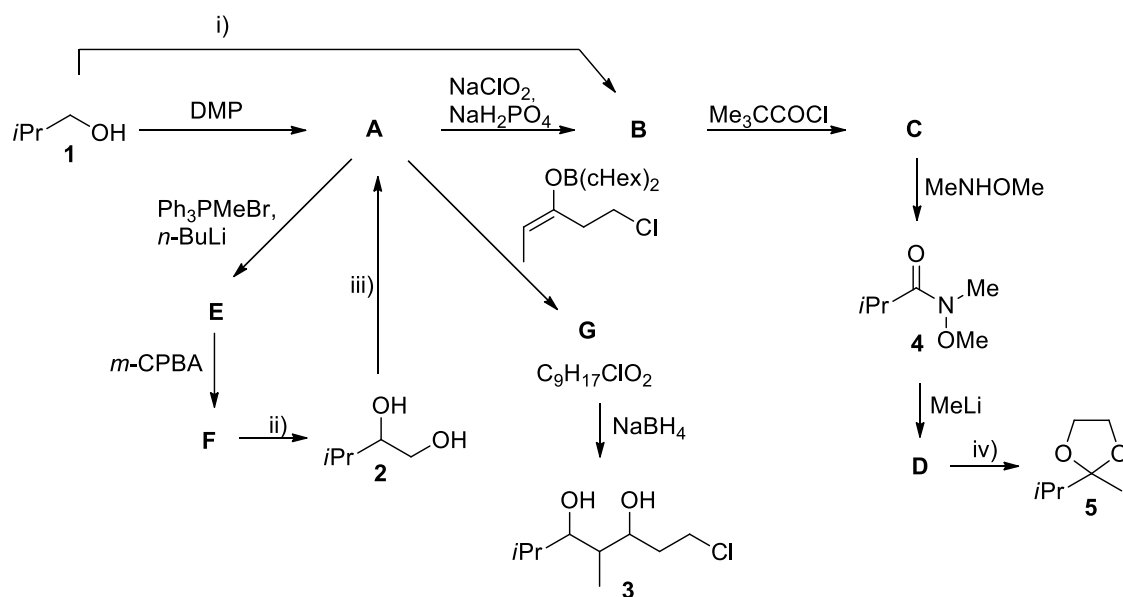
DCM = Dichloromethan, DMSO = Dimethylsulfoxid

- f) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **1** bis **4** an.
- g) Kennzeichnen Sie in einer Zeichnung von **4**, die C- und H-Atome, die zu den einzelnen NMR-Signalen führen.

Aufgabe 4-10 Transformationen von und zu Carbonylverbindungen

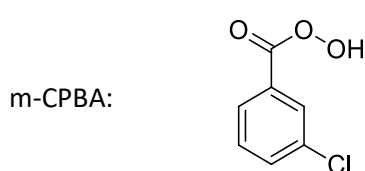
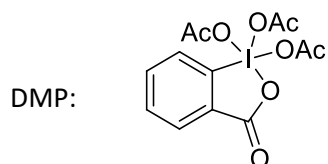
In der organischen Synthese dienen Carbonylverbindungen als wertvolle Hilfsmittel, da sie mit vielen anderen Verbindungen, oft auch selektiv, reagieren. Im folgenden Schema sind mehrere Reaktionen ausgehend von einem Butylalkohol (**1**) dargestellt:

Aufgaben Runde 4 (Theorie)



iPr: Isopropyl

cHex: Cyclohexyl



- Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **G** an.
- Nennen Sie eine mögliche Methode für i), um vom Butylalkohol direkt zu **B** zu gelangen.

Bei Verbindung **F** handelt es sich um ein Epoxid.

- Mit welchen Reagenzien ii) lässt sich aus **F** das Diol **2** synthetisieren und anschließend das Diol **2** mit iii) zu **A** umwandeln? Geben Sie den Namen der Reaktion des Diols **2** zu **A** an? (Hilfestellung: Die Verbindung iii) enthält ein Halogenatom in der höchsten Oxidationsstufe)
- Welches Produkt erwarten Sie, wenn man Verbindung **C** mit MeLi umsetzt? Zeichnen Sie die Strukturformel.
- Warum kann man Verbindung **B** auch nicht direkt mit MeLi zu **D** umsetzen,

Schließlich kann Verbindung **D** zu **5** umgesetzt werden.

- Schlagen Sie Reaktionsbedingungen iv) für die Reaktion von **D** zu **5** vor.
- Formulieren Sie den Mechanismus für diese Reaktion und benennen Sie die Substanzklassen des entstehenden Zwischenprodukts und des Produkts.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11 Gravimetrische Bestimmung von Zink als Zinkammoniumphosphat

In dieser Aufgabe wird die Massenkonzentration β von Zink in einer unbekannten Probelösung in Form von $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ mit Hilfe einer gravimetrischen Bestimmung ermittelt. Die Bestimmung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

Geräte:

2 x 400-mL Becherglas, 25-mL Vollpipette, 50-mL Messzylinder, 100-mL PE-Enghalsflasche mit Tropfaufsatz, Gasbrenner mit Dreifuß und Ceranfeld bzw. Keramikdrahtnetz, Glasstab, 2 Glasfiltertiegel, Saugflasche mit passendem Gummiring, Vakuumschlauch, Vakuumanschluss, Exsikkator mit Trockenmittel, Analysenwaage, Bleistift

Chemikalien:

Probelösung (100-mL Messkolben)	
Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
Ammoniumchlorid, $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	
verd. Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$	
Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung, $w((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 10 \%$	
Methylrot-Indikatorlösung, $w(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2) = 0,05 \%$ in Ethanol (am Ende der Laborbank)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Die Probelösung wird bis zur Eichmarke mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und gründlich gemischt. Mit einer Vollpipette werden genau 25 mL der Probelösung in ein 400-mL-Becherglas pipettiert und mit etwa 150 mL demineralisiertem Wasser versetzt.

Dann werden 25 mL verdünnte Salzsäure, 2-3 gut gehäufte Spatel Ammoniumchlorid, 25 mL Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung sowie einige Tropfen Methylrot-Indikatorlösung zugegeben.

Man erhitzt zum Sieden und gibt solange tropfenweise verdünnte Ammoniak-Lösung hinzu (PE-Flasche verwenden), bis der Farbumschlag nach Gelborange erfolgt ist. Nun wird die siedende Mischung mit einem Glasstab gerührt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist bzw. gut sedimentiert.

Während die Lösung auf Raumtemperatur abkühlt, werden die Glasfiltertiegel mit einem Bleistift gekennzeichnet, auf der Analysenwaage gewogen und die Werte notiert.

Der Niederschlag wird jeweils durch einen Glasfildertiegel abgesaugt, mit wenig kaltem demineralisiertem Wasser gewaschen und für 1 Stunde bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Tiegel werden für etwa 20 – 30 Minuten im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut auf der Analysenwaage gewogen.

Aufgaben:

- Notieren Sie auf dem Antwortbogen die Nummer Ihrer Probelösung (Messkolben).
- Notieren Sie auf dem Antwortbogen die Ergebnisse Ihrer Wägung.
- Berechnen Sie die Massenkonzentration β der Analysenlösung an Zink in mg/L?
- Handelt es sich bei Zinkammoniumphosphat um einen Mischkristall, eine Kristallmischung, ein Doppelsalz oder eine Legierung?
- Was passiert, wenn das Produkt Ihrer Fällung gegläht werden würde? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Aufgabe 4-12 Einstellen einer Na₂EDTA-Lösung

In dieser Aufgabe stellen Sie den Titer einer Na₂EDTA-Maßlösung, die in Aufgabe 4-13 eingesetzt wird.

Geräte:

250-mL-Messkolben mit Na₂EDTA-Lösung unbekannter Konzentration, Stopfen, 20-mL-Vollpipette, Peleusball, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, kleiner Trichter

Chemikalien:

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Lösung im Messkolben, Na ₂ EDTA (nach dem Auffüllen $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) \approx 0,1 \text{ mol/L}$)	
Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ (im Abzug)	
Indikatorpuffertablette (am Ende der Laborbank)	
Zinksulfat-Maßlösung, $c(\text{ZnSO}_4) = 0,097 \text{ mol/L}$	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Der Kolben mit der Na₂EDTA-Lösung unbekannter Konzentration wird bis zur Eichmarke mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und gründlich gemischt. Mit einer Vollpipette werden genau 20 mL dieser Lösung in einen Erlenmeyerkolben gegeben und auf ein Arbeitsvolumen von 100 mL aufgefüllt. Zu dieser Lösung werden eine Indikatorpuffertablette und nach deren Lösung 2 mL einer Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$, hinzugefügt. Es wird zügig mit der Zinksulfat-Maßlösung ($c(\text{ZnSO}_4) = 0,097 \text{ mol/L}$) bis zum Umschlag von grün nach rot titriert.

Aufgaben:

- Notieren Sie auf dem Antwortbogen die Nummer Ihrer Probelösung (Messkolben).
- Tragen Sie Ihren Verbrauch im Antwortbogen ein
- Berechnen Sie die Konzentration Ihrer $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung.

Aufgabe 4-13 Komplexometrische Bestimmung von Nickel

Geräte:

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

Chemikalien:

nickelhaltige Probelösung im Messkolben	
verd. Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
Murexid-Indikatorverreibung (am Ende der Laborbank)	
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) \approx 0,1 \text{ mol/L}$ (aus Aufgabe 4-12)	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

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

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

Die Mischung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt und mit Na_2EDTA -Maßlösung titriert. Es erfolgt ein scharfer Farbwechsel von gelb nach blauviolett. Diese Färbung muss bestehen bleiben. Es empfiehlt sich, mehrere Bestimmungen zu machen.

Aufgaben:

- Notieren Sie auf Ihrem Antwortbogen die Nummer Ihrer Probelösung (Messkolben) auf dem Antwortblatt ein.
- Notieren Sie Ihren durchschnittlichen Verbrauch an Na_2EDTA -Maßlösung auf Ihrem Antwortblatt.
- Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Nickel in Ihrer Probelösung!

Aufgabe 4-14 Qualitative Analyse

Sieben Bechergläser enthalten folgende Salzmischungen:

$\text{BaCl}_2/\text{NaCl}$ - $\text{AgNO}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ - KSCN/KI - $\text{KIO}_3/\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOAc}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$

Geräte:

25 Reagenzgläser, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer, 3 Pasteurpipetten, Pipettenhütchen, pH-Papier, Spatel.

Chemikalien:

Sieben Bechergläser mit Salzgemischen (benannt von A - G)	
verd. Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
verd. Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$	
demineralisiertes Wasser	

Durchführung:

Lösen Sie die Salzmischungen jeweils in etwa 30 mL demineralisiertem Wasser auf. Vereinigen Sie jeweils einen Teil zweier Lösungen in einem Reagenzglas und notieren Sie die Beobachtung. Verfahren Sie so für alle möglichen Kombinationen. Als weitere Hilfsmittel stehen Ihnen verd. Ammoniak-Lösung, verd. Salpetersäure, pH-Papier zur Verfügung.

Aufgaben:

- Notieren Sie auf dem Antwortbogen die Nummer Ihrer Analyse.
- Notieren Sie Ihre Beobachtung im Antwortbogen.
- Ordnen Sie anhand der Ergebnisse den Bechergläsern Salzgemische zu und tragen Sie diese auf dem Antwortbogen ein.

Zur Interpretation sind folgende Potentiale gegeben ($\text{pH} = 0$):

	E° in V		E° in V
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	0,16	Ag^+ / Ag	0,80
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,34	$\text{HIO}_3 / \text{HIO}$	1,13
I_2 / I^-	0,54	Cl_2 / Cl	1,36
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77		

Bedenken Sie auch mögliche saure/basische Reaktionen der Lösungen.

Weitere Sicherheitsvorschriften:

Die zu analysierenden Feststoffe/Feststoffmischungen enthalten giftige Schwermetalle wie Barium. Auf keinen Fall Proben in den Abguss geben!

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

Die Lösungen der ersten Runde

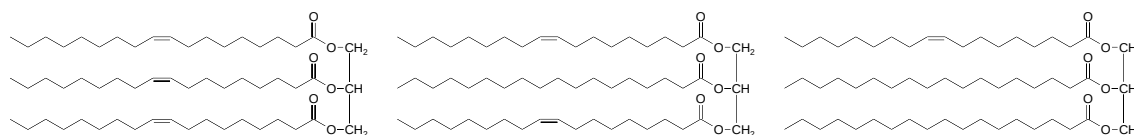
Lösung Aufgabe 1-1

- a) $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$ und $^{14}_6\text{C}$. Sie unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen im Kern.
- b) $^{14}_6\text{C}$ entsteht in der Atmosphäre durch kosmische Strahlung aus Stickstoff: $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$
- c) $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + \text{e}^-$
- d) Der radioaktive Zerfall folgt dem Gesetz: $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$
 N = Anzahl der Kerne zur Zeit t , N_0 = Anzahl der Kerne zu Beginn ($t = 0$), λ = Zerfallskonstante
- e) Die Halbwertszeit ist die Zeit, in der die Hälfte aller ursprünglich vorhanden Kerne eines radioaktiven Nuklids zerfallen ist. Die Halbwertszeit ist für jedes radioaktive Nuklid konstant und charakteristisch.
 Die Halbwertszeit lässt sich herleiten, indem anstelle von N der Wert $N_0/2$, also die Hälfte der anfangs vorhandenen Kerne, in das Zerfallsgesetz eingesetzt wird:
- $$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$
- f) Nie, da es sich um einen exponentiellen Prozess handelt, kann niemals der Wert Null erreicht werden.
- g) Keinen! Der radioaktive Zerfall ist unabhängig von äußeren Bedingungen.
- h) Die Radiocarbonmethode beruht auf dem natürlichen Verhältnis zwischen $^{14}_6\text{C}$ und den anderen Kohlenstoffisotopen, welches sich auch im CO_2 -Kreislauf wiederfindet. Alle Kohlenstoffisotope werden in diesem natürlichen Verhältnis von lebenden Organismen aufgenommen und abgegeben. Stirbt ein Organismus ab, kann dieser Austausch nicht mehr stattfinden, so dass sich beim Zerfall der $^{14}_6\text{C}$ -Isotope das Verhältnis der Isotope zueinander ändert.
 Durch die Messung der Zerfälle in einer definierten Masse Kohlenstoff kann das für die Probe aktuelle Verhältnis ermittelt werden und Aufschluss über das Alter des untersuchten Materials liefern. Bezugsgrößen sind die Zerfälle pro Gramm Kohlenstoff und pro Minute.
- i) Die Zerfallsrate ist abhängig von der Anzahl der Atome.
 Mit $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ ergibt sich für t :
- $$t = \ln \frac{N_0}{N} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad \text{mit } \lambda = \frac{\ln 2}{5730} \text{ ergibt sich: } t = \frac{5730}{\ln 2} \text{ Jahre} \cdot \ln \frac{15}{14,48} = 292 \text{ Jahre}$$
- 2013 – 292 = 1721 Die Karte stammt aus dem Jahr 1721, könnte also echt sein.
- j) Der Anteil an $^{14}_6\text{C}$ ist nach mindestens 65 Mio. Jahren so gering, dass kaum noch Zerfälle detektiert werden könnten. Darüber hinaus kann nicht vorausgesetzt werden, dass das Verhältnis der Kohlenstoffisotope über diesen langen Zeitraum konstant geblieben ist.
 Anmerkung: Das Alter von Saurierknochen kann dennoch über den Zerfall radioaktiver Nuklide ermittelt werden, allerdings werden die Zerfälle von Nukliden mit größerer Halbwertszeit als $^{14}_6\text{C}$ analysiert. Beispiele sind $^{238}_{92}\text{U}$, $^{87}_{37}\text{Rb}$ und $^{40}_{19}\text{K}$. Zur Altersbestimmung werden die Verhältnisse der Nuklide zu den aus ihnen entstandenen Nukliden bestimmt. Elemente mit derartigen Nukliden finden sich beispielsweise im umgebenden Gestein der Funde.

Lösung Aufgabe 1-2

- a) Das Fettsäuremuster gibt über die durchschnittliche Verteilung der Fettsäuren in den Triglyceriden einer Fettsorte Auskunft. Da Glycerin bis zu drei unterschiedliche Fettsäurereste binden kann, variiert die Zusammensetzung eines Fettes.
 Beispielsweise könnte ein Fett X aus folgenden drei Fettmolekülen bestehen:

Lösungen Runde 1



3 x Ölsäure

2 x Ölsäure, 1 x Stearinsäure

1 x Ölsäure, 2 x Stearinsäure

Bei einer Gleichverteilung dieser drei Fettmoleküle im Fett X, würde sich als Fettsäuremuster von X durchschnittlich 66,7 % Ölsäure und 33,3 % Stearinsäure ergeben.

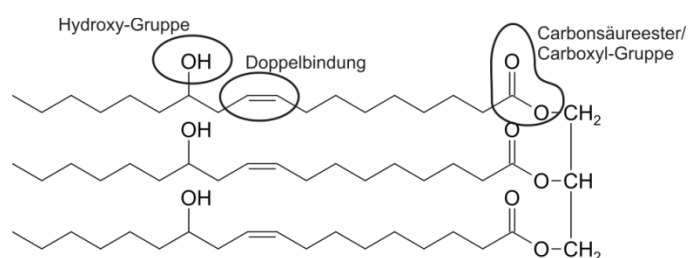
Anmerkung: Fettmoleküle können auch weniger als drei Fettsäurereste binden. Viele andere sinnvolle Lösungen sind möglich!

b)

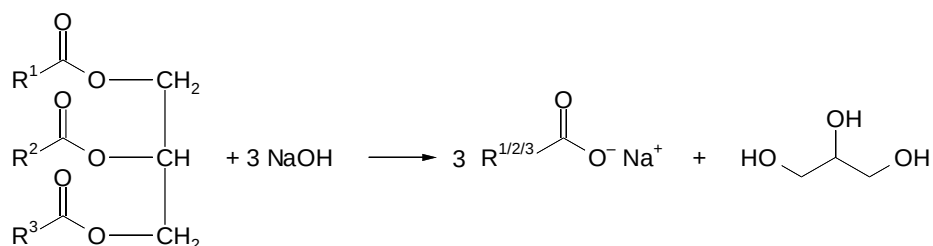
Caprinsäure C ₁₀ H ₂₀ O ₂		10 : 0
Linolsäure C ₁₈ H ₃₂ O ₂		18 : 2
Linolensäure C ₁₈ H ₃₀ O ₂		18 : 3
Erucasäure C ₂₂ H ₄₂ O ₂		22 : 1

- c) Zwischen den Fettsäureresten der Fettmoleküle herrschen van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese intermolekularen Kräfte sind umso stärker, je besser sich die Moleküle aneinander annähern können. Fettsäurereste mit gesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen können eine weitgehend lineare Anordnung einnehmen, so dass eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen gewährleistet ist (diese Fette sind fest, vgl. n-Alkane). Die Doppelbindungen in den Fettsäureresten ungesättigter natürlicher Fette sind zumeist cis-konfiguriert, wodurch eine lineare, gestreckte Anordnung nicht möglich ist. Die Wechselwirkungen sind intra- und intermolekular geringer, diese Fette sind daher flüssig.

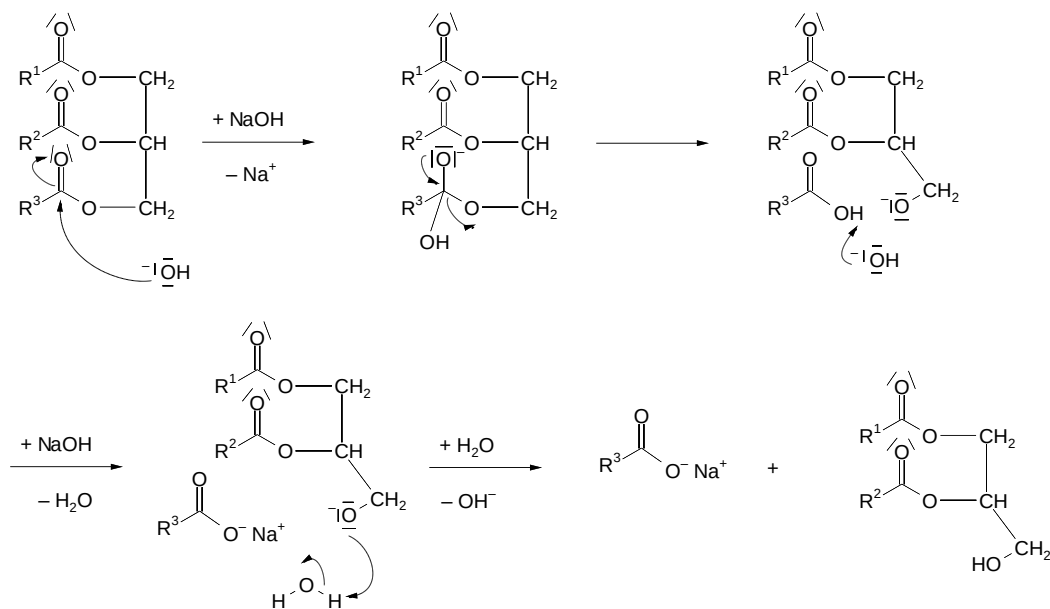
d)



e)

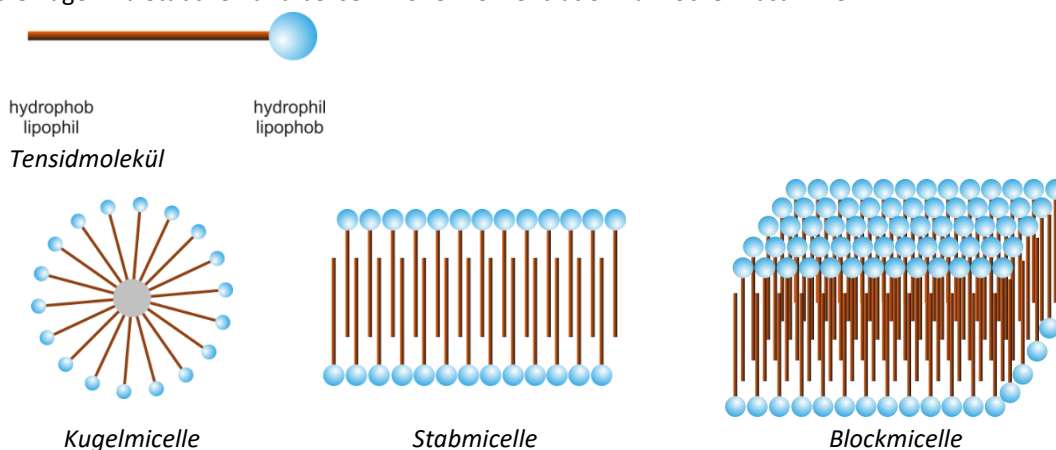


Lösungen Runde 1



Die Deprotonierung der Carbonsäure durch Hydroxid-Ionen ist nahezu irreversibel, so dass die Reaktion in Richtung des Carboxylats abläuft.

- f) Der Angriff der Base ist bei einem langkettigen Ester erschwert.
- g) Ein Tensid besitzt eine **hydrophobe** und eine **hydrophile** Gruppe, die voneinander **räumlich getrennt** sind. Damit haben Tenside die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche von Lösungen anzureichern und die **Oberflächenspannung** bzw. Grenzflächenspannung der Lösung zu erniedrigen. Gibt man ein Tensid in Wasser, so reichert es sich an allen Grenzflächen an. Sind alle Grenzflächen besetzt, so hat das Tensid nur noch die Möglichkeit mit sich selbst Molekülverbände (**Micellen**) zu bilden. Dies sind zumeist kugelige Aggregate, bei denen die hydrophoben Teile nach innen zeigen und die hydrophilen Teile zur Wassergrenzfläche ausgerichtet sind. Bei Erhöhung der Tensid-Konzentration lagern sich die Kugeln zu Stäbchen und bei sehr hoher Konzentration zu Blöcken zusammen.



Tenside reichern sich auch an Schmutzpartikeln an und umschließen diese mit ihren Micellen. Die Schmutzablösung ist zumeist ein physikalischer Vorgang, aber manchmal auch chemisch: z. B. oxidative Zerstörung von Schmutzteilen.

- h) Seifen gehören zu den Anion-Tensiden.
Es gibt vier Arten von Tensiden.

Lösungen Runde 1

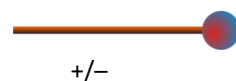
Anion-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer hydrophilen, negativ geladenen Gruppe verbunden



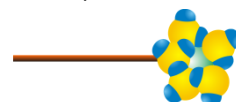
Kation-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer hydrophilen, positiv geladenen Gruppe verbunden



Ampho-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer sowohl negativ als auch positiv geladenen Gruppe verbunden



Nichtionogene Tenside (Niotenside): hydrophober Rest wird durch eine Anhäufung zur Hydratisierung befähigter ungeladener Polyglykolether-Gruppen wasserlöslich.



Beispiele von Tensiden

Anion-Tenside

Bezeichnung	Formel
Seifen	$R-CH_2-COONa$
Alkylbenzolsulfonate (ABS, LAS)	
Alkansulfonat (AS)	
α -Olefinsulfonate (AOS)	$R-CH=CH-CH_2-SO_3Na$
Estersulfonate (ES)	
Fettalkoholsulfate (FAS)	$R-CH_2-O-SO_3Na$
Fettalkoholethersulfate (FAES)	$R-O-[CH_2-CH_2-O]_n-SO_3Na$

Kation-Tenside

Bezeichnung	Formel
Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC)	
Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid	
Esterquats (EQ)	

Ampho-Tenside

Bezeichnung	Formel
Betaine	$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{N^+}}-CH_2-COO^-$ $R = C_{12} - C_{18}$

Lösungen Runde 1

Sulfobetaine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$
--------------	---

Nichtionische Tenside

Bezeichnung	Formel
Fettalkoholpolyglykoether (FAE)	$\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
Alkylphenolpolyglykoether (APE)	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
Fettalkoholpolyethylenglykolpolypropylenglykoether	$\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{O})_m-\text{H}$
Fettsäureethanolamide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$

Lösung Aufgabe 1-3

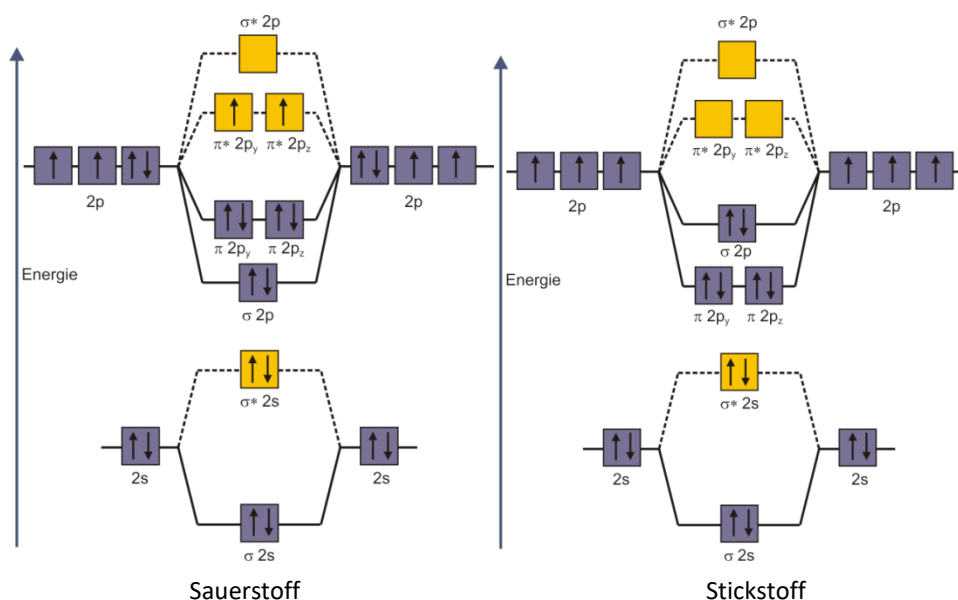
a) Luft, Oxide, Carbonate, Silicate, (Meer-)Wasser, Biosphäre (oder einzelne Verbindungen).

b)

Elektrolyse von Wasser:	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
Thermische Zersetzung von Peroxiden:	$2 \text{BaO}_2 \xrightleftharpoons[500^\circ\text{C}]{700^\circ\text{C}} 2 \text{BaO} + \text{O}_2$
Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid (Pt, MnO_2)	$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Thermische Zersetzung von sauerstoffhaltigen Verbindungen	$2 \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Ag} + \text{O}_2 \quad \vartheta > 160^\circ\text{C}$ $2 \text{Au}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4 \text{Au} + 3 \text{O}_2 \quad \vartheta > 160^\circ\text{C}$ $4 \text{KClO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl} \quad \vartheta > 400^\circ\text{C}$ $\text{KClO}_4 \rightleftharpoons \text{KCl} + 2 \text{O}_2 \quad \vartheta > 300^\circ\text{C}$ mit MnO_2 als Katalysator verläuft die Zersetzung von KClO_3 schon bei 150°C : $\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + 1,5 \text{O}_2$ $\text{KClO}_3 + 3 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{KCl} + 3 \text{MnO}_3$ $3 \text{MnO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{MnO}_2 + 1,5 \text{O}_2$

c) Ja, Stickstoff ist diamagnetisch, Sauerstoff paramagnetisch. Ursache sind die ungepaarten Elektronen im Sauerstoff-Molekül. (Zeichnung unten: links Sauerstoff, rechts Stickstoff)

Lösungen Runde 1



d)

	Triplett-Sauerstoff	Singulett-Sauerstoff
	2 ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin	2 Elektronen mit unterschiedlichem Spin
Gesamtspin S	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$ (Spins heben sich auf)
Multiplizität M	$2 \cdot 1 + 1 = 3$	$2 \cdot 0 + 1 = 1$

Der Name orientiert sich an der Multiplizität: M = 1 Singulett, M = 2 Dublett, M = 3 Triplett, M = 4 Quartett etc.

Anmerkung: Die Spins der inneren Elektronen müssen nicht berücksichtigt werden, da sich diese, in doppeltbesetzten Molekülorbitalen auf Grund der entgegengesetzten Vorzeichen aufheben.

- e) Die Lewis-Strukturformel gibt die Elektronenverteilung nicht korrekt wieder. Aufgabenteile c) und d) zeigen, dass es sich bei Disauerstoff um ein Diradikal handelt. In der Lewis-Strukturformel finden sich aber keine ungepaarte Elektronen.

Lösung Aufgabe 1-4

- a) Helium, Neon, Argon
- b) $\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}$ saure Reaktion $4 \text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Li}_2\text{O}$ basische Reaktion
 $\frac{1}{8} \text{S}_8 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2$ saure Reaktion $2 \text{Ca} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CaO}$ basische Reaktion
- c) mögliche Beispiele (R = Alkylrest)

KZ 1:	KZ 2:	KZ 3:
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{I}-\text{C}\equiv\text{OI}$ $\text{I}\ddot{\text{N}}=\text{O} \leftrightarrow \text{N}=\ddot{\text{O}}\text{I}$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$, $\text{R}-\text{O}-\text{H}$	$\left[\text{H}-\text{O}-\text{H} \right]^+$ $\left[\text{H}-\text{O}-\text{H} \right]^+$

Lösungen Runde 1

d)

Oxidationszahl	mögliche Beispiele	Oxidationszahl	mögliche Beispiele
-I	H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂	+½	O ₂ PtF ₆
-½	KO ₂	+I	O ₂ F ₂
-⅓	NaO ₃	+II	OF ₂
±0	HOF		

- e) i) $2 \text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{\Delta T} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ii) Ammoniumnitrat reagiert sauer und dient dazu adsorbierte Hydroxid-Ionen zu entfernen und den Niederschlag neutral zu waschen. Bei Gegenwart von Chlorid-Ionen besteht die Gefahr, dass sich beim Erhitzen Eisen in Form von Eisen(III)-chlorid verflüchtigt und zu wenig Eisen gefunden wird.
- iii) Damit das Filter rückstandlos verbrennt und keine Filterpapierreste mit gewogen werden.
- iv) Fe₃O₄ verhält sich magnetisch und könnte mit einem Magneten identifiziert werden.
- v) $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ g/mol}$ $M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,54 \text{ g/mol}$
 1 mol Eisen(III)-Ionen liefern $159,69/2 = 79,855 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $231,54/3 \text{ g} = 77,18 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$.
- ⇒ Falls Fe₃O₄ gebildet wird, entsteht weniger Masse, die Ausbeute nach dem Glühen wird zu niedrig. Bei der Anwesenheit von Fe₃O₄ würde also ein zu geringer Eisengehalt in der Probe ermittelt werden (Minusfehler). (Auch andere stimmige Begründungen sind möglich!)
- vi) Die durchschnittliche Auswaage an Fe₂O₃ beträgt:
 $(0,2483 \text{ g} + 0,2493 \text{ g} + 0,2488 \text{ g}) : 3 = 0,2488 \text{ g}$.
 Dies entspricht einer Stoffmenge von Eisen in 50 mL Lösung:
 $n(\text{Fe})_{50} = \frac{0,2488 \text{ g} \cdot 2}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{0,2488 \text{ g} \cdot 2}{159,69 \text{ g/mol}} = 3,116 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 ⇒ Masse an Eisen(III)-chlorid in 250,0 mL:
 $m(\text{FeCl}_3) = 5 \cdot 3,116 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot M(\text{FeCl}_3) = 0,01558 \text{ mol} \cdot 162,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $m(\text{FeCl}_3)\text{-Einwaage} = 2,527 \text{ g}$

Lösung Aufgabe 1-5

- a) Das Metalloxid reagiert mit der konzentrierten Salzsäure und setzt Chlor frei:
 $\text{MeO}_2 + 4 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MeCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 Chlor reagiert mit Iodid: $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$
 Das gebildete Iod wird mit Natriumthiosulfat bestimmt: $\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + 4 \text{Na}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- b) Es wird Stärke-Lösung hinzugesetzt, um den Umschlag besser zu sehen. Iod bildet mit Stärke eine schwarzblau gefärbte Einschlussverbindung.
- c) Der **Luftsauerstoff** ist in der Lage **Iodid zu Iod** zu oxidieren. Dies würde zu einem **Mehrverbrauch** an Thio-sulfat führen, da zusätzlich gebildetes Iod titriert werden müsste.
 Beim Kontakt mit Wasserdampf besteht die Gefahr, dass **Chlor in Chlorid und Hypochlorit disproportioniert**. Selbst wenn davon ausgegangen werden muss, dass das Gleichgewicht der Hypochlorit-Bildung in Gegenwart von Salzsäure auf der Seite des Chlors liegt, ist nicht auszuschließen, dass dennoch etwas Hypochlorit entsteht. Da diese Reaktion bereits im Metalloxid enthaltenden Gefäß stattfinden könnte, ginge das durch das Metalloxid freigesetzte Chlor der weiteren Umsetzung mit Iodid zu Iod verloren, da das

Lösungen Runde 1

entstehende Hypochlorit in der Lösung im Gefäß A verbleibt und nicht in das Gefäß B überführt wird. Folgen wären weniger freigesetztes Iod und damit ein **Minderverbrauch** an Natriumthiosulfat.

- d) Konzentration der Thiosulfat-Lösung: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ mmol/mL}$

Verbrauch: $24,25 \text{ mL} \triangleq 0,1 \text{ mol/mL} \cdot 24,25 \text{ mL} / 2 \approx 1,21 \text{ mmol I}_2$

$\Rightarrow$ 290 mg MeO_2 erzeugen 1,21 mmol I_2

$1 \text{ mmol MeO}_2 \triangleq 1 \text{ mmol I}_2 \quad \Rightarrow \quad 1,21 \text{ mmol MeO}_2 \triangleq 290 \text{ mg}$

$1 \text{ mol of MeO}_2 \triangleq 290 \text{ g} / 1,21 = 239,7 \text{ g}$

$M(\text{Me}) = (239,7 - 2 \cdot 16,00) \text{ g/mol} = 207,7 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \text{Me} = \text{Pb}$

Es handelt sich um Blei.

Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

- a) M: Pb, X: KI, Y: PbI₂, Z: KPbI₃

Anmerkung: Zur Lösung der Aufgabe sind verschiedene Lösungsstrategien möglich. Daher kann hier nur ein möglicher Lösungsweg beschrieben werden.

Eingrenzung von M: Die Angaben zur Löslichkeit in Säuren sprechen für eine Passivierung des Metalls in Gegenwart von Sulfat- und Chlorid-Ionen. Diese Information deutet bereits auf Blei hin, da dieses ein schwerlösliches Chlorid und Sulfat bildet.

Die Angabe zum Löseverhalten in Natronlauge grenzt die Metalle sehr ein, da sich nur wenige Metalle in Lauge lösen lassen (Beispiele sind Beryllium, Aluminium, Zinn, Eisen, Blei).

Auch die Angabe zum pyrophoren Verhalten begrenzt die Auswahl: Mögliche Metalle, die sich in feinverteilter Form entzünden können, sind z. B. Magnesium, Titan, Nickel, Kobalt, Eisen, Blei sowie seltene Erdmetalle der inneren Übergangsreihe.

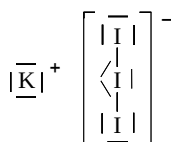
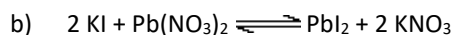
Mit Natronlauge fällt aus einer wässrigen Lösung der Kationen ein Hydroxid, das sich dann im Überschuss wieder löst. Beispiele hierfür sind Aluminium, Blei, Zink, Beryllium, Chrom, Gallium, Indium, Kupfer, Gold.

Mit Ammoniak werden keine Ammin-Komplexe gebildet: Gilt z. B. für Eisen(III), Aluminium, Beryllium, Titan, Zinn, Blei.

Ermittlung von X und M: Endothermes Löseverhalten in Wasser liefert Hinweise auf Verbindungen, wie sie im Aufgabenteil f) erfragt werden. Die Verbindung X muss in der Lage sein mit der gasförmigen Verbindung G zu reagieren. Möglich wäre bei den unter f) gegebenen Verbindungen die Bildung von Carbonaten (aus CO₂), Oxiden (aus O₂), Triiodiden (aus I₂). Für letzteres spricht die Bildung eines Metallspiegels bei der Bildung von G (reduzierende Wirkung von Iodid).

X oder Bestandteile von X müssen mit dem Metall M eine, in Wasser schwerlösliche Verbindung Y bilden, die noch weitere, aufgeführte Eigenschaften (Schichtstruktur, Halbleitereigenschaften, Thermochromie) aufweist. Hier lassen sich die möglichen Reaktionsprodukte stark eingrenzen. In Frage kommen schwerlösliche Chloride, Iodide, Sulfate. Im Abgleich mit den obigen Angaben zu möglichen Metallen bleibt nahezu nur noch Blei übrig. Alle anderen bilden mit den genannten Ionen keine schwerlöslichen Verbindungen. Aufgrund der Eigenschaften muss es sich bei Y um Blei(II)-iodid und bei M um Blei handeln. Für X kommen nun Natrium- oder Kaliumiodid in Frage (vgl. Aufgabenteil f)).

Aufgabenteil e) spricht für Doppelsalze. Durch Bildung des einfachsten Doppelsalzes XPbI₂ kann nun das Alkalimetall anhand des gegebenen Massenanteils ausgerechnet werden.



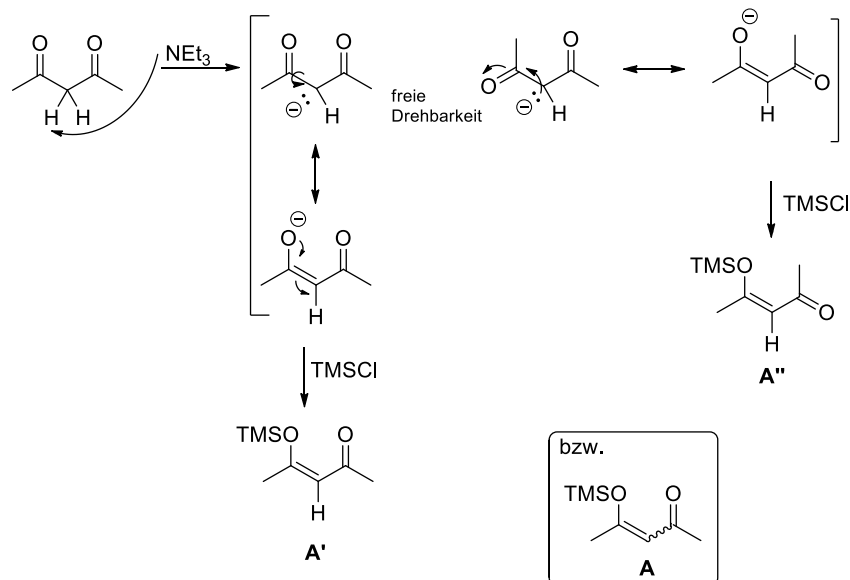
Es handelt sich um eine ionische Verbindung, daher werden zunächst Kation und Anion getrennt dargestellt. Im I₃⁻-Anion ist das zentrale Iod-Atom von 5 Elektronenpaaren umgeben. Damit ergibt sich eine trigonal-bipyramidale Anordnung. Zwei Elektronenpaare sind bindend, die anderen drei sind nicht bindend und ordnen sich daher äquatorial an (nach VSEPR handelt es sich um ein AX₂E₃-System). Resultat ist eine lineare Struktur.

Lösungen Runde 2

- d) Die TG-Kurve zeigt eine Massendifferenz von 5 - 6 %. Die molare Masse der wasserfreien Verbindung beträgt $M(\text{KPbI}_3) = 627 \text{ g/mol}$. Der Massenverlust beträgt $627 \text{ g/mol} \cdot 5,5/94,5 = 36,5 \text{ g/mol}$. Dies entspricht $n = 2$, also 2 mol Wasser.
- e) Da die Oxidationszahlen und die enthaltenen Elemente gleich sind, kann die gesuchte Verbindung nur K_2PbI_4 mit einem Massenanteil von Blei von $207,2/793 \cdot 100 \% = 26,13 \%$ sein.
- f) Unter Abkühlung lösen sich z. B. NH_4Cl , KI , $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, NaI , KNO_3 , NaNO_2 .
Die Abkühlung beruht darauf, dass die zum Auflösen des Salzes benötigte Gitterenergie nicht völlig von der Hydrationsenergie aufgebracht und dass die noch benötigte Energie aus der Wärmeenergie des Wassers entnommen wird, d.h.
Gitterenergie < Solvationsenergie oder $|\text{Gitterenergie}| > |\text{Solvationsenergie}|$
- g) $\text{KPbI}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta T} n \text{ H}_2\text{O} + \text{KI} + \text{Pb} + \text{I}_2$
 $+ \text{I}, + \text{II}, - \text{I} \quad + \text{I}, - \text{II} \quad + \text{I}, - \text{II} \quad + \text{I}, - \text{I} \quad 0 \quad 0$
- h) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ oder auch als Ionengleichung:
 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$
 Anmerkung: Es bildet sich Bleihydroxid. Ein Amminkomplex wird in wässriger Lösung nicht gebildet!

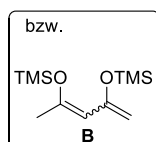
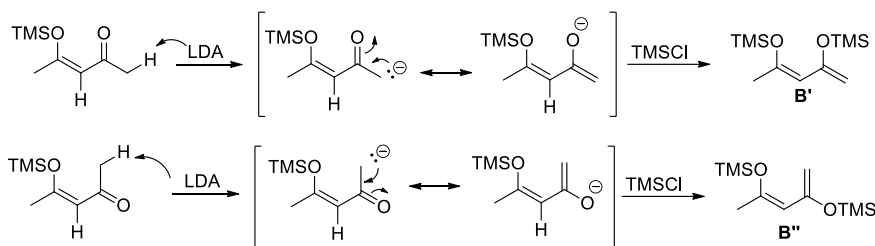
Lösung Aufgabe 2-2:

- a) Bei der Reaktion zu A werden zwei Isomere gebildet. Das CH-acide Acetylaceton wird durch das Triethylamin deprotoniert und das entstehende Carbanion kann sich über Mesomerie zum Enolat stabilisieren. Hierbei entstehen beide möglichen Isomere, welche beide durch das TMSCl abgefangen werden:

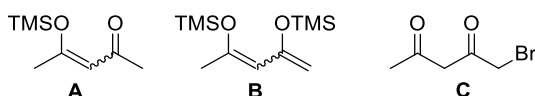


Im Anschluss reagieren werden beide Isomere mit LDA deprotoniert, es entsteht wieder je ein Carbanion bzw. Enolat, welches erneut durch TMSCl abgefangen wird:

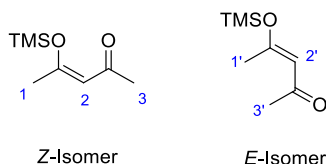
Lösungen Runde 2



Beide Isomere von **B** reagieren nun mit NBS zu **C**, wobei die Reaktion an der äußeren Doppelbindung stattfindet.



b) Es werden die E/Z-Isomere erhalten:



c) Zuordnung und Isomerenverhältnis:

$\delta = 5,24$ ppm: 1 Proton an der Position 2 (Isomer 1)

$\delta = 4,95$ ppm: 1 Proton an der Position 2' (Isomer 2)

Anmerkung: Die Zuordnung zu Isomer 1 oder Isomer 2 ist willkürlich und könnte auch umgekehrt erfolgen. Jedoch sollte sie bei den folgenden Signal-Zuordnungen gleich sein. Das Signal bei 5,24 ppm stammt vom Z-Isomer, das Signal bei 4,95 stammt vom E-Isomer. Diese Zuordnung zu E und Z wird jedoch nicht erwartet.

Aus den Integralen ergibt sich, dass das Isomerenverhältnis Isomer 1 zu Isomer 2 2,11 : 1 beträgt.

Die Signale der Wasserstoffe der Methylgruppen an Position 3 und 3' sind nahezu identisch ebenso die der Methylgruppen an Position 1 und 1':

$\delta = 1,93$ ppm: 6 Protonen bei 3 und 3'

$\delta = 1,79$ ppm: 6 Protonen bei 1 und 1'

Die verbleibenden Signale gehören zu den Wasserstoffen der Trimethylsilylgruppen:

$\delta = 0,00$ ppm: 9 Protonen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe

$\delta = -0,04$ ppm: 9 Protonen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe

Bestimmung der Integralwerte:

Die Protonen 3 und 3', sowie 1 und 1' sind sich so ähnlich, dass die Signale zusammenfallen und die Signale wie je ein Singulett erscheinen. Es ergibt sich damit der Integralwert von $3 \cdot 2,11 + 3 \cdot 1 = 9,33$ für beide Signale.

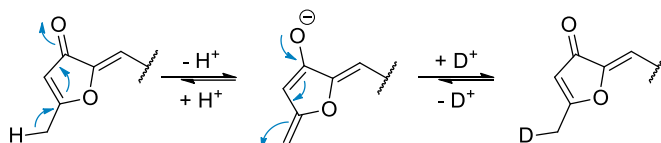
$\delta = 1,93$ ppm und $\delta = 1,79$ ppm: $3 \cdot 2,11 + 3 \cdot 1 = 9,33$

Für das Isomer 1 erwartet man einen Integralwert von $9 \cdot 2,11 = 18,99$ und für das Isomer 2 von $9 \cdot 1 = 9$, somit ist das Signal bei 0,00 ppm dem Isomer 2 und das bei -0,04 ppm dem Isomer 1 zuzuordnen.

$\delta = 0,00$ ppm: $9 \cdot 1 = 9$ (Isomer 2) $\delta = -0,04$ ppm: $9 \cdot 2,11 = 18,99$ (Isomer 1)

Lösungen Runde 2

- d) Verbindung **C** enthält ein Brom-Atom. Bei Brom sind die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br ($\Delta=2$) mit nahezu gleichem natürlichem Vorkommen vertreten, so dass im Massenspektrum auch zwei nahezu gleiche Peaks mit $\Delta=2$ bei 177,96 und bei 179,96 gefunden werden.
- e) Et_3N wird als Base verwendet. Diese deprotoniert Acetylaceton an der CH_2 -Gruppe zwischen beiden Carbonylgruppen, so dass das Enolat gebildet werden kann. Dieses wird dann mit TMS-Cl zum TMS-Enolether umgesetzt.
- f) Die Basenstärke von Et_3N reicht für die zweite Deprotonierung nicht aus, daher wird die stärkere Base LDA verwendet.
- g) Die Reaktion von Acetylaceton mit NBS in Gegenwart einer Base würde nicht zum gewünschten Regioisomer führen, da die Deprotonierung von Acetylaceton an der CH_2 -Gruppe zwischen beiden Carbonylgruppen zuerst stattfindet. Durch den Syntheseweg über **A** und **B** wird sichergestellt, dass ausschließlich das gewünschte Regioisomer entsteht.
- h)



Der H/D-Austausch erfolgt bis zu drei Mal, so dass man die komplett deuterierte CD_3 -Gruppe erhält.

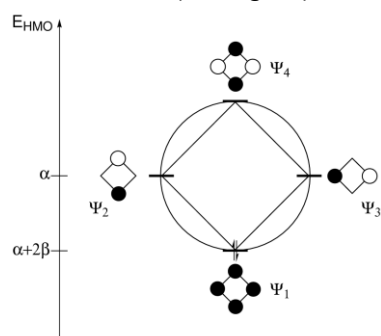
Lösungen Aufgabe 2-3

a) Es ergeben sich

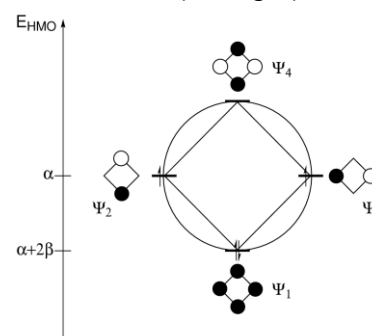
h die folgenden Diagramme (Anmerkung: Die Abbildungen sind ausführlicher als erwartet:

Cyclobutadien

2 π -Elektronen (Ladung: +2):

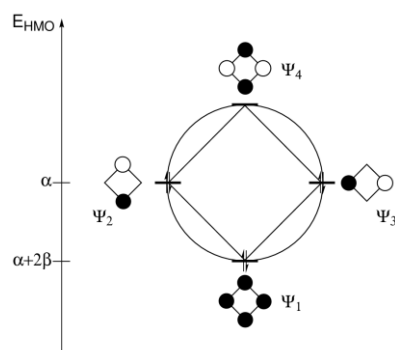


4 π -Elektronen (Ladung: 0):



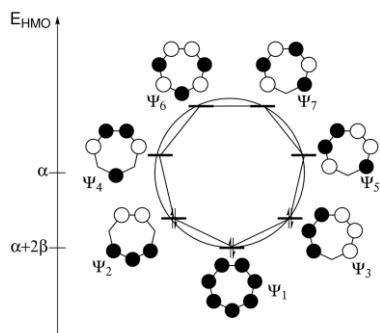
Anmerkung: Durch die Entartung von Ψ_2 und Ψ_3 ergibt sich eine diradikalische Elektronenstruktur.

6 π -Elektronen (Ladung: -2):

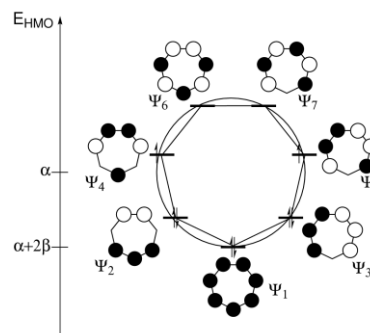


Tropylium

6 π -Elektronen (Ladung: +1):



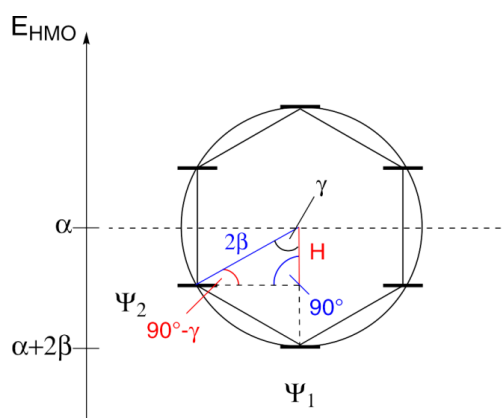
8 π -Elektronen (Ladung: -1):



Anmerkung: Durch die Entartung von Ψ_4 und Ψ_5 ergibt sich eine diradikalische Elektronenstruktur.

Anmerkung: Berechnung der Gesamtenergie erfolgt folgendermaßen (nicht in den Lösungen erwartet):

- Die Energie des π -Systems des Zyklus' wird mit der der aliphatischen Form verglichen. Dazu müssen die jeweiligen Energien der besetzten Orbitale nach der gegebenen Formel aufsummiert werden.
- Die Energieniveaus im Frostkreis ergeben sich aus folgender Überlegung:
 - Gesucht wird die Höhe des jeweiligen Energieniveaus zum AO-Niveau ($E = \alpha$)
 - Der Abstand vom Ursprung zum Energieniveau beträgt 2β .
 - Der Winkel γ ist $360^\circ/n$; der Winkel den das Energieniveau und die Höhe einschließen beträgt $m \cdot \gamma$ mit m = Nummer des Energieniveaus -1 , und n = Anzahl der Kohlenstoffatome im n -Zyklus.
 - Die Höhe ergibt sich aus dem Cosinus $\cos(m \cdot \gamma) = H/2\beta$ und damit ergibt sich $H = \cos(m \cdot \gamma) \cdot 2\beta$
 - Es folgt die Energie $E = \alpha + H$



Für Cyclobutadien ergibt sich damit: $\gamma = 90^\circ$

Elektronen **Bindungsenergie**

2 $E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) = 2,0\alpha + 4,0\beta$

4 $E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) + 2 \cdot \alpha = 4,0\alpha + 4,0\beta$

6 $E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) + 4 \cdot \alpha = 6,0\alpha + 4,0\beta$

Aliphatisch

$E = 2,0\alpha + 3,2\beta$

$E = 4,0\alpha + 4,5\beta$

$E = 6,0\alpha + 3,2\beta$

Bilanz

$\Delta E = 0,8\beta$

$\Delta E = -0,5\beta$

$\Delta E = 0,8\beta$

Damit sind das Cyclobutadienyl-Dikation und das Cyclobutadienyl-Dianion aromatisch, da hier ein positives ΔE berechnet wird.

Für Tropylium folgt: $\gamma = 51,429^\circ$

Lösungen Runde 2

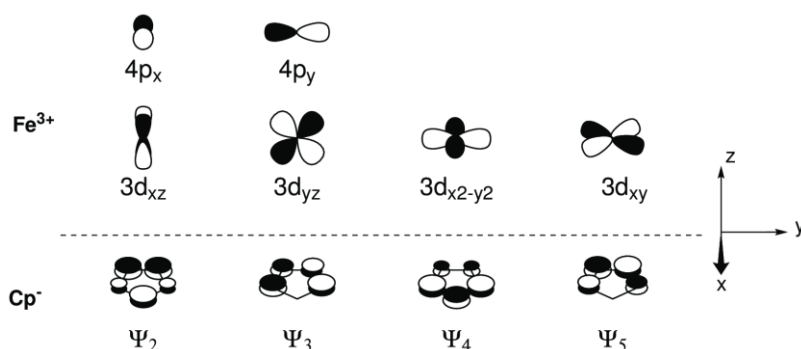
Elektronen	Bindungsenergie	Aliphatisch	Bilanz
6	$E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) + 4 \cdot (\alpha + \cos(\gamma) \cdot 2\beta) = 6,0\alpha + 9,0\beta$	$E = 6,0\alpha + 8,1\beta$	$\Delta E = 0,9\beta$
8	$E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) + 4 \cdot (\alpha + \cos(\gamma) \cdot 2\beta) + 2 \cdot (\alpha + \cos(2\gamma) \cdot 2\beta)$ $= 8,0\alpha + 8,1\beta$	$E = 8,0\alpha + 8,1\beta$	$\Delta E = 0$

Damit ist das Tropylium-Kation aromatisch, da hier ein positives ΔE berechnet wird

- b) Aus der Einleitung und den Berechnungen ergeben sich die Regeln der Aromatizität. Die Verbindung muss:
1. zyklisch sein,
 2. planar sein,
 3. vollständig konjugiert sein,
 4. die Hückel-Regel erfüllen, d.h. $4n + 2$ π -Elektronen besitzen.
- c) Es erfüllen alle Regeln und sind aromatisch:
- (i) Pyrrol (6 π -Elektronen), (iii) Azulen (10 π -Elektronen), (v) das Pyridinium-Kation (6 π -Elektronen), (vi) Koffein (10 π -Elektronen bzw. 6 π -Elektronen im Fünfring-Untersystem)
- Nicht aromatisch oder antiaromatisch sind:
- das (ii) Allyl-Anion (4 π -Elektronen; verletzt Regel 4 und Regel 1), (iv) 1H-Pyrrolium-Kation (N-protoniertes Pyrrol) (verletzt Regel 3)
- d) HOMO: Ψ_2 und Ψ_3 ; LUMO: Ψ_4 und Ψ_5
Anmerkung: Die Orbitale sind jeweils entartet (besitzen äquivalente Energien).
- e) Der Entscheidung liegt die Überlegung zugrunde, wie viele Knotenebenen das jeweilige Orbital in der Bindungsachse besitzt. Orbitale gleicher Symmetrie zeigen eine Wechselwirkung.

	HOMO (Cp^-), (Ψ_2, Ψ_3)	LUMO (Cp^-), (Ψ_4, Ψ_5)
$3d_{x^2-y^2}$	–	x
$3d_{z^2}$	–	–
$3d_{xy}$	–	x
$3d_{xz}$	x	–
$3d_{yz}$	x	–
4s	–	–
4p _x	x	–
4p _y	x	–
4p _z	–	–

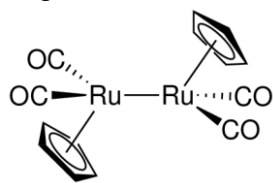
x = Wechselwirkung erwartet, – = keine Wechselwirkung erwartet.



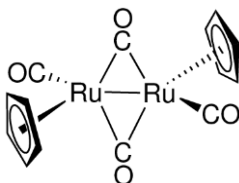
Mögliche Orbital-Wechselwirkungen (pro Spalte) zwischen Fe und Cp^- .

- f) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ ist stabiler, da es die 18-Elektronenregel erfüllt. $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ besitzt 19 Elektronen und sollte daher reduzierend wirken.

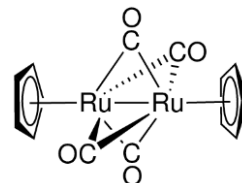
g) Mögliche Strukturen:



Je 18 Valenzelektronen



Je 18 Valenzelektronen



Je 18 Valenzelektronen

Anmerkung: Die Anzahl der Valenzelektronen an den Metallzentren ergeben sich aus der Summe aller dem Metall zuzuordnenden Elektronen. Dabei wird jede Bindung der terminalen CO-Gruppen mit zwei Elektronen gezählt, die verbrückenden CO-Gruppen liefern je 1 Elektron für jedes Metallzentrum, der Cyclopentadienyl-Ring liefert 6 Elektronen und die Metall-Metall-Bindung 1 Elektron. Hinzu kommen jeweils die 7 d-Elektronen der Metallzentren $\Rightarrow \Sigma = 18$.

Lösung Aufgabe 2-4



Anmerkung: Auch die Formulierung mit einem Tetraaqua-Komplex ist als richtig zu bewerten.

$M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,56 \text{ g/mol}$, damit beträgt die Konzentration der Lösung: $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$K_S = \frac{c_2 / (1 \text{ mol/L}) \cdot c_3 / (1 \text{ mol/L})}{c_1 / (1 \text{ mol/L})}$$

$$c_2 = c_3 = 10^{-4,40} \text{ mol/L} \quad c_1 + c_2 = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_1 = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 10^{-4,40} \text{ mol/L} = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_S = 1,78 \cdot 10^{-7} \quad \text{damit folgt } pK_S = 6,75$$

b) $K_{L, 25^\circ\text{C}} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol/L})^3 \Rightarrow c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{L, 25^\circ\text{C}} \cdot (1 \text{ mol/L})^3}{c(\text{Cu}^{2+})}}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,03 \cdot 10^{-2}}} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{OH}^-) = 3,94 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow p\text{OH} = 8,40$$

$$p\text{H} = 5,6$$

Der Anteil der protolysierten Cu^{2+} -Ionen kann bei diesem pH-Wert vernachlässigt werden.



$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{RT}{F} \ln c(\text{Cu}^+) \quad E_2 = E^\circ_2 + \frac{RT}{F} \ln (c(\text{Cu}^{2+}) / c(\text{Cu}^+))$$

Im Gleichgewicht gilt: $E_1 = E_2 \Rightarrow \ln K = (E^\circ_1 - E^\circ_2) \cdot \frac{F}{RT} T = 295 \text{ K}$

$$\ln K = (0,52 - 0,16) \cdot \frac{96485}{8,314 \cdot 295} = 14,16$$

$$K = 1,41 \cdot 10^6$$

d) Ausgehend von der Elektronenkonfiguration sollte Kupfer(I) am stabilsten sein. Bei Kupfer(I) liegt mit einer d^{10} -Konfiguration eine abgeschlossene „Schale“ vor. Kupfer(II) dagegen besitzt ein d^9 -System. Die Stabilität von Kupfer(II) in wässriger Lösung kommt durch die hohe Hydratationsenthalpie, die bei der Solvation der kleinen, hochgeladenen Kupfer(II)-Ionen frei wird. Dieser Effekt überdeckt die ungünstige Elektronenkonfiguration.

Lösungen Runde 2

e) $K = \frac{c(\text{Cu}^{2+})/(1 \text{ mol/L})^2}{c^2(\text{Cu}^+)/ (1 \text{ mol/L})}$

$c(\text{Cu}^+) = x \text{ mol/L} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = y \text{ mol/L}$

$K = y/x^2 \quad x + 2y = 0,01 \Rightarrow y = \frac{1}{2} (0,01 - x)$

$K = (0,01 - x) / 2 x^2$

$x^2 + (x / 2 \cdot K) - (0,01 / 2 \cdot K) = 0$

$K = 1,72 \cdot 10^6$

$x = 5,38 \cdot 10^{-5} \Rightarrow c(\text{Cu}^+) = 5,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$y = 4,97 \cdot 10^{-3} \Rightarrow c(\text{Cu}^{2+}) = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

- f) Kupfer(I)-oxid könnte sich nur auflösen, wenn eine Disproportionierung abläuft. Dies geschieht nicht, wenn $E_2 > E_1$ (vgl. c))

$c(\text{Cu}^+) = K_L \cdot (\text{mol/L})^2 / c(\text{OH}^-) \Rightarrow c(\text{Cu}^+) = 10^{-15} \cdot (\text{mol/L})^2 / c(\text{OH}^-) \Rightarrow c(\text{Cu}^+) = 0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$

$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$

$E_1 = 0,52 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})]$

$E_1 = 0,46 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})]$

$E_2 = 0,16 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [0,01 / (0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L}))]$

$E_2 = 0,10 - \frac{RT}{F} \cdot \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})]$

$E_2 > E_1 \Rightarrow \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})] < \frac{-0,36 \cdot F}{2 \cdot R \cdot T}$

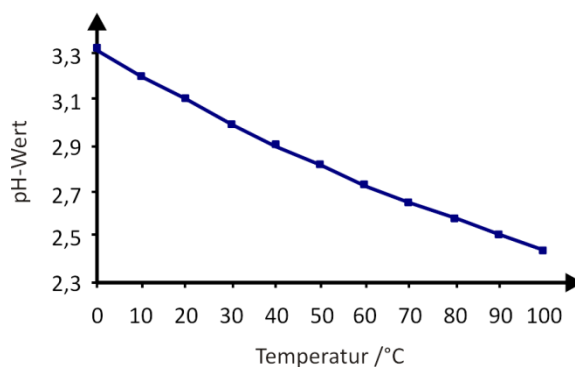
$\ln [c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})] < -7,13$

$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 8,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH} = 3,1$

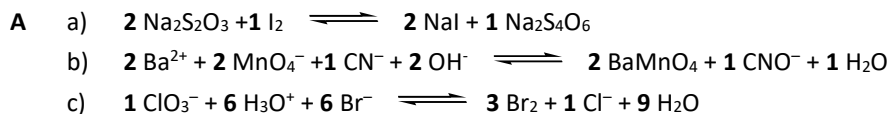
Die Erhöhung der Temperatur erfordert einen kleineren pH-Wert, damit Kupfer(I)-Ionen vorliegen können. Mit der Ungleichung $\ln [c(\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{mol/L})] < \frac{-0,36 \cdot F}{2 \cdot R \cdot T}$ ergibt sich die folgende Wertetabelle:

Temp. in °C	$\ln \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol/L}}$	$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol/L}}$	pH
0	-7,65	$4,76 \cdot 10^{-4}$	3,32
10	-7,38	$6,24 \cdot 10^{-4}$	3,20
20	-7,13	$8,01 \cdot 10^{-4}$	3,10
30	-6,89	$1,02 \cdot 10^{-3}$	2,99
40	-6,67	$1,27 \cdot 10^{-3}$	2,90
50	-6,47	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,81
60	-6,27	$1,89 \cdot 10^{-3}$	2,72
70	-6,09	$2,27 \cdot 10^{-3}$	2,64
80	-5,92	$2,69 \cdot 10^{-3}$	2,57
90	-5,75	$3,18 \cdot 10^{-3}$	2,50
100	-5,60	$3,70 \cdot 10^{-3}$	2,43



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-01



B

Fe^{2+} in saurer Lösung	hellgrün	Eisensulfid (FeS)	schwarz
Al^{3+} in saurer Lösung	farblos	Kupfersulfat (CuSO_4)	weiß
Cu^{2+} in saurer Lösung	blau	Silberiodid (AgI)	gelb
Cu^{2+} in ammoniakalischer Lsg.	tiefblau	Kaliumsulfat (K_2SO_4)	weiß
Cl^- in alkalischer Lösung	farblos	Kaliumpermanganat (KMnO_4)	violett/schwarz
Na^+	farblos	Kaliumchromat (K_2CrO_4)	gelb

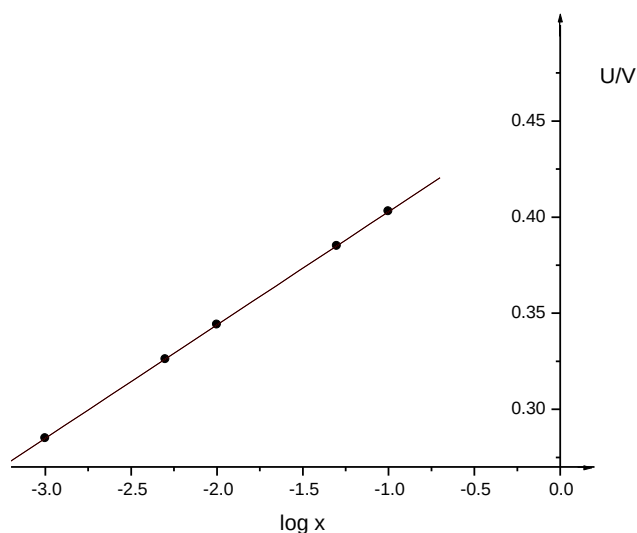
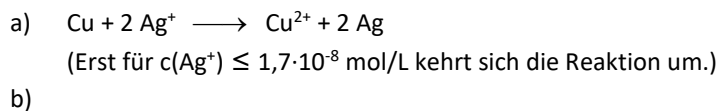
C Schwerlöslich sind: Silberbromid, Bleisulfat, Eisen(II)-sulfid.

D $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2(\text{COO})_2$, Al_2O_3 , K_2MnO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

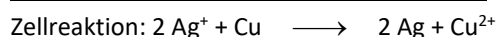
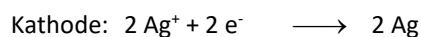
E Es lösen sich Kalium, Aluminium, Zink.

F Es lösen sich Kalium, Blei, Kupfer, Zink.

Lösung Aufgabe 3-02



c) (Anmerkung: Die Elektrode, an der positive Ladungsträger in die Lösung gehen, bzw. negative Ladungsträger aus der Lösung auf sie übergehen (Oxidation) heißt Anode, im umgekehrten Fall handelt es sich um die Kathode.)



$U = \Delta E \quad \Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$

$\Delta E = 0,80 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln 0,02 = 0,34 \text{ V}$

$\Delta E = 0,36 \text{ V}$

(oder aus der Zeichnung bei $\lg x = -1,70$ abgelesen)

d) Im Gleichgewicht gilt $E(\text{Kathode}) = E(\text{Anode})$
 $0,80 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(c(\text{Ag}^+)/c^0) = 0,34 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(c(\text{Cu}^{2+})/c^0)$ mit $c^0 = 1 \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow \ln K = \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^0}{c(\text{Ag}^+)^2} = \frac{(0,80 - 0,34) \text{ V} \cdot 2 \cdot F}{R \cdot T}$
 $\ln K = 35,8 \quad K = 3,6 \cdot 10^{15}$

e) Bestimmung der Silberionenkonzentration:

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \Rightarrow 0,420 \text{ V} = 0,34 \text{ V} - [0,80 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(c(\text{Ag}^+)/c^0)]$$

$$\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 1,31 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

Bestimmung der Iodidkonzentration:

$$m(\text{KI}) = 3,00 \text{ g} \quad M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol} \Rightarrow n_0(\text{I}^-) = 0,0181 \text{ mol}$$

nach der Zugabe von Silbernitratlösung:

$$n(\text{I}^-) = n_0(\text{I}^-) - n_0(\text{Ag}^+) \quad n_0(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ L} \cdot 0,200 \text{ mol/L} = 0,010 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^-) = 0,0181 \text{ mol} - 0,010 \text{ mol} \quad n(\text{I}^-) = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{I}^-) = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} \quad c(\text{I}^-) = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

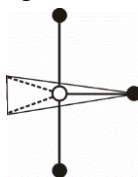
$$\Rightarrow K_L = c(\text{Ag}^+)/c^0 \cdot c(\text{I}^-)/c^0 \quad K_L = 1,31 \cdot 10^{-15} \cdot 8,1 \cdot 10^{-2}$$

$$K_L = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

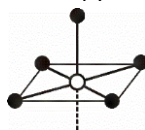
Lösung Aufgabe 3-03

- a) - 1 Beispiel von den bekannten Verbindungen ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 , $(\text{ICl}_3)_2$
 oder den theoretisch auch möglichen ClF_7 , $\text{BrCl}_{3,5,7}$, $\text{ICl}_{5,7}$, $\text{IBr}_{3,5,7}$
 - 1 Beispiele aus den nach den Aussagen nicht möglichen Verbindungen: $\text{FCl}_{3,5,7}$, $\text{FBr}_{3,5,7}$, $\text{FI}_{3,5,7}$, $\text{ClBr}_{3,5,7}$, $\text{ClI}_{3,5,7}$, $\text{BrI}_{3,5,7}$
- b) ClF : 2, BrF : 2, IF : 1, BrCl : 3, ICl : 2, IBr : 2
- c)

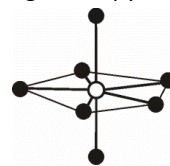
XY_3 : T-förmig



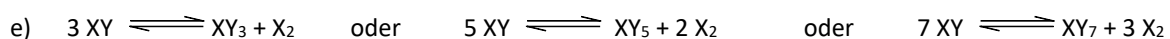
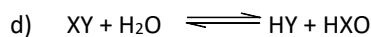
XY_5 : quadratisch-pyramidal



XY_7 : pentagonal-bipyramidal



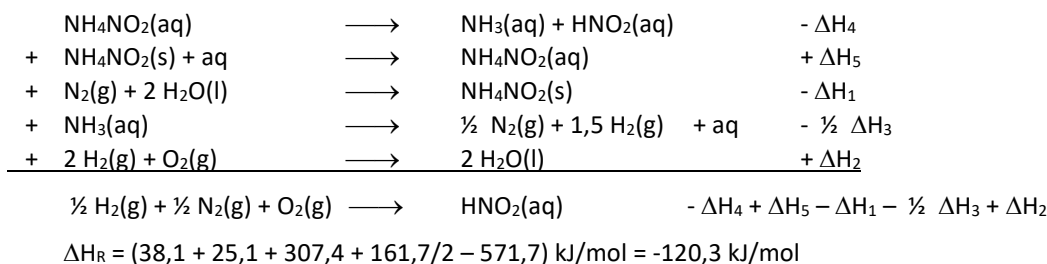
$\bigcirc = \text{X}$, $\bullet = \text{Y}$, $----$ = freies Elektronenpaar



Lösung Aufgabe 3-04

- a) $\text{ZnSO}_4(\text{s}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq})$: Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) = -0,900 \text{ kJ/K} \cdot (23,52 - 22,55) \text{ K} / 1,565 \text{ g}$
 $= -0,873 \text{ kJ} / 1,565 \text{ g}$
 mit $M(\text{ZnSO}_4) = 161,48 \text{ g/mol}$: $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) = 161,48 \text{ g mol}^{-1} \cdot (-0,873 \text{ kJ} / 1,565 \text{ g})$
 $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) = -90,08 \text{ kJ/mol}$
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq})$: $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = -0,900 \text{ kJ/K} \cdot (21,84 - 22,15) \text{ K} / 13,16 \text{ g}$
 $= 0,279 \text{ kJ} / 13,16 \text{ g}$
 mit $M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 287,59 \text{ g/mol}$: $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 287,59 \text{ g mol}^{-1} \cdot (0,279 \text{ kJ} / 13,16 \text{ g})$
 $\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 6,10 \text{ kJ/mol}$
 $\Rightarrow \Delta H_R = \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) - \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = -90,08 \text{ kJ/mol} - 6,10 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_R = -96,18 \text{ kJ/mol}$

b) Gesucht ist ΔH_R für $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HNO}_2(\text{aq})$.



Lösung Aufgabe 3-05

a) und b)

Würfelvolumen (Kantenlänge a): $V = a^3$

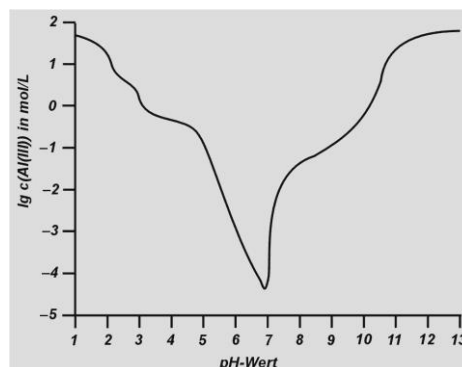
Kugelvolumen: $V = \frac{4 \pi r^3}{3} = 4,2 r^3$

<u>kubisch-dichtest</u>	<u>kubisch-raumzentriert</u>
Flächendiagonale eines Würfels: $d_{\text{Fläche}} = a \sqrt{2}$ auf dieser Diagonalen sitzen 2 halbe Kugeln sowie eine ganze Kugel. Damit hat die Diagonale die Länge 4 r. $4 r = a \sqrt{2} \Rightarrow a = 2 r \sqrt{2}$ Würfelvolumen = $(2 r \sqrt{2})^3 = 22,6 r^3 \triangleq 100 \%$ $Z = 4 \Rightarrow$ Gesamtkugelvolumen = $16,8 r^3$ ausgefüllter Raum: $(16,8 / 22,6) \cdot 100 \% = 74 \%$	Raumdiagonale eines Würfels: $d_{\text{Raum}} = a \sqrt{3}$ auf dieser Diagonalen sitzen 2 halbe Kugeln sowie eine ganze Kugel. Damit hat die Diagonale die Länge 4 r. $4 r = a \sqrt{3} \Rightarrow a = 4 r / \sqrt{3}$ Würfelvolumen = $(4 r / \sqrt{3})^3 = 12,3 r^3 \triangleq 100 \%$ $Z = 2 \Rightarrow$ Gesamtkugelvolumen = $8,4 r^3$ ausgefüllter Raum: $(8,4 / 12,3) \cdot 100 \% = 68 \%$

Die Dichte unterscheidet sich bei der gleichen Atomsorte um etwa $\frac{74-68}{74} \cdot 100 \% \approx 8 \%$.

- c) $2 \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 4 \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + 4 \text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{CO}_2$
- d) Das Lithiumkation unterliegt auf Grund seiner geringen Größe und Ladung einer stärkeren Solvatisierung als die anderen Alkalimetallkationen und löst sich daher auch in polaren, nicht wässrigen Lösungsmitteln.
- e) Beim Lösen von Kaliumalaun entstehen hydratisierte Aluminium-Kationen. Diese neigen zur Hydrolyse, so dass Aluminiumhydroxid entsteht. Durch Natronlauge lässt sich dieses lösen:
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3 \text{H}^+$
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
- f) Es besteht sonst die Gefahr, dass auch Aluminiumhydroxid ausfällt und das Ergebnis verfälscht.

Anmerkung: Bei einem pH von 12,6 ist die Konzentration an gelöstem Aluminium maximal (vgl. Abbildung)



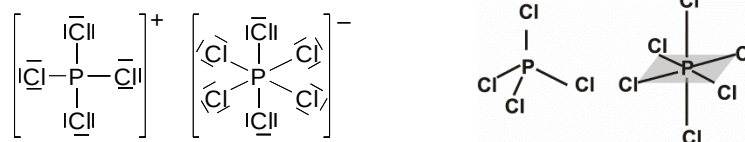
Abhängigkeit der Aluminium(III)-Konzentration einer gesättigten wässrigen Lösung vom pH-Wert bei 25 °C

Lösungen Runde 3, Klausur 1

- g) $\text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{AlY}^- + 2 \text{H}^+$
- h) Da bei der Komplexbildung mit EDTA Protonen freigesetzt werden, wird bei fortschreitender Titration durch einen Protonenüberschuss das Gleichgewicht in Richtung des nicht komplexierten Metalls verschoben bzw. der Metall-EDTA-Komplex wird instabiler.
- i) $\text{EDTA} - \text{Al}^{3+} > \text{EDTA} - \text{Zn}^{2+} > \text{Ind} - \text{Zn}^{2+} > \text{Ind} - \text{Al}^{3+}$
- j) Verbrauch $\text{Na}_2\text{EDTA} = (50,00 - 15,25) \text{ mL} = 34,75 \text{ mL} \Rightarrow n(\text{Al}) = 3,475 \text{ mmol}$
 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{Al}) \Rightarrow m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)$
 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot 3,475 \text{ mmol} \cdot (101,96 \text{ mg/mmol}) = 177,16 \text{ mg}$
 $m(\text{Li}_2\text{O}) = (198,0 - 177,16) \text{ mg} = 20,84 \text{ mg}$
 $n(\text{Li}_2\text{O}) = m(\text{Li}_2\text{O}) / M(\text{Li}_2\text{O}) \Rightarrow n(\text{Li}_2\text{O}) = 20,84 \text{ mg} / (29,88 \text{ mg/mmol}) = 0,70 \text{ mmol}$
 $\frac{1}{2} \cdot 3,475 \text{ mmol Al}_2\text{O}_3 : 0,70 \text{ mmol Li}_2\text{O} \approx 2,48 : 1 \approx 5 : 2 \Rightarrow x = 2 \text{ und } y = 5$
 Summenformel: $2 \text{Li}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$

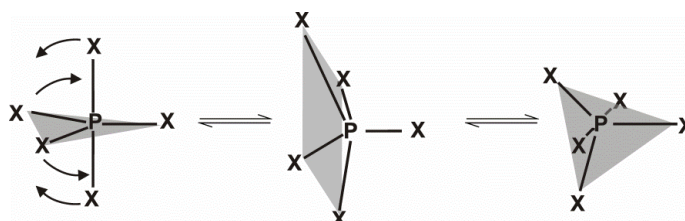
Lösung Aufgabe 3-06

- a) $\log K_p = -4374/473 + 1,75 \cdot \log 473 + 3,78 \quad \log K_p = -0,786 \quad K_p = 0,164$
- b) $K_p = \frac{p(\text{PCl}_3)/p^0 \cdot p(\text{Cl}_2)/p^0}{p(\text{PCl}_5)/p^0}$ mit $p^0 = 1,000 \text{ bar}$, $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2)$ und $p(\text{PCl}_5) + 2 \cdot p(\text{PCl}_3) = 1,50 \text{ bar}$
 mit $x = p(\text{PCl}_3)/1 \text{ bar}$: $0,200 = \frac{x^2}{1,5 - 2 \cdot x} \Rightarrow x^2 + 0,400 \cdot x - 0,300 = 0$
 $x_1 = 0,383 \text{ (} x_2 = -0,783 \text{)}$
 $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,383 \text{ bar} = 38,3 \text{ kPa}$
 $p(\text{PCl}_5) = 0,734 \text{ bar} = 73,4 \text{ kPa}$
- c) $\frac{p(\text{PCl}_3)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{n(\text{PCl}_3)}{n(\text{PCl}_5)} = \frac{383}{734} \quad (1)$
 Im Gleichgewicht: $n(\text{PCl}_5) = n_0(\text{PCl}_5) - n(\text{PCl}_3)$. Angenommen es sei $n_0(\text{PCl}_5) = 1 \text{ mol}$.
 $\Rightarrow n(\text{PCl}_3) = 1 \text{ mol} - n(\text{PCl}_5)$ und eingesetzt in (1):
 $\frac{n(\text{PCl}_3)}{n(\text{PCl}_5)} = \frac{1 \text{ mol} - n(\text{PCl}_5)}{n(\text{PCl}_5)} = \frac{383}{734} \Rightarrow \left(1 + \frac{383}{734}\right) \cdot n(\text{PCl}_5) = 1 \text{ mol} \quad n(\text{PCl}_5) = 0,657$
 d.h. $(1 - 0,657) \text{ mol PCl}_5 = 0,343 \text{ mol PCl}_5 \triangleq 34,3 \% \text{ des ursprünglichen PCl}_5 \text{ haben sich umgesetzt.}$
- d) PCl_5 besteht im Festkörper aus PCl_4^+ - und PCl_6^- -Ionen:



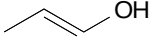
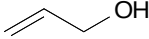
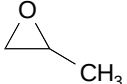
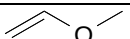
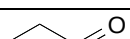
- e) Zwischen den axialen und äquatorialen Positionen muss ein Austausch stattfinden, der schneller als das NMR-Experiment sein muss, so dass nur ein Fluor-Signal beobachtet werden kann.

Anmerkung: Der Wechsel der Positionen erfolgt nach der sogenannten Berry-Pseudorotation, die über eine quadratische-pyramidale Molekülgestalt abläuft. Die Rotationsfrequenz beträgt für PF_5 etwa 100000 s^{-1} (298 K) und wird daher vom langsameren NMR-Experiment nicht erfasst ($X = \text{F}, \text{Cl}$).



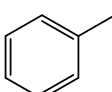
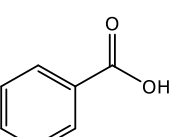
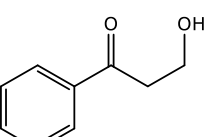
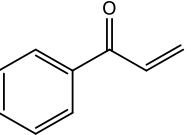
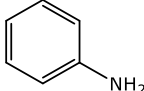
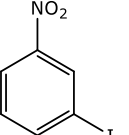
$X = \text{F}, \text{Cl}$

Lösung Aufgabe 3-07

	Aceton, Dimethylketon, 2-Propanon
	1-Propen-2-ol
	1-Propen-1-ol
	2-Propen-1-ol, Allylalkohol, 2-Propenol
	2-Methyloxiran, 1,2-Epoxypropan, Propylenoxid
	Cyclopropanol
	Oxetan, Cyclooxybutan, Trimethylenoxid
	Methylvinylether, Methoxyethylen
	Propionaldehyd, Propanal

Lösung Aufgabe 3-08

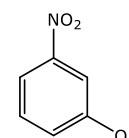
a)

A: 		*B: 		*C: 		D: 	
E: 		F: 		G: 			
*i: AlCl ₃	*ii: CH ₃ Cl	iii: CH ₃ COCl	iv: HNO ₃ / H ₂ SO ₄	v: H ₂ SO ₄ / HNO ₃	vi: HCl	vii: Br ₂	

* es gibt weitere Lösungsmöglichkeiten

Bei der Isomerisierung handelt es sich um eine Keto-Enol-Tautomerie.

- b) Bei der Darstellung von **G** muss eine Temperatur von unter 5 °C eingehalten werden. Beim Erhitzen zum-Sieden entsteht stattdessen in einer Phenolverkochung 3-Nitrophenol:



Anmerkung: Eine Azokupplung tritt nicht auf, da Diazoniumsalze nur an stark aktivierte Aromaten angreifen können. Der vorliegende Aromat ist aber durch den starken $-M$ -Effekt der NO_2 -Gruppe eher deaktiviert.

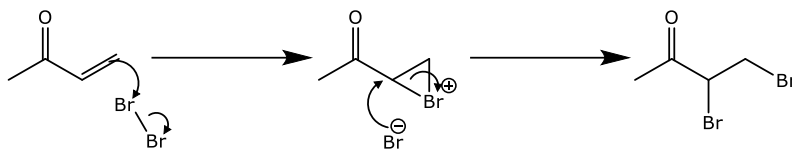
- c) Die Aminogruppe weist einen $+M$ -Effekt auf, der zur Bildung des *ortho*- und *para*-Produktes führt.

Zur Erklärung der dirigierenden Wirkung siehe Lehrbücher der Organik.

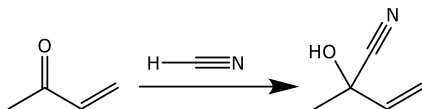
Das meta-substituierte Produkt passt nicht zum $+M$ -Effekt der Aminogruppe. Die Aminogruppe protoniert unter den stark sauren Reaktionsbedingungen und damit liegt kein freies Elektronenpaar vor. Damit fällt der $+M$ -Effekt weg und nur der $-I$ -Effekt wirkt. Dieser führt zu einer Bevorzugung der meta-Substitution.

Lösung Aufgabe 3-09:

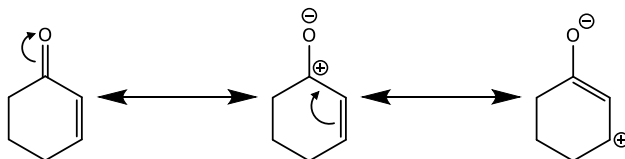
- a) Elektrophile Addition (A_E) von Br_2 an die alkenische Doppelbindung des Butenons mit intermediär gebildetem Bromonium-Kation:



- b) Nucleophile Addition (A_N) von HCN an die Ketogruppe unter Bildung eines Cyanhydrins:



- c) Es existiert eine mesomere Grenzformel, in der das β -C-Atom positiv geladen ist. Dort kann das Grignard-Reagenz nucleophil angreifen (konjugiert nucleophile Addition, A_N):



- d) Das direkt an den Sauerstoff gebundene C-Atom ist härter, da der Sauerstoff die Elektronen der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung zu sich zieht und der Carbonylkohlenstoff wenig polarisierbar ist. Das β -C-Atom dagegen, ist vom Elektronenzug des weiter entfernten Sauerstoffs weniger betroffen und deshalb polarisierbarer und damit weicher. Das harte Ce -Reagenz greift entsprechend bevorzugt direkt an der härteren Carbonylgruppe an, das Kupfer-Reagenz bevorzugt konjugiert am weicherem β -C-Atom.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

- a) E b) Chrom hat die Oxidationszahl +6 : D, E (Peroxydischwefelsäure) c) B
d) B, E e) B, D, E f) B g) B, C (cis-trans), E h) A, C, D

Lösung Aufgabe 3-12

a) $pK_s = pH + \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)} \Rightarrow \frac{c(HA)}{c(A^-)} = 10^{pK_s - pH} = 10^{6,5 - 5,8} = 5 : 1$

b) $HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$
 $c(HCOOH) = 0,1 \text{ mol/L} - c(NaOH)$ und $c(HCOO^-) = c(NaOH)$
 $pK_s = pH + \lg \frac{0,1 \text{ mol/L} - c(HCOO^-)}{c(HCOO^-)} \Rightarrow c(HCOO^-) = (0,1 \text{ mol/L}) / (10^{pK_s - pH} + 1)$
 $c(HCOO^-) = 0,074 \text{ mol/L}$

c) Es ist $pK_s(NH_4^+) = pH + \lg \frac{0,1 \text{ mol/L}}{0,1 \text{ mol/L}} \Rightarrow pK_s(NH_4^+) = 9,25$
 Es soll gelten $10^{-10,25} \leq c(H^+) \leq 10^{-8,25}$
 $-\lg K_s = -\lg c(H^+) + \lg \frac{0,1 \text{ mol} - n(NaOH)}{0,1 \text{ mol} + n(NaOH)} \Rightarrow c(H^+) = K_s \cdot \frac{0,1 \text{ mol} - n(NaOH)}{0,1 \text{ mol} + n(NaOH)}$
 Zugabe von NaOH-Lösung: $10^{-10,25} \leq 10^{-9,25} \cdot \frac{0,1 \text{ mol} - n(NaOH)}{0,1 \text{ mol} + n(NaOH)}$
 $0,1 \cdot (0,1 \text{ mol} + n(NaOH)) \leq 0,1 \text{ mol} - n(NaOH)$
 $n(NaOH) \leq 0,0818 \text{ mol}$
 $V(NaOH) = n/c \leq 81,8 \text{ mL}$

Die folgende Rechnung ist nicht erforderlich, das Problem ausgehend von der 1:1 Pufferlösung mit $pK_s = pH$ symmetrisch ist.

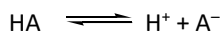
Zugabe von HCl-Lösung: $10^{-8,25} \leq 10^{-9,25} \cdot \frac{0,1 \text{ mol} - n(HCl)}{0,1 \text{ mol} + n(HCl)}$
 $n(HCl) \leq 0,0818 \text{ mol}$
 $V(HCl) = n/c \leq 81,8 \text{ mL}$

d) Für die Gefrierpunktserniedrigung gilt: $\Delta T = K \cdot \frac{n}{m(\text{Lösungsmittel})}$ (n = Stoffmenge aller gelöster Teilchen).

Ermittlung der kryoskopischen Konstante von Wasser:

$K = \Delta T \cdot \frac{m(\text{Lösungsmittel})}{m(\text{Saccharose})/M(\text{Saccharose})} \quad K = 0,052 \text{ K} \cdot \frac{0,1 \text{ kg}}{0,957 \text{ g}/(342,3 \text{ g/mol})}$
 $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Bestimmung der Carbonsäure X:



$n = n(HA) + n(H^+) + n(A^-) \quad n = n_0 \cdot (1 - \alpha) + n_0 \cdot \alpha + n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot (1 + \alpha)$

$0,147 \text{ K} = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{2,895 \text{ g} \cdot (1 + \alpha)}{M(X) \cdot 0,5 \text{ kg}}$

Es handelt sich um eine schwache Carbonsäure $\Rightarrow (1 + \alpha) \approx 1$

$\Rightarrow M(X) = 73,3 \text{ g/mol}$

$X = R\text{-COOH} \quad M(X) = 73,3 \text{ g/mol} = (28,3 + 45) \text{ g/mol}$

$\Rightarrow R = \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad X = \text{Propansäure mit } M = 74,08 \text{ g/mol}$

e) $\Delta T = K \cdot \frac{n_0 \cdot (1 + \alpha)}{m(\text{Lösungsmittel})} \Rightarrow \alpha = \frac{\Delta T \cdot m(\text{Lösungsmittel})}{K \cdot n_0} - 1$

$n_0 = 2,895 \text{ g} / (74,08 \text{ g/mol}) \quad K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta T = 0,147 \text{ K} \quad m(\text{Lösungsmittel}) = 0,5 \text{ kg}$

$\alpha = \frac{0,147 \text{ K} \cdot 0,5 \text{ kg} \cdot 74,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,895 \text{ g}} - 1 \quad \alpha = 0,0112$

$K_s = \frac{c_0 \cdot \alpha \cdot c_0 \cdot \alpha}{c_0 (1 - \alpha)} / c^0 \quad K_s = c_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} / c^0 \quad c^0 = 1 \text{ mol/L} \quad 500 \text{ g Wasser} \triangleq 0,5 \text{ L Wasser}$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

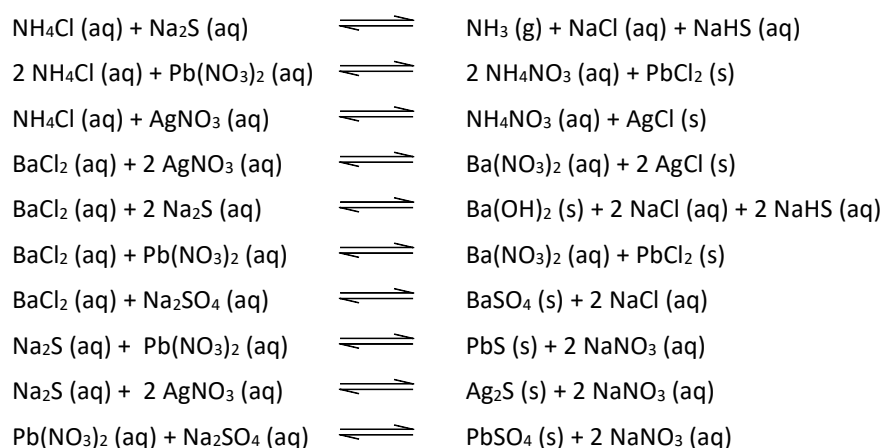
$$K_S = \frac{2,895 \text{ g} \cdot 0,0112^2 \cdot 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{74,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot (1 - 0,0112)} \quad K_S = 9,92 \cdot 10^{-6}$$

Lösung Aufgabe 3-13

a)

Lösungen von → ↓	NH ₄ Cl	BaCl ₂	Na ₂ S	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	AgNO ₃
NH ₄ Cl		k. R.	schwache Gas- entwicklg.	weißer Nd.	k. R.	weißer Nd.
BaCl ₂			weißer Nd.	weißer Nd.	weißer Nd.	weißer Nd.
Na ₂ S				schwarzer Nd.	k. R.	schwarzer Nd.
Pb(NO ₃) ₂					weißer Nd.	k. R.
Na ₂ SO ₄						k. R.
AgNO ₃						

b) Reaktionsgleichungen:



Die Lösungen lassen sich eindeutig identifizieren, da sich das Reaktionsverhalten bei allen unterscheidet, wie aus der folgenden Zusammenstellung sichtbar wird.

Lösungen von	NH ₄ Cl	BaCl ₂	Na ₂ S	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	AgNO ₃
Ergebnisse der Versuche	1 x Gas 2 x weißer Nd.	4 x weißer Nd.	1 x Gas 1 x weißer Nd. 2 x schwarzer Nd.	3 x weißer Nd. 1 x schwarzer Nd.	2 x weißer Nd.	2 x weißer Nd. 1 x schwarzer Nd.

Es gibt auch andere Begründungen.

Lösung Aufgabe 3-14

a) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ $\Delta C_p = -7,8$

$$\begin{aligned}
 \Delta H(T) &= \Delta H(298 \text{ K}) + \Delta C_p \cdot (T - 298 \text{ K}) & \Delta S(T) &= \Delta S(298 \text{ K}) + \Delta C_p \cdot \ln(T/298 \text{ K}) \\
 \Delta H(873 \text{ K}) &= -198 \text{ kJ/mol} - 7,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 575 \text{ K} & \Delta S(873) &= -187 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 7,8 \cdot \ln(873 \text{ K}/298 \text{ K}) \\
 \Delta H(873) &= -202,49 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta S(873) &= -195,38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\
 \Rightarrow & & \Delta G(873) &= -31,92 \text{ kJ/mol} \\
 K_p &= e^{-(\Delta G/RT)} & K(873) &= 81,27
 \end{aligned}$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

b) Auf diese Weise wird vermieden, dass sich Stickoxide bilden.

c) Annahme: 100 mol Anfangsmischung
x: umgesetzte Stoffmenge O₂ in mol

$$K_p = 65,00 \quad p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

	SO ₂	O ₂	SO ₃	N ₂	Σ
Stoffmenge vorher	10	11	0	79	100
Stoffmenge im Gleichgewicht	10 - 2x	11 - x	2x	79	100 - x
Molenbruch im Gleichgewicht	$\frac{10-2x}{100-x}$	$\frac{11-x}{100-x}$	$\frac{2x}{100-x}$	$\frac{79}{100-x}$	1
Partialdruck im Gleichgewicht	$\frac{10-2x}{100-x} \cdot p^0$	$\frac{11-x}{100-x} \cdot p^0$	$\frac{2x}{100-x} \cdot p^0$	$\frac{79}{100-x} \cdot p^0$	p ₀

$$\Rightarrow 65,00 = \frac{4x^2 \cdot (100-x)}{(10-2x)^2 \cdot (11-x)}$$

$$\Rightarrow 256x^3 - 5060x^2 + 35100x - 71500 = 0 \quad x^3 - 19,77x^2 + 137,11x - 279,30 = 0$$

x ≈ 3,5 (Lösung durch Iteration)

Stoffmenge im Gleichgewicht: (100 - x) mol = 96,5 mol

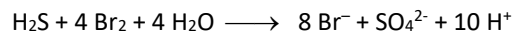
Volumenanteile SO₂: (10 - 2·3,5)/96,5 · 100% = 3,1 %

SO₃: 7,3 % O₂: 7,8 % N₂: 81,9 %

Umsatz von SO₂: 2·3,5/10 · 100% = 70,0 %

Lösung Aufgabe 3-15

a) H⁺ steht für H₃O⁺ bzw. H⁺(aq)



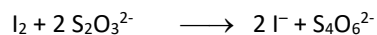
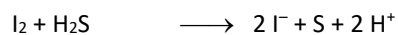
$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) = 19,95 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,100 \text{ mol/L} = 19,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$19,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}^+ \triangleq 19,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$19,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{S pro } 10,0 \text{ mL Quellwasser} \triangleq 19,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,0100 \text{ L} = 19,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Massengehalt} = 19,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 34,086 \text{ g/mol} = \mathbf{0,680 \text{ g/L}}$$

b) $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$



$$\text{Stoffmenge des eingesetzten Iods (I}_2\text{): } n(\text{KIO}_3) = \frac{6,5 \text{ g}}{100 \cdot 214,0 \text{ g/mol}} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 3 \cdot n(\text{KIO}_3) = 9,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Stoffmenge des eingesetzten H}_2\text{S: } \frac{0,0100 \text{ L} \cdot 0,800 \text{ g/L}}{34,086 \text{ g/mol}} = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2,35 · 10⁻⁴ mol H₂S werden durch 2,35 · 10⁻⁴ mol I₂ oxidiert

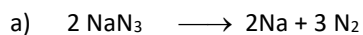
(9,12 · 10⁻⁴ - 2,35 · 10⁻⁴) mol = 6,77 · 10⁻⁴ mol I₂ werden nicht verbraucht.

$$6,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol I}_2 \text{ verbrauchen } 2 \cdot 6,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-} = 1,354 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

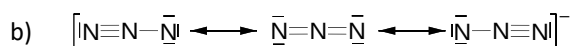
$$V = n/c \Rightarrow V = 1,354 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (0,100 \text{ mol/L}) = 1,354 \cdot 10^{-2} \text{ L} \approx \mathbf{13,5 \text{ mL}}$$

c) $\text{H}_2\text{S} + \text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$

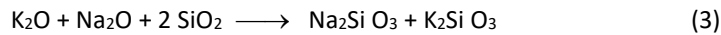
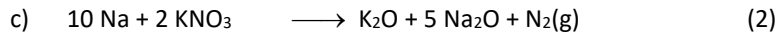
Lösung Aufgabe 3-16



(1)



Lösungen 3. Runde, Klausur 2



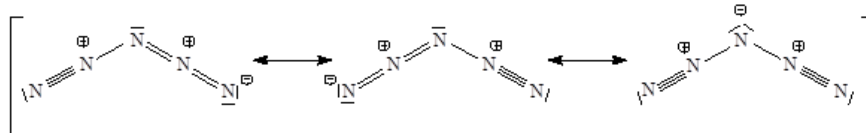
d) Stoffmenge Stickstoff in 50 L bei $T = 423 \text{ K}$ und $p = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$:

$$n(\text{N}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad n(\text{N}_2) = \frac{1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 423 \text{ K}} \quad n(\text{N}_2) = 1,85 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = 1,5 \cdot n(\text{NaN}_3) + 0,1 \cdot n(\text{NaN}_3) \text{ wegen (1) und (2)}$$

$$1,85 \text{ mol} = 1,6 \cdot n(\text{NaN}_3) \Rightarrow m(\text{NaN}_3) = 1,85 \text{ mol} / 1,6 \cdot 65,0 \text{ g/mol} \quad m(\text{NaN}_3) = 75,2 \text{ g}$$

e)



Es gibt weitere Formen, die aber eine höhere Ladungstrennung aufweisen.

f) Es wird ΔV jeweils für $\vartheta > 100^\circ \text{C}$ und $\vartheta < 100^\circ \text{C}$ angegeben:

Reaktion, Volumina in cm^3			ΔV für $\vartheta > 100^\circ \text{C}$	ΔV für $\vartheta < 100^\circ \text{C}$
Wasserstoff	$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ 20 10 20/~ 0		$\Delta V = -10 \text{ cm}^3$	$\Delta V = \sim -30 \text{ cm}^3$
Ammoniak 1	$4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ 20 15 10/10 30/~ 0		$\Delta V = 5 \text{ cm}^3$	$\Delta V = \sim -25 \text{ cm}^3$
Ammoniak 2	$4 \text{ NH}_3 + 7 \text{ O}_2 \longrightarrow 4 \text{ NO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ 20 35 20/20 30/~ 0		$\Delta V = -5 \text{ cm}^3$	$\Delta V = \sim -35 \text{ cm}^3$
Kohlenstoff-monooxid	$2 \text{ CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2$ 20 10 20/20		$\Delta V = -10 \text{ cm}^3$	$\Delta V = -10 \text{ cm}^3$
Ethen	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ 20 60 40/40 40/~ 0		$\Delta V = 0 \text{ cm}^3$	$\Delta V = \sim -40 \text{ cm}^3$
Methan	$\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ 20 40 20/20 40/~ 0		$\Delta V = 0 \text{ cm}^3$	$\Delta V = \sim -40 \text{ cm}^3$

Bei $\vartheta > 100^\circ \text{C}$ könnte es sich um Wasserstoff, bei beiden Bedingungen um Kohlenstoffmonooxid handeln.

Lösung Aufgabe 3-17



b) $p_{\text{Ende}} = 1,5 \cdot 86,1 \text{ kPa} = 129,15 \text{ kPa}$.

c) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt $c = c_0 \cdot e^{-kt}$

Wegen $c = n/V$ und $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ gilt bei konstantem V und T : $p_t(\text{AsH}_3) = p_0(\text{AsH}_3) \cdot e^{-kt}$

$$\Rightarrow k = \ln[p_t(\text{AsH}_3) / p_0(\text{AsH}_3)] / (-t) \quad k = \ln[p_{120}(\text{AsH}_3) / 86,1 \text{ kPa}] / (-120 \text{ min}) \quad (1)$$

Ermittlung von $p_{120}(\text{AsH}_3)$: $p_{120}(\text{AsH}_3) = p_0(\text{AsH}_3) - x$

Für jede Portion AsH_3 , die zerfällt, entsteht 1,5-mal so viel H_2 :

$$p_0 \longrightarrow p_{120} = p_0(\text{AsH}_3) - x + 1,5 \cdot x = p_0(\text{AsH}_3) + 0,5 \cdot x$$

$$\Rightarrow 86,1 \text{ kPa} + 0,5 \cdot x = 129,15 \text{ kPa} \quad x = 53,0 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow p_{120}(\text{AsH}_3) = 86,1 \text{ kPa} - 53,0 \text{ kPa} = 33,1 \text{ kPa}$$

$$(1) \quad k = \ln[33,1 \text{ kPa} / 86,1 \text{ kPa}] / (-120 \text{ min}) \quad k = 0,00797 \text{ min}^{-1}$$

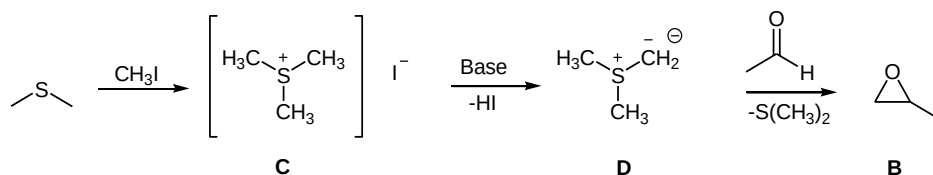
Halbwertszeit: $\frac{1}{2} p_0 = p_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k \quad t_{1/2} = \ln 2 / 0,00797 \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 87,0 \text{ min}$

d) $0,01 = e^{-1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot t_{99\%}} \Rightarrow t_{99\%} = -\ln 0,01 / (1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}) \quad t_{99\%} = 35424 \text{ s} \quad t_{99\%} = 590 \text{ min}$

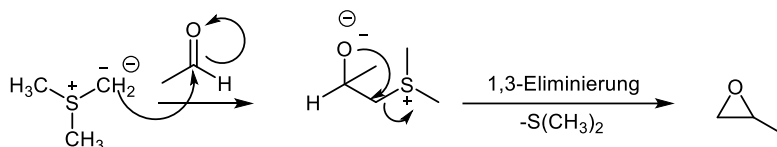
Lösungen Aufgabe 3-18

- a) Epoxide besitzen einen heterocyclischen Dreiring, der eine hohe Ringspannung aufweist. Damit ist die Ringöffnung bei Freisetzung der Ringspannung begünstigt, was die Reaktivität der Epoxide erklären kann.

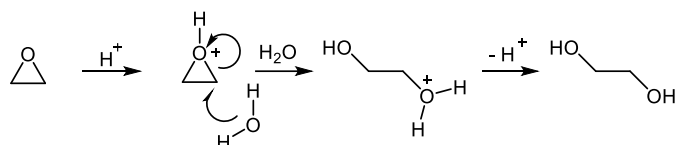
b)



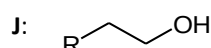
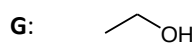
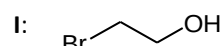
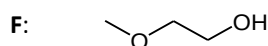
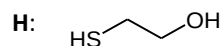
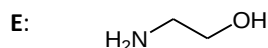
c)



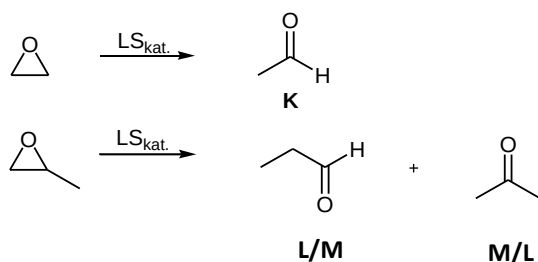
d)



e)

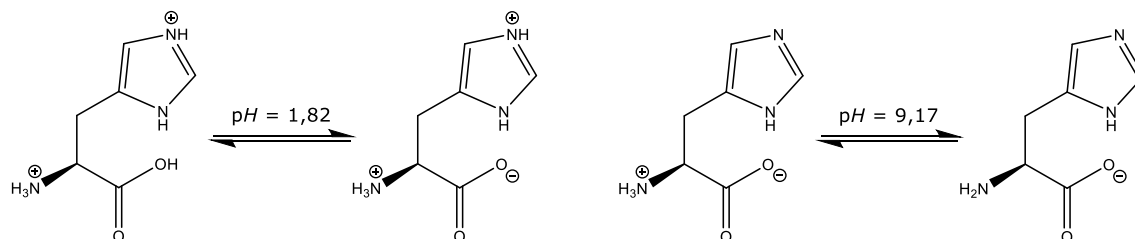


f)



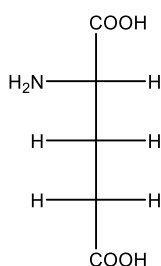
Lösung Aufgabe 3-19

- a) Es wird nur das N-Atom mit einer Doppelbindung zu einem benachbarten C-Atom protoniert. Bei dem anderen N-Atom ist das freie Elektronenpaar Teil des aromatischen Systems und ist deshalb nur sehr schwach basisch.

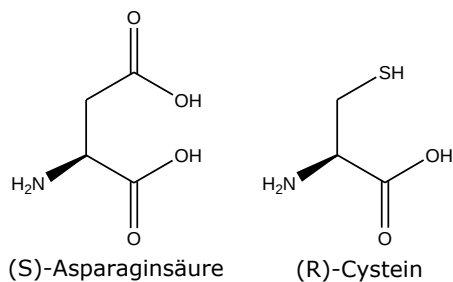


Lösungen 3. Runde, Klausur 2

b)

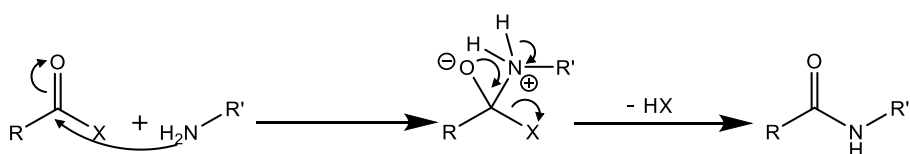


c)



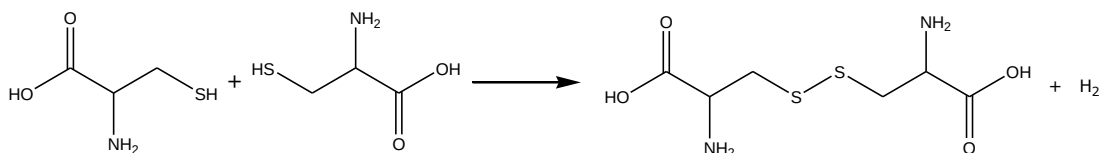
d) Die OH-Gruppe der Carboxy-Funktion übt einen +M-Effekt auf das Carbonyl-C-Atom aus und reduziert damit seine Elektrophilie.

e)



Das angegriffene Zentrum besitzt eine tetraedrische Gestalt. (Es handelt sich um eine S_N2 -Reaktion.)

f) Es handelt sich um eine Redox-Reaktion (genauer: um eine oxidative Kupplung):



Lösung Aufgabe 3-20

a)

A Acetaldehyd 	B Aceton 	C Acetophenon
D Ameisensäure 	E Anilin 	F Benzaldehyd
G Nitril der Benzoesäure 	H 3-Nitrobenzoesäure 	I Phenol

b)

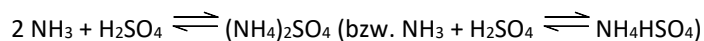
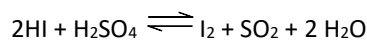
	Aldehyd als funktionelle Gruppe	Aromat mit <i>meta</i> -dirigierendem Substituenten	–
reagiert in wässriger Lösung sauer	D	H	I
kann mit sich selbst eine Aldolreaktion eingehen	A	C	B
ist ein monosubstituierter Aromat	F	G	E

Lösungen der theoretischen Klausur 4. Runde

Lösung Aufgabe 4-01

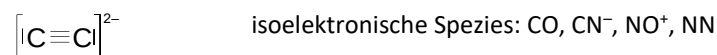
- a) - sie darf sich nicht unter Abgabe flüchtiger Zerfallsprodukte zersetzen
 - sie darf außer Wasser keine weiteren flüchtigen Bestandteile abgeben
 - sie darf nicht mit Bestandteilen der Luft reagieren
 - das Wasser muss vollständig abgegeben werden
 - der Wassergehalt darf sich unter Standardbedingungen nicht ändern

- b) Da Schwefelsäure stark sauer und oxidierend wirkt, können beispielsweise folgenden Reaktionen auftreten:



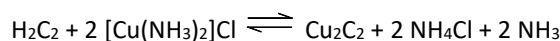
- c) Calciumchlorid bildet Amminkomplexe (Ammoniakate) unterschiedlicher Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_2$ ($n = 1, 2, 4, 8$).

- d)



- e) CuCl liegt als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ vor.

- f) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{C}_2$



- g) $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$

- h) Die Braunfärbung kommt durch die Bildung von I_3^- -Ionen zustande. Der Einsatz von Stärkelösung ist nicht möglich, da bei dieser Bestimmung natürlich aprotisch (wasserfrei) gearbeitet wird.

- i) Pyridin wirkt als Base und verschiebt so das Gleichgewicht in Richtung der Produkte.

- j) Durchschnittlicher Verbrauch: Öl A = 1,62 mL, Öl B = 1,44 mL

$$\text{Wasseranteil in \%} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100 \% = \frac{V_{\text{Verbrauch}} \cdot \rho}{m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100 \%$$

$$\text{Wasseranteil von Öl A} = \frac{1,62 \text{ mL} \cdot 4,8 \text{ mg/mL}}{10000 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 0,078 \%$$

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

- k) $1 \text{ mol H}_2\text{O} \triangleq 1 \text{ mol I}_2 \triangleq 2 \text{ mol e}^-$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,09}{100} \cdot 10 \text{ g} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{9 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \triangleq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^-$$

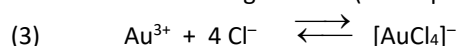
$$Q = n(\text{e}^-) \cdot F \quad Q = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} \approx 96,5 \text{ C}$$

Lösung Aufgabe 4-02

- a) $x = (2,0926 \text{ V} + 1,154 \text{ V}) : 3 = 1,002 \text{ V}$

- b) (1) $\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} \quad E_1^\circ = +1,50 \text{ V} \quad \Delta G_1^\circ = -3 \cdot F \cdot 1,50 \text{ V}$
 (2) $[\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 4 \text{Cl}^- \quad E_2^\circ = +1,00 \text{ V} \quad \Delta G_2^\circ = -3 \cdot F \cdot 1,00 \text{ V}$

Gesucht ist die Gleichgewichts- (= Komplexbildungs-) Konstante K_k für die Reaktion



Lösungen der 4. Runde

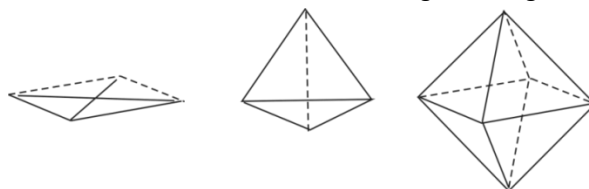
- (3) = (1) – (2) $\Delta G_3 = -3 \cdot F \cdot (1,50 \text{ V} - 1,00 \text{ V})$
- $\Delta G_3 = -R \cdot T \cdot \ln K_k$ $\ln K_k = 58,42$ $K_k = 2,34 \cdot 10^{25}$
- $\xrightarrow{1,20 \text{ V}} \xrightarrow{1,18 \text{ V}} \xrightarrow{1,65 \text{ V}} \xrightarrow{1,63 \text{ V}} \xrightarrow{1,36 \text{ V}}$
- c) $\text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{ClO}_2^- \longrightarrow \text{HClO}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$
- Disproportionierung: $4 \text{ClO}_3^- \longrightarrow 3 \text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-$
- $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = 1,20 \text{ V}$ $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = (2 \cdot 1,18 + 2 \cdot 1,65 + 1,63 + 1,36) \text{ V} / 6 = 1,44 \text{ V}$
- $y = (1,44 - 1,20) \text{ V} = 0,24 \text{ V} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot y < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Die Reaktion läuft freiwillig ab.}$
- d) Es muss gelten $E(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln[(c(\text{H}^+)/c^\circ)^2] > 1,61 \text{ V}$ (mit $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$)
- $\Rightarrow \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln[c(\text{H}^+)/c^\circ] > -0,15 \text{ V} \quad \ln[c(\text{H}^+)/c^\circ] > -5,84 \quad c(\text{H}^+) > 2,91 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} < 2,54$
- e) $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \text{O}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{K}^+$

Lösung Aufgabe 4-03

- a) Zwei Beispiele aus der folgenden Aufzählung:

	Erwartet	Beobachtet			Erwartet	Beobachtet
Cr	[Ar]3d ⁴ 4s ²	[Ar]3d ⁵ 4s ¹		Gd	[Xe]4f ⁸ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Cu	[Ar]3d ⁹ 4s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹		Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Nb	[Kr]4d ³ 5s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹		Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Mo	[Kr]4d ⁴ 5s ²	[Kr]4d ⁵ 5s ¹		Ac	[Rn]5f ¹ 7s ²	[Rn]6d ¹ 7s ²
Ru	[Kr]4d ⁶ 5s ²	[Kr]4d ⁷ 5s ¹		Th	[Rn]5f ² 7s ²	[Rn]6d ² 7s ²
Rh	[Kr]4d ⁷ 5s ²	[Kr]4d ⁸ 5s ¹		Pa	[Rn]5f ³ 7s ²	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
Pd	[Kr]4d ⁸ 5s ²	[Kr]4d ¹⁰		U	[Rn]5f ⁴ 7s ²	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
Ag	[Kr]4d ⁹ 5s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹		Np	[Rn]5f ⁵ 7s ²	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
La	[Xe]4f ¹ 6s ²	[Xe]5d ¹ 6s ²		Cm	[Rn]5f ⁸ 7s ²	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Ce	[Xe]4f ² 6s ²	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²				

- b) Besonders stabil sind vollbesetzte (Edelgaskonfiguration, d¹⁰, f¹⁴, aber auch s², p⁶) sowie halbbesetzte Elektronenschalen (d⁵, f⁷, aber auch p³)
- c) i) Fe³⁺: [Ar]3d⁵ ii) Mn³⁺: [Ar]3d⁴ iii) Pd⁴⁺: [Ar]4d⁶ iv) Cr³⁺: [Ar]3d³ v) Fe²⁺: [Ar]3d⁶
vi) Pb²⁺: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² vii) Au³⁺: [Xe]4f¹⁴5d⁸ viii) Co²⁺: [Ar]3d⁷ ix) Cu⁺: [Ar]3d¹⁰ x) Ti²⁺: [Ar]3d²
- d) Anmerkung: Möglich sind für Koordinationszahl 4 eine quadratisch-planare Anordnung oder ein Tetraeder. Bei Koordinationszahl 6 ist eine oktaedrische Anordnung bevorzugt.



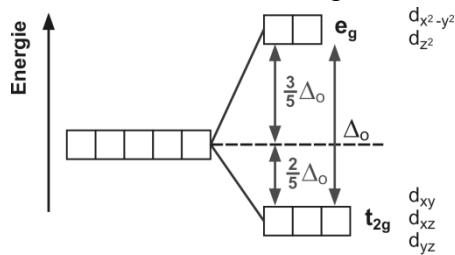
- e)
- cis trans

cis trans

mer fac

Lösungen der 4. Runde

- f) Die entarteten d-Orbitale spalten in einem oktaedrischen Ligandenfeld in drei tiefer liegende und zwei höhere liegende Energieniveaus auf. Dabei wird die Energie der zwischen den Koordinatenachsen liegenden d-Orbitale (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) abgesenkt, die der auf den Achsen liegenden d-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit den Elektronen der Liganden, angehoben.



- g) d^4 bis d^7
h)

	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Pd^{4+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Au^{3+}	Co^{2+}	Cu^+	Ti^{2+}
high-spin	5	4	4	3	4	0	2	3	0	2
low-spin	1	2	0	3	0	0	2	1	0	2

Lösung Aufgabe 4-04

- a) $\frac{p(\text{A}_2)/p^\circ}{(p(\text{A})/p^\circ)^2} = 2,1 \cdot 10^3$ $p(\text{A}_2) = 2,1 \cdot 10^3 \cdot (8,9 \cdot 10^{-4})^2 \text{ bar}$ $p(\text{A}_2) = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$
 $p(\text{A})/p(\text{A}_2) = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ bar} / 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ $p(\text{A})/p(\text{A}_2) = 0,54$
- b) Annahme eines quasi-stat. Gleichgewichts: $k_1 \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) = k_{-1} \cdot c(\text{AB}) \Rightarrow c(\text{AB}) = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$
 $v = k_{\text{eff}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) = k_2 \cdot c(\text{AB})$
 $k_{\text{eff}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$ $k_{\text{eff}} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}}$ $k_{\text{eff}} = 25 \text{ s}^{-1} \cdot 15 (\text{mol/L})^{-1} = 375 \text{ s}^{-1} (\text{mol/L})^{-1}$
- c) Bedingungen: Die Bildungen des Zwischenproduktes und sein Zerfall in die Edukte muss viel schneller erfolgen als die Bildung der Reaktionsprodukte.
- d) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ $\Delta G^\circ = 28,8 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 97 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -106 \text{ Jmol}^{-1}$
 $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = 106 \text{ Jmol}^{-1} / (R \cdot T)$ $\ln K = 0,0428$ $K = 1,04$
- e) $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{\frac{c(\text{CO}_2)}{c^0} \cdot \frac{c^2(\text{NH}_3)}{(c^0)^2}}{\frac{c(\text{NH}_2)_2\text{CO}}{c^0}}$ $(c^0 = 1 \text{ mol/L})$
 $\Delta G = -106 \text{ J/mol} + R \cdot T \cdot \ln \frac{0,097 \cdot 0,02^2}{0,85}$ $\Delta G = -24,9 \text{ kJ/mol}$
- f) Es ist $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{c(\text{F})/c^\circ}{c(\text{D})/c^\circ \cdot c(\text{E})/c^\circ}$ (1)

Da Hin- und Rückreaktion Elementarreaktionen sind, gilt im Gleichgewicht (gl)

$$k_3 \cdot c_{\text{gl}}(\text{D}) \cdot c_{\text{gl}}(\text{E}) = k_{-3} \cdot c_{\text{gl}}(\text{F}) \Rightarrow \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{c_{\text{gl}}(\text{F})}{c_{\text{gl}}(\text{D}) \cdot c_{\text{gl}}(\text{E})}$$

$$K = \frac{c_{\text{gl}}(\text{F})/c^\circ}{c_{\text{gl}}(\text{D})/c^\circ \cdot c_{\text{gl}}(\text{E})/c^\circ} \Rightarrow K = \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot c^\circ$$

$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ eingesetzt in (1):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln \frac{c(\text{F})/c^\circ}{c(\text{D})/c^\circ \cdot c(\text{E})/c^\circ} \quad \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \cdot c^\circ \right) + R \cdot T \cdot \ln \frac{c(\text{F})/c^\circ}{c(\text{D})/c^\circ \cdot c(\text{E})/c^\circ}$$

Lösungen der 4. Runde

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{k_{-3}}{k_3} \cdot \frac{c(F)}{c(D) \cdot c(E)} \right) \quad \Delta G = - R \cdot T \cdot \ln \frac{v_3}{v_{-3}}$$

g) $\frac{v_{\text{beob}}}{v_3} = \frac{v_3 - v_{-3}}{v_3} = 1 - \frac{v_{-3}}{v_3} = 0,5 \quad \Rightarrow \quad \frac{v_{-3}}{v_3} = 0,5$

$$\frac{v_{-3}}{v_3} = \frac{k_{-3} \cdot c(F)}{k_3 \cdot c(D) \cdot c(E)} = \frac{k_{-3}}{k_3} \cdot \frac{1,8 \text{ mol/L}}{0,4 \text{ mol/L} \cdot 0,9 \text{ mol/L}} = 0,5 \quad \Rightarrow \quad \frac{k_{-3}}{k_3 \cdot c^0} = 0,1 \quad \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot c^0 = K = 10$$

Lösung Aufgabe 4-05

a) $w(A \text{ in } AB_3) = \frac{M(A)}{M(A) + 3 \cdot M(B)} = 0,2381 \quad \Rightarrow \quad M(A) = 0,9375 \cdot M(B)$

$w(B \text{ in } CB_2) = \frac{2 \cdot M(B)}{M(C) + 2 \cdot M(B)} = 0,7314 \quad \Rightarrow \quad M(C) = 0,7345 \cdot M(B)$

$w(C \text{ in } CA) = \frac{M(C)}{M(C) + M(A)} = x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{0,7345 \cdot M(B)}{0,7345 \cdot M(B) + 0,9375 \cdot M(B)} = 0,4393$

Der prozentualen Massenanteil von C in CA beträgt 43,93 %.

- b) Auf Grund der Summenformeln kommen für B ein- bzw. zweiwertige Nichtmetalle in Frage (bei einem dreiwertigen müsste dem Bindungspartner in AB_3 eine formale Oxidationsstufe von +9 zugewiesen werden): Halogene, Wasserstoff und Chalkogene.

Durch Einsetzen der entsprechenden molaren Massen, lässt sich durch ein Ausschlussverfahren die Lösung herausfinden. Für B = Brom ergibt sich:

$$M(B) = M(\text{Br}) = 79,90$$

$$M(C) = 0,7345 \cdot M(B) = 58,68 \quad \Rightarrow \quad \text{Element C ist Nickel (M(Ni) = 58,69)}$$

$$M(A) = 0,9375 \cdot M(B) = 74,91 \quad \Rightarrow \quad \text{Element A ist Arsen (M(As) = 74,92)}$$

$$\Rightarrow AB_3 = \text{AsBr}_3 \text{ (Arsentribromid)} \quad CA = \text{NiAs (Nickelarsenid, ein Halbleiter)} \quad CB_2 = \text{NiBr}_2 \text{ (Nickelbromid)}$$

Anmerkung: Weder mit Wasserstoff, noch mit Fluor, Chlor oder einem Element der Chalkogene ergeben sich sinnvolle Lösungen. Lediglich mit Iod lassen sich mit gewissen Abweichungen Elemente und damit Verbindung ermitteln, die jedoch chemisch keinen Sinn ergeben. Für B = Iod ergibt sich:

$$M(B) = M(\text{I}) = 126,91$$

$$M(C) = 0,7345 \cdot M(B) = 93,22 \rightarrow \text{Element C ist Niob (M(Nb) = 92,91)}$$

$$M(A) = 0,9375 \cdot M(B) = 118,98 \rightarrow \text{Element A ist Zinn (M(Sn) = 118,71)}$$

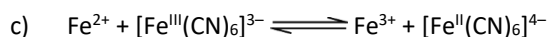
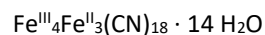
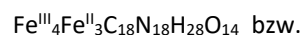
$$\Rightarrow CA = \text{NbSn}, AB_3 = \text{SnI}_3 \text{ und } CB_2 = \text{NbI}_2. \text{ Keine der drei Verbindungen ist bekannt.}$$

Lösung Aufgabe 4-06

a)

Oktant	Elementarzelle (8 x Oktant)
$4 \times \frac{1}{8} \text{ Fe}^{\text{III}}$	4 Fe^{III}
$3 \times \frac{1}{8} \text{ Fe}^{\text{II}}$	3 Fe^{II}
$3 \times \frac{1}{4} \text{ O} + 1 \times \text{O}$	14 O (H_2O)
$9 \times \frac{1}{4} \text{ CN}$	18 CN

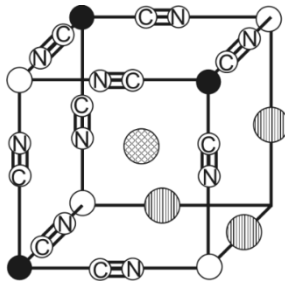
$\Rightarrow$ Summenformel:



Das Reaktionsprodukt enthält nur Eisen(II), so dass ein über den Cyanid-Liganden vermittelter farbindensiver Elektronentransfer zwischen Eisen-Ionen in verschiedenen Oxidationsstufen nicht möglich ist.

Lösungen der 4. Runde

e)



Koordinationssphären:

Eisen(II) ist von sechs Cyanogruppen umgeben: formal $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

ein Eisen(III) ist von sechs Cyanogruppen umgeben: formal $[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{3-}$

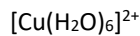
drei Eisen(III) sind jeweils von vier Cyanogruppen

und zwei Wassermolekülen umgeben:

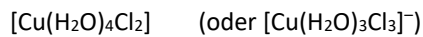
formal $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NC})_4]^-$

f)

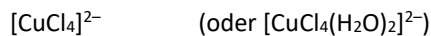
Verdünnte Lösung:



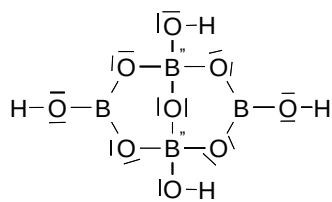
halbkonzentrierte Salzsäure:



konzentrierte Salzsäure:



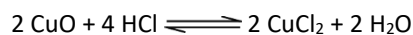
g)



h) Neben Sulfidionen enthält "Kupfersulfid" noch Disulfid-dianionen (S_2^{2-}). $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}_2 (= 3 \text{ CuS})$.

i) $4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

j) $2 \text{ CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CuO} + 2 \text{ Cl}_2$



Lösung Aufgabe 4-07

a) $p = n \cdot R \cdot T/V$ $p = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} / 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ $p = 405,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b) C_p : Wärmekapazität bei konstantem Druck

C_v : Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$C_p > C_v$, da beim Erwärmen bei konstantem Druck noch Volumenarbeit an der Umgebung geleistet werden muss. $C_p - C_v = R \Rightarrow C_p = 29,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

c) Keine

d) $\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$ $\Delta U = 2 \text{ mol} \cdot 21,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ K}$ $\Delta U = 4,22 \text{ kJ}$

e) 4,22 kJ

f) $p = n \cdot R \cdot T/V$ $p = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K} / 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ $p = 553,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

g) $U = H - p \cdot V$ $\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ $\Delta H = 4,22 \text{ kJ} + 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (553,8 \cdot 10^3 \text{ Pa} - 405,3 \cdot 10^3 \text{ Pa})$

$\Delta H = 4,22 \cdot 10^3 \text{ J} + 11,2 \text{ m}^3 \cdot 148,5 \text{ Pa}$ $\Delta H = 5,899 \text{ kJ}$

(oder $\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ $\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 29,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ K}$ $\Delta H = 5,88 \text{ kJ}$)

h) Abgegebene Energie = Volumenarbeit $W = -p \cdot \Delta V$

$$W = -2 \text{ atm} \cdot 101,3 \text{ kPa/atm} \left(\frac{2 \text{ mol} \cdot R \cdot 373 \text{ K}}{2 \cdot 101,3 \text{ kPa}} - 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \right) \quad W = -3,93 \text{ kJ}$$

i) $\Delta U = \Delta H = 0$

j) $Q = 3,93 \text{ kJ}$

k) $\lg 3 = 3,99 - \frac{443}{T_S/\text{K} - 0,49} \Rightarrow T_S/\text{K} = 0,49 + \frac{443}{3,99 - \lg 3}$ $T_S = 126,6 \text{ K} = -146,6^\circ\text{C}$

l) $\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$

Lösungen der 4. Runde

$$V(\text{CH}_4(\text{l})) \ll V(\text{CH}_4(\text{g})) \Rightarrow V(\text{CH}_4(\text{l})) \approx 0 \text{ L} \Rightarrow p \cdot V(\text{CH}_4(\text{l})) = 0 \text{ J}$$

$\Rightarrow$ für 1 mol CH_4 mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$:

$$\Delta(p \cdot V) = p \cdot V(\text{g}) - p \cdot V(\text{l}) = R \cdot 112 \text{ K} - 0 \text{ J/mol} = 931 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) \quad \Delta H = 7,25 \text{ kJ/mol} + 0,931 \text{ kJ/mol} \approx 8,18 \text{ kJ/mol}$$

32,5 kJ werden entzogen $\Rightarrow 32,5 \text{ kJ} / (8,18 \text{ kJ/mol}) = 3,97 \text{ mol } \text{CH}_4$ verdampfen

$$\text{das sind } V = \frac{3,97 \text{ mol} \cdot R \cdot 112 \text{ K}}{101300 \text{ Pa}} = 36,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 36,5 \text{ L}$$

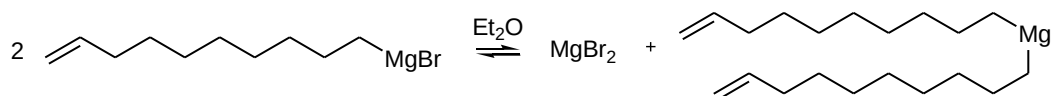
Lösung Aufgabe 4-08

a)

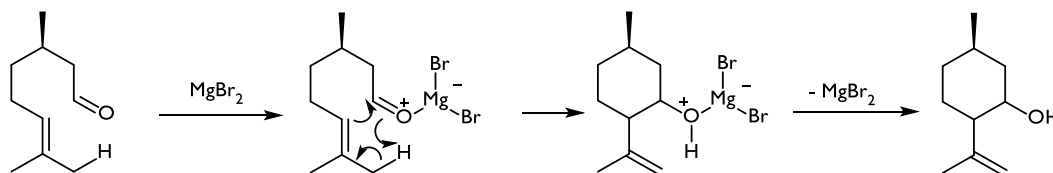
A 	B 	C 	D
E 	F 	G 	(-)-Muscon

b) **X** = MgBr_2

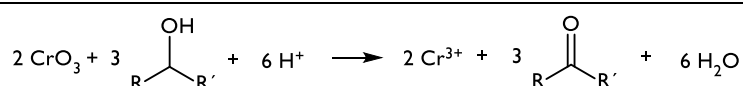
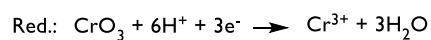
Anmerkung: Bei der Gleichgewichtsreaktion handelt es sich um das sogenannte Schlenk-Gleichgewicht.



c)



d) Anmerkung: **Y** = CrO_3



e) **Z**: Ethen

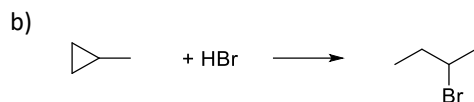
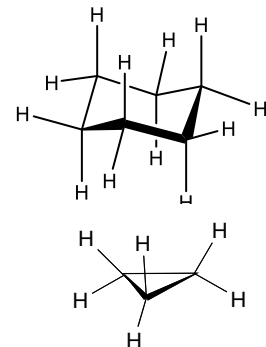
Lösung Aufgabe 4-09

- a) Im Cyclohexan liegen die Bindungswinkel sehr nahe an den für eine sp^3 -Hybridisierung idealen $109,5^\circ$. Im Cyclopropan sind die Bindungswinkel mit 60° deutlich kleiner.

Die C-C-Bindungslängen im Cyclopropan sind etwas kürzer als in Cyclohexan.

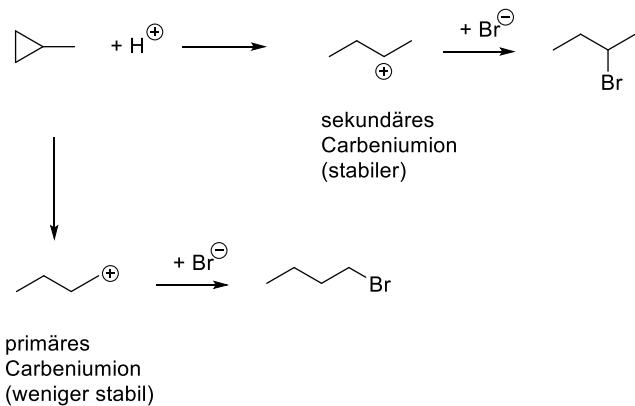
Je besser die Orbitalüberlappung ist desto stärker ist die Bindung. Die ekliptische Stellung der Wasserstoffatome im Cyclopropan schwächt die Bindung im Gegensatz zur nicht-ekliptischen Stellung im Cyclohexan.

$\Rightarrow$ Die C-C-Bindungen im Cyclopropan sind schwächer als im Cyclohexan.

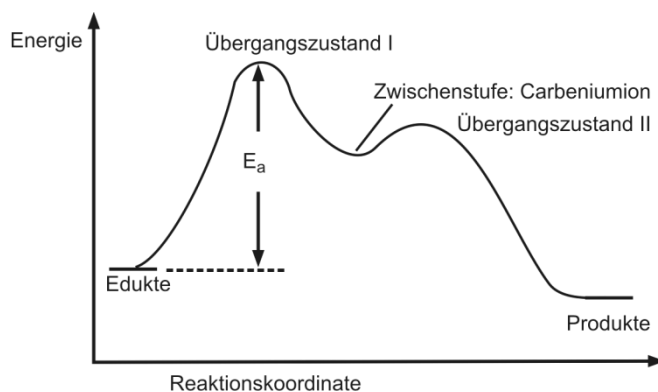


Mechanismus der Reaktion:

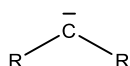
Es wird hauptsächlich das stabilere sekundäre Carbeniumion gebildet, entsprechend entsteht bevorzugt 2-Brombutan. Die beobachtete Regioselektivität der Hydrobromierung folgt der *Markovnikov*-Regel.



- c)

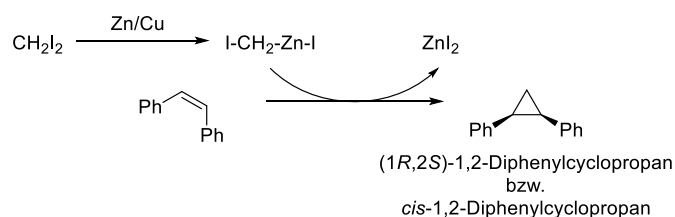


- d)



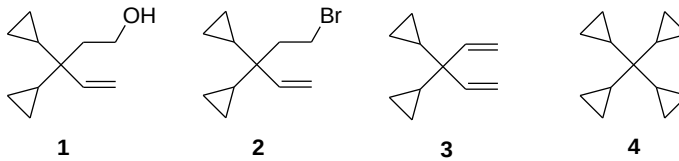
Der Hybridzustand des C-Atoms am Carbenzentrum ist sp^2 .

- e) *Simmons-Smith*-Reaktion von (*Z*)-1,2-Diphenylethen (Anmerkung: Reaktionsgleichung nicht verlangt):

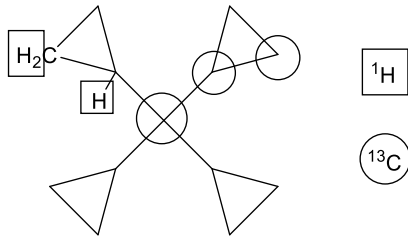


Lösungen der 4. Runde

f)



g)



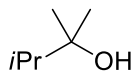
Anmerkung: Die Methylenwasserstoffatome in den Cyclopropanringen sind chemisch äquivalent.

Lösung Aufgabe 4-10

a)

A 	B 	C 	D
E 	F 	G 	

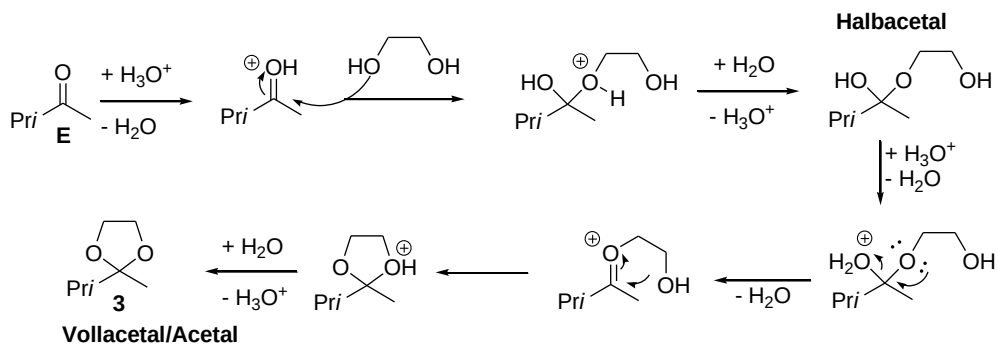
- b) i): Oxidation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, verd. H_2SO_4 (Jones Oxidation)
oder mit CrO_3 , verd. H_2SO_4 , Aceton oder mit KMnO_4
- c) ii): Saure oder basische Epoxid-Öffnung (OH^- oder H_3O^+)
iii): Periodat-Spaltung mit NaIO_4
- d)



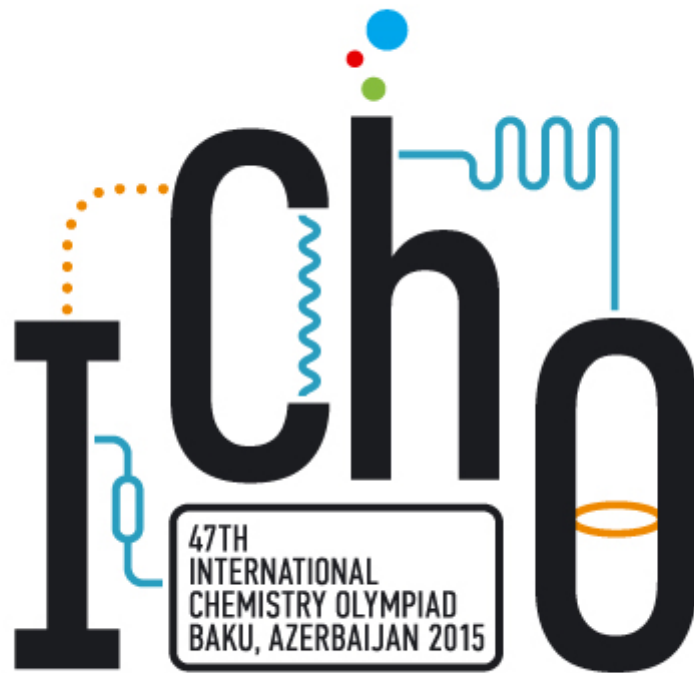
e) MeLi würde nur heftig unter Deprotonierung der Säure reagieren.

f) Ethandiol, H^+

g)



Life is a huge lab



Teil 3

20. bis 29. Juli 2015

Theoretische und praktische Klausur

Theoretische Klausur

25.7.2015

Physikalische Konstanten, Einheiten, Formeln und Gleichungen

Universelle Gaskonstante	$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Standarddruck	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Atmosphärendruck	$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Nullpunkt der Celsiusskala	273,15 K

Reversibler adiabatischer Prozess eines idealen Gases	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
Bei einem adiabatischen Prozess an einem idealen Gas verrichtete Arbeit	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
Beziehung zwischen den molaren isobaren und isochoren Wärmekapazitäten eines idealen Gases	$C_p = C_V + R$
Gibbs-Enthalpie	$G = H - TS$
Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Gibbs- Standardreaktionsenthalpie	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Abhängigkeit der Gibbs-Enthalpie vom Druck oder der Konzentration	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}},$ $a = c / (1 \text{ mol/L}) \text{ für Substanzen in Lösung, } a = p / (1 \text{ bar}) \text{ für Gase}$
Zeitliche Änderung der Gibbs-Enthalpie pro Volumen in einem System mit zwei chemischen Reaktionen mit den Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_2	$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

Problem 1. Neue und wohlweißlich vergessene Kühlmittel

Die Suche nach einem idealen Kühlmittel für Kühlsysteme und Klimaanlage zog im letzten Jahrhundert viel Aufmerksamkeit in Wissenschaft und Technik auf sich. Insgesamt wurden vier Generationen von Kühlmitteln entwickelt. Ammoniak, der ersten Generation zugehörig, wurde in den ältesten Kühlsystemen verwendet. Es wurde später durch FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) ersetzt – Derivate von Methan und Ethan mit den Substituenten Chlor und Fluor.

In der „Bakkonditioner“-Fabrik in Baku wurde die erste sowjetische Serienproduktion der BK-1500 Klimaanlage gestartet. In ihr kam ein Kühlmittel der zweiten Generation, Chlordifluormethan CHF_2Cl , zum Einsatz.

In dieser Aufgabe werden Sie verschiedene Kühlmittel hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften vergleichen.

Erstes Klimagerät aus der Baku-Fabrik in einem Souvenirladen in der Altstadt („Icheri Sheher“)



Thermodynamische Eigenschaften verschiedener Kühlmittel

Kühlmittel	Generation	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei 280 K)	$C_{V(\text{gas})} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21,3	26,7
CHF_2Cl	2	20,0	48,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22,1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19,1	120

Betrachten Sie einen modellhaften Kühl-Kreisprozess in vier Schritten, der im folgenden p-U-Diagramm (Druck gegen Innere Energie) hervorgehoben ist.

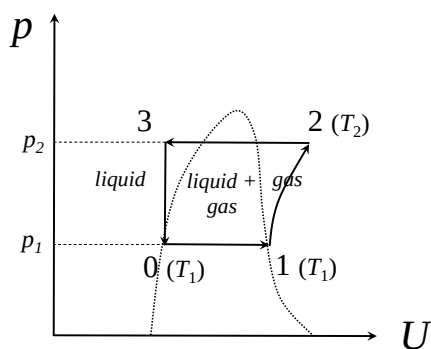


Diagramm 1 (gestrichelte Linie = Phasenübergänge)

Im ersten Schritt (Linie 0-1) siedet das flüssige Kühlmittel bei konstantem Druck p_1 und konstanter (Siede)temperatur T_1 bis es vollständig verdampft ist. In diesem Schritt nimmt die Kühleinheit Wärme aus der Umgebung auf. Im zweiten Schritt wird das Kühlmittel adiabatisch reversibel komprimiert, wobei es sich auf Temperatur T_2 aufheizt (Linie 1-2). Anschließend wird das komprimierte Kühlmittel im Kondensator bei konstantem Druck p_2 gekühlt (Linie 2-3) und erreicht danach wieder den Ausgangszustand (Linie 3-0).

Nehmen Sie an, dass der Kreisprozess mit 1 mol Kühlmittel durchgeführt wird, das zu Beginn (Punkt 0) zur Gänze flüssig vorliegt. Es sind $T_1 = 280 \text{ K}$ und $T_2 = 380 \text{ K}$. Der Kühlmitteldampf verhält sich wie ein ideales Gas. Die thermodynamischen Daten der Kühlmittel sind oben gegeben.

- 1.1. Berechnen Sie für die Kühlmittel Ammoniak und Chlordifluormethan jeweils a) die Wärmemenge Q , die von der Kühleinheit beim Wärmeaustausch 0-1 aufgenommen wird, und b) die Arbeit W , die für die adiabatische Kompression 1-2 des Dampfs benötigt wird.
- 1.2. Welche der folgenden Größe(n) bleibt/bleiben bei der adiabatischen Kompression konstant? Kreisen Sie Richtig(e) ein: U H S G V

Um die Energieeffizienz des Kühlprozesses bei verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Kühlmitteln zu vergleichen, wird der *coefficient of performance* (COP) verwendet. Dieser ist definiert als das Verhältnis von der aus dem gekühlten System abgeführten Wärme zur Arbeit des Kompressors: $COP = Q/W$.

- 1.3. Berechnen Sie die COP-Werte für den oben betrachteten Kreisprozess mit Ammoniak und Chlordifluormethan.
- 2.1. Warum wurde seinerzeit Ammoniak in Haushaltskühlgeräten durch FCKW ersetzt? (Nur eine Antwort.)
- a) um die Energieeffizienz des Kreisprozesses zu erhöhen
 - b) weil die Dichte von Ammoniak unter gleichen Bedingungen geringer als die der Luft ist
 - c) aus sicherheitstechnischen Erwägungen

Als klar geworden war, dass der Einsatz von FCKW zu irreparablen Schäden an der schützenden Ozonschicht in der Atmosphäre führt, suchte man nach alternativen Kühlmitteln. Die dritte, ozonfreundliche Kühlmittelgeneration wurde entwickelt. Es handelt sich dabei typischerweise um Fluoralkane.

- 2.2. Worauf beruht die ozonschädigende Wirkung der FCKW? (Nur eine Antwort.)
- a) Das Ozonmolekül addiert leicht an die C–F-Bindung.
 - b) Die C–F-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wobei freie Radikale entstehen.
 - c) Das Ozonmolekül addiert leicht an die C–Cl-Bindung.
 - d) Die C–Cl-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wobei freie Radikale entstehen.

Mit dem Kyoto-Protokoll aus 1997 mussten allerdings auch die Fluoralkane ersetzt werden, da sie sich in der Atmosphäre anreichern und dort durch starke IR-Absorption einen Anstieg der Temperatur bewirken (Treibhauseffekt). Kühlmittel der vierten Generation wie 2,3,3,3-Tetrafluorpropen $CF_3CF=CH_2$ wurden eingeführt und werden seither mehr und mehr verwendet.

- 2.3. Warum verstärkt diese Verbindung den Treibhauseffekt weniger als Fluoralkane? (Nur eine Antwort.)
- a) Sie ist reaktiver und leichter abbaubar.
 - b) Sie reagiert bereitwillig mit Ozon.
 - c) Sie ist besser wasserlöslich.
3. Berechnen Sie für den oben betrachteten Kreisprozess die COP-Werte für zwei Kühlmittel der dritten bzw. vierten Generation: CF_3CH_2F und $CF_3CF=CH_2$. Wurde die Energieeffizienz im Vergleich zu CHF_2Cl erhöht? Wählen Sie jeweils „Yes“ oder „No“.

Im Unterschied zu Haushaltsgeräten verwenden industrielle Kühlsysteme nach wie vor oft Ammoniak. Es trägt weder zum Treibhauseffekt bei noch schädigt es die Ozonschicht. Industrieanlagen können von beachtlicher Größe sein und verursachen hohe Kosten. Ihrer Konstruktion geht daher eine Modellierung voraus, welche viele verschiedene Faktoren berücksichtigt. In realen Systemen liegt zu Beginn des Wärmeaustauschs mit der Umgebung (Punkt 0 in untenstehendem Diagramm) ein Teil des Kühlmittels bereits gasförmig vor. Am Ende (Punkt 1) ist es stets über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt.

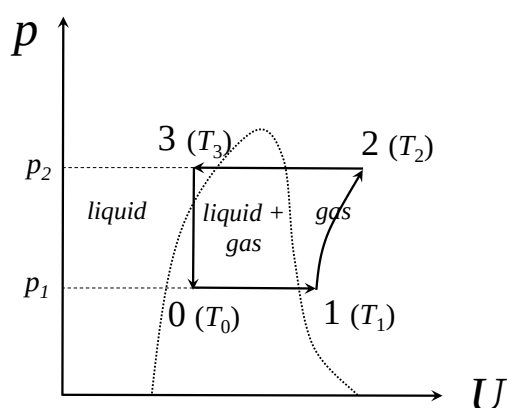


Diagramm 2 (gestrichelte Linie = Phasenübergänge)

Betrachten Sie wieder einen Kreisprozess mit 1 mol Ammoniak (thermodynamische Daten: Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}} = 23,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $T_{\text{vap}} = 239,8 \text{ K}$ (= Siedetemperatur bei 1 bar); WärmeKapazitäten: flüssig $C_{v(\text{liq})} = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, gasförmig $C_{v(\text{gas})} = 26,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nehmen Sie an, dass die WärmeKapazitäten temperaturunabhängig sind und sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von Ammoniak wird durch folgende empirische Gleichung beschrieben: $\log(p/\text{bar}) = 4,87 - 1114 / (T/\text{K} - 10,4)$.

Im ersten Schritt des Kreisprozesses (Linie 0-1 in Diagramm 2) nimmt die Gleichgewichtsmischung von flüssigem und gasförmigem Kühlmittel bei konstantem Druck $p_1 = 3,0 \text{ bar}$ Wärme aus der Umgebung auf. Das Kühlmittel verdampft vollständig und überhitzt sich auf die Temperatur $T_1 = 275 \text{ K}$. Zu Beginn des Kreisprozesses (Punkt 0) beträgt der Stoffmengenanteil an gasförmigem Ammoniak $x = 0,13$.

4.1. Berechnen Sie die Anfangstemperatur T_0 des Kühlmittels, seine Volumenänderung ΔV und die vom Khlssystem in diesem Schritt aufgenommene Wärme Q . Bedenken Sie, dass die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} **nicht** vernachlässigt werden kann.

Im Anschluss wird das Kühlmittel reversibel adiabatisch komprimiert, wobei es sich auf die Temperatur $T_2 = 393 \text{ K}$ erwärmt (Linie 1-2).

4.2. Berechnen Sie die Arbeit W , die zur Kompression erforderlich ist und berechnen Sie den COP-Wert für das System. Falls Sie in 4.1 keine Lösung erhalten haben, verwenden Sie $Q = 20,15 \text{ kJ}$.

Im nächsten Schritt (entsprechend Linie 2-3 im Diagramm) wird das Kühlmittel im Kondensator bei konstantem Druck gekühlt. Danach kehrt es durch adiabatische Expansion ohne Arbeit in den Anfangszustand zurück (Linie 3-0).

4.3. Bestimmen Sie die Temperatur T_3 an Punkt 3, auf die gekühlt wird.

Bei der Herstellung von Kühleinheiten ist es nötig, Umweltfaktoren zu berücksichtigen: Wird ein Kondensator durch die Umgebungsluft gekühlt, steigt die Temperatur T_3 mit der Umgebungstemperatur.

4.4. In welcher Weise wird sich der COP-Wert bei Erhöhung von T_3 verändern, wenn T_0 , T_1 , T_2 gleich bleiben?

a) zunehmen

b) gleich bleiben

c) abnehmen

Problem 2. Kopplung chemischer Reaktionen



I. Prigogine (links)



N. Shilov



W. Ostwald

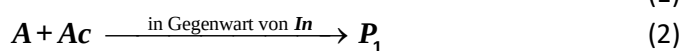
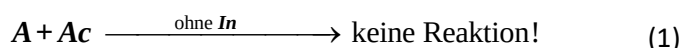
Wenn in einem System eine Reaktion das Ablaufen einer anderen ermöglicht, so nennt man diese Reaktionen gekoppelt. Ilya Prigogine, Nobelpreisträger für Chemie (1977), verwendete in seinen Werken häufig das Konzept gekoppelter Reaktionen. Kopplung von Reaktionen ist eine wesentliche Eigenschaft lebender Systeme bis hin zum menschlichen Körper.

Doch wie kann eine Reaktion eine andere ermöglichen? In dieser Aufgabe werden Sie verschiedene Möglichkeiten der Kopplung untersuchen.

(I) „Chemische Kopplung“

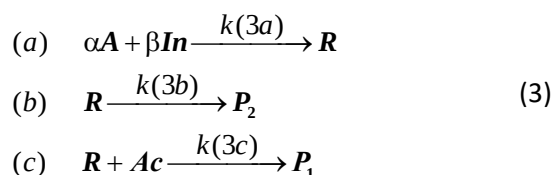
„Zur Chemischen Kopplung“ war der Titel der Doktorarbeit, die vom russischen Chemiker N. Shilov 1905 verteidigt wurde. Er war Doktorand von Wilhelm Ostwald und beschrieb das folgende Schema von Reaktionen:

Substanz **A** reagiert selbst nicht mit **Ac**. In Anwesenheit eines dritten Stoffes **In** (Induktor) läuft die Reaktion von **A** mit **Ac** hingegen ab:



In ist kein Katalysator! Seine Konzentration sinkt im Verlauf der Reaktion.

Gemäß dem von Shilov vorgeschlagenen Schema reagiert **Ac** nicht mit **A** selbst, sondern mit dem Zwischenprodukt **R** der Reaktion von **A** mit **In**. Eine andere, damit konkurrierende Reaktion bildet aus **R** das Nebenprodukt **P₂**.



α und β sind stöchiometrische Koeffizienten. Die anderen Koeffizienten sowie die **Reaktionsordnungen in Bezug auf alle Reaktanten sind in allen drei Reaktionen gleich eins.**

In Shilovs Experiment erhöhte sich das Verhältnis der verbrauchten Stoffmengen von **Ac** und **In**,

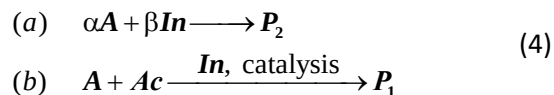
$I = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta n_{In}}$ bei konstanter Anfangskonzentration ($[In]_0 = \text{const.}$) mit steigender Anfangskonzentration

$[Ac]_0$ bis zu einem konstanten Wert.

1.1. Wie groß war dieser Grenzwert von I bei $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const.}$?

1.2. Leiten Sie (mit Hilfe der Steady-State-Näherung) einen Ausdruck für I her. Zeichnen Sie die Kurve von I als Funktion von $[In]_0$ bei $[Ac]_0 = \text{const.}$ Nehmen Sie an, dass **In** vollständig reagiert und **Ac** im Überschuss vorliegt.

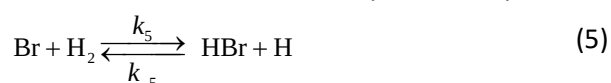
Was wäre, wenn Shilovs Schema nicht richtig wäre und **In** als herkömmlicher Katalysator von Reaktion (2) fungierte, gleichzeitig aber mit **A** reagiert und seine Konzentration dadurch abnimmt? In diesem Fall wäre das Reaktionsschema:



1.3. Wie groß ist der Grenzwert von I für das Reaktionsschema (4) bei $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const.}$?

(II) „Kinetische Kopplung“

Die Gibbs-Standardreaktionsenthalpie der Gasphasenreaktion



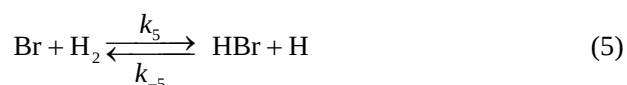
ist positiv, $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $T = 600 \text{ K}$.

2.1. Wie groß ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion $\frac{r_5}{r_{-5}}$ bei

dieser Temperatur, Standarddrücken von H_2 und HBr und gleichen Drücken von H und Br ?

Sollten Sie hier keine Lösung erhalten haben, verwenden Sie für weitere Rechnungen den Wert $r_5/r_{-5} = 3,14 \cdot 10^{-7}$.

Mit Hilfe von Reaktion (6), die im System gleichzeitig auftritt, läuft Reaktion (5) in Summe nach rechts ab:



k_5 , k_{-5} , k_6 sind die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion (5) und Reaktion (6).

Der beschriebene Sachverhalt ist die *kinetische Kopplung* zweier Reaktionen.

Die Drücke seien mit $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1$ bar konstant. Für die Radikale erreichen $p(\text{H})$ und $p(\text{Br})$ Steady-State-Werte. Die Geschwindigkeitskonstante k_6 sei 10 mal größer als k_{-5} .

2.2. Berechnen Sie $\Delta G(5)$ sowie $\frac{r_5}{r_{-5}}$ unter diesen Bedingungen.

(III) „Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik beschränkt die Kopplung“

Gemäß dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen zwei simultan ablaufende chemische

Reaktionen die Gibbs-Enthalpie G_{syst} des Systems senken: $\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$.

Dabei kann eine dieser Reaktionen eine positive Gibbs-Enthalpie haben und durch die Kopplung mit der anderen dennoch ablaufen. Die zweite Reaktion muss dafür eine negative Gibbs-Enthalpie aufweisen und die Bedingung des zweiten Hauptsatzes muss erfüllt werden. Betrachten Sie folgendes Beispiel:

Die Synthese von Harnstoff unter bestimmten Bedingungen



sei mit der Oxidation von Glucose unter denselben Bedingungen gekoppelt.

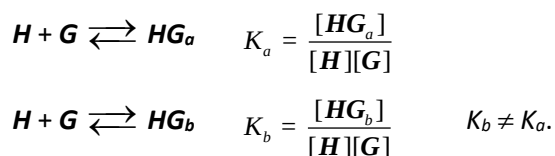


Nur diese beiden (Brutto)reaktionen werden im Folgenden berücksichtigt.

3. Wie hoch ist die maximale Geschwindigkeit von Reaktion (7) bei Kopplung mit Reaktion (8) gemäß dem Zweiten Hauptsatz?

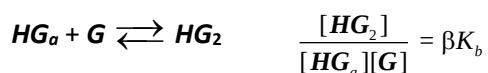
Aufgabe 3. Zwei Bindungsstellen – Hemmung oder Kooperation?

Viele chemische Reaktionen in lebenden Organismen beinhalten die Formation von „*host-guest*“ Komplexen, bei denen eines oder mehrere *guest*-Moleküle an das *host*-Molekül reversibel binden. Betrachten Sie ein *host*-Molekül H mit zwei Bindungsstellen a und b mit unterschiedlichen Affinitäten für das *guest*-Molekül G .



In HG_a und HG_b ist das *guest*-Molekül an die Bindungsstellen a bzw. b gebunden. K_a und K_b sind die Bindungskonstanten der jeweiligen Komplexbildungsreaktionen, eckige Klammern bezeichnen molare Konzentrationen.

Die Bindung eines Moleküls G an H kann die Affinität der zweiten Bindungsstelle für G verändern. Diese Veränderung kann durch die „Kopplungskonstante“ β beschrieben werden, welche den Einfluss der Bindungsstellen aufeinander quantifiziert. Sie ist definiert als:



HG_2 ist der Komplex mit zwei *guest*-Molekülen.

1.1. Bestimmen Sie jeweils den Wertebereich (oder Wert, falls notwendig) von β , der zu den drei möglichen Interaktionen zwischen den Bindungsstellen gehört:

- a) Kooperation (Bindung eines *guest*-Moleküls erleichtert die Bindung eines zweiten);
- b) Hemmung (Bindung eines *guest*-Moleküls erschwert die Bindung eines zweiten);
- c) Unabhängigkeit (keine Wechselwirkung).

1.2. Geben Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{HG}_b + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$ in Abhängigkeit der Bindungskonstante(n) und der Kopplungskonstante an.

Es wurde eine Lösung mit den Anfangskonzentrationen $[\text{H}]_0 = 1 \text{ M}$ und $[\text{G}]_0 = 2 \text{ M}$ hergestellt. Nach Abschluss der Reaktionen war die Konzentration von H um den Faktor 10 verringert, diejenige von G um den Faktor 4. Für dieses *host-guest*-System gilt $K_b = 2K_a$.

2.1. Berechnen Sie die Konzentrationen von allen anderen Spezies in der Lösung, die Bindungskonstante K_a sowie die Konstante β .

Falls Sie diese Aufgabe nicht lösen können, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen die Werte $K_a = 3,14$ und $\beta = 2,72$.

2.2. Geben Sie die richtige Reihenfolge der molaren Gibbs-Standardbildungsenthalpie für den *host* H und alle *host-guest*-Komplexe von H und G an. Schreiben dafür Sie die entsprechenden Bezeichnungen neben die jeweiligen Linien auf dem Antwortbogen.

Eine unbekannte Menge G wurde mit 1 mol von H gemischt und in Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde auf 1 L aufgefüllt. Die Anzahl der komplett gebundenen Komplexe HG_2 in der Lösung ist gleich der Summe der einfach gebundenen Komplexe HG . Die Werte der Bindungskonstanten K_a und K_b sowie der Konstanten β sind gleich denen in Frage 2.1.

2.3. Berechnen Sie ursprüngliche Menge G (in mol).

2.4. Wie sind die Gleichgewichtszusammensetzungen der Lösung, wenn a) $\beta = 0$ und b) β sehr groß ($\beta \rightarrow \infty$) wird? Die Werte der Bindungskonstanten K_a und K_b sowie der Anfangskonzentrationen von H und G sind gleich denen in Frage 2.1.

Aufgabe 4. Von einem gelben Pulver zum anderen: Ein anorganisches Rätsel

Die binäre gelbe Verbindung X1 wird vollständig in heißer konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Dabei entsteht ein Gas, das 1,586 mal dichter als Luft ist. Bei der Zugabe eines Überschusses an Bariumchlorid zu dieser Lösung entsteht ein weißer Niederschlag X2, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit einem Überschuss von Silbersulfat versetzt, wobei zwei Feststoffe X2 und X3 ausfallen, die ebenfalls abfiltriert werden. Zu diesem zweiten Filtrat wird tropfenweise eine Lösung von Natriumhydroxid zugegeben, bis das Filtrat ungefähr neutral ist (ca. pH 7). Dabei kristallisiert ein gelbes Pulver X4 (enthält 77,31 Massen-% Ag) aus. Die erhaltene Masse von X4 ist ca. 2,4 mal größer als die des Niederschlags X2 aus der ersten Fällung.

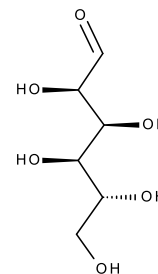
1. Bestimmen Sie die Summenformeln von $X_1 - X_4$.
2. Bestimmen Sie die Summenformel des Gases und geben Sie für alle Reaktionen abgestimmte Reaktionsgleichungen in ionischer oder nicht-ionischer Form an.
3. In der Struktur von X_1 befinden sich alle Atome eines der Elemente in äquivalenten Positionen. Zeichnen Sie die Struktur von X_1 .
4. Welche Produkte entstehen bei der Reaktion von X_1 mit:
 - a) einem Überschuss an Sauerstoff;
 - b) einem Überschuss an heißer, konzentrierter Schwefelsäure;
 - c) festem $KClO_3$ beim Verreiben?
 Schreiben Sie die abgestimmten Reaktionsgleichungen auf.

Aufgabe 5. Essentielle Glucose

Kohlenhydrate sind die wichtigste Energiequelle für lebende Zellen. Das Monosaccharid Glucose versorgt eine lebende Zelle mit Energie; für Personen mit Diabetes kann diese Substanz jedoch gefährlich sein. Ein hoher Glucosespiegel kann zu Herz- und Kreislauferkrankungen oder sogar zum Tod führen. Aus diesem Grunde verzichten diese Personen auf den Konsum von großen Mengen Kohlenhydraten und insbesondere von Glucose.

1. Bestimmung von reduzierenden Zuckern in Fruchtsaft

Ein Verfahren zur Bestimmung reduzierender Zucker in verschiedenen Proben basiert auf dem Fehling-Reagenz. 10,00-mL eines Fruchtsafts wurden in ein Titrationsgefäß überführt und das Fehling-Reagenz wurde zugegeben. Nehmen Sie an, dass die ursprüngliche Probe ausschließlich Glucose und Fructose enthält. Das Fehling-Reagenz wurde durch Mischen von 50,00 mL einer 0,04000 M Kupfersulfat-Lösung (Lösung A) und Kaliumnatriumtartrat sowie Natriumhydroxid (Lösung B) hergestellt. Die so erhaltene Reaktionslösung C wurde erhitzt und es bildete sich ein roter Niederschlag.



Glucose

- 1.1. Schreiben Sie die abgestimmte ionische Gleichung für die Reaktion beim Erhitzen der Lösung C. Verwenden Sie Cu^{2+} für die ursprüngliche Kupferlösung.

Anschließend wurden 10 mL einer 10%-igen Kaliumiodidlösung und 1 M Schwefelsäure zugegeben. Das Gefäß wurde zugedeckt an einen dunklen Ort gestellt. Das überschüssige Iod wurde mit einer 0,05078 M Natriumthiosulfatlösung titriert. Zum Erreichen des Endpunktes wurde 11,87 mL Maßlösung verbraucht.

- 1.2. Schreiben Sie die abgestimmte(n) Reaktionsgleichung(en) (in molekularer oder ionischer Schreibweise) für alle Reaktionen, die im Titrationsgefäß ablaufen.
- 1.3. Nehmen Sie an, dass unter den obigen Versuchsbedingungen Fructose vollständig in Glucose umgewandelt wurde; berechnen Sie die Gesamtmasse der Zucker (in g/L) in dem Fruchtsaft. $M_w = 180,16 \text{ g/mol}$.

Ein weiteres 10,00-mL Aliquot desselben Fruchtsafts wurde mit 10,00 mL einer angesäuerten Kaliumiodat(V)-Lösung (0,01502 M) und 10 mL einer 10 %-igen Kaliumiodidlösung versetzt. Nachdem

sich die Lösung braun verfärbt hatte, fügte man einen Überschuss an Natriumhydroxidlösung zu. Das Titrationsgefäß wurde mit einem Uhrglas bedeckt und an einen dunklen Ort gestellt. Die so erhaltene Lösung wurde angesäuert und mit einer 0,01089 M Natriumthiosulfatlösung titriert. Der durchschnittliche Verbrauch an Maßlösung bei der Titration betrug 23,43 mL. Beachten Sie, dass unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen Fructose nicht in Glucose umgewandelt wird.

1.4. *Geben Sie abgestimmte Gleichungen (in molekularer oder ionischer Schreibweise) für alle beschriebenen Reaktionen an.*

1.5. *Berechnen Sie die Gesamtmasse an Glucose und Fructose im Fruchtsaft (in g/L).*

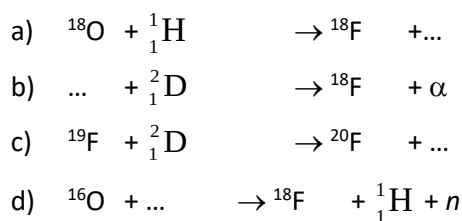
Eine Broteinheit (bread exchange unit, 1 BEU) entspricht einem Gehalt von 12 g verdaubaren Kohlenhydraten im Produkt.

1.6. *Wieviele BEU sind in einem Glas Fruchtsaft (200 mL) enthalten?*

2. Krankheitsdiagnostik

2-Desoxy-2- ^{18}F fluor-D-glucose (FDG), ein Glucosederivat, ist das häufigste Radiopharmazeutikum zur Diagnose von Krebs mittels Positronemissionstomographie. Der erste Schritt bei der Herstellung von FDG ist die Gewinnung des Radionuklids Fluor-18 mittels einer Kernreaktion in einem Cyclotron. Der zweite Schritt ist eine radiochemische Synthese: Fluor-18 wird in die D-Glucose durch nucleophile Substitution eingeführt. Injiziert man 2-Desoxy-2- ^{18}F fluor-D-glucose einem Patienten, so sammelt sich FDG bevorzugt in den Zellen der bösartigen Tumoren; dieser Vorgang ist begleitet durch Zerfall des Fluor-18. Dieses Radionuklid ist ein β^+ -Strahler – der Kern emittiert ein Positron (Anti-Elektron). Die Annihilation eines Positrons mit einem Elektron wird detektiert. Dies erlaubt eine genaue Bestimmung der Größe und des Typs des Tumors.

2.1. *Vervollständigen Sie die Kernreaktionen, die zur Bildung verschiedener Fluorisotope führen.*



Die Art des Zerfalls von instabilen leichten Kernen hängt vom Verhältnis zwischen der Zahl an Neutronen und Protonen im Kern ab. Ist dieses Verhältnis größer als das für stabile Isotope, findet ein β^- -Zerfall statt. Ist es kleiner, erfolgt ein β^+ -Zerfall.

2.2. *Bestimmen Sie die Zerfallsart für die folgenden Kerne: ^{11}C , ^{20}F , ^{17}F und ^{14}C .*

Erfolgt die Fluor-18-Herstellung nach Kernreaktion (a), so wird als Substrat mit H_2^{18}O angereichertes Wasser verwendet. Die Anwesenheit von normalem H_2^{16}O führt zu einer Nebenreaktion mit ^{16}O , bei der das Isotop ^{17}F gebildet wird.

Es ist bekannt, dass innerhalb von fünf Minuten nach Ende der Bestrahlung das Verhältnis der Radioaktivitäten von ^{18}F zu ^{17}F gleich 10^5 ist.

2.3. Berechnen Sie den Massenanteil H_2^{18}O im Zielmaterial. (Nehmen Sie an, dass die Bestrahlungszeit kurz ist; weiterhin nehmen Sie an, dass die Radioaktivität jedes Isotops proportional zur Ausbeute der Kernreaktion und zum Stoffmengenanteil einer Komponente im bestrahlten Zielmaterial ist). $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109,7$ Minuten, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ Sekunden. Das Verhältnis der Ausbeuten der Kernreaktionen ist $\eta(^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F}) / \eta(^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{F}) = 144,7$.

2.4. Berechnen Sie die Ausbeute an markierter D-Glucose mit Fluor-18 unter der Voraussetzung, dass die anfängliche Radioaktivität einer Fluor-18-Probe 600,0 MBq beträgt und die der erhaltenen 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose 528,2 MBq ist. Die Synthesedauer ist 3,5 Minuten.

Die biologische Halbwertszeit (durch die Ausscheidungsorgane) der 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose beträgt 120,0 Minuten.

2.5. Wieviel Radioaktivität (in MBq) verbleibt im Patienten zehn Stunden nach der Injektion von FDG, welches die Anfangsradioaktivität von 450,0 MBq hatte?

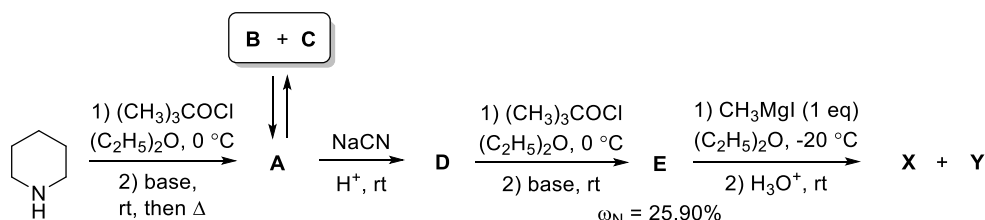
Aufgabe 6. Brot ist Leben

Wenn man an einer Bäckerei vorbeigeht, wird man durch den Geruch von frischem Brot angehalten. Ein Romanheld sagte bei einer ähnlichen Gelegenheit: „Wenn du mir sagst, dass das nicht perfekt ist, bist du für immer mein Feind“. Die Hauptkomponente des Brotaromas wurde 1969 als Verbindung **X** identifiziert. Diese Substanz liegt im Gleichgewicht mit ihrem Tautomeren **Y** im Verhältnis 2:1 vor. Leider sind beide Formen instabil, sodass Brot bereits nach wenigen Stunden seinen angenehmen Geruch verliert.



Die tautomere Mischung von **X** und **Y** wurde 1993 ausgehend von Piperidin gemäß Schema 1 synthetisiert. Es ist zu beachten, dass zunächst das Verhältnis von **X** zu **Y** 1:4 beträgt; nach längerem Stehen verändert sich das Verhältnis langsam zum Gleichgewichtswert.

Schema 1.



Verbindung **B** besitzt eine 3-zählige Symmetrieachse (d.h. Drehung um 120° ergibt ein Molekül, welches sich vom ursprünglichen nicht unterscheiden lässt). Diese Verbindung steht im Gleichgewicht mit seinem Diastereomeren **C**. Die Umwandlung dieser beiden Formen ineinander erfolgt über die Zwischenstufe **A**, welche auch ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **B** und **C**, und außerdem bei der Umwandlung von **B** und **C** in **D** ist. Verbindungen **A**, **B** und **C** haben die gleiche Elementarzusammensetzung: $\omega_{\text{C}} = 72,24\%$, $\omega_{\text{H}} = 10,91\%$, $\omega_{\text{N}} = 16,85\%$.

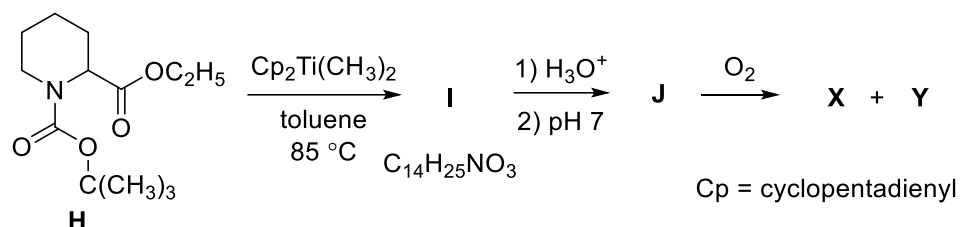
1. Zeichnen Sie Strukturformeln der Verbindungen **A-E**, **X**, **Y**.

Bei Behandlung der Verbindung **E** mit dem $\text{CH}_3\text{Li}\cdot\text{LiBr}$ Komplex in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht keines der gewünschten Produkte **X** und **Y**. Stattdessen bildet sich zunächst ein gelber Niederschlag **F**. Nach wässriger Aufarbeitung des Niederschlages erhält man eine Mischung der Verbindung **E** mit seinem Tautomeren **G**.

2. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F** und **G**.

Eine weitere Synthese der Verbindung **X** geht von einem Derivat **H** der Pipecolinsäure aus. Es hat sich gezeigt, dass **X** nach Schema 2 erhalten werden kann.

Schema 2.

3. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **I** und **J**.

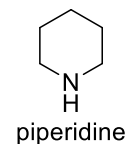
Aufgabe 7. Nicht nur Brot allein

Der Granatapfel wird in Aserbaidschan, berühmt für sein Gemüse, „König der Früchte“ genannt. In vielen Religionen wird der Granatapfel als Symbol für Wohlstand, Gerechtigkeit, Hoffnung auf ewiges Leben sowie als Paradiesfrucht verehrt.

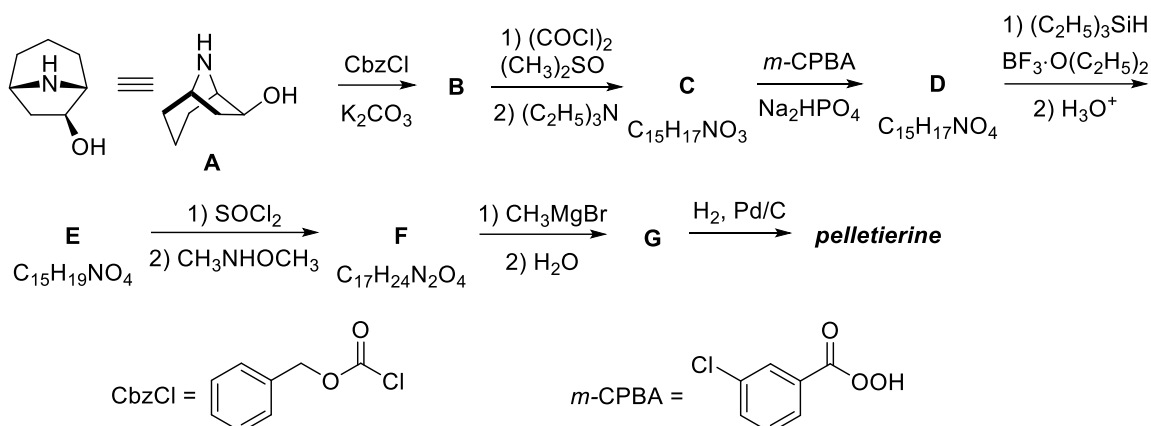
1878 wurde das Alkaloid **Pelletierin** erstmals aus der Rinde des Granatapfelbaumes (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) isoliert. Dieses Alkaloid wird traditionellerweise als Antiwurmmittel verwendet. Ursprünglich wurde **X_w** (3-(Piperidin-2-yl)propanal) fälschlicherweise als Struktur für Pelletierin vorgeschlagen. Mittlerweile wurde der Strukturvorschlag **X_s** ((S)-1-(Piperidin-2-yl)propan-2-on) als Strukturvorschlag für Pelletierin akzeptiert.



1. Zeichnen Sie die Strukturformeln für **X_w** und **X_s**.
Beachten Sie die Stereochemie bei **X_s**.



Die unten beschriebene Synthese von natürlichem Pelletierin (**X_s**) geht von Nortropanol **A** aus:



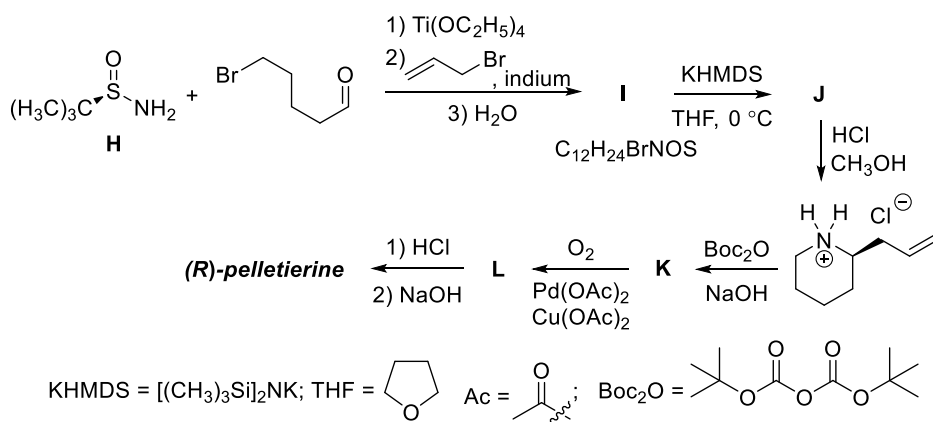
2. Zeichnen Sie die Strukturformeln für **B-G** (mit Stereochemie).

Für die Synthese von Pelletierin wurde lediglich das Stereoisomer Nortropanol **A** verwendet.

3. Wieviele Stereoisomere für Verbindung **A** (inklusive **A**) gibt es?

Ignorieren Sie das chirale Zentrum am Stickstoff-Atom.

Das Enantiomer von **X_s** wurde unter Verwendung des chiralen Stoffs *tert*-Butansulfinamid (**H**) synthetisiert:



4. Zeichnen Sie die Strukturformeln für **I-L** (mit Stereochemie).

Aufgabe 8. Erdöl zum Leben und Leben nach dem Erdöl

Aserbaidshon ist für seine großflächigen Öl- und Gasfelder bekannt. Die erste Ölbohrung wurde 1846 in Bibi-Heybat vorgenommen, 13 Jahre vor der ersten kommerziellen Ölbohrung in Pennsylvania (USA). Dieser Meilenstein in der Geschichte Aserbaidshons wird als Beginn der modernen Ölindustrie angesehen, dem heute führenden Sektor der Weltwirtschaft. Derzeit werden in Aserbaidshon Technologien zur Ölbohrung an Land und in Schelf-



meeren entwickelt. Obwohl eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßnahmen getroffen wird, besteht während der Förderung, dem Transport und der Verarbeitung des Öls stets die Gefahr einer Verschmutzung der Umwelt mit Kohlenwasserstoffen.

In dieser Aufgabe werden verschiedene Methoden zur Beseitigung einer Ölpest und spezifische dabei involvierte metabolische Abbauege angesprochen.

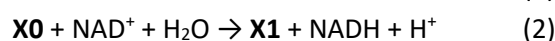
Der Einsatz komplexer Lösungsmittel (Dispersionsmittel) zum Beseitigen von ausgetretenem Öl ist einer der vielversprechendsten Ansätze. Die organische Verbindung **X** (11,94 Massen-% H) ist ein typischer Bestandteil in solchen Dispersionsmitteln. Ob **X** für Menschen eine Gefahr darstellt, wird heftig diskutiert. **X1** (54,53 Massen-% C) besteht aus drei Elementen und wird vom menschlichen Organismus als Hauptmetabolit von **X** über den Urin ausgeschieden. Die Anzahl an Atomen der verschiedenen Elemente in **X1** bilden eine geometrische Reihe (n, nq, nq^2), wobei die Summe dieser drei Zahlen nicht größer als 25 ist.

1a. Entscheiden Sie, in welcher Beziehung die Anzahl an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in **X1** stehen. Kreuzen Sie die richtige Antwort an.

$n(C) > n(O)$ ☐	$n(C) < n(O)$ ☐	$n(C) = n(O)$ ☐	Unzureichende Daten ☐
--	--	--	--

1b. Leiten Sie die empirische Formel für **X1** ab. Belegen Sie Ihr Ergebnis durch entsprechende Berechnungen. (Belegen Sie auch in allen weiteren Fragen ihre Ergebnisse sofern verlangt!)

Die Biotransformation von **X** zu **X1** erfolgt in zwei enzymatisch katalysierten Schritten, entsprechend den nachstehenden abgestimmten Reaktionsgleichungen (NAD⁺ und NADH sind die oxidierten bzw. reduzierten Formen von Nicotinamidadenindinukleotid).



1c. Leiten Sie die Molekülformel von **X** ab.

Eine metabolische Nebenreaktion von **X** wird durch eine Cytochrom-P450-abhängige Monooxygenase katalysiert. Diese Reaktion führt zu zwei Verbindungen **X2** (51,56 Massen-% O und 9,74 Massen-% H) und **X3**.

1d. Leiten Sie die Molekülformel von **X2** ab und zeichnen Sie die Strukturformel.

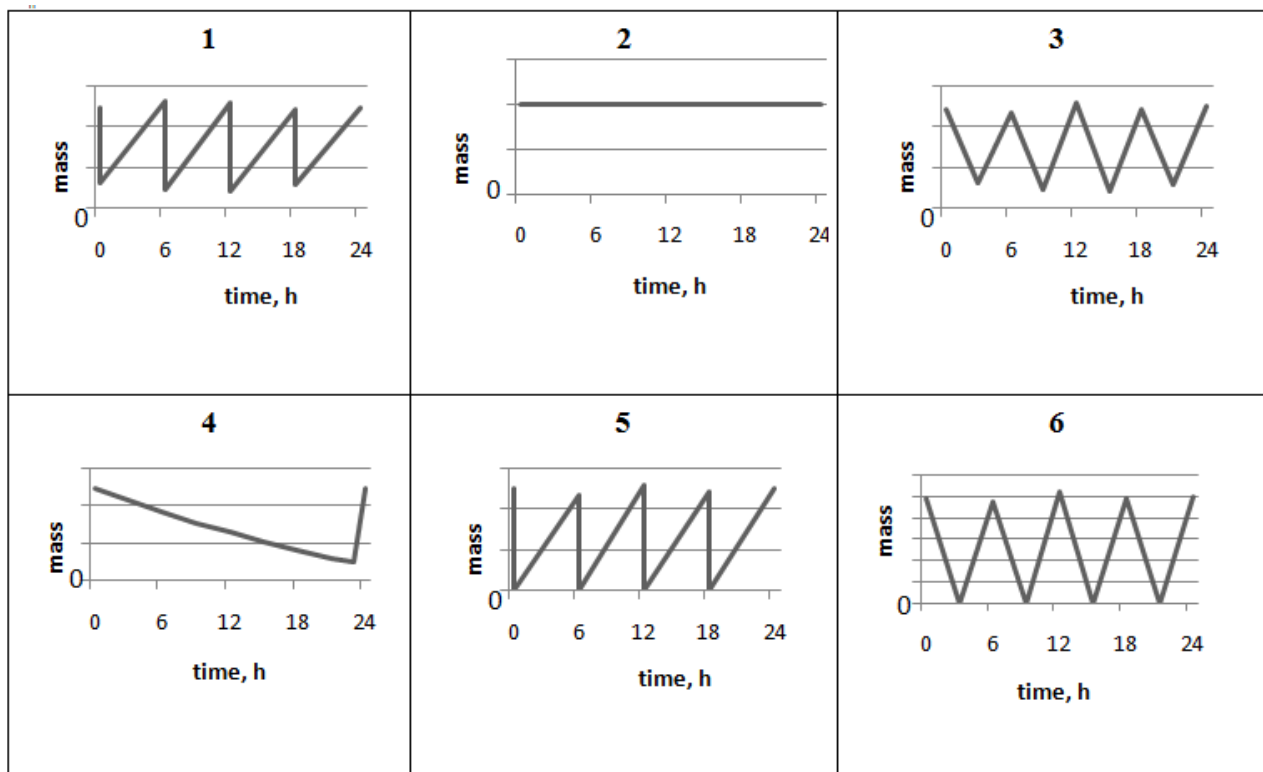
X enthält ausschließlich primäre und sekundäre Kohlenstoffatome. **X0** und **X3** enthalten die gleiche funktionelle Gruppe.

1e. Zeichnen Sie die Strukturformel von **X**, **X1** und **X3**.

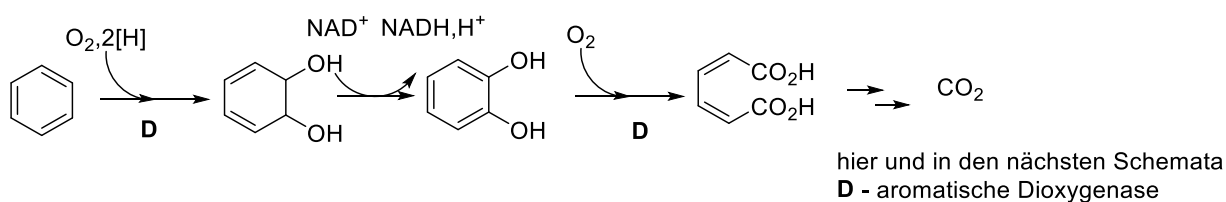
In einer medizinischen Studie wurden Testpersonen ohne adäquate Schutzbekleidung permanent **X**-basierenden Lösungsmitteln ausgesetzt. Es wurde herausgefunden, dass die Testpersonen eine stationäre Konzentration von **X** im Blut aufwiesen.

X1 wird mit dem Urin ausgeschieden.

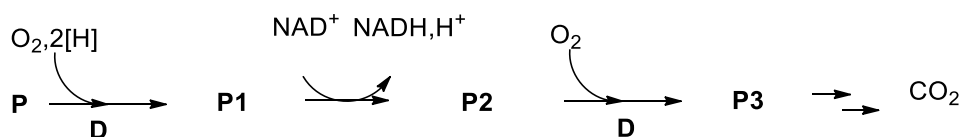
2. Welcher Graph stellt den täglichen Massengehalt von **X1** im Körper einer freiwilligen Testperson dar? Geben Sie die richtige Nummer des Graphen an.



Der Einsatz von verschiedenen Bakterien wird als vielversprechender Weg zur Beseitigung von Kohlenwasserstoffen (sogar Aromaten) aus Meerwasser und dem Boden angesehen. Unter aeroben Bedingungen wird Benzen biologisch, dem nachstehenden Schema entsprechend, abgebaut (die ersten drei Schritte sind abgestimmt):



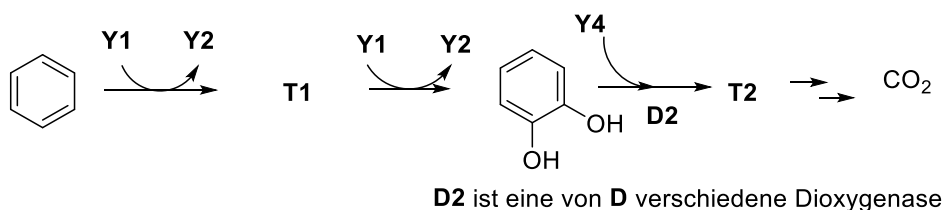
Unter den gleichen Bedingungen wird der monocyclische, aromatische Kohlenwasserstoff **P** (91,25 Massen-% C) umgesetzt (die ersten drei Schritte sind abgestimmt):



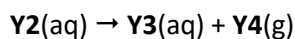
P3 zeigt einen positiven Iodoformtest. Eine Probe von 100 mg von **P3** benötigt zur vollständigen Neutralisation 6,41 mL einer 0,100 M KOH-Lösung.

3. Leiten Sie die Strukturformeln von **P–P3** ab. Schreiben Sie das stabilste Tautomer von **P3** an.

Mikroorganismen der Gattung *Alicyclophilus sp.* sind in der Lage, aromatische Kohlenwasserstoffe im Boden biologisch abzubauen. Dieser Prozess benötigt einen geeigneten Elektronenakzeptor wie das anorganische Ion **Y1** (die ersten drei Schritte sind abgestimmt):



Die anionische Zwischenstufe **Y2** wird, wie die nachstehende abgestimmte Reaktionsgleichung veranschaulicht, enzymatisch abgebaut:



Y3 und auch **Y4** bestehen jeweils ausschließlich aus Atomen eines Elements. In **T2** kommen keine zwei identischen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen vor. **T2** bildet mit einer ammoniakalischen Lösung von Ag_2O einen Niederschlag, **Y3** hingegen nicht.

4. Leiten Sie die Formeln für **Y1–Y4** her und schreiben Sie diese in die Kästchen. Zeichnen Sie die Strukturformeln von **T1** und **T2**. Geben Sie das stabilste Tautomer von **T2** an.

Praktische Klausur

23.7.2015

Chemikalienliste

Chemikalie	Zustand	Konzentr.	Menge	Beschriftung	Sicherheitshinweis
Aufgabe 1					
3-Methylthiophen	Lösung in CCl_4	4g/8 mL	4 g	3-methylthiophene in CCl_4	H225, H302, H332
1-Brom-2,5-pyrro- lidindion (NBS)	Feststoff	-	7,3g	NBS 7,3 g	H302, H314
Tetrachlormethan	Flüssigkeit	-	24 mL	CCl_4	H301, H331, H311, H317, H351, H372, H402, H412
Unbekannter Kata- lyзатор	Lsg. in CCl_4			Catalyst	
Kaliumcarbonat	Feststoff	-	0,02 g	K_2CO_3	H315, H319
Aufgabe 2					
Analysenlösung mit VO^{2+} und Cr^{3+}	Wässr. Lsg.	Zu be- stimmen	100 mL	Test solution	H302, H312, H314, H332
Schwefelsäure	Wässr. Lsg.	1 M	~ 500 mL	1M H_2SO_4	H290, H302, H314, H332, H351
Kalium- permanganat	Wässr. Lsg.	0,03 M	15 mL	0.03 M KMnO_4	H272, H302, H400, H410
Oxalsäure	Wässr. Lsg.	0,03 M	30 mL	0.03 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H314, H318
Phenylanthranil- säure	Wässr. Lsg.	0,1 %	5 mL	Indicator	
Ammonium- eisen(II)-sulfat	Wässr. Lsg.	Angabe auf dem Etikett	100 mL	Mohr's salt	H302, H315, H319, H335
Silbernitrat	Wässr. Lsg.	0,3 %	5 mL	0.3 % AgNO_3	H272, H302, H314, H410
Ammonium- peroxodisulfat	Wässr. Lsg.	10 %	70 mL	10 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	H272, H302, H315, H317, H319, H334, H335
Aufgabe 3					
Diclofenac-haltiges Arzneimittel	Wässr. Lsg.	Zu be- stimmen	5 mL	Control	H301
Kaliumperman- ganat	Wässr. Lsg.	6×10^{-3} M	~ 30 mL	KMnO_4 6×10^{-3} M	H272, H302, H400, H410
Schwefelsäure	Wässr. Lsg.	1 M	~ 500 mL	1M H_2SO_4	H290, H302, H314, H332, H351
Diclofenac Natri- umsalz	Wässr. Lsg.	~ 600 mg/L	~ 20 mL	DCF 600 mg/L	H301

Eine Liste mit H-Sätzen stand zur Verfügung

Liste der Geräte und Ausrüstung

Gerät / Zubehör	Anzahl	Ort
Auf den Tischen zum gemeinsamen Gebrauch		
Refraktometer Refracto 30GS	1-2 pro Labor	Im Abzug
Tücher für die Reinigung des Refraktometers		Im Abzug
Waschflasche „Cleaning solvent“ für das Refraktometer		Im Abzug
Aluminiumfolie	1-2 Rollen pro Labor	Tisch der Laboraufsicht
Analysenwaage	1-3 pro Labor	Separater Tisch
Handschuhe (S, M, L)		Tisch der Laboraufsicht
Vorratsflasche „H ₂ O dist.“		Am Waschbecken
Wischtücher	1 Paket pro Reihe	Am Waschbecken
Gerät / Zubehör	Anzahl	Beschriftung entsprechend den Abbildungen 1, 2 & 5
An jeden Laborplatz (für alle praktischen Aufgaben)		
Magnetrührer mit Heizplatte	1	
Abfallflasche „Waste“	1	
Baumwollhandschuhe	1 Paar	
Waschflasche, 500 mL, „H ₂ O distilled“	1	
Pipettenpumpe, 10 mL, grün	1	
Pipettenpumpe, 2 mL, blau	1	
Messzylinder, 25,0 mL ausschließlich für H ₂ SO ₄	1	
Schutzbrillen	1	
Wischtücher	1 Packung	
Aufgabe 1		
Stativ	2	1
Dreihalsrundkolben, 100 mL	1	2
Rückflusskühler (bereits angeschlossen)	1	3
Glasstopfen	6 (mit Studentencode)	4
Tropftrichter, 50 mL	1	5
Ovales Magnetrührstäbchen (groß)	1	6
Birnenkolben für die Destillation, 50 mL	1	7
Claisen-Aufsatz	1	8
Thermometer mit Schliffadapter	1	9
Glasfiltertrichter	1	10
Gummikonus für die Vakuumfiltration	1	11
Liebigkühler	1	12
Destillationsspinne	1	13
Auffanggefäße, 10 mL	4 (mit Studentencode)	14
Auffanggefäß, 50 mL	1	15
Laborhebebühne	1	16
Ovales Magnetrührstäbchen (klein)	1	17

IChO: Praktische Klausur

Plastikbecher, 50 mL, für das Produkt	1	
Teflonhülsen für Schliffverbindungen	12	
Großer Trichter, 65 mm, mit kurzem Auslass	1	
Schliffklemmen	5	18
Graue Stativklammer	1	19
Rote Stativklammer	1	20
Wasserfester Stift	1	
Becherglas, 25 mL	1	
Plastikbehälter „Used glassware“	1	
Plastikbehälter „Ice bath“	1	
Digitales Manometer	1	
Watte	3	
Spatel	1	
Glasstab	1	
Lineal	1	
Bleistift	1	
Aufgabe 2		
Stativ	1	
Bürettenklammer	1	
Plastikbecher, 100 mL, „Waste“	1	
Becherglas, 150 mL	1	
Maßkolben mit Stopfen, 100 mL	1	
Kleiner Trichter, 45 mm	1	
Trichter, 55 mm	1	
Uhrglas	1	
Bürette, 25,00 mL	1	
Vollpipette, 10,00 mL	1	
Messpipette, 5,00 mL	1	
Erlenmeyerkolben, 150 mL	2	
Messzylinder, 100,0 mL	1	
Pasteurpipette	2	
Weißes Papier	1 Blatt	
Aufgabe 3		
Photometer, 525 nm	1	1
Thermostat mit Adapter	1	2
Kunststoffküvette (3,5 cm optische Pfadlänge)	2	3
Magnetrührer	1	4
Magnetrührstäbchen (mittelgroß)	1	
Netbook mit Netzteil und Maus	1	
Maßkolben mit Stopfen, 100 mL	1	
Messpipette, 2 mL	2	
USB Stick 8 GB, mit Ihrem Studentencode	1	
Schwarzer Magnet	1	

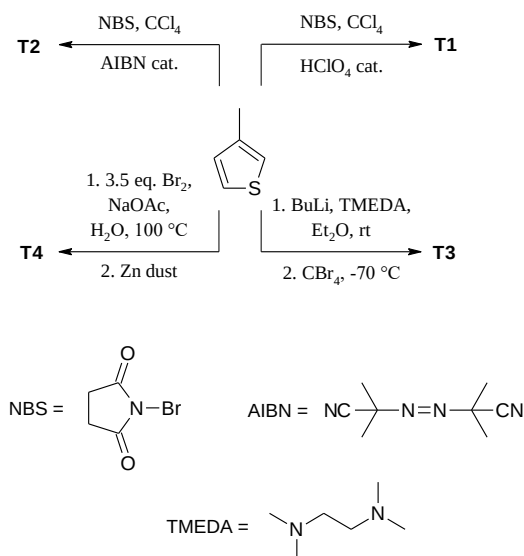
Aufgabe 1. Steuerung der Bromierungsselektivität durch Katalyse

Die Selektivität chemischer Reaktionen ist eine der größten Herausforderungen der modernen Forschung. In vielen Fällen sind die gewählten Reaktionsbedingungen und Katalysatoren die Schlüssel, um eine hohe Selektivität organischer Reaktionen zu erreichen. Diese Aufgabe behandelt einen solchen Fall: 3-Methylthiophen kann in vier monobromierte Verbindungen **T1-T4** umgesetzt werden, die alle synthetisiert und charakterisiert wurden. Die Strukturen von **T1-T4** und die zugehörigen Brechungsindizes sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1. Strukturen und Brechungsindizes der monobromierten Thiophene.

Bezeichnung	A	B	T3	T4
Struktur				
n_D^{20}	1.5961	1.5706	1.5786	1.5795

Die selektive Synthese von jeder der Verbindungen **T1-T4** kann ausgehend von 3-Methylthiophen durchgeführt werden. **T1** und **T2** erhält man durch direkte Bromierung mit verschiedenen Katalysatoren. **T3** und **T4** sind die Produkte einer mehrstufigen „Eintopf“-Synthese (s. Schema 1).



Schema 1. Selektive Synthese der monobromierten Thiophene.

Q1. Ordnen Sie die Strukturen **T1** und **T2** aus Schema 1 den Strukturen A und B aus Tabelle 1 zu, indem Sie die Buchstaben in die richtigen Kästchen eintragen:

In dieser Aufgabe werden Sie

- ein monobromiertes Thiophenderivat synthetisieren, wobei Sie einen der Katalysatoren aus untenstehender Liste benutzen;
- den Brechungsindex (n_D) des Produktes messen;
- die Ergebnisse mit den Literaturdaten vergleichen und so entscheiden, welches Produkt gebildet und welcher Katalysator eingesetzt wurde.

Liste möglicher Katalysatoren: HClO_4 in CCl_4 , AIBN in CCl_4

ARBEITSVORSCHRIFT

- **Die benötigten Apparaturen sind in Abb. 1 und 2 gezeigt.**
- **Dichten Sie jede Schliffverbindung mit einer Teflonhülse ab. Legen Sie jedes benutzte Glasgerät sofort in den entsprechend gekennzeichneten Behälter. Halten Sie diesen immer gut verschlossen.**
- **Verwenden Sie die Baumwollhandschuhe, wenn Sie heiße Geräte anfassen!**

Schritt 1. Befestigen Sie den Dreihalskolben an dem Stativ über dem beheizbaren Magnetrührer (Abb. 1). Setzen Sie den Tropftrichter und den Rückflusskühler in die entsprechenden Öffnungen am Dreihalskolben und geben Sie das große Magnetrührstäbchen durch die verbleibende Öffnung in den Kolben. Bitten Sie Ihren Laborassistenten darum, das Kühlwasser für den Rückflusskühler aufzudrehen. (**Tun Sie dies nicht selbst!**). Überführen Sie das NBS quantitativ in den Kolben; verwenden Sie dazu den Spatel und den großen Plastiktrichter. Gießen Sie ca. 15 mL CCl_4 in das 25 mL Becherglas. Gießen Sie ungefähr 2/3 davon aus dem Becherglas in den Kolben. Schütteln Sie das Katalysatormisch und überführen Sie es quantitativ durch denselben Trichter in den Kolben. Gießen Sie nun das verbleibende Lösungsmittel aus dem Becherglas in den Kolben. Verschließen Sie jetzt den letzten Hals mit einem Stopfen. Stellen Sie den Kolben ins Eisbad; dieses soll zu ca. 2/3 des Volumens gefüllt sein. Beginnen Sie das Reaktionsgemisch zu rühren.

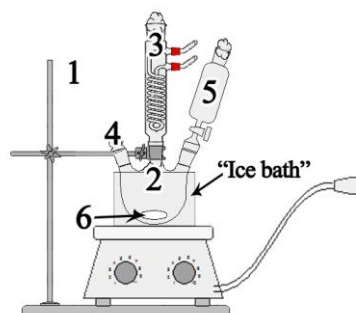


Abb. 1. Versuchsaufbau für die Schritte 1-4 der Synthese;
siehe Seite 4-5 für die Nummerierung der Geräte

Schritt 2. Überführen Sie die Lösung von 3-Methylthiophen quantitativ durch den großen Plastiktrichter (**bei geschlossenem Hahn**). Verwenden Sie jeweils einen Wattebausch, um die Öffnungen des Tropftrichters und des Rückflusskühlers zu verschließen. Fügen Sie unter starkem Rühren die Lösung von 3-Methylthiophen während ca. 3 Minuten zu. Ersetzen Sie danach den Tropftrichter durch einen Glasstopfen. Verwenden Sie eine Teflonhülse. Entfernen Sie das Eisbad und trocknen Sie die Heizplatte und den Boden des Kolbens mit einem Papierwischtuch ab.

Schritt 3. Wickeln Sie den Kolben in Aluminiumfolie ein. Schalten Sie die Heizung auf Position 3 ein. Bringen Sie die Mischung zum Sieden und kochen Sie für 10 Minuten unter Rückfluss. Bereiten Sie währenddessen das Eisbad vor (ca. 2/3 voll).

Schritt 4. Schalten Sie die Heizung ab und stellen Sie den beheizbaren Magnetrührer vorsichtig (**heiß!**) beiseite. Stellen Sie den Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Stopfen für 3-5 Minuten ins Eisbad. Schwenken Sie gelegentlich vorsichtig den Kolben, um das Kühlen zu beschleunigen.

Entfernen Sie nun den Rückflusskühler und fügen Sie durch den großen Trichter 0,02 g K_2CO_3 zu. Verschließen Sie dann den Hals mit einem Glasstopfen und schütteln Sie den Kolben mehrmals. Stellen Sie das Kühlwasser ab, schrauben Sie die Schlauchanschlüsse vom Rückflusskühler ab. Lassen Sie das restliche Wasser aus dem Kühler ausfließen und legen Sie ihn sofort in den Behälter für benutzte Glasware. Lösen Sie die Klammer aber belassen Sie den Kolben im Eisbad.

Schritt 5. Wägen Sie den mit Ihrem Studentencode beschrifteten 10 mL Auffangkolben samt zugehörigem Glasstopfen. Notieren Sie diesen Wert im entsprechenden Feld weiter unten. Geben Sie das kleine Magnetrührstäbchen in den birnenförmigen 50 mL Destillationskolben. Schrauben Sie die Schlauchanschlüsse an den Liebigkühler und befestigen Sie diesen mit der roten Klammer am Stativ. Drehen Sie das Wasser diesmal vorsichtig selbst auf und überprüfen Sie, ob die Verbindungen dicht sind.

Schritt 6. Bauen Sie die Destillationsapparatur gemäß Abb. 2 auf; verwenden Sie für alle Schliffverbindungen Teflonhülsen und an den gekennzeichneten Stellen Schliffklammern. Befestigen Sie zuerst zwei 10 mL und einen 50 mL Auffangkolben an der Destillationsspinne. Zur Vervollständigung der Apparatur schließen Sie dann den Vakkumschlauch des Manometers an die Destillationsspinne an. Schließen Sie die Wasserstrahlpumpe an den anderen Ausgang des Manometers an. Befestigen Sie die Apparatur in der passenden Höhe über dem beheizbaren Magnetrührer. Verwenden Sie die Laborhebebühne zum Stützen der Auffangkolben.

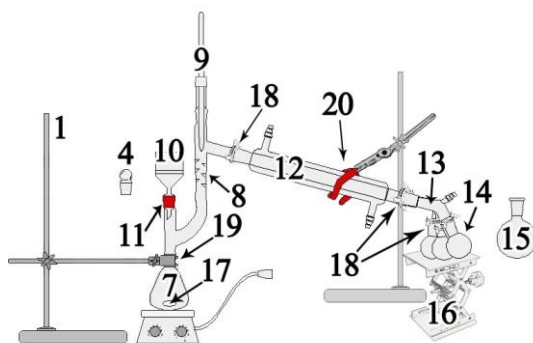


Abb. 2. Aufbau für die Schritte 5 bis 10 der Synthese;
siehe Seite 4-5 für die Nummerierung der Geräte

Schritt 7. Stellen Sie den beheizbaren Magnetrührer zur Seite. Stecken Sie die Glasfritte in den Gummikonus und setzen Sie diesen auf den Claisen-Aufsatz. Drehen Sie die Wasserstrahlpumpe auf und schalten Sie das digitale Manometer an. Entfernen Sie den Dreihalskolben aus dem Eisbad und trocknen Sie ihn ab. Überführen Sie das Reaktionsgemisch aus dem Dreihalskolben vorsichtig in die Glasfritte. (**Achtung! Wenn Sie dies zu rasch machen, kann die Mischung teilweise in den gebogenen Teil des Claisen-Aufsatzes gesaugt werden.**) Wenn Sie fertig sind, drehen Sie die Wasserstrahlpumpe ab und ersetzen Sie die Fritte durch einen Glasstopfen; verwenden Sie wieder eine Teflonhülse.

Schritt 8. Umwickeln Sie den Destillationskolben und den Claisen-Aufsatz bis zum Thermometeransatz eng mit Aluminiumfolie. Stellen Sie den beheizbaren Magnetrührer wieder unter die Apparatur und schalten Sie Rührer und Heizung ein (Position 6). **Drehen Sie die Wasserstrahlpumpe nicht auf!** Sammeln Sie das destillierte Lösungsmittel im 50 mL Auffanggefäß. Wenn die Lösungsmitteldestilla-

tion beendet ist, stellen Sie Heizung und Rührung ab und entfernen Sie vorsichtig (**heiß!**) den Magnetrührer. Ersetzen Sie das Auffanggefäß mit dem destillierten Lösungsmittel durch ein neues 10 mL Auffanggefäß. Verschließen Sie das 50 mL Auffanggefäß mit einem Glasstopfen und übergeben Sie dieses dem Laborassistenten.

Schritt 9. Entfernen Sie die Folie und stellen Sie den birnenförmigen Rundkolben für 2-3 Minuten ins Eisbad, um die Temperatur unter die Raumtemperatur zu senken. Entfernen Sie das Eisbad, trocknen Sie den Kolben mit einem Wischtuch. Stellen Sie den Magnetrührer unter den Kolben. (**Achtung! Die Heizplatte ist möglicherweise noch heiß!**) Beginnen Sie zu rühren. Umwickeln Sie den Kolben wieder eng mit Aluminiumfolie. Drehen Sie die Wasserstrahlpumpe auf. Wenn sich das Vakuum stabilisiert hat (beobachten Sie die Anzeige auf den Digitalmanometer), schalten Sie die Heizung an (Position 6). Beobachten Sie den Beginn der Destillation des gewünschten Produktes und sammeln Sie die ersten 3-5 Tropfen in einem nicht beschrifteten Auffanggefäß. Drehen Sie anschließend die Spinne und sammeln Sie das Zielprodukt in dem mit Ihrem Studentencode beschrifteten Auffanggefäß. Notieren Sie den Siedepunkt und den von der Digitalanzeige abgelesenen Druck im entsprechenden Feld weiter unten.

Schritt 10. Wenn die Destillation des Zielprodukts abgeschlossen wurde, stellen Sie die Heizung ab, entfernen Sie die Folie und stellen Sie den Magnetrührer (**heiß!**) zur Seite. Kühlen Sie die Apparatur mit dem Eisbad auf Raumtemperatur. **Bitten Sie den Laborassistenten darum, das Vakuum auszuschalten und den Schlauch abziehen.** Nehmen Sie das Auffanggefäß mit dem Zielprodukt von der Spinne und verschließen Sie es sofort mit dem beschrifteten Glasstopfen. Sollte dabei die Teflonhülse im Auffanggefäß hängen bleiben, versuchen Sie nicht, sie heraus zu ziehen. Stellen Sie das Auffanggefäß in den 50 mL Plastikbecher (gekennzeichnet "For the receiver with the product"). Stecken Sie danach sofort ein neues Auffanggefäß an die Spinne und befestigen es mit einer Schlißklammer. **Lassen Sie die Apparatur so stehen.**

Schritt 11. Messen Sie den Brechungsindex (**vor dem Wägen**) entsprechend nachstehender Anleitung. Notieren Sie die Temperatur, die am Refraktometer angezeigt wird.

Wägen Sie das Auffanggefäß mit dem Zielprodukt zusammen mit dem beschrifteten Stopfen. Rechnen Sie Masse und Ausbeute Ihres Produktes aus (nehmen Sie für die Masse der Teflonhülse 149 mg an). Die molare Massen von 3-Methylthiophen und dem Produkt betragen 98 bzw. 177 g mol⁻¹.

Q2. Notieren Sie die Ergebnisse in der folgenden Tabelle.

#	Gemessene Größe	Wert	Einheit
1	Masse des Auffanggefäßes mit Glasstopfen		g
2	Masse des Produktes		g
3	Ausbeute des Produktes		%
4	Brechungsindex des Produktes		-
5	Temperatur am Refraktometer		°C
6	Siedepunkt des Produktes		°C
7	Druck am Siedepunkt		mmHg

REFRACTO 30GS – BEDIENUNGSANLEITUNG

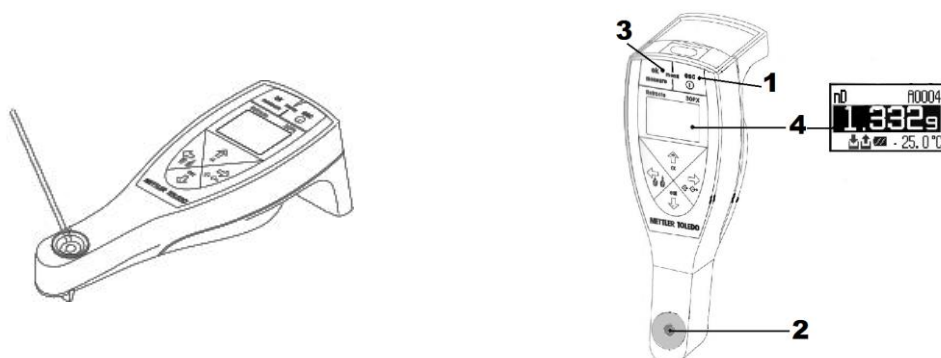


Abb. 3. Bedienung des Refracto 30GS

1. Um das Refracto 30GS einzuschalten, halten Sie den "ESC"-Knopf (1) so lange gedrückt, bis sich die Digitalanzeige einschaltet: Das Gerät ist nun einsatzbereit. Nach 10 Minuten Nichtbenutzung schaltet es sich automatisch ab.
2. Wischen Sie die Messzelle (2) und den Glasstab mit einem Wischtuch ab, das mit dem "cleaning solvent" befeuchtet wurde. Trocknen Sie beide mit einem anderen Wischtuch ab.
3. Vergewissern Sie sich, dass die zu messende Probe Raumtemperatur erreicht hat und homogen ist.
4. Bringen Sie mit Hilfe des Glasstabs 2-3 Tropfen der Probe auf die Messzelle (2).
5. Zum Starten der Messung halten Sie den OK-Knopf (3) bis zum Piepston gedrückt.
6. Lesen Sie die Werte für Brechungsindex und Temperatur von der Digitalanzeige (4) ab und notieren Sie die Ergebnisse in den entsprechenden Feldern.
7. Reinigen Sie Messzelle und Glasstab.

Q3. Zeichnen Sie die Struktur Ihres Produktes und geben Sie den verwendeten Katalysator an, indem Sie Ihre Ergebnisse mit den gegebenen Literaturwerten vergleichen.

Q4. Zeichnen Sie die Strukturen der reaktiven Zwischenprodukte, die vom 3-Methylthiophen zu den Substanzen **T1** bzw. **T2** führen und die Regioselektivität der jeweiligen Reaktion bestimmen.

Q5. Notieren Sie, welches Produkt (**T1** oder **T2**) bei der direkten Bromierung von 3-Methylthiophen mit NBS unter den unten angegebenen Bedingungen/Katalysatoren entsteht.

ZnBr ₂	
Dibenzoylperoxid	
LiBr in AcOH	
sichtbares Licht oder UV-Licht	

Q6. Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen, die im jeweiligen ersten Schritt der Synthese von **T3** und **T4** (s. Schema 1) gebildet werden.

Aufgabe 2. Analyse einer gelösten Chrom-Vanadium-Legierung

Antiferromagnetische Materialien zeigen vielversprechende Eigenschaften für die Entwicklung von Speichermedien mit ultra-hoher Datendichte. So besteht etwa die kleinste magnetische Speichereinheit der Welt gerade einmal aus 12 Atomen. Chrom-Vanadium-Legierungen zeigen bei Minusgraden antiferromagnetische Eigenschaften. Es ist klar, dass die Zusammensetzungen von Legierungen, die in verschiedenen Hi-Tech-Anwendungen zum Einsatz kommen, genau kontrolliert werden müssen.

In dieser Aufgabe werden Sie eine wässrige Testlösung analysieren, die eine aufgeschlossene Chrom-Vanadium-Legierung simuliert. Die Aufgabe umfasst zwei Schritte:

- I. Oxidation von Vanadyl (VO^{2+}) zu Vanadat (VO_3^-) in der Testlösung mit Hilfe von Kaliumpermanganat und anschließender Bestimmung von **Vanadium** (Beachten Sie, dass Chrom(III) unter diesen Bedingungen nicht oxidiert wird.).
- II. Oxidation der Testlösung mit Ammoniumperoxodisulfat und anschließender Bestimmung des **Gesamtgehalts an Vanadium und Chrom** durch Titration mit Mohrschem Salz (Ammoniumeisen(II)-sulfat).

Arbeitsvorschrift

Hinweise:

- *Die Menge an Vanadium und Chrom soll in mg pro 100 mL Testlösung angegeben werden.*
- *Beginnen Sie mit Teil A, da die Oxidation der Testlösung (Vorbereitung für die Analyse in Teil C) Zeit benötigt, die Sie für andere Teilaufgaben verwenden können.*
- *Bei der Vollpipette sind 10,00 mL das Volumen zwischen oberer und unterer Marke, nicht der Gesamtinhalt.*

Teil A. Vorbereiten der Lösung für die Bestimmung des Gesamtgehalts an Chrom und Vanadium

1. Transferieren Sie ein 10,00 mL Aliquot Ihrer **Testlösung** in das 150 mL Becherglas und geben Sie 20 mL der 1 M Schwefelsäure zu (mit dem 25 mL Messzylinder).
2. Fügen Sie 6-8 Tropfen der 0,3% Silbernitratlösung (als Katalysator) zu und erwärmen Sie die Mischung auf der Heizplatte auf 70-80 °C (Heizschalter auf 3), bis an der Glaswand Kondensation erkennbar wird.
3. Geben Sie mit dem 100 mL Messzylinder 20 mL der 10% Ammoniumperoxodisulfatlösung zur erwärmten Mischung.
4. Erwärmen Sie weiter bis zum Erreichen einer **Gelbfärbung**, die die Bildung von Dichromat anzeigt.

Hinweis: Sie können die Bestimmung von Vanadium (Teil B, 1-6) während des Erwärmens durchführen.

5. Heizen Sie nach Erreichen dieser Gelbfärbung für weitere 10 bis 15 Minuten (Heizschalter auf 3), um den Überschuss des Ammoniumperoxodisulfats zu zersetzen. (Diese Zersetzung ist beendet, wenn Sie in der Lösung keine kleinen Bläschen mehr sehen.)
6. Kühlen Sie die Lösung auf **Raumtemperatur**.
7. Überführen Sie die Lösung aus dem 150 mL Becherglas **quantitativ** in den 100 mL Messkolben, füllen Sie mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und schütteln Sie gründlich.

Teil B. Volumetrische Bestimmung von Vanadium

1. Transferieren Sie mit der 5 mL Messpipette ein Aliquot von 5,00 mL der ursprünglichen Testlösung in einen der Erlenmeyerkolben.
2. Geben Sie tropfenweise 0,03 M Kaliumpermanganatlösung vorsichtig zu (nach jeder Zugabe schütteln) bis eine zarte rosarote Farbe erscheint, die beständig ist. Entfernen Sie dann den Überschuss von Kaliumpermanganat durch tropfenweise Zugabe von 0,03 M Oxalsäurelösung (ebenfalls nach jeder Zugabe schütteln) bis die Färbung in ein **fahles Blau** gewechselt hat. Lassen Sie die Lösung etwa 1 Minute stehen, um sicher zu gehen, dass die rosarote Farbe vollständig verschwunden ist.
3. Geben Sie mit dem 25 mL Messzylinder 10 mL der 1 M H_2SO_4 Lösung in den Erlenmeyerkolben.
4. Fügen Sie 2-3 (**nicht mehr!**) Tropfen des Indikators hinzu und schwenken Sie gut um. Lassen Sie den Kolben 2-3 Minuten stehen. Dabei entsteht eine **violette** Färbung.
5. Füllen Sie die Bürette mit der Lösung von Mohrschem Salz. Verwenden Sie den mit "Waste" beschrifteten 100 mL Plastikbecher zum Ablassen überflüssiger Lösung. Notieren Sie den Anfangsstand der Bürette.
6. Titrieren Sie die Lösung im Erlenmeyerkolben mit der Lösung des Mohrschen Salzes bis zum Farbumschlag nach **reinem Hellgrün** (erfolgt über einen Graubraunton).
7. Lesen Sie den Endstand der Bürette ab. Wiederholen Sie die Titration so oft wie nötig.

Q1. Geben Sie Ihre Ergebnisse auf dem Antwortbogen an.

Teil C. Volumetrische Bestimmung des Gesamtgehalts an Chrom und Vanadium in der Testlösung.

1. Waschen Sie die 10,00 mL Vollpipette mit dest. Wasser und spülen Sie sie einmal mit der Lösung aus dem 100 mL Messkolben, die Sie in Teil A erhalten haben.
2. Pipettieren Sie ein 10,00 mL Aliquot dieser Lösung in einen Erlenmeyerkolben und fügen Sie 10 mL 1 M H_2SO_4 Lösung (25 mL Messzylinder) hinzu.
3. Geben Sie 3-4 Tropfen Indikator zu, schwenken Sie gut um und lassen Sie den Kolben 3-4 min stehen. Es entsteht eine **Rotfärbung**.
8. Füllen Sie die Bürette mit der Lösung von Mohrschem Salz. Verwenden Sie den mit "Waste" beschrifteten 100 mL Plastikbecher zum Ablassen überflüssiger Lösung. Notieren Sie den Anfangsstand der Bürette.
4. Titrieren Sie die Lösung im Kolben mit der Lösung des Mohrschen Salzes bis zum Umschlag in ein **helles Gelbgrün**.
5. Lesen Sie den Endstand der Bürette ab. Wiederholen Sie die Titration so oft wie nötig.

Q2. Geben Sie Ihre Ergebnisse auf dem Antwortbogen an.

Teil D. Fragen und Auswertung der Daten

Q3. Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen auf für die Reaktionen, die stattfinden bei:

- a) der Oxidation der Testlösung mit **Kaliumpermanganat**
- b) der Titration des Vanadats mit Mohrschem Salz

Q4. Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen auf für die Reaktionen, die stattfinden bei:

- a) der Oxidation der Testlösung mit **Ammoniumperoxodisulfat**

b) der Titration der oxidierten Lösung mit Mohrschem Salz

Q5. Berechnen Sie die Konzentrationen der Testlösung an a) V(IV) und b) Cr(III).

Geben Sie die Menge der Metalle in **mg pro 100 mL Testlösung** an.

Q6. Diese Arbeitsvorschrift kann nicht für die Bestimmung von Chrom und Vanadium in Stahl verwendet werden, wenn die Proben mit konz. HCl aufgeschlossen wurden. Geben Sie abgestimmte Gleichungen für zwei Reaktionen an, die dies begründen können.

Aufgabe 3: Kinetische Untersuchung von Diclofenac (DCF)

Zur Untersuchung von medizinischen Wirkstoffen wurden in den letzten zehn Jahren die kinetischen Methoden mit photospektrometrischer Bestimmung intensiv erforscht und weiterentwickelt. Vorteile dieser Methoden sind unter anderem einfache Durchführung, geringe Kosten, breite Verfügbarkeit sowie erhöhte Selektivität.

In dieser Aufgabe werden Sie:

- Diclofenac (DCF) in einem Arzneimittel bestimmen, indem Sie die Kinetik der Oxidation des Wirkstoffs verfolgen;
- und deren Reaktionsordnung bezüglich DCF bestimmen.

Q1. In Abbildung 4 ist der Verlauf der wellenlängenspezifischen Absorption im Zuge der Oxidation von DCF durch KMnO_4 dargestellt, wobei die Ziffern 1 bis 10 den Reaktionsfortschritt bezeichnen. Vervollständigen Sie nachstehende Tabelle. Schlagen Sie vor, welche Wellenlängen für die photometrisch kinetischen Bestimmung von DCF geeignet sind. Geben Sie für diese jeweils die Richtung der Absorptionsänderung an (ansteigend mit $\uparrow$; abfallend mit $\downarrow$).

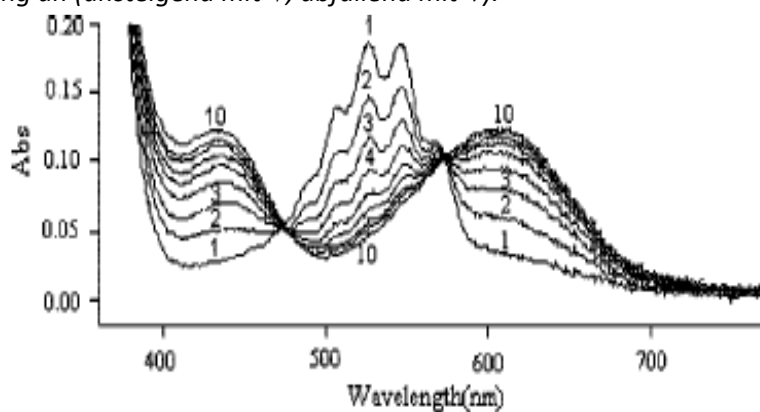


Abb. 4: DCF Oxidation durch KMnO_4

#	Wellenlänge, nm	"Ja" oder "Nein" und Richtung
1	420	
2	480	
3	520	
4	580	
5	610	

Arbeitsvorschrift

Teil A: Aufbau des Photometers

Setzen Sie die Laborgeräte wie in Abbildung 5 gezeigt zusammen: Verbinden Sie **1** (Photometer 525 nm) und **2** (Thermostat) via USB mit dem Netbook. Schließen Sie **2** (Thermostat) mit dem Kabel „Thermo“ an die Stromversorgung an Ihrem Arbeitsplatz an. Schieben Sie **3** (Küvette) seitlich in das Photometer, setzen Sie **2** (Thermostat) auf und stellen Sie diesen Aufbau auf den Magnetrührer **4**.

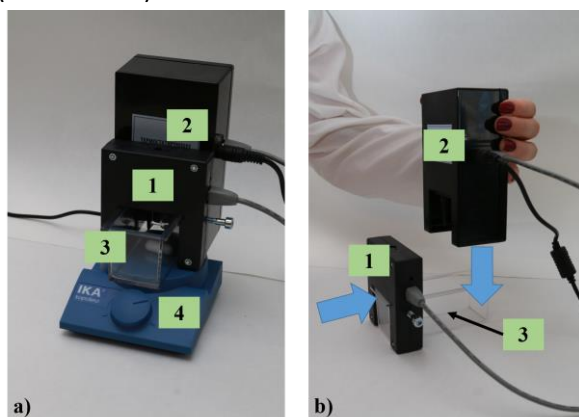


Abb. 5: Aufbau des Photometers

Hinweise:

- **Verbinden Sie alle Kabel und schließen Sie Ihr Netbook an die Stromversorgung an, bevor Sie die Geräte starten.**
- **Wenn sich nur eine statt zwei Benutzeroberflächen nach Programmstart öffnen, starten Sie das Programm erneut.**
- **Unterbrechen Sie keine USB-Verbindung während einer Messung. Bei Unterbrechung erscheint eine Fehlermeldung. Starten Sie dann das Programm erneut.**
- **Sollte sich ihr Netbook in den Ruhezustand versetzen, klicken Sie den „Setup“-Button zur Reinitialisierung der Messanordnung.**
- **Sollten Sie chaotische Temperaturänderungen feststellen, starten Sie die Messung erneut.**

Teil B: Erstellung der Kalibrierkurve:

Alle Messungen, die zur Erstellung der Kalibrierkurve benötigt werden, sind bei 30°C und konstanten Anfangskonzentrationen von KMnO_4 und H_2SO_4 durchzuführen. Die DCF-Konzentration wird variiert, indem vier verschiedene Aliquote (0,2; 0,4; 0,6; und 0,8 mL) von der DCF-Stammlösung verwendet werden.

- 1) Überführen Sie 5 mL der 1 M H_2SO_4 -Lösung (Messzylinder) und 0,2 mL der DCF-Stammlösung (2 mL Messpipette) in den 100 mL Messkolben. Füllen Sie bis zur Markierung mit destilliertem Wasser, verschließen und schütteln Sie den Messkolben.
- 2) Geben Sie den Kolbeninhalt in die Küvette, verwenden Sie das mittelgroße Magnetrührstäbchen und starten Sie den Rührvorgang (Rührgeschwindigkeit gemäß Abb. 5a einstellen, sodass intensiv gerührt wird)

- 3) Starten Sie das Programm "Chemistry-Practicum". Das Programm erkennt die externen Geräte automatisch. Sie sehen zwei Benutzeroberflächen mit Diagrammen: Absorption D gegen Zeit t (in Sek.) und Temperatur T (in °C) gegen Zeit t (in Sek.)
- 4) Stellen Sie in den entsprechenden Fenstern folgende Parameter in der Menüzeile ein (Abb. 6):
 - Im Fenster des Absorptionsdarstellung: Fixieren Sie mit dem  Icon (neben dem  -Button) die x-Achse an die Bildschirmbreite.
 - Im Fenster des Absorptionsdiagramms: Stellen Sie mit dem  Icon den Absorptionsbereich von -0,1 bis 1,1 ein.
 - Im Fenster des Absorptionsdiagramms: Geben Sie „2“ (anstatt „1“) als Messintervall an.
 - Im Fenster des Temperaturdiagramms: Wählen Sie „Precisely“ im Menü „Precisely/Roughly“ und stellen Sie im Pop-Up „T = X“ die Temperatur auf 30 °C ein.
 - Im Fenster des Absorptionsdiagramms: Kalibrieren Sie das Photometer mit dem „Setup“-Button.

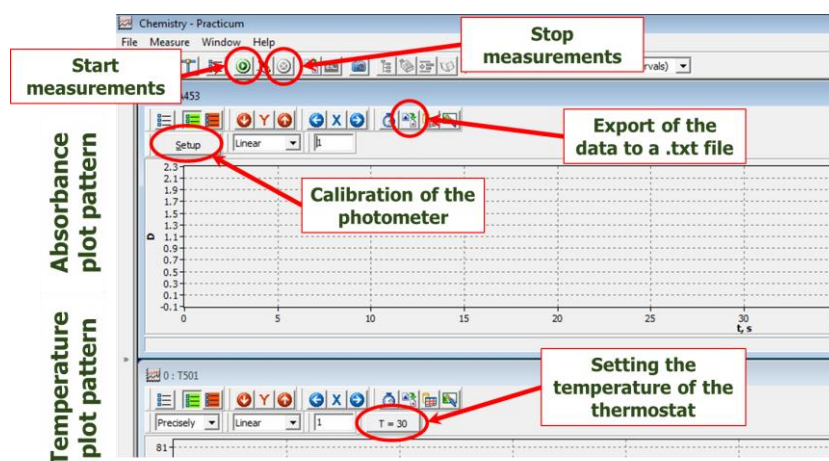


Abb. 6. "Chemistry-Practicum"-Programmoberfläche

Die Parameter müssen nur einmal vor der ersten Messung eingestellt werden.

- 5) Starten Sie eine Messung mit dem  Icon, damit die Thermostatlampe die Lösung erwärmt. Warten Sie, bis sich die Zieltemperatur eingestellt hat (Thermostatlampe erlischt). Stoppen Sie die Messung mit dem  Icon (wird erst bei Messung aktiviert).
- 6) Klicken Sie in das Absorptionsfenster, um es zu aktivieren. Nehmen Sie 2 mL der KMnO_4 – Lösung mit einer 2 mL Messpipette auf, starten Sie die Messung mit dem  Icon und geben Sie die KMnO_4 –Lösung schnell in die Küvette, indem Sie die Pipette durch Druck auf den Kolben der Pipettierhilfe ausblasen..

Stellen Sie sicher, dass die Temperatur vor Zugabe der KMnO_4 -Lösung 30°C beträgt.

- 7) Verfolgen Sie den Verlauf der Absorptionskurve am Bildschirm über 50 Sekunden ab Zugabe der KMnO_4 –Lösung und stoppen Sie dann die Messung mit .

- 8) Im Fenster des Absorptionsdiagramms: Speichern Sie die Messdaten mit dem  Icon („Export all the data collected in an external file“) auf dem **Desktop** (Dateiname: „DCF2“, „DCF4“, „DCF6“ bzw. „DCF8“ für das jeweilige Experiment).

Hinweise:

- **Benutzen Sie ausschließlich die angegebenen Dateinamen.**
 - **Speichern Sie Ihre aktuellen Messdaten am Desktop, bevor Sie die folgende Messung starten, um einen Datenverlust zu vermeiden!**
 - **Stellen Sie sicher, dass das Fenster mit dem Absorptionsdiagramm bei der Datenspeicherung aktiv ist. Ansonsten speichern Sie unbrauchbare Daten oder erhalten eine Warnung.**
- 9) Entsorgen Sie den Küvetteninhalt in die Abfallflasche und reinigen Sie die Küvette mit destilliertem Wasser. Mit dem schwarzen Magneten bewahren Sie das Rührstäbchen davor in das Abfallgefäß zu fallen. Trocknen Sie Küvette und Thermostatlampe (vorsichtig!).
- 10) Wiederholen Sie die Schritte 1, 2 und 5-9 mit den anderen Aliquoten der DCF-Stammlösung.

Teil C:

1. Untersuchung des DCF-haltigen Arzneimittels („Control“)

- 1) Reinigen Sie den 100 mL Messkolben und bereiten Sie die Mischung wie oben beschrieben vor (0,4 mL Aliquot von „Control“ anstelle der DCF-Stammlösung).
- 2) Wiederholen Sie die Schritte 1, 2 und 5-9 wie in Teil B beschrieben. Speichern Sie die Messdaten als „DCFmed“.
- 3) Wiederholen Sie, falls nötig, die Messung.

2. Auswertung der experimentellen Daten

- 1) Öffnen Sie die Excel-Datei auf Ihrem USB-Stick. Fügen Sie nacheinander die gespeicherten Daten in die Excel-Datei ein (Öffnen des jeweiligen txt-Files, „select all“, „copy-paste“). Verwenden Sie für jeden Datensatz das vorgesehene Excel-Sheet. Dort werden die Zeit t/s in Spalte A und Absorption in Spalte B gezeigt.
- 2) Ignorieren Sie die Werte vor dem Maximum der jeweiligen Messung. Plotten Sie Spalte B gegen Spalte A. Verwenden Sie das „Insert Scatter“-Icon wie Abbildung 7 zeigt.

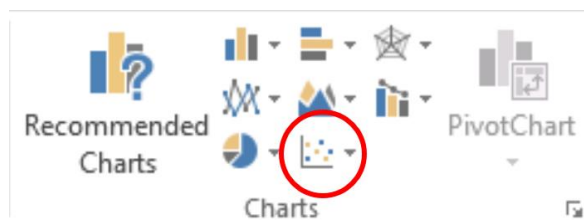


Abb. 7. Position des „Insert Scatter“-Icons

- 3) Verwenden Sie die ersten 15 bis 20 der verbleibenden Datenpunkte (linearer Bereich) für die lineare Regression („linear trend line“) und lassen Sie sich die Parameter (R^2 und Gleichung)

anzeigen. Stellen Sie sicher, dass das Bestimmtheitsmaß R^2 größer 0,98 ist. Verringern Sie dafür, falls notwendig, die Anzahl der verwendeten Datenpunkte durch Weglassen der hinteren Messpunkte. Bestimmen Sie den Wert der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Absorptionsänderung.

Hinweis: Sie erhalten null Punkte, wenn weniger als 12 Datenpunkte verwendet werden.

- 4) Werten Sie analog die experimentellen Daten der anderen DCF-Konzentrationen und des Arzneimittels „Control“ aus.
- 5) Berechnen Sie die DCF-Konzentrationen der jeweils verwendeten Reaktionsmischung in den Küvetten in mg/L. Schreiben Sie die DCF-Konzentrationen und Anfangsgeschwindigkeiten in die zugehörige Zelle des Excel-Sheets „Results“.
- 6) Plotten Sie die Kalibriergerade in „Results“ und verwenden Sie diese zur Bestimmung der DCF-Konzentration im Arzneimittel („Control“). Tragen Sie die Koeffizienten der linearen Regression der Kalibriergerade in die zugehörigen Zellen des Excel-Sheets „Results“ ein. Berechnen Sie die DCF-Konzentration im Arzneimittel.
- 7) Schreiben Sie den gewählten Wert in die Zelle F10 im „Results“-Sheet.
- 8) Bestimmen Sie graphisch die Reaktionsordnung bezüglich DCF und schreiben Sie den erhaltenen Wert in Zelle I3 im „Results“-Sheet.
- 9) Speichern Sie Ihre Datei und lassen Sie sich das Vorhandensein von Ergebnissen vom Laborassistenten durch Unterschrift bestätigen.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

- 1.1. Ammoniak $Q = v\Delta H_{\text{vap}} = 21,3 \text{ kJ}$; $W = vC_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1) = 2,67 \text{ kJ}$
 Chlorodifluoromethan $Q = v\Delta H_{\text{vap}} = 20,0 \text{ kJ}$; $W = vC_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1) = 4,88 \text{ kJ}$
- 1.2. U H S G **V**
- 1.3. Ammoniak $\text{COP} = Q/W = 7,98$
 Chlorodifluoromethan $\text{COP} = Q/W = 4,10$
- 2.1. d 2.2. d 2.3. b
3. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ $\text{COP} = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 2,80$
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ $\text{COP} = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 1,59$ Yes **No**
- 4.1. $T_0 = 10,4 + 1114 / (4,87 - \lg p_1) = 264 \text{ K}$
 $\Delta V = (vRT_1 / p_1) - (xvRT_0 / p_1) = 6,7 \text{ L}$
 $Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{vap}} - RT_{\text{vap}} + (C_{V(\text{gas})} - C_{V(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + vC_{V(\text{gas})}(T_1 - T_0) + p_1\Delta V = 19,8 \text{ kJ}$
 oder
 $Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{vap}} + (C_{V(\text{gas})} + R - C_{V(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + v(C_{V(\text{gas})} + R)(T_1 - T_0) = 19,8 \text{ kJ}$
- 4.2. $W = vC_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1) = 3,15 \text{ kJ}$ $\text{COP} = Q/W = 6,3$
- 4.3. Die inneren Energien der Kühlmittel sind in den Punkten 1 und 3 gleich.
 $\Rightarrow x(\Delta H_{\text{vap}} - RT_{\text{vap}} + (C_{V(\text{gas})} - C_{V(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + C_{V(\text{liq})}(T_0 - T_3) = 0, \Rightarrow T_3 = 298 \text{ K}$
- 4.4. c

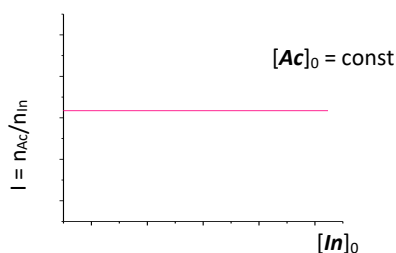
Lösung Aufgabe 2

- 1.1. Der Wert I sollte mit dem Anstieg von $[\text{Ac}]_0$ mit $[\text{In}]_0 = \text{const}$ auch ansteigen, weil der größere Anteil des Zwischenprodukts **R** nach (3b) reagiert. Der größte Wert von I wird erreicht, wenn alles **R** nach (3) reagiert
 $\Rightarrow I_{\infty} = 1/\beta$.
- 1.2. Shilovs Mechanismus enthält die Anfangsreaktion $\alpha\text{A} + \beta\text{In} \rightarrow \text{R}$ (3a')
 sowie zwei konkurrierende Reaktionen $\text{R} + \text{Ac} \rightarrow \text{P}_1$ (3b)
 $\text{R} \rightarrow \text{P}_2$ (3a'')

Die Umwandlungsgeschwindigkeiten von **In** und **Ac** werden durch die Geschwindigkeiten der Reaktionen (3a') und (3b) bestimmt, bzw.:

$$\frac{r(3b)}{r(3a')} = \frac{k(3b)[\text{R}][\text{Ac}]}{k(3a')[\text{A}][\text{In}]} = \frac{k(3b)[\text{Ac}] \cdot \frac{k(3a')[\text{A}][\text{In}]}{k(3b)[\text{Ac}] + k(3a'')}}{k(3a')[\text{A}][\text{In}]} = \frac{k(3b)[\text{Ac}]}{k(3b)[\text{Ac}] + k(3a'')}$$

in der steady-state-Annäherung für **R**. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten ist nicht von der Anfangskonzentration $[\text{In}]_0$ abhängig und auch I hängt nicht von ihr ab. Daraus ergibt sich eine Gerade parallel zur $[\text{In}]_0$ -Achse.



- 1.3. In diesem Fall steigt I ständig mit dem Anstieg von $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ bei $[In]_0 = \text{const.}$ an. die Geschwindigkeit der Reaktion (4b) ist so hoch, dass die Umwandlung von In nach Reaktion (4b) vernachlässigt werden kann.
 $\Rightarrow I \rightarrow \infty$ wenn $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ bei $[In]_0 = \text{const.}$

- 2.1. Die Gibbsenergie der Reaktion (5) bei 600 K beträgt 66 kJ/mol. Daraus ergibt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K = e^{-66000/8,314/600} = 1,8 \cdot 10^{-6} = k_5/k_{-5}$$

Es wird angenommen, dass alle Edukte und Produkte unter Standarddruck vorliegen. Dann ist

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[Br][H_2]}{k_{-5}[HBr][H]} = \frac{k_5}{k_{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

- 2.2. Die steady-state Bedingung ist für beide Radikale gleich, z.B. für das Radikal H

$$\frac{d[H]}{dt} = k_5[Br][H_2] - k_{-5}[HBr][H] - k_6[H][Br_2] = 0$$

Die Konzentrationen aller neutralen Moleküle sind gleich, sie entsprechen dem Druck 1,000 bar $\Rightarrow$

$$\frac{[H]}{[Br]} = \frac{k_5[H_2]}{k_{-5} + k_6} = \frac{k_5/k_{-5}}{1 + k_6/k_{-5}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6}}{1 + 10} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Die Gibbsenergie für Reaktion (5) unter diesen Bedingungen ergibt sich zu

$$\Delta G(5) = \Delta G^\circ(5) + RT \cdot \ln \frac{[H][HBr]}{[Br][H_2]} = [66 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot \ln(1,6 \cdot 10^{-7})] \text{ kJ/mol} = -12 \text{ kJ/mol}$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten ist dann

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[Br][H_2]}{k_{-5}[HBr][H]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \cdot \frac{[Br]}{[H]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \cdot \frac{1 + k_6/k_{-5}}{[k_5/k_{-5}]} = 1 + \frac{k_6}{k_{-5}} = 11,3$$

- 2.3. b Begründung, die von den Schülern nicht erwartet wurde:

$$\text{Aussage (b) ist richtig denn in } r_{\text{beob}} = r_5 - r_{-5} = r_5 \cdot \left(1 - \frac{r_{-5}}{r_5}\right) = r_5 \cdot (1 - e^{\Delta G/(RT)})$$

ist ΔG positiv in (2.1.) und negativ in (2.2.) und folglich ist der Term in den Klammern negativ in (2.1.) und positiv in (2.2.). Die beobachtete Geschwindigkeit r_{beob} ändert ihr Vorzeichen von negativ zu positiv entsprechend der chemischen Kopplung, da r_5 immer positiv ist.

Die Aussage (a) kann nicht richtig sein, da $r_5 = k_5[H_2][Br]$ und der Wechsel von $[Br]$ in der Aufgabe nicht spezifiziert sind. k_5 und $[H_2]$ sind in (2.1.) und (2.2.) gleich. Die Hinreaktion in (2.2.) kann schneller oder langsamer sein.

Aussage (c) kann aus denselben Gründen nicht zutreffend sein.

- 3.1. Nach dem 2. Hauptsatz muss die folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\Delta G_{\text{Syst}}/\Delta T = \Delta G(7) \cdot r_7 + \Delta G(8) \cdot r_8 \leq 0 \Rightarrow r_7 \leq r_8 \cdot (-\Delta G(8))/\Delta G(7) = (481,2/46) \cdot 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Das ist die maximal mögliche Geschwindigkeit der gekoppelten Reaktion.

- 3.2. In diesem Fall ändert sich die Gibbsenergie für beide Reaktionen:

$$\Delta G'(7) = \Delta G(7) - RT \cdot \ln 2 = (46,0 - 1,8) \text{ kJmol}^{-1} = 44,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G'(8) = \Delta G(8) + RT \cdot \ln 2 = (-481,2 + 1,8) \text{ kJmol}^{-1} = -479,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Die beobachtete Geschwindigkeit der Reaktion (8) verringert sich entsprechend dem Anstieg der Geschwindigkeit der Rückreaktion von (8). Bei einer so stark negativen Gibbsenergie der Reaktion (8) jedoch ist die Geschwindigkeit der Rückreaktion von (8) vernachlässigbar.

Die maximale Geschwindigkeit der Reaktion (7) ist

$$r_7 \leq r_8 \cdot (-\Delta G(8'))/\Delta G(7') = (479,4/44,2) \cdot 6,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Die relative Zunahme der maximalen Geschwindigkeit ist praktisch vernachlässigbar:

$$r_7'/r_7 = (6,5 \cdot 10^{-7})/(6,3 \cdot 10^{-7}) = 1,03 \quad \Rightarrow \quad r_7(\text{max}, 3.2) / r_7(\text{max}, 3.1) = 1.03$$

Lösung Aufgabe 3

1.1. Kooperation: $\beta > 1$

Hemmung: $0 < \beta < 1$

Unabhängigkeit $\beta = 1$

$$1.2. \quad K = \frac{[HG_2]}{[HG_b][G]} = \frac{[HG_2]}{[HG_a][G]} \cdot \frac{[HG_a]}{[HG_b]} = \beta \cdot K_b \cdot \frac{K_a}{K_b} = \beta \cdot K_a$$

$$2.1. \quad K_b = 2 K_a \Rightarrow [HG_b] = 2 [HG_a]$$

Massenbilanz bezogen auf H: $[H] + [HG_a] + [HG_b] + [HG_2] = [H]_0 = 1 \text{ mol/L}$

$$\text{bzw.} \quad 0,1 + 3[HG_a] + [HG_2] = 1 \text{ mol/L}$$

Massenbilanz bezogen auf G: $[G] + [HG_a] + [HG_b] + 2[HG_2] = [G]_0 = 2 \text{ mol/L}$

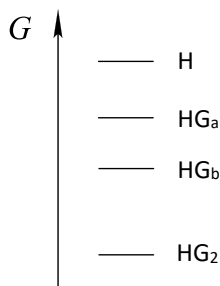
$$\text{bzw.} \quad 0,5 + 3[HG_a] + 2[HG_2] = 2 \text{ mol/L}$$

Auflösen der Gleichungen ergibt $[HG_a] = 0,1 \text{ mol/L}$ $[HG_2] = 0,6 \text{ mol/L}$ (mit $[HG_b] = 0,2 \text{ mol/L}$)

$$K_a = \frac{[HG_a]}{[H][G]} = \frac{0,1}{0,1 \cdot 0,5} = 2$$

$$\beta = \frac{[HG_2]}{[HG_a][G]K_b} = \frac{0,6}{0,1 \cdot 0,5 \cdot 4} = 3$$

2.2.



$$2.3. \quad 1) \quad [HG_2] = [HG_a] + [HG_b] = 3[HG_a]$$

$$\frac{[HG_2]}{[HG_a][G]} = \beta \cdot K_b = 12 \quad , \quad \frac{3}{[G]} = 12 \quad , \quad [G] = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$2) \quad \text{Massenbilanz für H: } [H] + 3[HG_a] + [HG_2] = 1 \text{ mol/L}$$

$$[H] + 6[HG_a] = 1 \text{ mol/L}$$

$$[H] + 12[H][G] = 1 \text{ mol/L}$$

$$[H] = 0,25 \text{ mol/L.}$$

$$3) \quad [HG_a] = K_a[H][G] = 0,125 \text{ mol/L.}$$

$$[HG_2] = 3[HG_a] = 0,375 \text{ mol/L.}$$

$$4) \quad \text{Massenbilanz für G: } [G]_0 = [G] + 3[HG_a] + 2[HG_2] = 1,375 \text{ mol/L} \quad n_0(G) = 1,375 \text{ mol/L}$$

2.4. a) $\beta = 0$: In diesem Fall wird kein HG_2 gebildet.

$$\text{Massenbilanz für H: } [H] + [HG_a] + [HG_b] = 1 \text{ mol/L} \quad [H] + 3[HG_a] = 1 \text{ mol/L}$$

$$\text{Massenbilanz für G: } [G]_0 = [G] + [HG_a] + [HG_b] = 2 \text{ mol/L} \quad [G] + 3[HG_a] = 2 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[HG_a]}{[H][G]} = 2$$

Aus diesen drei Gleichungen ergibt sich

$$[H] = 0,129 \text{ mol/L} \quad [G] = 1,129 \text{ mol/L} \quad [HG_a] = 0,290 \text{ mol/L} \quad [HG_b] = 0,580 \text{ mol/L} \quad [HG_2] = 0$$

b) $\beta \rightarrow \infty$ In diesem Fall ist die Bildung von HG_2 praktisch irreversibel, in der Lösung ist nur HG_2 präsent.

$$[H] = 0 \quad [G] = 0 \quad [HG_a] = 0 \quad [HG_b] = 0 \quad [HG_2] = 1 \text{ mol/L}$$

Lösung Aufgabe 4

1. Der Niederschlag X_2 , der sich bei der Zugabe von Bariumchlorid im saurem Bereich bildet, ist $BaSO_4$.

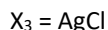
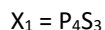
Der Niederschlag X_3 , der sich bei der Zugabe von Silbersulfat bildet, ist $AgCl$.

Der Niederschlag X_4 , der sich bei der Zugabe von Alkali bildet, kann HgO oder Ag_3PO_4 sein.

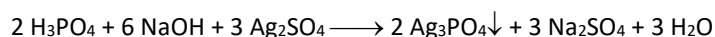
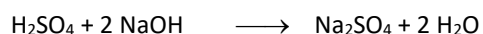
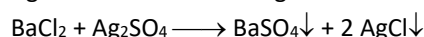
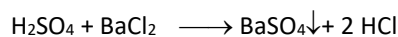
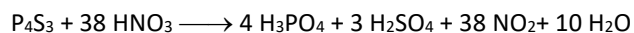
Das Stoffmengenverhältnis $n(X_4)/n(X_2)$ ist 0,931 für $n(HgO)/n(BaSO_4)$, was nicht stimmt

das Stoffmengenverhältnis $n(X_4)/n(X_2)$ ist 1,798 für $n(Ag_3PO_4):n(BaSO_4)$, multipliziert mit $4/3$ ergibt sich 2,4.

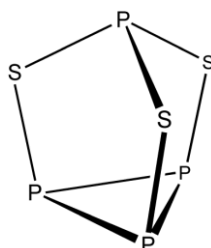
$$\Rightarrow n(\text{Ag}_3\text{PO}_4)/n(\text{BaSO}_4) = 4/3 \text{ in Übereinstimmung mit } n(\text{P})/n(\text{S}) = 4/3 \Rightarrow X_1 = \text{P}_4\text{S}_3.$$



2. Das entstandene Gas hat die molare Masse $1,586 \cdot 29 \text{ g/mol} = 46 \text{ g/mol}$: NO_2

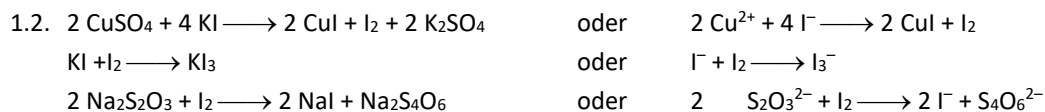
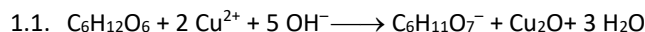


3. P_4S_3 ist ein molekularer Käfig

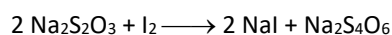
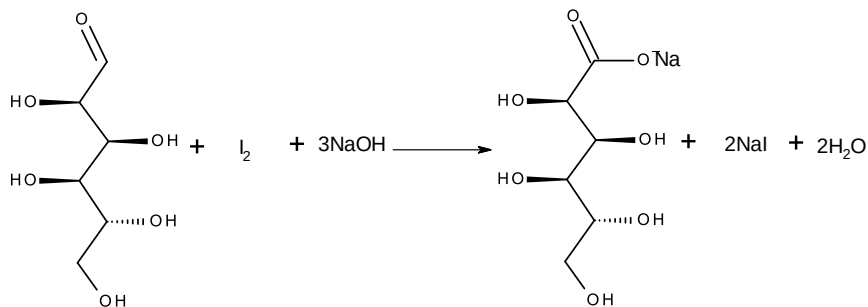
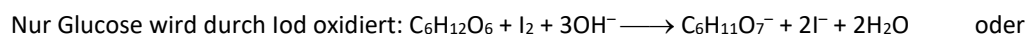
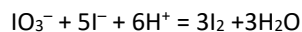


4. a) $\text{P}_4\text{S}_3 + 8 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{SO}_2$
 b) $\text{P}_4\text{S}_3 + 16 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 19 \text{SO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$
 c) $3 \text{P}_4\text{S}_3 + 16 \text{KClO}_3 \longrightarrow 16 \text{KCl} + 6 \text{P}_2\text{O}_5 + 9 \text{SO}_2$

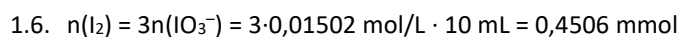
Lösung Aufgabe 5



- 1.3. Gesamtmenge Kupfer(II): $50,00 \text{ mL} \cdot 0,0400 \text{ mol/L} = 2,0000 \text{ mmol}$
 Überschuss an Iodid: $11,87 \text{ mL} \cdot 0,05078 \text{ mol/L} = 0,6028 \text{ mmol}$
 Menge Cu(II) zur Oxidation des Zuckers: $2,0000 \text{ mol} - 0,6028 \text{ mol} = 1,3972 \text{ mmol}$
 Stoffmenge des oxidierten Zuckers in 10 mL: $n(\text{Zucker}) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Cu}^{2+}) = 0,6986 \text{ mmol}$
 $c(\text{Zucker}) = 0,6986 \text{ mmol}/10,00 \text{ L} = 0,06986 \text{ mol/L}$
 Massengehalt = $180,16 \text{ g/mol} \cdot 0,06986 \text{ mol/L} = 12,6 \text{ g/L}$



- 1.5. b



$$n(\text{I}_2) = n(\text{Glucose}) = 0,4506 \text{ mmol}$$

$$c(\text{Glucose}) = 0,4506 \text{ mmol}/10,00 \text{ mL} = 0,04506 \text{ mol/L}$$

$$\text{Massengehalt an Glucose} = 180,16 \text{ g/mol} \cdot 0,04506 \text{ mol/L} = 8,12 \text{ g/L}$$

$$\text{Massengehalt an Fructose} = (12,6 - 8,12) \text{ g/L} = 4,48 \text{ g/L}$$

1.7. 0,2 L 8,12 g/L = 1,6 g an verdaulichen Kohlehydraten, das sind 0,14 BEU.

- 2.1. a) $^{18}\text{O} + p \longrightarrow n + \dots$ ^{18}F
 b) $\dots + {}^2_1\text{D} \longrightarrow {}^{18}\text{F} + \alpha$ ^{20}Ne
 c) $^{19}\text{F} + {}^2_1\text{D} \longrightarrow {}^{20}\text{F} + \dots$ p
 d) $^{16}\text{O} + \dots \longrightarrow {}^{18}\text{F} + p + n$ α

2.2.

Nucleus	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Zerfallsart	β^+	β^-	β^+	β^-

2.3. Anfängliches Verhältnis der Radioaktivitäten:

$$\frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} = \frac{\eta(^{18}\text{O} \longrightarrow ^{18}\text{F})}{\eta(^{16}\text{O} \longrightarrow ^{17}\text{F})} \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 144,7 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})}$$

Nach 5 Minuten änderte sich das Verhältnis wegen des radioaktiven Zerfalls von Fluor:

$$\frac{A_{300}(^{18}\text{F})}{A_{300}(^{17}\text{F})} = \frac{A_0(^{18}\text{F}) \cdot \exp(-5 \cdot \frac{\ln 2}{109,7})}{A_0(^{17}\text{F}) \cdot \exp(-300 \cdot \frac{\ln 2}{65})} = 23,75 \cdot \frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} = 3437 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 10^5$$

$$\frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 29$$

Der Massenanteil von H_2^{18}O ist $\omega(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{29 \cdot 20}{29 \cdot 20 + 18} = 0,97 \triangleq 97 \%$

2.4. Während der Synthese nimmt die Radioaktivität ab:

$$A_{3,5} = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot 3,5) = 581,3 \text{ MBq}$$

$$\eta = 528,2/581,3 = 0,909 \triangleq 90,9 \%$$

2.5. Die Radioaktivität im Körper sinkt durch radioaktiven Zerfall und durch Ausscheidung (z.B. über die Nieren). Der Verringerungsprozess kann als zwei konkurrierende Reaktionen erster Ordnung angenommen werden. Nach einer Stunde ist dann

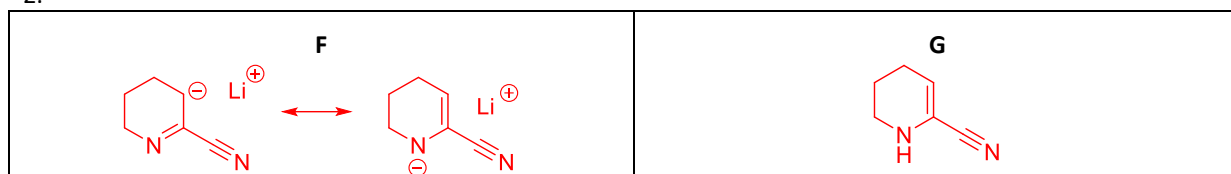
$$A_{60} = A_0 \cdot \exp(-(\lambda_1 + \lambda_2) \cdot t) = 450 \cdot \left(-\left(\exp\left(\frac{\ln 2}{109,7}\right) + \frac{\ln 2}{120}\right) \cdot 60\right) = 218 \text{ Bq}$$

Lösung Aufgabe 6

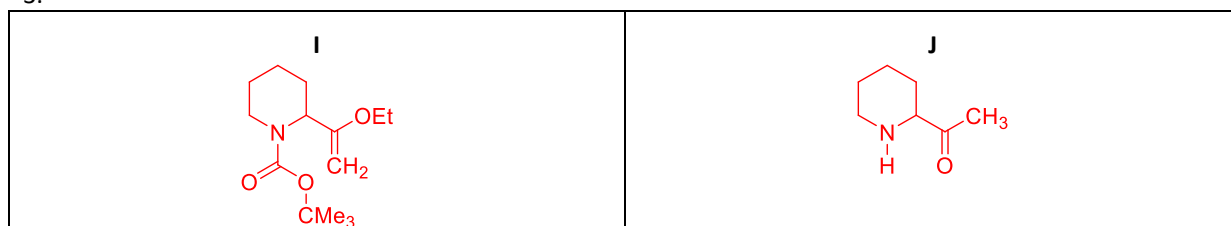
1.

A 	B 	C 	D
E 	X 	Y 	

2.

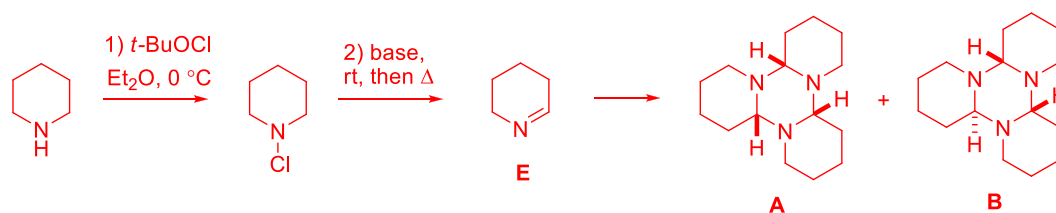


3.

**Lösungsweg**

1-2. From the given contents of C, H, and N we can calculate the molecular formulas of **A**, **B** and **E** as $(C_5H_9N)_n$. This formula corresponds to isomeric piperideines (piperidines containing one double bond). However, piperideines themselves have no 3-fold axis of symmetry. Thus, we conclude that **A** is a symmetric trimer of piperideine. **B** is another trimer of piperideine (**B** is diastereomer of **A**). Analysis of both Scheme 1 and Scheme 2 enables us to conclude that **X** and **Y** are piperidine derivatives. Therefore, compound **E** should be also piperidine derivative; most probably, this is a monomeric piperideine. It is consistent with the fact that **E** is an intermediate in both the formation of **A**, **B** and their transformation into compound **C**. The easy trimerization of **E** and its reactivity against HCN demonstrates the presence of a highly polarized bond. From three isomeric piperideines only Δ^1 -piperideine (3,4,5,6-tetrahydropyridine) has a highly polarized C=N bond; both the spontaneous trimerization and reaction with HCN seem to be impossible for other isomers. Indeed, the chlorination of piperidine produces *N*-chloropiperidine which eliminates HCl under the treatment with base affording 3,4,5,6-tetrahydropyridine.

The compound **A** is characterized by 3-fold axis of symmetry. It is possible only if **A** is an *all-cis* trimer of **E**. Compound **B** is diastereomer of **A**, i.e. **B** is a *cis,trans*-trimer of **E**.

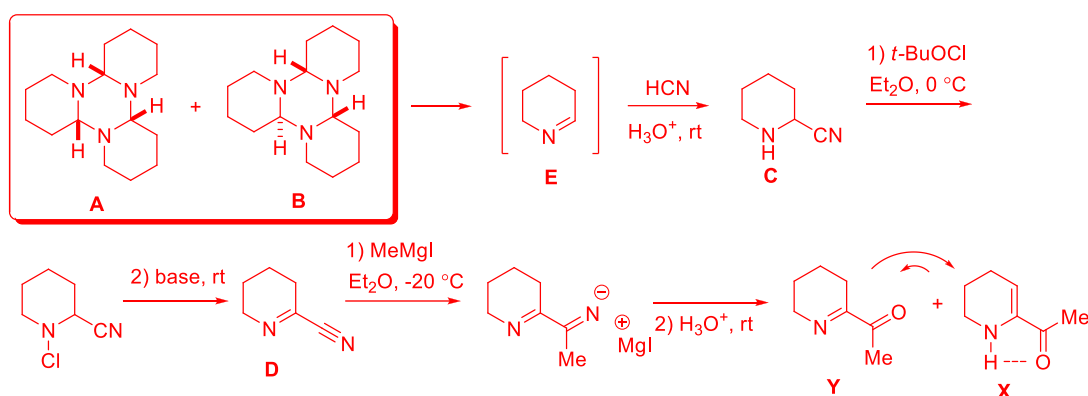


The compound **C** is the product of addition of HCN to a C=N bond of Δ^1 -piperideine **E**. Accounting for polarization of this bond, it is 2-cyanopiperidine. It was treated with *t*-BuOCl and base analogously to the treatment of piperidine at the first step of the discussed synthesis. It is reasonable to conclude that the same reagents should lead to the same type of transformation, i.e. **D** is 2-cyano-3,4,5,6-tetrahydropyridine. This conclusion is consistent with ω_N for compound **D**. If **D** has two nitrogen atoms, the molecular weight of **D** is 108. It corresponds to the molecular formula $C_6H_8N_2$. On the contrary to **E**, this molecule is stable. This stabilization is provided by the conjugation between the C=N and C $\equiv$ N bonds; this fact enables to discriminate 2-cyano-3,4,5,6-tetrahydropyridine from unstable 2-cyano-1,2,3,4-tetrahydropyridine where such stabilization is absent.

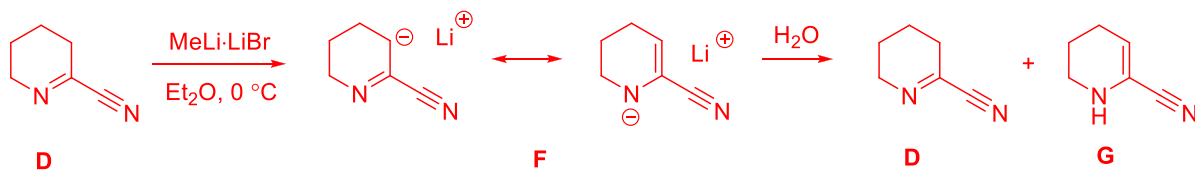
Methylmagnesium iodide can react with carbon atoms of both C=N and C $\equiv$ N bonds. The triple C $\equiv$ N bond is more polar; a positive charge on the carbon atom of the nitrile group is higher. Attack on this carbon atom has

also lower steric demands. Therefore, MeMgI should react with $\text{C}\equiv\text{N}$ bond faster than with $\text{C}=\text{N}$ bond. Moreover, this conclusion can be made without this analysis as attack onto $\text{C}=\text{N}$ bond should produce 2-methyl-2-cyanopiperidine. The tautomeric equilibrium for this compounds is impossible.

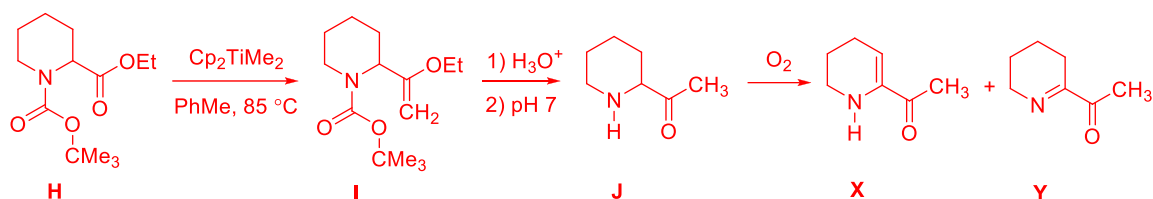
The hydrolysis of the formed imine anion affords a ketone moiety. According to the problem, this molecule occurs in equilibrium with its tautomer; **Y** being the kinetic product and **X** being the thermodynamic product. The keto-enol tautomerism is inappropriate here as enols are usually much less stable than ketones. However, the imine-enamine tautomerism is also possible in this molecule. Both tautomers have the conjugation between two double bonds; the enamine tautomer seems to be more stable due to the hydrogen bond between N–H group and the proximal ketone function. Moreover, compound **D** is a Δ^1 -piperidine derivative. The kinetic product of its transformation should be Δ^1 -piperidine derivative too. It is compound **Y**. Its enamine tautomer is compound **X**. The analysis of Scheme 2 supports this conclusion.



Similarly, tautomer of the compound **D** is 2-cyano-1,4,5,6-tetrahydropyridine (**G**). To form the mixture of compound **D** and its tautomer **G**, intermediate **F** should have the possibility to react with water by two ways (by carbon atom and by nitrogen atom). It is possible if **F** contains an anion obtained by deprotonation of **D**. The coloring of the reaction mixture is an additional argument in favor of the conjugate anion formation.

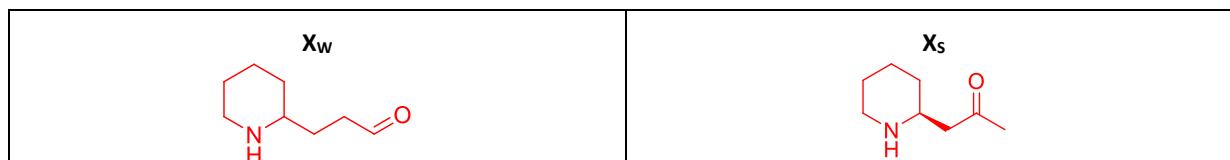


3. It is not necessary for the students to know the first reaction. The comparison of molecular formulae of compound **I** and the starting compound **H** demonstrates clearly that this transformation leads to the substitution of an oxygen atom by a CH_2 group. There are two possibilities for this substitution: 1) the transformation of the ester group into enol ether and 2) the transformation of the less reactive carbamate function into the corresponding 1-alkoxy-1-aminoalkene. In the first case, the hydrolysis of **I** should produce 2-acetylpiperidine (or its *N*-Boc derivative). In the second case, the product of hydrolysis should be 1-acetylpipecolic acid (or its ethyl ester). From the Scheme 1 it is clear that **X** and **Y** have no acyl substituent at the nitrogen atom. Moreover, the method of synthesis of **X** and **Y** described in Scheme 1 does not correspond to the presence of an ester function. Oxidation cannot remove Boc function. So, compound **J** is 2-acetylpiperidine. Its oxidation produces 2-acetylpiperidines **X** and **Y**.

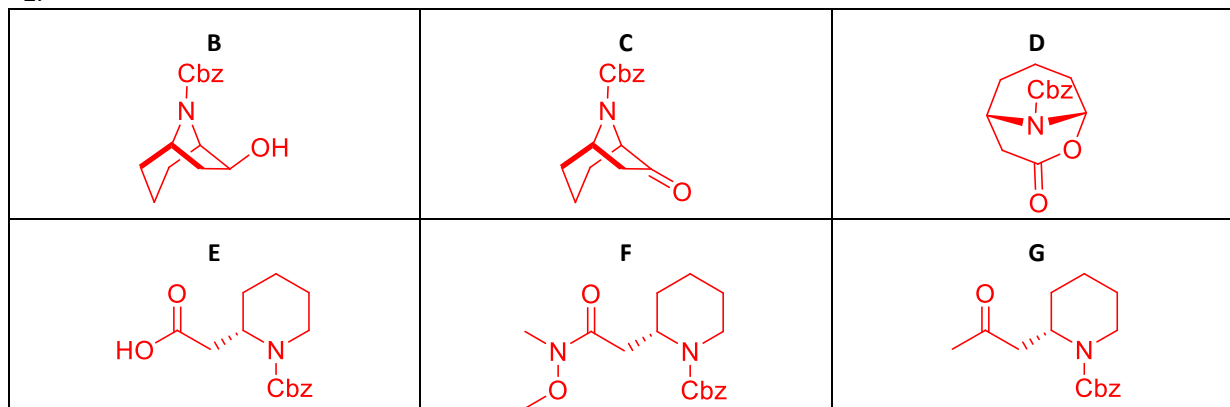


Lösung Aufgabe 7

1.

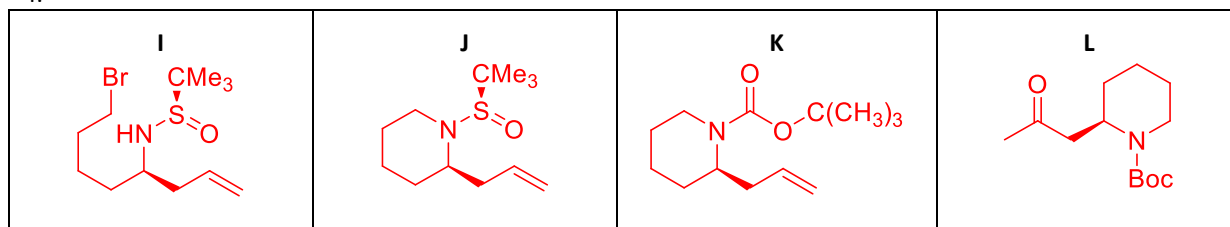


2.



3. Anzahl der möglichen Stereoisomere von A: 4

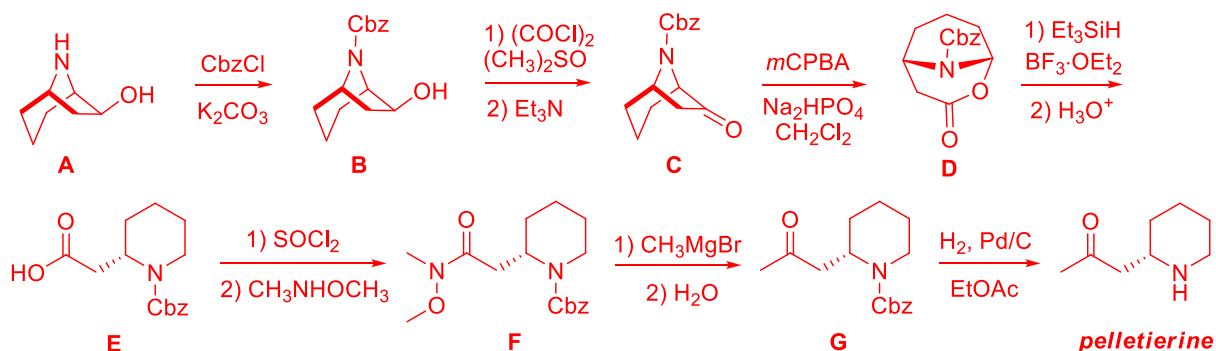
4.



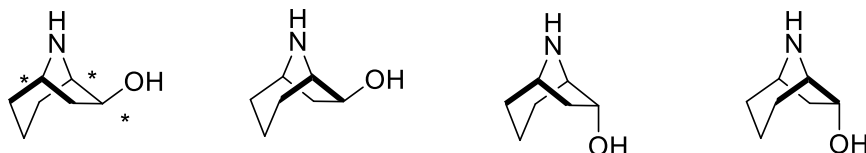
Lösungsweg

2. The first step is acylation of nortropanol. The comparison of molecular formula of **C** with the formula of **A** shows that transformation of **B** into **C** results in a loss of two hydrogen atoms. It is possible to conclude that this step is alcohol oxidation to ketone (this oxidation was discussed in Preparatory problem). Therefore, the first step is acylation of nitrogen atom. During the transformation of **E** into **F** *N,O*-dimethylhydroxylamine substitutes –OH group activated by transformation into chloride after treatment with SOCl_2 . The comparison of molecular formulae of **F** and pelletierine shows that the formation of pelletierine ((*S*)-1-(piperidin-2-yl)propan-2-one) includes the loss of Cbz protecting group (its substitution by hydrogen atom) and substitution of $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ fragment by methyl group. Analysis of all these steps enables to conclude that **G** is Cbz-protected pelletierine, **E** is 2-(*N*-Cbz-piperidin-2-yl)acetic acid and **F** is its *N*-methoxy-*N*-methylamide. Acid **E** is formed from the compound **D** by addition of two hydrogen atoms (compare molecular formulae of **D** and **E**). In turn, compound **D** is formed by introduction of one oxygen atom into ketone **C**. Even without knowledge of these reactions it is possible to conclude that oxidation of **C** produces lactone (intramolecular ester) corresponding to acid **E** (the Baeyer-Villiger oxidation). Treatment of this lactone with Et_3SiH and $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ leads to

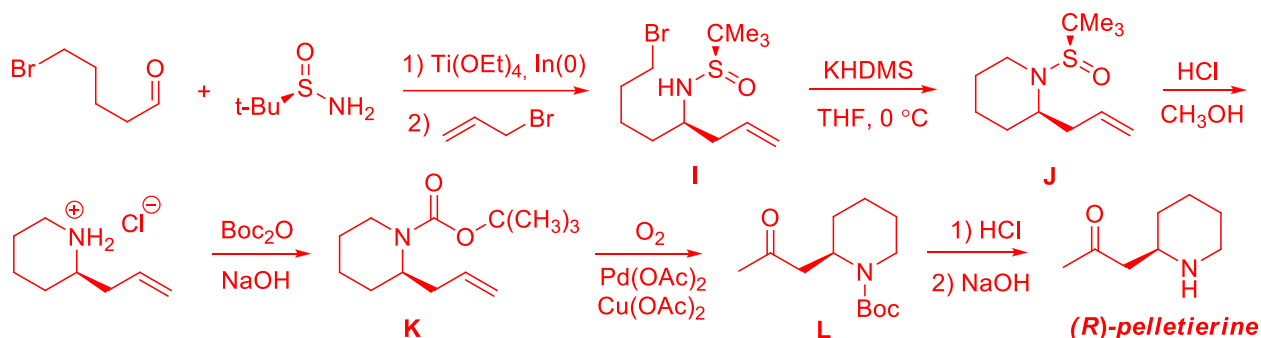
the cleavage of the ester and reduction of semiaminal moiety -NCH(R)OH to the corresponding saturated amine. Another way for solution is a comparison of structure of **C** with structure of pelletierine. This comparison shows that C(O)-CH bond should be broken. Therefore, during C-to-D transformation oxygen should be introduced into this bond. Product contains the C(O)-CH_3 and the CH-H fragments. Therefore, from two possible ways of adding two hydrogen atoms we should select the way that leads to the CH-H fragment and -COOH moiety. Other arguments are similar to the above ones.



3. Nortropanol **A** has 3 chiral centers. However, due to bicyclic structure of **A** only 4 stereoisomers can exist.



4. The knowledge of molecular formula of pelletierine allows to conclude that the last step is the removal of Boc protecting group. In other words, compound **L** is Boc-protected pelletierine. The step of **K** formation is, evidently, acylation of nitrogen atom in 2-allylpiperidine. So, **K**-to-**L** transformation is the oxidation of terminal alkenyl group into the corresponding ketone (the Wacker process). The formula of the intermediate, the structure of which is given in the scheme, enables to conclude that the base-induced **I**-to-**J** transformation is the elimination of HBr and the next step is the removal of *tert*-butylsulfinyl group. Then, the **J** formation includes a cyclization producing piperidine ring. Therefore, we can write the following structures of compounds **I-L**.



Lösung Aufgabe 8

1a. $n(\text{C}) > n(\text{O})$ ☒

$n(\text{C}) < n(\text{O})$ ☐

$n(\text{C}) = n(\text{O})$ ☐

Data insufficient ☐

1b.

Beziehung	Formel	Gleichung	1. Lösung	2. Lösung
$n(\text{H}) > n(\text{C}) > n(\text{O})$	$\text{C}_{qn}\text{H}_{q2n}\text{O}_n$	$\frac{12,01 \cdot q \cdot n}{12,01 \cdot q \cdot n + 1,008 \cdot q^2 \cdot n + 16,00 \cdot q \cdot n} = 0,5453$	2.00	7.93
$n(\text{C}) > n(\text{H}) > n(\text{O})$	$\text{C}_{q2n}\text{H}_{qn}\text{O}_n$	$\frac{12,01 \cdot q^2 \cdot n}{12,01 \cdot q^2 \cdot n + 1,008 \cdot q \cdot n + 16,00 \cdot q \cdot n} = 0,5453$	-1.21	1.32
$n(\text{C}) > n(\text{O}) > n(\text{H})$	$\text{C}_{q2n}\text{H}_n\text{O}_{qn}$	$\frac{12,01 \cdot q^2 \cdot n}{12,01 \cdot q^2 \cdot n + 1,008 \cdot n + 16,00 \cdot q \cdot n} = 0,5453$	-0.06	1.66

Es gibt nur eine positive ganzzahlige Lösung $\Rightarrow \mathbf{X1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

- 1c. Aus den Reaktionsgleichungen (1) und (2) folgt für die Formel von **X**: $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_n + 2\text{H} - 1\text{O} = \text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n-1}$.
Unter Berücksichtigung des bekannten Anteils von Wasserstoff ergibt sich

$$\frac{1,008 \cdot (4n+2)}{12,01 \cdot 2n + 1,008 \cdot (4n+2)n + 16,00 \cdot (n-1)} = 0,1194 \quad \Rightarrow n = 3 \text{ und damit } \mathbf{X} = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$$

- 1d. **X2** wird aus drei Elementen (C, H, O) aus **X** durch eine durch Monooxygenase katalysierte Reaktion gebildet $\Rightarrow$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{100 - 51,56 - 9,74}{12} : \frac{9,74}{1,008} : \frac{51,56}{16,00} = 1 : 3 : 1$$

Da die Anzahl der Wasserstoffatome gerade sein muss, ist **X2** = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ mit der Struktur $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Andere Varianten mit einer höheren geraden Anzahl von Wasserstoffatomen sind nicht mögliche, da Ethylenglykol die einzige stabile Verbindung mit der oben abgeleiteten empirischen Formel ist.

1e.

 X	 X1	 X3
--------------	---------------	---------------

2. Diagramm 1

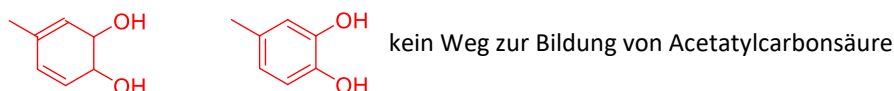
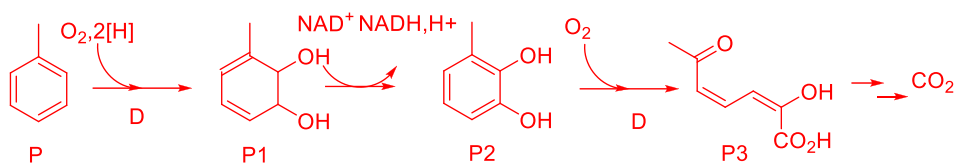
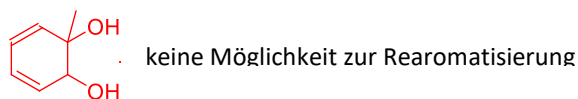
(Die Anzahl der Peaks hängt davon ab, wie oft am Tag uriniert wird (normalerweise 4 bis 6 Mal); die Masse des Gehalts an Butoxyessigsäure (**X**) im Organismus kann variieren, die Konzentration des Metaboliten im Organismus ist aber immer (auch nach einer Urinausscheidung) größer als Null.

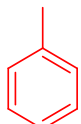
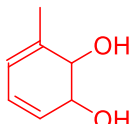
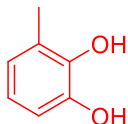
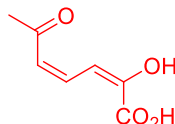
3. **P**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = (91,25/12,01) : ((100 \cdot 91,25)/1,008) = 7 : 8 \quad \Rightarrow \mathbf{P} = \text{C}_7\text{H}_8$, Toluol

Die molare Masse der in **P3** enthaltenen Säuregruppe(n) ist $100 : (6,41 \cdot 0,100) \text{ g/mol} = 156 \text{ g/mol}$

Dioxygenase fügt 2 Sauerstoffatome ein, zwei Dioxygenase-Schritte legen die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ nahe.

P3 muss eine Monocarbonsäure sein, falls es noch 7 Kohlenstoffatome enthält. Fragmente, die eine CH_3CO -Gruppe (oder eine $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe, die später in eine CH_3CO -Gruppe umgewandelt wird) enthalten, sind an der Iodoform-Reaktion beteiligt. Das legt eine Spaltung des Benzenrings am C-Atom, das mit der Methylgruppe verbunden ist, im zweiten Oxygenaseschritt nahe.



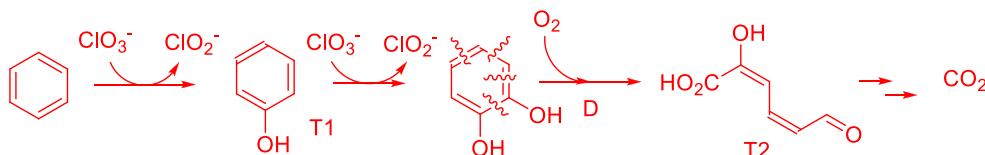
P	P1	P2	P3
			

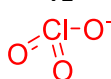
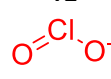
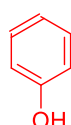
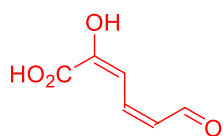
4. Überlegungen zu den Transformationen führen zu dem Schluss, dass Y1, Y2, und Y3 Anionen mit derselben Ladung sind. Die Oxygenasereaktion lässt auf Y4 = Sauerstoff schließen.

Die ersten beiden Reaktionsschritte sind gleich $\Rightarrow$ Y1 enthält ein Sauerstoffatom mehr als Y2 (T1 ist Phenol). Also muss Y2 die Zusammensetzung Y3O₂ⁿ⁻ haben.

Formal ist Y3 ein Halogenid oder ein Chalkogenid. Aber Silberchalkogenide, -bromide und -iodide lösen sich nicht einmal in konzentriertem Ammoniak. Silberfluoride bilden keine stabilen Sauerstoff haltigen Anionen $\Rightarrow$ alle Y-Partikel enthalten Chlor.

Es gibt vier Möglichkeiten einer Spaltung von Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzen) als Ergebnis der Dioxygenase-Reaktion, aber nur eine führt zu einem Produkt ohne identische funktionale Gruppen:



Y1	Y2	Y3
		
Y4	T1	T2
		

Die deutsche Mannschaft

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Georg Berger	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen	12	NRW
Alex. Bonkowski	St. Bernhard-Gymnasium, Willich	12	NRW
Moritz Fink	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12	Thü
Niklas Geue	Werner-von-Siemens-Gymnasium, Magdeburg	11	Sa-An
Jonas Hertel	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer	13	Rh-Pf
Daniel Itkis	Johannes-Turmair-Gymnasium	11	Bay
Christoph Kirsch	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	12	Sa-An
Jan Kruse	Gymnasium Augustinianum, Greven	11	NRW
Simon Lichtinger	Gymnasium Dingolfing, Dingolfing	11	Bay
Henry Lindner	Schiller-Gymnasium, Bleicherode	12	Thü
Felix Mende	Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/O.	12	Brdbg.
Anne Omlor	Gymnasium am Krebsberg, Neunkirchen	12	Saarl
Paul Rathke	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	11	Thü
Robert Rauschen	Annette-von-Droste-Hülshoff-Schule, Münster	12	NRW
Omrahn Waizy	Städt. Cecilien-Gymnasium, Bielefeld	13	NRW

An der **47. Internationalen Chemie-Olympiade 2015 in Baku** nahmen 75 Länder mit insgesamt 290 Schülerinnen und Schülern teil. 4 Länder schickten Beobachter.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 28.

Georg Berger	(Rang 15)	Goldmedaille
Christoph Kirsch	(Rang 134)	Bronzemedaille
Felix Mende	(Rang 198)	Honorable Mention
Robert Rauschen	(Rang 121)	Bronzemedaille

Betreuer:

Dr. Alexander Rodenberg	(Headmentor)
Sascha Jähnigen	(Mentor)
Milena Tosheva	(Scientific observer)

Erfolge der deutschen Mannschaft.

Aufgetragen ist jeweils der Prozentsatz der teilnehmenden Mannschaften, die hinter der deutschen Mannschaft platziert sind. 82,6 (Mittelwert ab 1978) bedeutet, dass 82,6 % der übrigen Nationen einen niedrigeren, 17,4 % einen besseren Rang als die deutsche Mannschaft erreicht hatten.

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

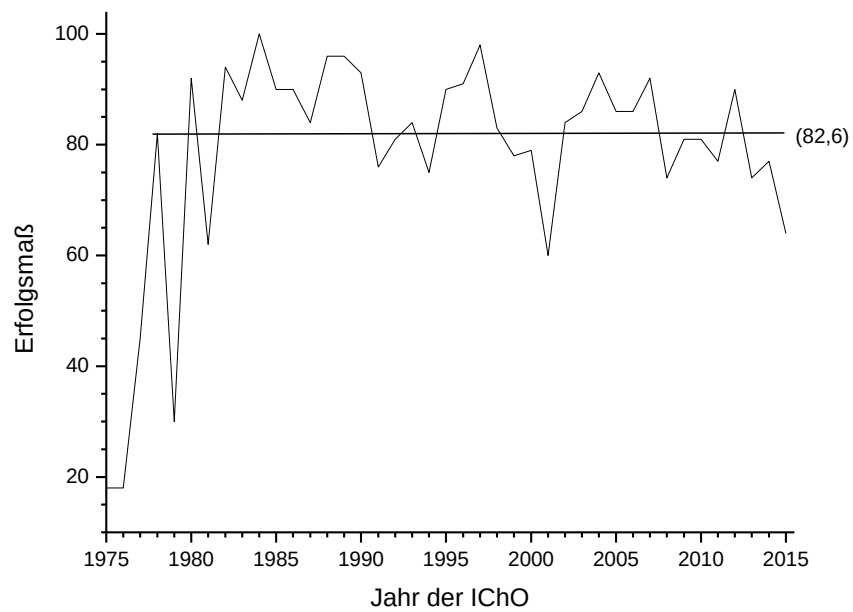


Abb. Erfolge der deutschen Mannschaft bei den Olympiaden



Dr. Rodenberg

Sascha

Felix

Georg

Christoph

Robert

Milena

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung) (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	 (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, DarmstadtAndreas

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röttlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönenheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönenheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztal-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch Marcel Haft Philipp Steininger Martin Thomas	(Silber, Rang 42) (Bronze, Rang 91) (Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2007	Dimitri Loutchko Christian Oberender Stefan Pusch Philipp Steininger	(Gold, Rang 6) (Silber, Rang 81) (Silber, Rang 60) Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer Markus Mittnenzweig Peter Pinski Stefan Pusch	(Bronze, Rang 87) (Bronze, Rang 88) (Bronze, Rang 147) (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger Yorck Mohr Matthias Schmid Martin Strebl	(Silber, Rang 39) (Bronze, Rang 109) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 28)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Gymnasium Füssen Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger Manuel Eberl Leonard Hasenclever Lukas Wagner	(Silber, Rang 37) (Silber, Rang 48) Silber, Rang 67) (Bronze, Rang 129)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Gymnasium Dingolfing, Dingolfing Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger Toshiki Ishii Georg Krause Andreas Ohligschläger	(Gold, Rang 14) (Silber, Rang 74) (Silber, Rang 72) (Bronze, Rang 111)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger Toshiki Ishii Patrick Pfaff Frederik Stein	(Gold, Rang 1) (Silber, Rang 40) (Bronze, Rang 100) (Silber, Rang 73)	Haus Overbach, Jülich Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2013	Maximilian Keitel Can Kocer Morian Sonnet Conrad Szczuka	(Silber, Rang 44) (Silber, Rang 95) (Silber, Rang 46) (Bronze, Rang 136)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig Franziskusgymnasium, Lingen Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim Erftgymnasium, Bergheim

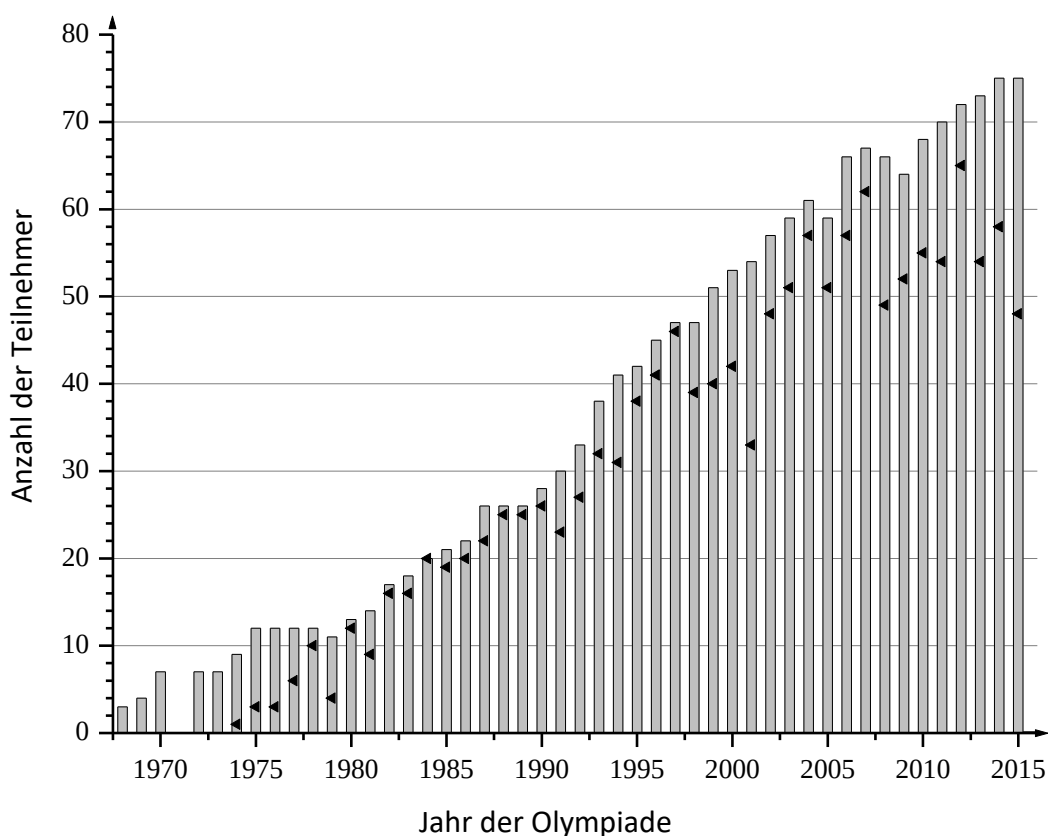
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2014	Georg Berger	(Bronze, Rang 109)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 29)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Anne Omlor	(Bronze, Rang 145)	Gymnasium am Krebsberg, Neunkir.
	Morian Sonnet	(Gold, Rang 19)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
2015	Georg Berger	(Gold, Rang 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Christoph Kirsch	(Bronze, Rang 134)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Felix Mende	(Hon.Mention, Rang 198)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/O.
	Robert Rauschen	(Bronze, Rang 121)	A.-v.-Droste-Hülshoff-Schule, Münster

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil.

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◀ : Platz der deutschen Mannschaft: ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, eine inoffizielle Rangfolge ab Seite 145.

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

Year → Country ↓	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99				
Argentina																											+	+	+	+	+				
Armenia																																			
Australia																		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Austria								+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Azerbaijan																													o	o					
Belarus																												+	+	+	+	+			
Belgium								+	+	+		+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Brazil																													o	o	+				
Bulgaria	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Canada																o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+			
China																			+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+			
Chinese Taipei																								+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Costa Rica																																			
Croatia																														o	o				
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																														o	o	+			
Indonesia																												o	+	+	+	+			
Iran																									+	+	+	+	+	+	+	+			
Ireland																													o	o	+	+			
Israel																																			
↑ Country Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99				

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

[illegible]

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
Country ↓	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Italy												+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Japan																																
Yugoslavia																																
Kazakhstan																																
Kenya																																
Korea																																
Kuwait																																
Kyrgyzstan																																
Liechtenstein																																
Latvia																																
Lithuania																																
Malaysia																																
Mexico																																
Moldova																																
Mongolia																																
Montenegro																																
Netherlands																																
New Zealand																																
Nigeria																																
Norway																																
Pakistan																																
Oman																																
Peru																																
Philippines																																
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	
Portugal																																
Romania																																
GUS/Russ.Fed																																
Saudi Arabia																																
Serbia																																
Singapore																																
Slovakia																																
Slovenia																																
South Africa																																
Spain																																
↑ Country	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
Year →	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

[illegible]

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

Country ↓ \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99		
Sweden						+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Switzerland																		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Syria																																	
Tajikistan																																	
Thailand																							o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Turkey																o	+										o	+	+	+	+	+	
Turkmenistan																																o	
UdSSR				+	•	+	+	+	+	+	+	•			+	+	+	+	+	+	+	+		+									
Ukraine																														+	+	+	+
United Kingdom													o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
United States														o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	
Uruguay																														o	o	+	
Uzbekistan																																	
Venezuela																o		o										+	+	+	+	+	+
Vietnam																															+	+	+
↑ Country \ Year →	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99		

Teilnehmer der Internationalen Chemieolympiaden

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

[illegible]

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte einer Mannschaft bis max. Rang 50 aufgestellt)

IChO in	1974 RO	1975 H	1976 DDR	1977 CS	1978 PL	1979 SU	1980 A	1981 BG	1982 S	1983 RO	1984 D	1985 CS	1986 NL	1987 H	1988 FIN
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15									DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149)

Zur Geschichte der IChO

IChO in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 DK
1	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
50											ROU	GR
											C	BR

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149)

Zur Geschichte der IChO

IChO in	2001 IND	2002 NL	2003 GR	2004 D	2005 TPE	2006 ROK	2007 RUS	2008 H	2009 GB	2010 J	2011 TR	2012 USA
1	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE	RC	RC	TPE
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC	T	ROK	ROK
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK	RUS	RUS
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J	RI	IND
5	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE	USA	RC
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H	T	SGP
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ	SGP	J
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H	SGP	CDN	D
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA	H	H
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR	IR	UA
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS	TR	RI
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR	IND	USA
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN	PL	D	LT	CZ	BY
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB	IR	IND	D	F	VN
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY	IND	PL	PL	J	RO
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB	TPE	LIT
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND	D	CZ
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI	SK	KZ
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO	KZ	RA
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A	AUS	PL
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN	VN	SK
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A	EST	TR	SK	RO	IR
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN	GB	A
.	UA	F	YV	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST	BY	GB
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS	PL	AUS
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA	A	IL
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F	LT	HR
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA	EST	BR
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ	RA	CDN
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY	UA	NZ
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ	FIN	TR
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR	SLO	EST
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL	I	LV
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR	BR	F
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO	HR	ARM
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN	NZ	I
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK	TM	NL
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL	LV	TM
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E	S	DK
40	CH	YV	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I	NL	TJ
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV	PE	YVA
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG	PK	BG
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR	TJ	SLO
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH	E	CH
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL	MEX	FIN
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX	CH	MEX
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL	MGL	MGL
.	YV	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL	IL	T
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N	CY	PK
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S	BG	AZ

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149

Zur Geschichte der IChO

IChO in	2013 RUS	2014 VN	2015 AZ	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
1	RC	SGP	RC									
.	ROK	UA	ROK									
.	TPE	RUS	TPE									
.	USA	VN	SGP									
5	H	TPE	RO									
.	SGP	RC	RUS									
.	RUS	USA	J									
.	PL	TR	IND									
.	UA	RO	USA									
10	IND	T	PL									
.	VN	IR	TR									
.	T	PL	UA									
.	BY	ROK	T									
.	J	RI	KZ									
15	KZ	J	IR									
.	IR	BY	CS									
.	SK	GB	VN									
.	CZ	D	BY									
.	RI	LT	SK									
20	D	IND	GB									
.	RO	SK	SRB									
.	A	CZ	A									
.	LIT	H	LT									
.	AUS	AUS	H									
25	GB	UZ	EST									
.	TR	CDN	CDN									
.	NZ	SRB	RI									
.	HR	RA	D									
.	F	MEX	LV									
30	DK	A	I									
.	MD	NZ	RA									
.	CDN	EST	AUS									
.	LV	KZ	BR									
.	SLO	MAL	BG									
35	RA	KSA	MRL									
.	SRB	HR	PE									
.	BR	DK	DK									
.	EST	BR	KSA									
.	UZ	NL	CH									
40	AZ	PK	MD									
.	I	F	F									
.	E	I	NZ									
.	IL	BG	IL									
.	CY	E	UZ									
45	N	SLO	SLO									
.	ARM	TM	PK									
.	PK	LV	FIN									
.	CH	CH	AZ									
.	BG	PE	KS									
50	TJ	N	NL									

(Liste der Abkürzungen auf Seite 149)

Liste der Abkürzungen

A	Austria	LV	Latvia
ARM	Armenia	LT	Lithuania
AUS	Australia	MAL	Malaysia
AZ	Azerbaijan	MD	Moldova
B	Belgium	MEX	Mexico
BG	Bulgaria	MGL	Mongolia
BR	Brazil	N	Norway
BY	Belarus	NL	Netherlands
C	Cuba	NZ	New Zealand
CDN	Canada	P	Portugal
CH	Switzerland	PE	Peru
CS	Czechoslovakia	PK	Pakistan
CY	Cyprus Republic	PL	Poland
CZ	Czech Republic	RA	Argentina
D	Germany	RI	Indonesia
DDR	German Democratic Republic	RC	China
DK	Denmark	RO	Romania
E	Spain	ROK	South Korea
EAK	Kenya	ROU	Uruguay
EST	Estonia	RUS	Russian Federation
ET	Egypt	S	Sweden
F	France	SGP	Singapore
FIN	Finland	SK	Slovakia
GB	United Kingdom	SLO	Slovenia
GR	Greece	SRB	Serbia
GUS	Commonwealth of Independent States	SU	Soviet Union
H	Hungary	T	Thailand
HR	Croatia	TJ	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		