



**51. Internationale
ChemieOlympiade
Paris 2019**

**Aufgaben und Lösungen
des Auswahlverfahrens
und
der ChemieOlympiade**

Band 25

Vorwort

Die ChemieOlympiade 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 ChemieOlympiade 2019 in Paris zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmerinnen und 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 Schülerinnen und Schülern gefordert werden.

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

Sonja Hanebaum

Weitere Informationen über die ChemieOlympiade erhalten Sie über die folgenden Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, Sonja Hanebaum
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

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

IPN, Universität Kiel, z.H. Lulu Hoffmeister
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

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

Homepage

www.icho.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

www.fcho.de

Alle Aufgaben unterliegen dem Copyright und dürfen nur zu Anschauungs- und Übungszwecken im Rahmen der ChemieOlympiade verwendet werden.

Inhaltsverzeichnis

Formelsammlung	Seite	5
-----------------------------	-------	---

Teil 1: Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	8
Zweite Runde	Seite	23
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	55
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	78
Vierte Runde (Theorie)	Seite	102
Vierte Runde (Praxis).....	Seite	151

Teil 2: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur	Seite	156
Praktische Klausur	Seite	229

Teil 3: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Paris.....	Seite	259
Zur Geschichte der IChO	Seite	266

Formelsammlung

Formeln und Daten

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

$$\ln (Kp_1/Kp_2) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

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

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 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	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (c(Me^{z+})/c^0)$
	für Nichtmetalle	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (c^0/c(NiMe^z))$
	für Wasserstoff	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c(H^+)/c^0}{(p(H_2)/p^0)^{1/2}}$

Geschwindigkeitsgesetze:

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

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 $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
 Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $p^0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Periodensystem der Elemente

mit Atommassen in g/mol

1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941																	9 F 18.998
11 Na 22.990																	17 Cl 35.453
12 Mg 24.305																	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc* 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po* 208.98	85 At* 209.99	86 Rn* 222.02	
87 Fr* 223.02	88 Ra* 226.03	104 Rf* 261.11	105 Db* 262.11	106 Sg* 263.12	107 Bh* 262.12	108 Hs* 265	109 Mt* 266	110 Ds* 269	111 Rg* 272	112 Cn* 277	113 Nh* 287	114 Fl* 289	115 Mc* 288	116 Lv* 289	117 Ts* 293	118 Og* 294	
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm* 146.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
89 Ac* 227.03	90 Th* 232.04	91 Pa* 231.04	92 U* 238.03	93 Np* 237.05	94 Pu* 244.06	95 Am* 243.06	96 Cm* 247.07	97 Bk* 247.07	98 Cf* 251.08	99 Es* 252.08	100 Fm* 257.10	101 Md* 258.10	102 No* 259.10	103 Lr* 260.11			

Teil 1

Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1

Kleopatra – ihre Schönheit, ihre Macht, ihr tragisches Ende und was Chemie damit zu tun hat

Die letzte Pharaonin von Ägypten, Kleopatra VII. (69 v. Chr. – 30 v. Chr.), ist vor allem wegen ihres guten Aussehens und ihrer Liebschaften mit zwei mächtigen Männern Roms in Erinnerung geblieben. Das antike Ägypten, das sie regierte, gehörte zu den ersten Hochkulturen und war auch im Bereich der Alchemie recht weit entwickelt. Insbesondere von den verschiedenen entwickelten Parfums und Kosmetika dürfte Kleopatra reichlich Gebrauch gemacht haben. Die meisten antiken Kosmetika wurden auf Basis tierischer oder pflanzlicher Öle und Fette hergestellt, für die Haarpflege war jedoch auch Bienenwachs von großer Bedeutung.

- a) *Zeichnen Sie die allgemeine Strukturformel von Ölen und Fetten und erklären Sie deren unterschiedliche Schmelzverhalten.*
- b) *Erklären Sie den Unterschied zwischen Wachsen und Ölen bzw. Fetten anhand von Strukturformeln.*

Durch Erhitzen von Fetten oder Ölen mit Holzasche und Wasser konnten die Ägypter Seife herstellen.

- c) *Erklären Sie anhand eines Reaktionsmechanismus, welche Reaktion bei der Seifenherstellung abläuft und welcher Bestandteil der Holzasche für die Reaktion von entscheidender Bedeutung ist.*

Nach dem Tod ihres Vaters im Jahre 51 v. Chr. bestieg die damals 18-jährige Kleopatra den ägyptischen Thron, musste ihn jedoch mit ihrem minderjährigen Bruder teilen. Nach einigen Jahren brach ein offener Machtkampf aus, in dessen Verlauf Kleopatra fliehen musste. Um dennoch den Vermittlungsversuch des römischen Konsuls Julius Cäsar beiwohnen zu können, ließ sie sich in einen Teppich einwickeln und wurde so in den Palast geschmuggelt. Cäsar war beeindruckt von ihrem Mut und kurz darauf hatten beide eine Affäre miteinander.

- d) *Aus welchem Material der Teppich bestand, ist nicht überliefert. Zu dieser Zeit waren sowohl pflanzliche als auch tierische Fasern (z.B. Wolle) bekannt. Erklären sie den Unterschied zwischen diesen beiden Stoffgruppen anhand von Strukturformeln. Verwenden Sie jeweils die für diese Stoffgruppe übliche Darstellungsweise.*

Um hartnäckige Verschmutzungen aus Kleidung (oder Teppichen) zu entfernen, wurde in der Antike die Wäsche mit zersetztem Urin vorbehandelt. Für die Reinigungswirkung ist vor allem Stoff **A** verantwortlich, der als Hydrolyseprodukt des über den Urin ausgeschiedenen Metaboliten **B** entsteht.

- e) Benennen Sie die Verbindungen **A** und **B** und zeichnen Sie deren Strukturformeln. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von **B** zu **A**. Nennen Sie drei Stoffe, die eine zu **A** vergleichbare Reinigungswirkung erzielen, aber nicht übelriechend sind.

Kurze Zeit später wurde die Affäre bekannt und es kam zum Alexandrinischen Krieg, den Kleopatra mit Cäsars Hilfe für sich entscheiden konnte. So wurde sie die unumstrittene Alleinherrscherin Ägyptens – doch auch diese Periode währte nicht lange: Als Cäsar durch eine Verschwörung ermordet wurde, brach der römische Bürgerkrieg erneut aus, was schlussendlich zur Teilung des Römischen Reiches in Westrom (Octavian) und Ostrom (Antonius) führte. Antonius pflegte – sowohl auf politischer als auch auf persönlicher Ebene – eine enge Beziehung zu Kleopatra, was nicht zuletzt an ihrer gemeinsamen Vorliebe für rauschende Feste lag.

- f) Zu damaligen Festen gehörte vor allem eine große Menge Wein. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die alkoholische Gärung ausgehend von Glucose an.

Um den oft sauren Wein zu süßen, wurde entweder Honig oder die (giftige) Verbindung **Y** eingesetzt, die folgende Reaktionen eingeht:

- i. Mit Kaliumiodid bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich im großen Überschuss an Kaliumiodid, sowie beim Erhitzen, wieder löst. (Reaktion findet in wässriger Lösung statt).
- ii. Wird **Y** mit Natriumhydrogensulfat verrieben, kann ein stechender Geruch wahrgenommen werden.

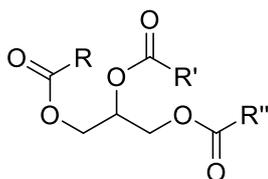
- g) Geben Sie den Trivialnamen und die Summenformel von **Y** an. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der genannten Reaktionen.

In den letzten Jahren ihrer Regentschaft kam Ägypten noch einmal zur Blüte, doch im Jahre 32 v. Chr. brach der Konflikt zwischen Octavian und Antonius offen aus. Keine zwei Jahre später wurde Alexandria von Octavian eingenommen und Antonius starb in den Armen seiner Geliebten. Kleopatra starb nur wenige Tage später unter bis heute ungeklärten Umständen. Die populärste Hypothese ist, dass sie, in völliger Verzweiflung, der Zurschaustellung durch Octavian entgehen wollte, sodass sie sich von einer Uräusschlange beißen ließ.

- h) Geben Sie an, zu welcher Gruppe von Toxinen das Schlangengift gehört und welcher Klasse von Biomolekülen es zugeordnet wird. Erklären Sie kurz die Wirkweise des Giftes der Uräusschlange.
- i) Erklären Sie, ob eine ähnliche toxische Wirkung zu erwarten gewesen wäre, wenn Kleopatra das Schlangengift getrunken hätte.

Lösung

- a) Allgemeine Strukturformel:

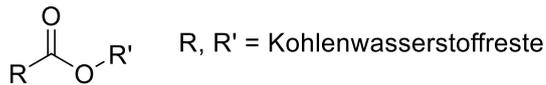


R, R', R'' = Kohlenwasserstoffreste

Öle und Fette sind Triglyceride, d.h. Fettsäureester des Glycerins. Der Unterschied besteht im Aufbau der Fettsäuren. Fette bestehen hauptsächlich aus gesättigten Fettsäuren (keine Doppelbindung), Öle aus ungesättigten (mit *cis*- bzw. (*Z*)-Doppelbindungen).

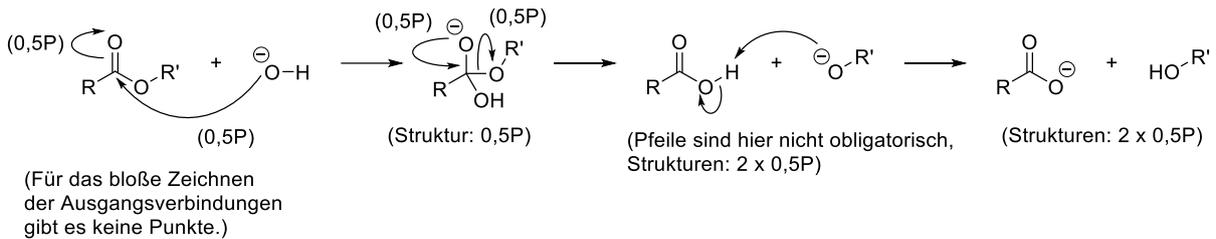
Die Kohlenwasserstoffketten wechselwirken über *van-der-Waals*-Kräfte miteinander. Durch die Doppelbindungen wird die Kette "geknickt", die Kohlenwasserstoffketten können sich nicht mehr so gut aneinanderlagern und wechselwirken schwächer miteinander, wodurch Öle einen niedrigeren Schmelzpunkt als Fette haben.

b) Allgemeine Strukturformel:

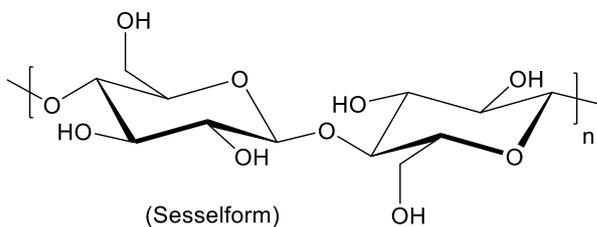


Wachse sind auch Ester, aber zwischen einer Fettsäure und einem Alkohol mit langem Alkylrest (Fettalkohol).

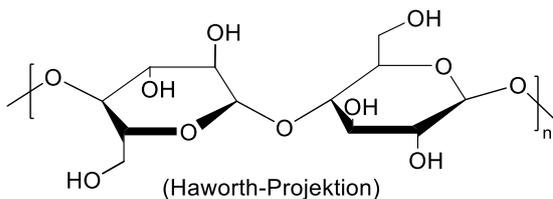
c) Der wichtige Bestandteil der Holzasche ist Kaliumcarbonat, welches mit Wasser eine alkalisch reagierende Lösung bildet. Mechanismus:



d) Pflanzenfasern bestehen aus Cellulose, es ist damit ein Kohlenhydrat. Cellulose ist ein Polymer aus Glucose, welches β -1 \rightarrow 4-glycosidisch verknüpft ist. Strukturformel von Cellulose unter Angabe der Konfiguration der Hydroxy-Gruppen:



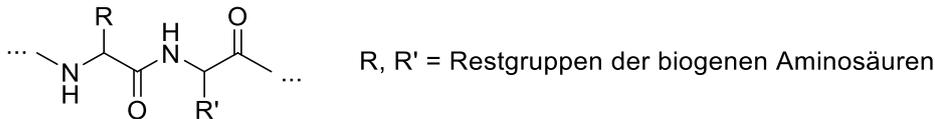
oder



Anmerkung: nur eine Darstellungsweise gefordert. Wolle besteht aus Keratin, einem (Struktur-)Protein.

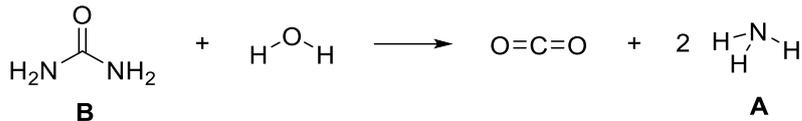
Proteine sind Polymere aus Aminosäuren, die über Peptidbindungen (Amid-Bindungen) miteinander verknüpft sind.

Allgemeine Strukturformel einer Polypeptidkette:



- e) Bei **B** handelt es sich um Harnstoff, bei **A** um Ammoniak.

Strukturformeln und
Reaktionsgleichung:

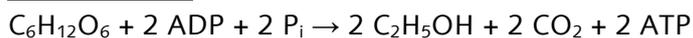


Alternativen: NaHCO₃, KHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, KOH...

- f) Reaktionsgleichung der alkoholischen Gärung:



oder alternativ



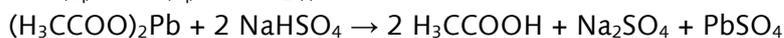
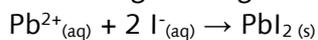
(ADP = Adenosindiphosphat; ATP = Adenosintriphosphat; P_i = anorganisches Phosphat)

Anmerkung: nur eine der beiden Gleichungen gefordert

- g) **Y** ist Bleizucker, Blei(II)-acetat:



Reaktionsgleichungen:



- h) Die wirksamen Komponenten des Schlangengiftes sind Proteine.

Am gefährlichsten aller Komponenten sind die Neurotoxine, die die Reizweiterleitung der Nervenzellen blockiert.

Es tritt Paralyse auf und da auch die Nerven der Atemmuskulatur betroffen sind, kommt es zu einer Atemlähmung und es tritt der Erstickungstod ein.

Erweiterter Hinweis (nicht gefordert): Schlangengift beinhaltet auch Cytotoxine, die vor allem lokal an der Bisswunde wirken und zum Absterben des Gewebes führen.

- i) Bei einer oralen Einnahme gelangt das Gift nicht ins Blut, somit treten keine toxischen Effekte auf.

Da die wirksamen Bestandteile des Giftes Proteine sind, werden sie im Magen durch HCl denaturiert und durch Proteasen abgebaut.

Erweiterter Hinweis (nicht gefordert): Es gibt Ausnahmen zu der genannten Effekte. Bei Wunden im Mund oder Speiseröhre kann das Proteingift in das Blut gelangen und toxisch wirken. Es gibt auch Proteingifte, die im Verdauungstrakt nicht denaturiert und abgebaut werden können (z.B. Amanitin, Botulinumtoxin).

Aufgabe 2

Mord in London – Scotland Yard ermittelt

Wir schreiben das Jahr 1899 und ganz London ist in Aufruhr: Der Chef von Scotland Yard wurde tot in seinem Schlafzimmer aufgefunden und die ersten Anzeichen lassen auf eine Vergiftung schließen. Da in der Baker Street 221b gerade niemand anwesend ist, muss Scotland Yard ohne die deduktiven Fähigkeiten seines Meisterdetektivs Sherlock Holmes auskommen.

In der forensischen Abteilung, die gegen Ende des 19. Jahrhunderts nur auf sehr wenige Techniken zurückgreifen kann, arbeitet ein pfiffiger Forensiker, der den Anfangsverdacht der Vergiftung gleich mit einer *Marsh'schen* Probe überprüfen möchte. Da diese positiv ausfällt, eilt er zu seinem Vorgesetzten und teilt ihm unverzüglich mit, dass das Opfer an einer Vergiftung mit Arsenik (As_2O_3) gestorben sein muss.

- a) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktionen, die bei der Untersuchung von Arsenik mit der Marsh'schen Probe ablaufen.*
- b) *Nennen Sie den Zustand, in dem Wasserstoff im Rahmen der Probenvorbereitung für die Marsh'sche Probe gebildet wird. Nennen Sie zwei weitere Elemente, die in diesem Zustand gebildet werden können und formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.*

Leider hat der Forensiker nach den Ergebnissen der *Marsh'schen* Probe etwas vorschnell gehandelt, da auch andere Elemente mithilfe dieser Methode nachgewiesen werden können.

- c) *Nennen Sie zwei weitere Elemente, die mithilfe der Marsh'schen Probe nachgewiesen werden können. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion, mit deren Hilfe diese Elemente im Anschluss an die Marsh'sche Probe von Arsen unterschieden werden können.*

Inzwischen haben die Ermittler von Scotland Yard drei Verdächtige identifiziert: Mr. Milverton arbeitet mit Arsen und Quecksilber. In der Wohnung von Miss Adler wurden Verbindungen von Arsen, Bismut, Blei, Kupfer und Zinn gefunden. Prof. Moriarty hat über die Universität Zugang zu Arsen, Antimon, Blei, Cadmium und Kupfer. Dem Forensiker bleibt also nichts anderes übrig, als eine Probe des Mageninhalts des Opfers zu entnehmen und einen Trennungsgang samt qualitativer Analyse durchzuführen, da Methoden wie die Atomabsorptionsspektroskopie oder Röntgenfluoreszenzanalyse zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfunden waren.

Sein kurzes Versuchsprotokoll ist im Folgenden gegeben:

1. Probe des Mageninhalts mit 2M HCl angesäuert und H_2S eingeleitet. Gebildeter Niederschlag **A** mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ versetzt. Niederschlag **B** und Lösung **C** erhalten.
2. Niederschlag **B** vollständig in warmer 4M HNO_3 gelöst. Zugabe von Schwefelsäure, Eindampfen bis weißer Nebel entsteht und HNO_3 restlos entfernt wurde. Zugabe weiterer verdünnter H_2SO_4 nach Abkühlung liefert Niederschlag **D** (weiß) und Lösung **E**.
3. Lösung **E** (hellblau) mit einem Überschuss an Ammoniak versetzt. Zur erhaltenen Lösung **F** (dunkelblau) KCN bis zur Entfärbung zugegeben, anschließend H_2S eingeleitet. Ergebnis: Niederschlag **G** (gelb) und Lösung **H**.
4. Zu Lösung **C** HCl bis zur sauren Reaktion zugegeben. Niederschlag **I** (gelb-orange) ausgefallen.
5. Niederschlag **I** mit 7M HCl versetzt. Niederschlag **J** (gelb) bleibt ungelöst, Lösung **K** erhalten.

6. Eisennagel in Lösung **K** eingetaucht. Nach einiger Zeit hat sich Niederschlag **L** (schwarze Flocken und Belag am Nagel) gebildet.
7. In der verbleibenden Lösung lassen sich keine weiteren relevanten Schwermetallionen nachweisen.

- d) *Geben Sie die Summenformeln aller Spezies, die in den Niederschlägen **A**, **B**, **D**, **G**, **I**, **J** und **L** sowie den Lösungen **C**, **E**, **F**, **H** und **K** enthalten sind, an.
Hinweis: Die Begriffe „Niederschlag“ und „Lösung“ können auch Gemische mehrerer Feststoffe bzw. Spezies beschreiben. Bei Lösung **C** müssen keine Thiooxospezies berücksichtigt werden.*
- e) *Erklären Sie, welche Metalle in Schritt 2 der Analyse eindeutig nachgewiesen bzw. ausgeschlossen werden können.*
- f) *Nennen Sie das Metall, welches für die blaue Färbung der Lösungen **E** und **F** verantwortlich ist.*
- g) *Erläutern Sie die Notwendigkeit der Zugabe von Ammoniak in Schritt 3.*

Der Forensiker leitet seine Ergebnisse an die ermittelnden Detektive weiter.

- h) *Lässt sich nun die Identität des Täters aus den drei Verdächtigen eindeutig bestimmen? Begründen Sie kurz Ihre Antwort.*

Während der qualitativen Analyse hat der Forensiker festgestellt, dass eine beträchtliche Menge des arsenhaltigen Niederschlags **J** gebildet wurde. Er sieht sich somit in seiner ursprünglichen Vermutung bestätigt, dass Arsenik für die Vergiftung mitverantwortlich ist.

- i) *Erklären Sie die Tatsache, dass Arsenik eine As(III)-Verbindung ist, im Niederschlag **J** jedoch das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt und nennen Sie den anderen Redoxpartner in der relevanten Reaktion.*

Um seine These zu untermauern, bestimmt er den Arsengehalt des Niederschlags **J**. Da die Zeit drängt, entscheidet er sich gegen eine gravimetrischen Analyse, da diese eine trockene Substanz erfordert. Stattdessen führt er die Analyse mithilfe einer Redoxtitration durch.

Dazu werden 200 mg des noch nassen Niederschlags **J** zunächst auf 100 °C erhitzt, wobei dieser zu Feststoff **M** sowie elementarem Schwefel zerfällt. **M** wird dann in einer wässrigen Sulfidlösung vollständig gelöst und mit einer Iod-Kaliumiodid-Maßlösung bis zum Farbumschlag titriert. Als Indikator wird eine Stärkelösung verwendet.

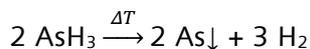
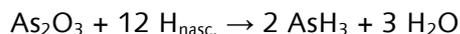
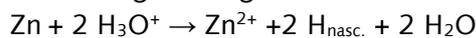
- j) *Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen, die während der Probenvorbereitung sowie der Titration ablaufen und geben Sie die Oxidationszahlen aller Atome in den jeweiligen Verbindungen an.*

Bei der Redoxtitration werden 12,3 mL einer Iod-Kaliumiodid-Maßlösung ($c(\text{I}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$) bis zum Farbumschlag verbraucht.

- k) *Berechnen Sie den Arsengehalt des Niederschlags **J** in Massenprozent.
Beschreiben Sie den Farbumschlag, der am Äquivalenzpunkt beobachtet wird. Erklären Sie kurz, wie dieser zustande kommt.*

Lösung

a) Reaktionsgleichungen:



Hinweis für die Korrektur: die alternative Schreibweise H· wird auch als richtig gewertet; nur H hingegen als falsch.

b) Naszierender Wasserstoff

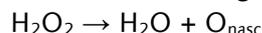
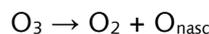
Naszierendes Chlor

z.B. aus Königswasser:



Naszierender Sauerstoff

z.B. aus Zersetzung von Peroxiden oder Ozon:

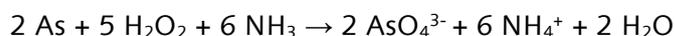
oder

Anmerkung: Andere sachlich richtige Lösungen werden auch akzeptiert.

c) Antimon, Germanium, Selen, Tellur

Anmerkung: zwei Elemente gefordert.

Der Arsenspiegel löst sich in ammoniakalischer H₂O₂-Lösung, Antimon, Germanium, Selen und Tellur nicht:

d) Niederschlag **A**: CdS, PbS, CuS, As₂S₃, Sb₂S₃Niederschlag **B**: CdS, PbS, CuSLösung **C**: AsS₄³⁻, SbS₄³⁻Niederschlag **D**: PbSO₄Lösung **E**: Cu²⁺, Cd²⁺Lösung **F**: [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₆]²⁺Niederschlag **G**: CdSLösung **H**: [Cu(CN)₄]³⁻Niederschlag **I**: As₂S₅, Sb₂S₅Niederschlag **J**: As₂S₅Lösung **K**: [SbCl₆]⁻Niederschlag **L**: Sb

Hinweis zur Korrektur: alternative Spezies, die als richtig gewertet werden, sind [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ in Lösung **F**, [Cu(CN)₄]²⁻ in Lösung **H**, sowie HSb(OH)₆ in Lösung **L**.

e) Von den gegebenen Metallen können sich im Niederschlag **B** Bi, Pb, Cd, Cu und Hg befinden.

Davon kann Quecksilber eindeutig ausgeschlossen werden.

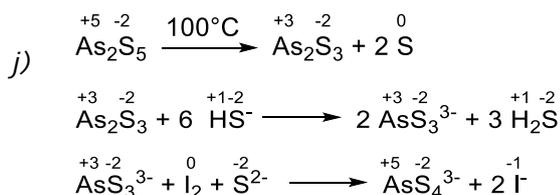
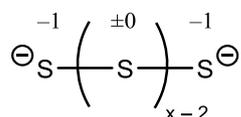
Grund dafür ist die Tatsache, dass sich **B** vollständig in warmer 4M HNO₃ löst, HgS jedoch unter diesen Bedingungen schwerlöslich ist.

Die Fällung mit Schwefelsäure ist ein eindeutiger Nachweis für Blei.

Grund dafür ist die Tatsache, dass es von den gegebenen Metallen als einziges ein schwerlösliches Sulfat bildet.

f) Kupfer

- g) Das Ammoniak dient zur Fällung von Bismut als $\text{Bi}(\text{OH})_3$.
Im konkreten Fall ist jedoch kein Bismut vorhanden – der Nachweis dient somit zum Ausschluss.
- h) Die Analyse hat ergeben, dass die Elemente As, Sb, Pb, Cd und Cu für die Vergiftung genutzt wurden. Das deutet auf Prof. Moriarty als Täter, denn die anderen beiden Verdächtigen haben kein Zugang zu mindestens einem dieser Metalle.
- i) Im ersten Schritt der Analyse wird die Probe mit Ammoniumpolysulfid versetzt. Das Polysulfid-Ion wirkt oxidierend und bewirkt somit die Umwandlung des As(III) in As(V).
Erweiterter Hinweis (nicht gefordert): In den kettenförmigen Polysulfidionen S_x^{2-} weist Schwefel die Oxidationsstufen -1 und ± 0 auf, sodass eine Reduktion zu Sulfidionen möglich ist.



- k)
- $$n(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0123 \text{ L} = 1,23 \text{ mmol}$$
- $$n(\text{As}) = n(\text{AsS}_3^{3-}) = n(\text{I}_2) = 1,23 \text{ mmol}$$
- $$m(\text{As}) = n(\text{As}) \cdot M(\text{As}) = 1,23 \text{ mmol} \cdot 74,92 \text{ mg/mmol}$$
- $$= 92,2 \text{ mg}$$
- $$w\%(\text{As}) = m(\text{As}) \cdot 100/m(\text{Niederschlag J}) = 92,2 \text{ mg} \cdot 100/200 \text{ mg}$$
- $$= 46,1\%$$

- l) Am Äquivalenzpunkt wird ein Farbumschlag zu einem dunklen Blau beobachtet. Dieser wird durch einfach negativ geladene Iodatomenketten in Form von Polyiodid-Ionen (I_3^- , I_5^- , I_7^- , I_9^-) verursacht.

Die Polyiodid-Spezies interkalieren in Freiräume der Amylose-Helices.

Solange AsS_3^{3-} -Ionen in der zu titrierenden Lösung vorhanden sind, wird die zugetropfte Iod-Maßlösung zu Iodid reduziert. Sobald die Titration abgeschlossen ist und ein Iod-Überschuss vorliegt, bilden sich Polyiodid-Ionen, und die oben beschriebene Färbung tritt zutage.

Hinweis für die Korrektur: Die Angabe einer Polyiodid-Spezies ist ausreichend. Die Angabe von molekularem Iod statt Polyiodid-Ionen wird als falsch gewertet.

Aufgabe 3

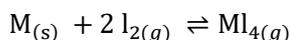
Ein Leichtgewicht für Industrie und Technik

Seit Beginn des 2. Weltkrieges sind mit dem technologischen Fortschritt auch die Anforderungen an metallische Materialien stark gestiegen: Insbesondere für den Bau von Schiffen, Flugzeugen und Raketen, aber auch für großtechnische Produktionsanlagen wurden immer leichtere und dennoch temperatur- und korrosionsbeständige Materialien benötigt. Ein Metall, das sich für diese Anwendungen besonders bewährt hat, ist **M**. Aufgrund seiner geringen Dichte von $4,50 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ und seiner hohen Korrosionsbeständigkeit besitzt **M** seitdem eine große Bedeutung als Legierungsbestandteil für verschiedenste Leichtbauanwendungen.

In der Natur kommt **M** vor allem in Form des Minerals FeMO_3 vor, in dem **M** mit einem Massenanteil von 31,56% enthalten ist. Aus diesem Erz kann reines **M** in einem dreistufigen großtechnischen Prozess gewonnen werden. Als Nebenprodukt wird hierbei zunächst Eisen erhalten.

- Berechnen Sie die molare Masse von **M** und geben Sie an, um welches Element es sich bei **M** handelt.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der drei Schritte der großtechnischen Gewinnung von **M** aus FeMO_3 (Kroll-Verfahren). Geben Sie für alle beteiligten Atome die entsprechenden Oxidationszahlen an.
- Erläutern Sie, warum **M** nicht, ähnlich dem Eisen, in einem zum Hochofenprozess analogen Verfahren gewonnen werden kann.
- Erklären Sie, warum **M** eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff, Meerwasser oder Säuren besitzt.

Zur Gewinnung von hochreinem **M** wird das sogenannte *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren verwendet: In einem evakuierten Gefäß, ähnlich einer Glühlampe, wird bei einer Temperatur von etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ das technisch gewonnene **M** mit wenig Iod versetzt, wobei sich die gasförmige Verbindung MI_4 bildet. An einem heißen Glühdraht (meist ein Wolframdraht) scheidet sich durch thermische Zersetzung von MI_4 hochreines **M** ab.



- Begründen Sie mithilfe der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, wie im *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren durch kleine Mengen Iod eine große Menge **M** aufgereinigt werden kann.

Tabelle 1: Ausgewählte thermodynamische Daten der Aufreinigung von **M** nach dem *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren. Im Rahmen dieser Aufgabe dürfen alle Werte als temperaturunabhängig angenommen werden.

	M (s)	M (g)	I_2 (s)	I_2 (g)	MI_4 (g)	I-I	C-I
S^\ominus in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	30,7	180,3	116,1	260,7	433,0		
$\Delta_f H^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		473,0		62,4	-287,0		
$\Delta_{diss} H^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						151,0	214

- f) Formulieren Sie aus den angegebenen Daten einen Kreisprozess für die Bildungsreaktion von MI_4 und stellen Sie diesen als Diagramm dar. Berechnen Sie hieraus die Bindungsdissoziationsenthalpie einer $M-I$ -Bindung und vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit der Bindungsdissoziationsenthalpie einer $C-I$ -Bindung.
- g) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der oben genannten Reaktion bei der Ausgangstemperatur von 500 °C.

Wird das Mineral $FeMO_3$ mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung versetzt, so entsteht eine Lösung, die zwei verschiedene metallische Spezies enthält. Durch Einengen fällt aus dieser Lösung das sogenannte *Grünsalz* aus. Nach Entfernen des Feststoffes durch Filtration wird eine farblose Lösung erhalten, welche zur Gewinnung von reinem MO_2 genutzt werden kann.

- h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Aufschlusses von $FeMO_3$ mit Schwefelsäure.
- i) Erläutern Sie anhand von Reaktionsgleichungen, wie aus der beschriebenen farblosen Lösung in zwei Schritten MO_2 gewonnen werden kann. Nennen Sie drei verschiedene Alltagsprodukte, die MO_2 enthalten.

Lösung

- a) Ultramarin, vereinfacht: $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_3$ bzw. $(Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_3)_2$
Anmerkung: Bei Ultramarin handelt es sich um Sodalith $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$, in dem die Chlorid-Ionen teilweise durch Di- und Trisulfid-Radikalanionen ausgetauscht sind: z. B. $Na_{6,9}[Al_{5,6}Si_{6,4}O_{24}]S_{2,0}$
- b) „Klassischer“ Ultramarin ist durch S_3^- -Radikalanionen tiefblau gefärbt. Darüber hinaus gibt es noch grünen (bedingt durch gelbe S_2^- - und blaue S_3^- -Radikalanionen) und rotviolette Varianten (bedingt durch S_4^- -Radikalanionen).
- c) Das Pigment entfärbt sich:

$$2 S_3^- + 2 H_3O^+ \rightleftharpoons \frac{5}{8} S_8 + H_2S + 2 H_2O$$
 Es handelt sich um eine Disproportionierung:
 6 Schwefelatome der Oxidationsstufe $-1/3$ wechseln die Oxidationsstufe: Ein Schwefel wird reduziert ($-II$ in H_2S) und 5 Schwefelatome werden zu elementarem Schwefel oxidiert.

Anmerkung: Reaktionsgleichung auch mit „5 S“ auf der Produktseite als korrekt werten.

$$d) \quad n(Me_C) : n(Cl) = \frac{w(Me_C)}{M(Me_C)} : \frac{w(Cl)}{M(Cl)} = \frac{20,24 \text{ g}}{M(Me_C)} : \frac{(100 - 20,24) \text{ g}}{35,453 \text{ g/mol}} = \frac{20,24 \text{ g}}{M(Me_C)} : \frac{79,76 \text{ g}}{35,453 \text{ g/mol}} = \frac{20,24 \text{ g}}{M(Me_C)} : 2,25 \text{ mol}$$

$$= \frac{9,00 \text{ g}}{M(Me_C)} : 1 \text{ mol} = \frac{17,99 \text{ g}}{M(Me_C)} : 2 \text{ mol} = \frac{26,99 \text{ g}}{M(Me_C)} : 3 \text{ mol}$$

Diese atomare Masse spricht für Aluminium. Die Verbindung **C** ist somit **AlCl₃**.

(Für ein Verhältnis 1 : 5 würde sich $ScCl_5$ ergeben. Dies macht für ein Element der Gruppe 3 aber keinen Sinn.)

$$n(Me_D) : n(H_2O) : n(Cl) = \frac{w(Me_D)}{M(Me_D)} : \frac{w(H_2O)}{M(H_2O)} : \frac{w(Cl)}{M(Cl)} = \frac{24,77 \text{ g}}{M(Me_D)} : \frac{45,42 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}} : \frac{29,81 \text{ g}}{35,453 \text{ g/mol}}$$

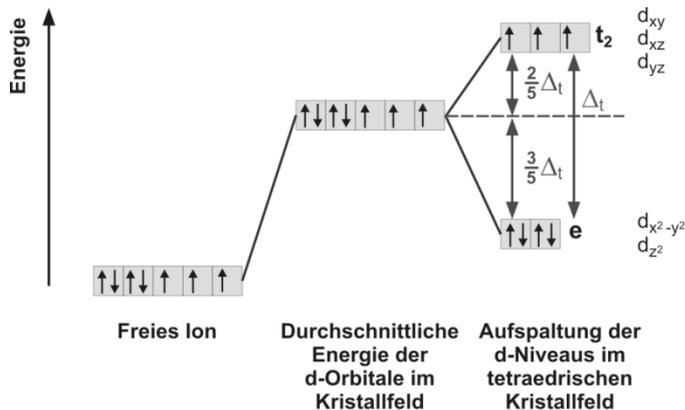
$$= \frac{24,77 \text{ g}}{M(Me_D)} : 2,52 \text{ mol} : 0,841 \text{ mol} = \frac{29,45 \text{ g}}{M(Me_D)} : 3 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$$

Die atomare Masse von 29,45 g/mol entspricht keinem chemischen Element.
 Wird das obige Ergebnis mit 2 multipliziert ergibt sich eine atomare Masse $M(\text{Me}_D) = 58,9$ g/mol. Diese entspricht der Masse von Cobalt.
 Die Verbindung **D** ist somit **CoCl₂ · 6 H₂O**.

Anmerkung: Alternative, sachlich richtige Lösungswege werden ebenfalls akzeptiert. Ohne Herleitung/Lösungsweg keine Punkte!

e) Die Chloride **C** und **D** werden so eingesetzt, dass das Verhältnis der beiden Metalle etwa 5 : 1 beträgt ($5,0 \text{ g} \cdot 0,2024 = 1,012 \text{ g}$, $0,0375 \text{ mol Al}$, $1,8 \text{ g} \cdot 0,2477 = 0,4459 \text{ g}$, $0,00757 \text{ mol Co}$). Da sonst außer Sauerstoff (aus der Luft beim Erhitzen) keine anderen Elemente zugegen sind, muss es sich bei dem Pigment **B** um Thenards Blau (Cobaltblau) **CoAl₂O₄** handeln.

f) Es handelt sich um ein blaues Pigment.
 Die Farbe ist auf einen d-d-Übergang im Cobalt zurückzuführen.
 Bei Thenards Blau handelt es sich um eine Spinell-Verbindung, in der die Cobaltzentren tetraedrisch, die Aluminiumzentren oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert sind. Aluminium(III) hat keine freien Valenzelektronen, die einen farbgebenden Elektronenübergang verursachen könnten. Für ein Co(II)-Kation ergibt sich dagegen für die sieben d-Elektronen das gezeigte Energieniveauschema, wodurch ein farbverursachender Übergang von e nach t₂ stattfinden kann.

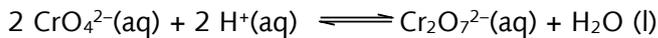


Lösung Aufgabe 1-4:

- a) E: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ F: Cr_2O_3 G/H: $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$
 I: K_2CrO_4 J: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$

- b) i) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}) \xrightarrow{\Delta\text{T}} \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 ii) $2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8 \text{KOH}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 iii) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + 2 \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{K}^+(\text{aq}) + 2 \text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s})$
 iv) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \frac{3}{8} \text{S}_8(\text{s}) + 2 \text{K}^+(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $2 \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 10 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \frac{3}{8} \text{S}_8(\text{s}) + 4 \text{K}^+(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 v) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + 6 \text{KI}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{I}_2(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8 \text{K}^+(\text{aq})$
 $2 \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + 6 \text{KI}(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{I}_2(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 10 \text{K}^+(\text{aq})$
 vi) $2 \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{KOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4](\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 10 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Anmerkung: Bei den Reaktionen iii) – v) ist die Lösung salpetersauer und damit liegt das Chromat in Form des Dichromats vor:

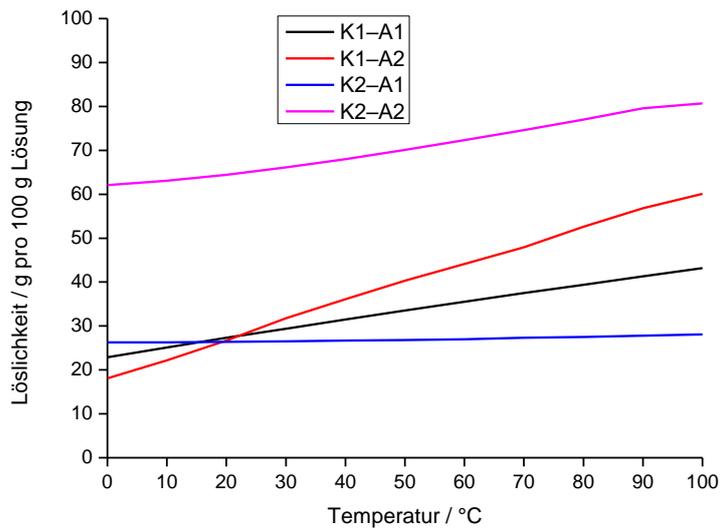


Werden die Gleichungen mit Chromat formuliert, entsprechend nur Teilpunkte (TP) geben!

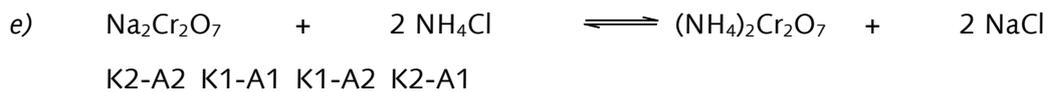
Bei Gleichung iv) auch bei Formulierung mit „3 S“ volle Punktzahl vergeben.

- c) Das Natriumacetat dient dazu, die bei der Bildung von Quecksilber(I)-chromat freigesetzten Protonen abzufuffern und so für eine quantitative Fällung zu sorgen. Das Quecksilber(I)-dichromat ist löslich.

d)



Die Temperatur sollte so tief wie möglich gewählt werden, da die Löslichkeit von K1-A2 am stärksten mit fallender Temperatur sinkt und damit bei der Verwendung von gesättigten Lösungen von K1-A1 und K2-A2 am meisten K1-A2 ausfällt.

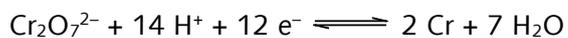


f) Umgesetzte Ladung:

$$0,8 \text{ A} \cdot 7200 \text{ s} \cdot 0,9 = 5184 \text{ C}$$

$$\text{Dies sind } 5184 \text{ C} / 96485 \text{ C/mol} = 0,054 \text{ mol.}$$

Für ein mol Chrom werden 6 mol Elektronen benötigt:



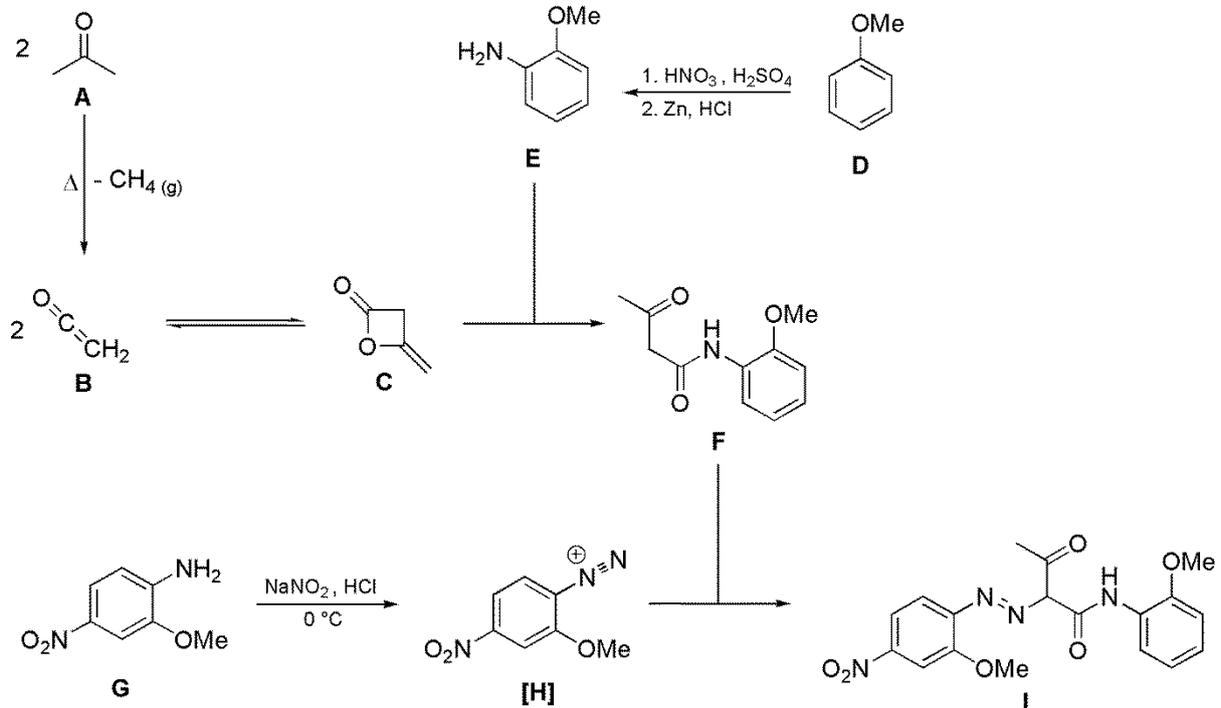
0,054 mol / 6 = 0,009 mol Chrom ($M = 51,996 \text{ g/mol}$) werden abgeschieden. Die sind **0,468**

g.

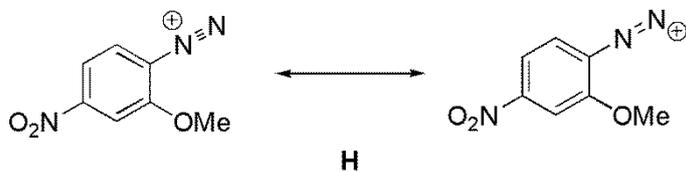
Lösung Aufgabe 1-5:

- a) Nitrogruppe: +III, sp^2
 Diazogruppe: -I, sp^2
 (Carbonsäure)amid: -III, sp^2

b) Vollständiges Syntheschema:



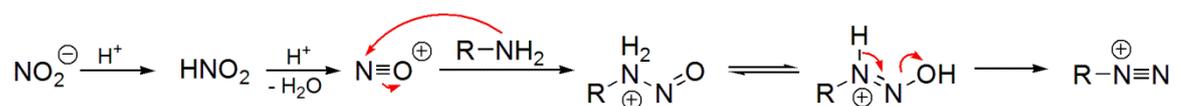
c)



Intermediat [H] ist ein Diazoniumsalz / eine Diazoniumverbindung.

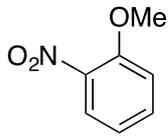
Mechanismus der Diazotierung:

- Protonierung des Nitrits, Eliminierung von Wasser, Bildung des Nitrosylkations
- Addition des Amins an NO^+
- Protonierung / Deprotonierung bzw. Tautomerie, Eliminierung von Wasser



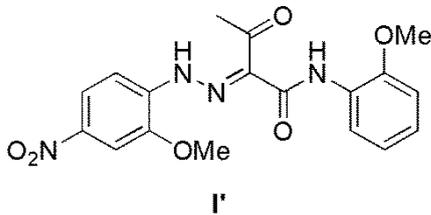
Anmerkung: Andere, sachlich richtige Lösungen (v.a. hinsichtlich der Reihenfolge der Protonierungs- und Deprotonierungsschritte) werden ebenfalls akzeptiert.

- d) Im ersten Schritt wird Anisol zum 2-Nitroanisol umgesetzt:



- e) $d(\text{N-C}) = 130,4 \text{ pm}$ entspricht einer C-N-Doppelbindung
 $d(\text{N-N}) = 132,1 \text{ pm}$ liegt zwischen einer typischen N-N-Einfach und -Doppelbindung

Alternative Struktur:



I und **I'** sind Tautomere.

- f) Verbindung **I** (bzw. **I'**) enthält ein durchgängiges konjugiertes π -System, d.h. alle involvierten C-, N- und O-Atome sind sp^2 -hybridisiert. Um einen optimalen Überlapp der p-Orbitale zu ermöglichen, müssen alle Atome in einer Ebene liegen, was die planare Struktur des Moleküls erklärt.

Gesamt: 100 Punkte

Qualifizierungsgrenze für die 2. Runde: 50 Punkte

Auswahlverfahren 2. Runde 2019

Name: _____

Bundesland: _____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	3 Stunden;
Name	schreiben Sie ihn auf diese Deckseite und auf jede Seite der Klausur;
Bundesland	schreiben Sie Ihr Bundesland auf diese Deckseite und auf jede Seite der Klausur
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 in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert;
Ersatzantwortbögen	nutzen Sie ein leeres Blatt und schreiben Sie Namen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird
allerdings nicht bewertet;	

Viel Erfolg

Zweite Runde

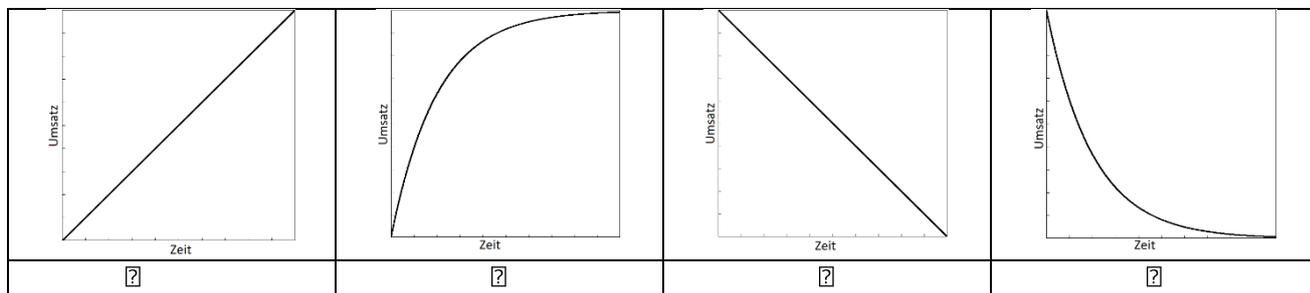
Aufgabe 2-01

Multiple Choice

(10 Punkte)

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an.

a) Welches Umsatz-/Zeit-Diagramm zeigt die Bildung eines Produktes in einer Kinetik 1. Ordnung?

b) In einem UV-vis Spektrum beträgt die Absorption $E=1$. Wie viel Licht erreicht den Detektor?

1%	10%	90%	100%	200%
<input type="checkbox"/>				

c) Welche/s der folgenden Salze ist / sind gut wasserlöslich?

AgCl	BaCO ₃	CaSO ₄	CaCO ₃	BaCl ₂
<input type="checkbox"/>				

d) Welches der folgenden Elemente weist die kleinste Elektronegativität auf?

Fluor	Neon	Wasserstoff	Natrium	Stickstoff
<input type="checkbox"/>				

e) Welche Elektronenkonfiguration besitzt Chlor in Kochsalz?

[Ne]3s ² p ⁶	[He]2s ² p ⁶	[Ne]3s ² p ⁵	[Mg]3p ⁵	[He]3p ⁴
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

f) Welche Aussage ist richtig? Eine Lösung, die Phenolphthalein rot färbt ist...

neutral.	oxidierend.	basisch.	reduzierend.	sauer.
<input type="checkbox"/>				

g) Welche Summenformel hat schweflige Säure?

H ₂ SO ₄	H ₂ S	H ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	HClO ₄
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

h) In welcher/n Oxidationsstufe/n ist Eisen in wässriger Lösung stabil?

+III	+VII	+I/+III	0	-II/-III
<input type="checkbox"/>				

i) Bei D- und L-Alanin handelt es sich um

Zwei Kristallstrukturen der selben Verbindung	Diastereomere	Regioisomere	Konstitutionsisomere	Enantiomere
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

j) Welche Verbindung ist am wenigsten polar?

Runde 2, Aufgabe 1

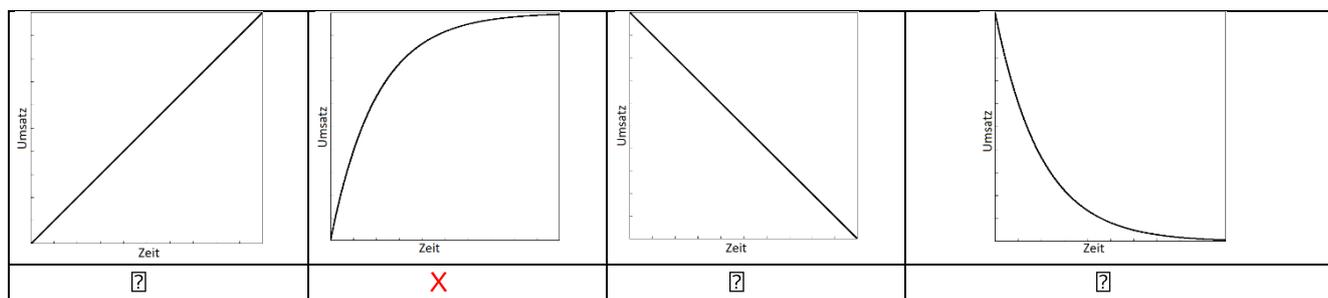
Essigsäure	n-Hexan	Ethylacetat	Wasser	Ethanol
?	?	?	?	?

Lösung

(10 Punkte)

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an. Es können auch mehrere Lösungen richtig sein.

a) Welches Umsatz-/Zeit-Diagramm zeigt die Bildung eines Produktes in einer Kinetik 1. Ordnung?



b) In einem UV-vis Spektrum beträgt die Absorption $E=1$. Wie viel Licht erreicht den Detektor?

1%	10%	90%	100%	200%
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

c) Welche/s der folgenden Salze ist / sind gut wasserlöslich?

AgCl	BaCO ₃	CaSO ₄	CaCO ₃	BaCl ₂
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

d) Welches der folgenden Elemente weist die kleinste Elektronegativität auf?

Fluor	Neon	Wasserstoff	Natrium	Stickstoff
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

e) Welche Elektronenkonfiguration besitzt Chlor in Kochsalz?

[Ne]3s ² p ⁶	[He]2s ² p ⁶	[Ne]3s ² p ⁵	[Mg]3p ⁵	[He]3p ⁴
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

f) Welche Aussage ist richtig? Eine Lösung, die Phenolphthalein rot färbt ist...

neutral.	oxidierend.	basisch.	reduzierend.	sauer.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

g) Welche Summenformel hat schweflige Säure?

H ₂ SO ₄	H ₂ S	H ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	HClO ₄
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

h) In welcher/n Oxidationsstufe/n ist Eisen in wässriger Lösung stabil?

+III	+VII	+I/+III	0	-II/-III
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

i) Bei D- und L-Alanin handelt es sich um

Zwei Kristallstrukturen der Selben Verbindung.	Diastereomere.	Regioisomere.	Konstitutionsisomere.	Enantiomere.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

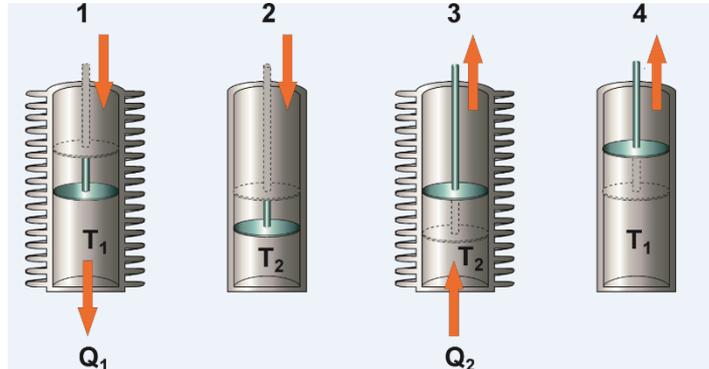
j) Welche Verbindung ist am wenigsten polar?

Essigsäure	n-Hexan	Ethylacetat	Wasser	Ethanol
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Aufgabe 2-02 Skandalös? Die Thermodynamik des Dieselmotors (11 Punkte)

Das Wirkprinzip eines Dieselmotors kann idealisiert mit dem allgemeinen Konzept einer Wärmekraftmaschine beschrieben werden.

In einen Zylinder wird Umgebungsluft der Temperatur T_1 gesaugt und anschließend komprimiert (**Schritt 1**). Nach Einspritzen des Dieselmotorkraftstoffs wird das Gemisch komprimiert, bis es zur Selbstzündung des Dieselmotorkraftstoffs kommt (**Schritt 2**). Das Gas befindet sich nun für einen gewissen Zeitraum bei einer Temperatur T_2 . Durch Expansion (**Schritte 3 und 4**) wird der Ausgangszustand wieder hergestellt. In einem realen Motor erfolgen zu diesem Zeitpunkt der Ausstoß der Abgase und das Ansaugen neuer Luft.



Im betrachteten Prozess betragen die Motortemperatur $T_1 = 400\text{ °C}$, das Volumen eines Zylinders $V_C = 500\text{ mL}$ und der Druck der angesaugten Luft $p_C = 1,0 \cdot 10^5\text{ Pa}$.

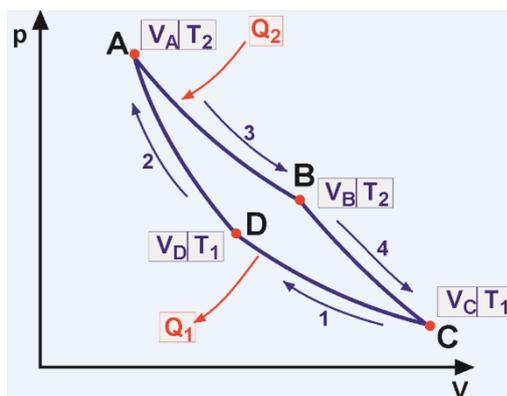
a) Berechnen Sie die Stoffmenge, die sich im Zustand **C** im Kolben befindet.

Damit sich der Kraftstoff ohne externe Zündquelle entzündet, wird das Gas auf ein Volumen von $V_D = 27,8\text{ mL}$ verdichtet. (Sollten Sie Aufgabenteil c) nicht gelöst haben, so nehmen Sie für die weiteren Aufgaben $n = 8,35\text{ mmol}$ an.)

b) Berechnen Sie den Druck im Zustand **D** unter der Annahme, dass die Temperatur weiterhin T_1 entspricht!

Durch das Verbrennen des Kraftstoffs wird die Temperatur $T_2 = 2000\text{ °C}$ erreicht. Dadurch steigt der Druck weiter an, bis bei Zustand **A** der maximale Druck von $p_A = 7,5 \cdot 10^6\text{ Pa}$ erreicht wird.

c) Berechnen Sie das Volumen im Zustand **A**!



Stark vereinfacht lässt sich der Dieselmotor als Carnot-Prozess beschreiben. Der Carnot-Prozess ist ein idealisierter Kreisprozess, der in 4 Schritte unterteilt wird (Siehe Abbildung links).

1. Isotherme Kompression
2. Adiabatische Kompression
3. Isotherme Expansion
4. Adiabatische Expansion

Diese Teilschritte werden jeweils reversibel geführt und das Arbeitsmedium als ideales Gas angenommen.

d) Erklären Sie kurz, was man unter i) einer isothermen Expansion und ii) einer adiabatischen Kompression versteht.

Im Folgenden wird die Arbeit w des Systems betrachtet. Bei der isothermen Expansion eines idealen Gases berechnet sich die Arbeit zu:

Runde 2, Aufgabe 2

$$w_{AB} = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Für die adiabatische Expansion eines idealen Gases gilt:

$$w_{BC} = C_V(T_1 - T_2).$$

Analog gilt für die isotherme Kompression:

$$w_{CD} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right).$$

Für die adiabatische Kompression ergibt sich:

$$w_{DA} = C_V(T_2 - T_1).$$

Die Arbeit bei der adiabatischen Expansion w_{BC} und der Kompression w_{DA} sind vom Betrag her gleich, weshalb sich die zur Fortbewegung nutzbare Energie aus den Komponenten $w_{AB} + w_{CD} = w_{\text{Prozess}}$ zusammensetzt. Der maximale Wirkungsgrad berechnet sich aus der Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 als

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Für den Übergang von der isothermen zur adiabatischen Expansion soll ein Volumen $V_B = 125 \text{ mL}$ angenommen werden. (Sollten Sie Aufgabenteil c) nicht gelöst haben, so nehmen Sie $V_A = 21,04 \text{ mL}$ an.)

- e) Berechnen Sie die nutzbare Energie von einem Durchlauf des Kreisprozesses!
- f) Berechnen Sie die maximale Effizienz des dargestellten theoretischen Carnot-Prozesses!

In Benzinmotoren beträgt die Abgastemperatur $T_{\text{Benziner}} = 800 \text{ °C}$, bei einer ähnlichen Verbrennungstemperatur von etwa 2000 °C .

- g) Wie ändert sich die Effizienz? Begründen Sie Ihre Antwort!

In der aktuellen Diskussion wird häufig die Umweltbelastung durch Dieselfahrzeuge diskutiert. Feinstaub entsteht insbesondere bei Motoren mit Direktinjektion. Bei der Direkteinspritzung werden fein verteilte Tropfen des Kraftstoffes in den Kolben mit verdichteter Luft eingespritzt. Bis vor einiger Zeit wurden hauptsächlich Dieselfahrzeuge mit dieser Technologie ausgestattet. Bei Benzinmotoren wurde überwiegend in einem Vergaser ein Kraftstoff-Luft-Gemisch erzeugt und in den Motor überführt. Heute wird wegen einer höheren Effizienz auch ein großer Teil der Benzinmotoren mit Direkteinspritzung versehen.

- h) Was ist der bei der Verbrennung erzeugte Feinstaub und wie entsteht er?

Der zweite Umweltaspekt ist die Entstehung von Stickoxiden. Je heißer die Verbrennungstemperatur ist, umso mehr Stickoxide entstehen aus dem Luftsauerstoff und -stickstoff. Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Da beim Dieselmotor (400 °C) die Abgastemperatur geringer ist als beim Benzinmotor (800 °C), kommen Bildungs- und Abbaureaktionen der Stickoxide schneller zum Stillstand und das Abgas enthält höhere Mengen Stickoxid als im Benzinmotor. Damit die Stickoxide nicht in die Umwelt gelangen, können SCR-Katalysatoren verbaut werden, an denen eine Harnstofflösung (AdBlue, CH_4ON_2) eingespritzt wird, um die Stickoxide zu weniger schädlichen Verbindungen umzusetzen. Dabei entstehen bei der Umsetzung von NO als Hauptprodukte Wasser, Stickstoff und CO_2 .

i) Zeichnen Sie die Strukturformel von Harnstoff!

j) Formulieren Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Reaktion von NO mit Harnstoff!

Anmerkung: In der Realität ist die Verbrennungsschemie in Kraftfahrzeugen teilweise noch nicht verstanden und es entstehen neben NO weitere Spezies. Entsprechend sind auch die Katalysatorreaktionen umfangreicher als sie hier dargestellt werden.

Lösung

(11 Punkte)

a)

$$n = \frac{p_C V_C}{RT_1} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 500 \text{ mL}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (400 \text{ K} + 273 \text{ K})} = 0,0894 \frac{10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{\frac{\text{Nm}}{\text{Kmol}} \cdot \text{K}}$$

$$= 0,0894 \cdot 10^{-1} \text{ mol} = 8,94 \text{ mmol}$$

Damit sich der Kraftstoff ohne externe Zündquelle entzündet, wird das Gas auf ein Volumen von $V_D = 27,8 \text{ mL}$ verdichtet. (Sollten Sie Aufgabenteil c) nicht gelöst haben, so nehmen Sie für die weitere Aufgabe $n = 8,35 \text{ mmol}$ an.)

b)

$$p_D = \frac{nRT_1}{V_D} = \frac{8,94 \text{ mmol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (400 \text{ K} + 273 \text{ K})}{27,8 \text{ mL}} = 1799 \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{\text{Nm}}{\text{Kmol}} \cdot \text{K}}{10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$= 1,80 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1,80 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad (1,68 \cdot 10^6 \text{ Pa})$$

Durch das Verbrennen des Kraftstoffs wird die Temperatur $T_2 = 2000 \text{ °C}$ erreicht. Dadurch steigt der Druck weiter an, bis bei Zustand **A** der maximale Druck von $p_A = 7,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ erreicht wird.

c)

$$V_A = \frac{nRT_1}{p_A} = \frac{8,94 \text{ mmol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (2000 \text{ K} + 273 \text{ K})}{7,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 22526 \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{\text{Nm}}{\text{Kmol}} \cdot \text{K}}{10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}$$

$$= 22,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 22,5 \text{ mL} \quad (21,04 \text{ mL})$$

d)

i) Isotherme Expansion = Ausdehnung bei konstanter Temperatur.

(Es erfolgt ein Wärmeaustausch mit der Umgebung.)

ii) Adiabatische Kompression = Verdichtung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung

Im Folgenden wird die Arbeit w des Systems betrachtet. Bei der isothermen Expansion eines idealen Gases berechnet sich die Arbeit zu:

$$w_{AB} = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Für die adiabatische Expansion eines idealen Gases gilt:

$$w_{BC} = C_V(T_1 - T_2).$$

Analog gilt für die isotherme Kompression:

$$w_{CD} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right).$$

Für die adiabatische Kompression ergibt sich:

$$w_{DA} = C_V(T_2 - T_1).$$

Die Arbeit bei der adiabatischen Expansion w_{BC} und der Kompression w_{DA} sind vom Betrag her gleich, weshalb sich die zur Fortbewegung nutzbare Energie aus den Komponenten $w_{AB} + w_{CD} = w_{\text{Prozess}}$ zusammensetzt. Der maximale Wirkungsgrad berechnet sich aus der Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 als

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Für den Übergang von der isothermen zur adiabatischen Expansion soll ein Volumen $V_B = 125 \text{ mL}$ angenommen werden. (Sollten Sie Aufgabenteil c) nicht gelöst haben, so nehmen Sie $V_A = 21,04 \text{ mL}$ an.)

e)

$$\begin{aligned} w_{\text{Prozess}} &= w_{AB} + w_{CD} = -nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \\ w_{AB} &= -8,94 \text{ mmol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (2000 \text{ K} + 273 \text{ K}) \cdot \ln\left(\frac{125 \text{ mL}}{22,5 \text{ mL}}\right) \\ &= 289708 \cdot 10^{-3} \text{ J} = -289 \text{ J} \quad (260 \text{ J}) \\ w_{CD} &= -8,94 \text{ mmol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (400 \text{ K} + 273 \text{ K}) \cdot \ln\left(\frac{27,8 \text{ mL}}{500 \text{ mL}}\right) = 145 \text{ J} \\ w_{\text{Prozess}} &= -289 \text{ J} + 145 \text{ J} = -144 \text{ J} \quad (127 \text{ J}) \end{aligned}$$

f)

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{400 \text{ K} + 273 \text{ K}}{2000 \text{ K} + 273 \text{ K}} = 70 \% = 0,70$$

In Benzinmotoren beträgt die Abgastemperatur $T_{\text{Benziner}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, bei einer ähnlichen Verbrennungstemperatur von etwa $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

g)

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{800 \text{ K} + 273 \text{ K}}{2000 \text{ K} + 273 \text{ K}} = 53 \% = 0,53 < 0,70 \quad (\text{Dieselmotor})$$

Die Effizienz ist beim Benzinmotor kleiner als beim Dieselmotor.

In der aktuellen Diskussion wird häufig die Umweltbelastung durch Dieselfahrzeuge diskutiert. Feinstaub entsteht insbesondere bei Motoren mit Direktinjektion. Bei der Direkteinspritzung werden fein verteilte Tropfen des Kraftstoffes in den Kolben mit verdichteter Luft eingespritzt. Bis vor einiger Zeit wurden hauptsächlich Dieselfahrzeuge mit dieser Technologie ausgestattet. Bei Benzinmotoren wurde überwiegend in einem Vergaser ein Kraftstoff-Luft-Gemisch erzeugt und in den Motor überführt.

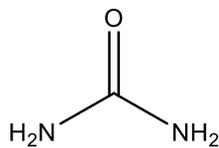
Heute wird wegen einer höheren Effizienz auch ein großer Teil der Benzinmotoren mit Direkteinspritzung versehen.

h) Was ist der bei der Verbrennung erzeugte Feinstaub und wie entsteht er?

Die Kraftstoffe verbrennen (trotz Luftüberschuss) nicht vollständig und es bildet sich Ruß.

Der zweite Umweltaspekt ist die Entstehung von Stickoxiden. Je heißer die Verbrennungstemperatur ist, umso mehr Stickoxide entstehen aus dem Luftsauerstoff und -stickstoff. Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Da beim Dieselmotor (400 °C) die Abgastemperatur geringer ist als beim Benzinmotor (800 °C), kommen Bildungs- und Abbaureaktionen der Stickoxide schneller zum Stillstand und das Abgas enthält höhere Mengen Stickoxid als im Benzinmotor. Damit die Stickoxide nicht in die Umwelt gelangen, können SCR-Katalysatoren verbaut werden, an denen eine Harnstofflösung (AdBlue, CH_4ON_2) eingespritzt wird, um die Stickoxide zu weniger schädlichen Verbindungen umzusetzen. Dabei entstehen bei der Umsetzung von NO als Hauptprodukte Wasser, Stickstoff und CO_2 .

i)



j)



Aufgabe 2-03: Gefriertrocknung**(15 Punkte)**

Ein industrielles Verfahren zur Herstellung von Getränkepulvern, Brühe etc. ist die Gefriertrocknung. Dazu wird das Gefriergut bei Normaldruck eingefroren und dann im Vakuum getrocknet. Dabei erwärmt sich das Gefäß mit dem Gefriergut langsam durch Kontakt mit der Umgebungsluft. Zurück bleibt ein meist pulverförmiger Feststoff (Lyophilisat).

In der Produktentwicklung eines Lebensmittelherstellers wird an einer neuen Rezeptur einer Instant-Brühe gearbeitet. Dafür soll aus 100 mL Brühe mittels Gefriertrocknung in einem 1-L-Rundkolben ($m = 650$ g) das Lyophilisat gewonnen werden. Im Labormaßstab eignet sich besonders die Kühlung mittels flüssigem Stickstoff auf dessen Siedetemperatur (-196°C).

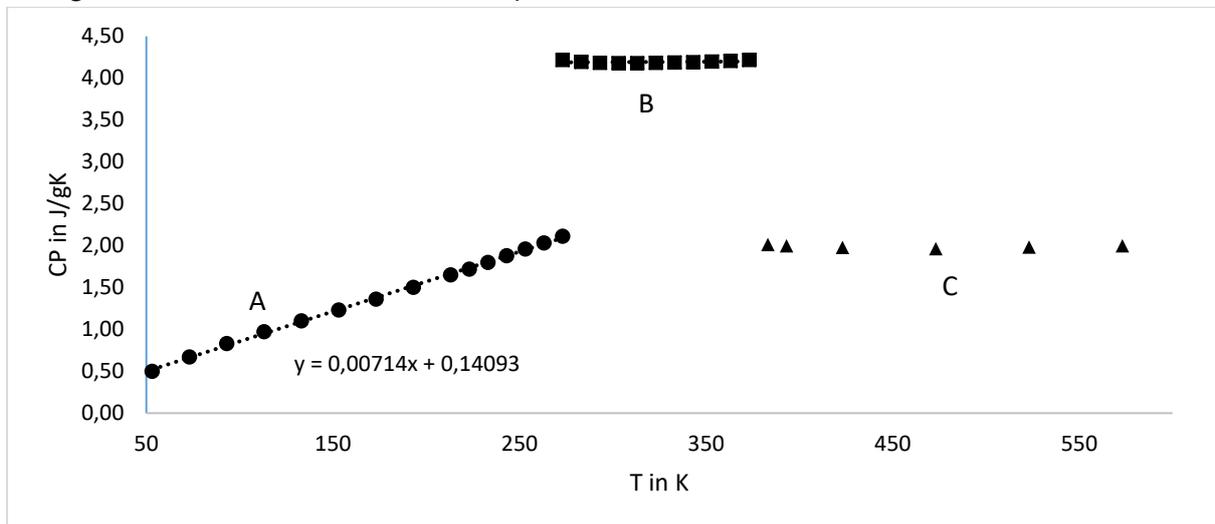


Abb. 1: Abhängigkeit der Wärmekapazität von Wasser von der Temperatur

Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Wärmekapazität von Wasser von der Temperatur (bei konstantem Druck).

- Erläutern Sie die Ursache der Sprünge in der Grafik! Ordnen Sie den Geraden A, B und C die entsprechenden Aggregatzustände zu!
- Berechnen Sie mit Hilfe der in der Abbildung angegebenen Geradengleichung die mittlere Wärmekapazität im Temperaturbereich von 0°C bis -196°C . Berücksichtigen Sie hierbei auch die entsprechenden Einheiten!

Gehen Sie davon aus, dass die Eigenschaften von Brühe (Dichte, Wärmekapazität und Schmelzenthalpie) denen von Wasser entsprechen ($\rho = 1,000 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$) und nehmen Sie für flüssiges Wasser eine mittlere Wärmekapazität von $4,19 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ sowie für die Schmelzenthalpie von Wasser $334 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ an. Sollten Sie in Aufgabenteil b) kein Ergebnis erhalten haben, nehmen Sie für Eis im Bereich von -196°C bis 0°C eine mittlere Wärmekapazität von $1,89 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ an.

- Berechnen Sie die Wärmemenge, die von der Brühe beim Abkühlen auf -196°C an den flüssigen Stickstoff abgegeben wird!
- Welche Wärmemenge wird beim Abkühlen des Rundkolbens von Raumtemperatur auf -196°C freigesetzt? Nehmen Sie für Glas eine Wärmekapazität von $0,83 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ an. Wie groß ist die freigesetzte

Runde 2, Aufgabe 3

Wärmemenge für den gefüllten Kolben? Sollten Sie den Aufgabenteil d) nicht gelöst haben, so nehmen Sie für die Wärmemenge $Q_{\text{Wasser}} = -79,7 \text{ kJ}$ an.

Der Stickstoff verdampft beim Aufnehmen der Wärme des gefüllten Kolbens. Die Verdampfungsenthalpie ΔH_V beträgt $199,4 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ und die Dichte bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $0,808 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$. Der Luftdruck im Labor beträgt 1000 hPa .

e) Berechnen Sie das Volumen (in L) des gasförmigen Stickstoffs ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$), der beim Einfrieren der Brühe in die Umgebung freigesetzt wird. Sollten Sie den Aufgabenteil d) nicht gelöst haben, so nehmen Sie für die Gesamtwärmemenge $Q_{\text{Prozess}} = -197 \text{ kJ}$ an.

Die Firma besitzt einen eigenen Tank für flüssigen Stickstoff. Dieser wird wöchentlich von einem Tanklastzug befüllt. Das Unternehmen bezieht den Stickstoff zu einem Preis von $0,75 \text{ €/L}$. Sollten Sie den Aufgabenteil e) nicht gelöst haben, so nehmen Sie für die Masse vom Stickstoff $m_{\text{N}_2} = 988 \text{ g}$.

f) Berechnen Sie die Kosten für das Einfrieren des gefüllten Kolbens

Die folgende Abbildung zeigt das Phasendiagramm von Wasser.

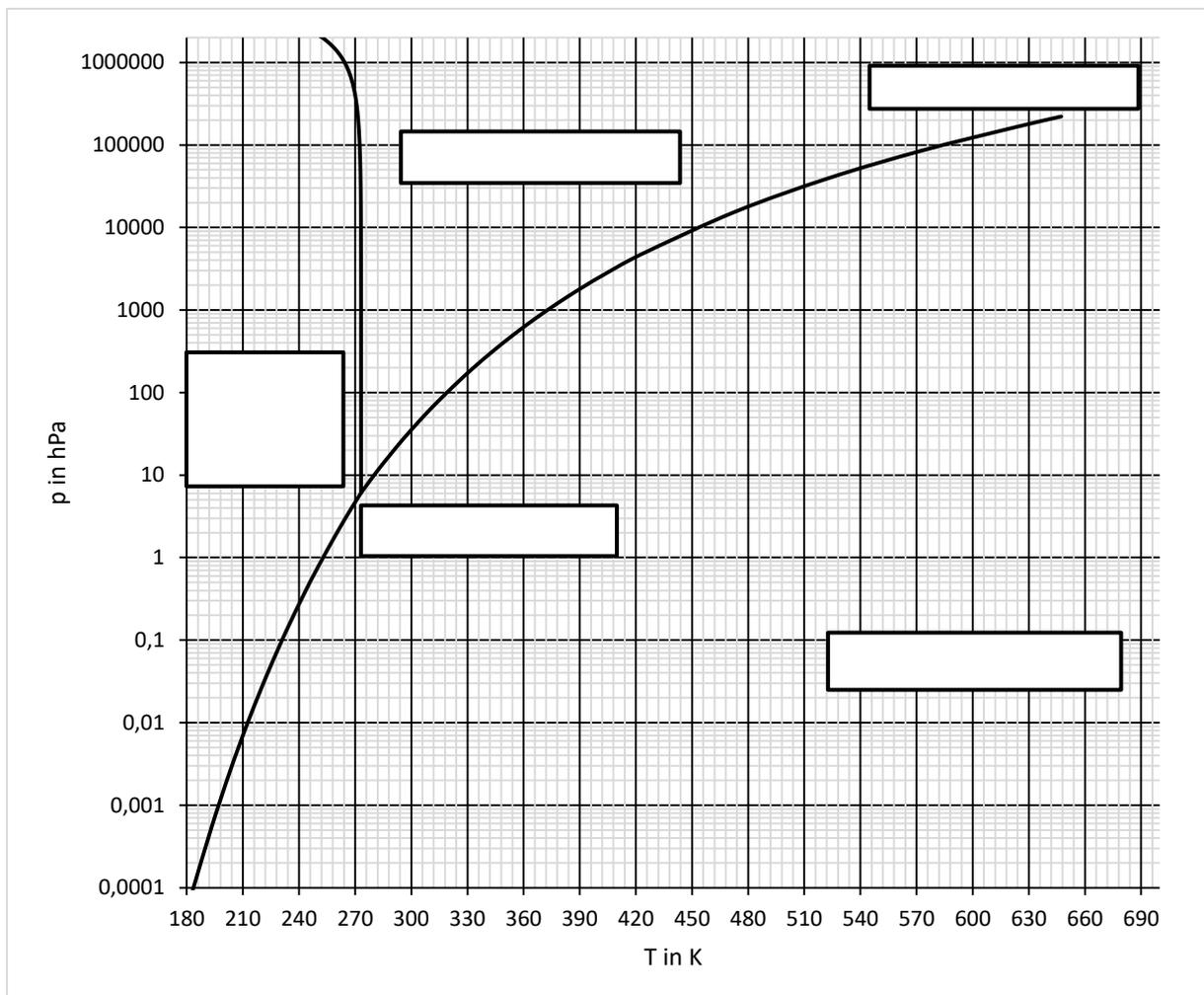


Abb.: Phasendiagramm von Wasser

Runde 2, Aufgabe 3

- g) Schreiben Sie in die leeren Kästchen im Phasendiagramm jeweils den passenden der folgenden Begriffe: fest, flüssig, gasförmig, Tripelpunkt, Kritischer Punkt
- h) Bestimmen Sie anhand des Phasendiagramms, bei welchem Druck die Gefriertrocknung maximal durchgeführt werden kann, ohne dass das Gefriergut flüssig wird. Begründen Sie Ihre Antwort!

Die verwendete Pumpe erzeugt ein Vakuum von $p = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

- i) Bestimmen Sie anhand des Phasendiagramms die Temperatur in °C, die das Gefriergut während des Trocknungsprozesses hat.
- j) Welche der folgenden Faktoren haben Einfluss auf den Bedarf an flüssigem Stickstoff für das Einfrieren.
- Wärmekapazität der Brühe
 - Umgebungsdruck
 - Schmelzpunkterniedrigung
 - Isolation der Vakuumanlage

Lösung

(15 Punkte)

a)

Die Sprünge ergeben sich durch die unterschiedlichen Wärmekapazitäten von festem, flüssigem und gasförmigem Wasser. Bei 273,15 K schmilzt das feste Eis und wird zu flüssigem Wasser. Bei 373,15 K siedet das flüssige Wasser und wird gasförmig.

A fest (Eis) B flüssig (Wasser) C gasförmig (Dampf)

b)

$$\begin{aligned} \bar{c}_p &= \frac{1}{2}(mT_2 + mT_1) + b \\ &= \frac{1}{2} \left(0,00714 \frac{\text{J}}{\text{gK}^2} \cdot (77\text{K} + 273,15\text{K}) \right) + 0,14093 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \\ &= 1,39 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \end{aligned}$$

c)

$$Q_{\text{Gefrieren}} = -m_{\text{Brühe}} \cdot \Delta H_{\text{Schmelzen,Wasser}} = 100 \text{ g} \cdot 334 \frac{\text{J}}{\text{g}} = -33,4 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{fl.Wasser}} = m_{\text{Brühe}} \cdot c_{p,\text{Wasser}} \cdot \Delta T_{\text{Wasser}} = -100 \text{ g} \cdot 4,19 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 22 \text{ K} = -9,22 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{Eis}} = -m_{\text{Brühe}} \cdot c_{p,\text{Eis}} \cdot \Delta T_{\text{Eis}} = 100 \text{ g} \cdot 1,39 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 196 \text{ K} = -27,2 \text{ kJ} (-37,0 \text{ kJ})$$

Gesamtenergie: $Q_{\text{Wasser}} = Q_{\text{Eis}} + Q_{\text{fl.Wasser}} + Q_M = -69,8 \text{ kJ} (-79,7 \text{ kJ})$

d)

Runde 2, Aufgabe 3

$$Q_{\text{Glas}} = m_{\text{Glas}} \cdot c_{p,\text{Glas}} \cdot \Delta T_{\text{Prozess}} = -650 \text{ g} \cdot 0,83 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 218 \text{ K} = -117,6 \text{ kJ}$$

$$\text{Gesamtwärmemenge: } Q_{\text{Prozess}} = Q_{\text{Wasser}} + Q_{\text{Glas}} = -69,8 \text{ kJ} - 117,6 \text{ kJ} = -187,4 \text{ kJ} \quad (-197,3 \text{ kJ})$$

Der Stickstoff verdampft beim Aufnehmen der Wärme des gefüllten Kolbens. Die Verdampfungsenthalpie ΔH_V beträgt $199,4 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ und die Dichte bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $0,808 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$. Der Luftdruck im Labor beträgt 1000 hPa .

e)

$$\text{Masse Stickstoff: } m_{\text{N}_2} = \frac{Q_{\text{Prozess}}}{\Delta H_V} = \frac{187,6 \text{ kJ}}{199,4 \frac{\text{J}}{\text{g}}} = 941 \text{ g} \quad (988 \text{ g})$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen Stickstoff: } V &= \frac{mRT}{Mp} = \frac{942 \text{ g} \cdot 8,314 \frac{\text{Nm}}{\text{molK}} \cdot 295 \text{ K}}{28,014 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,0 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} \\ &= 82385 \frac{\text{g} \cdot \frac{\text{Nm}}{\text{molK}} \cdot \text{K}}{10^5 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 0,824 \text{ m}^3 = 824 \text{ L} \quad (865 \text{ L}) \end{aligned}$$

f)

$$V_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{\rho_{\text{N}_2}} = \frac{942 \text{ g}}{0,808 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 1165 \text{ mL} \quad (1223 \text{ mL})$$

$$\text{Kosten} = \text{Preis} \cdot V_{\text{N}_2} = 1,165 \text{ L} \cdot 0,75 \frac{\text{€}}{\text{L}} = 0,87 \text{ €} \quad (0,92 \text{ €})$$

Die folgende Abbildung zeigt das Phasendiagramm von Wasser.

Runde 2, Aufgabe 3

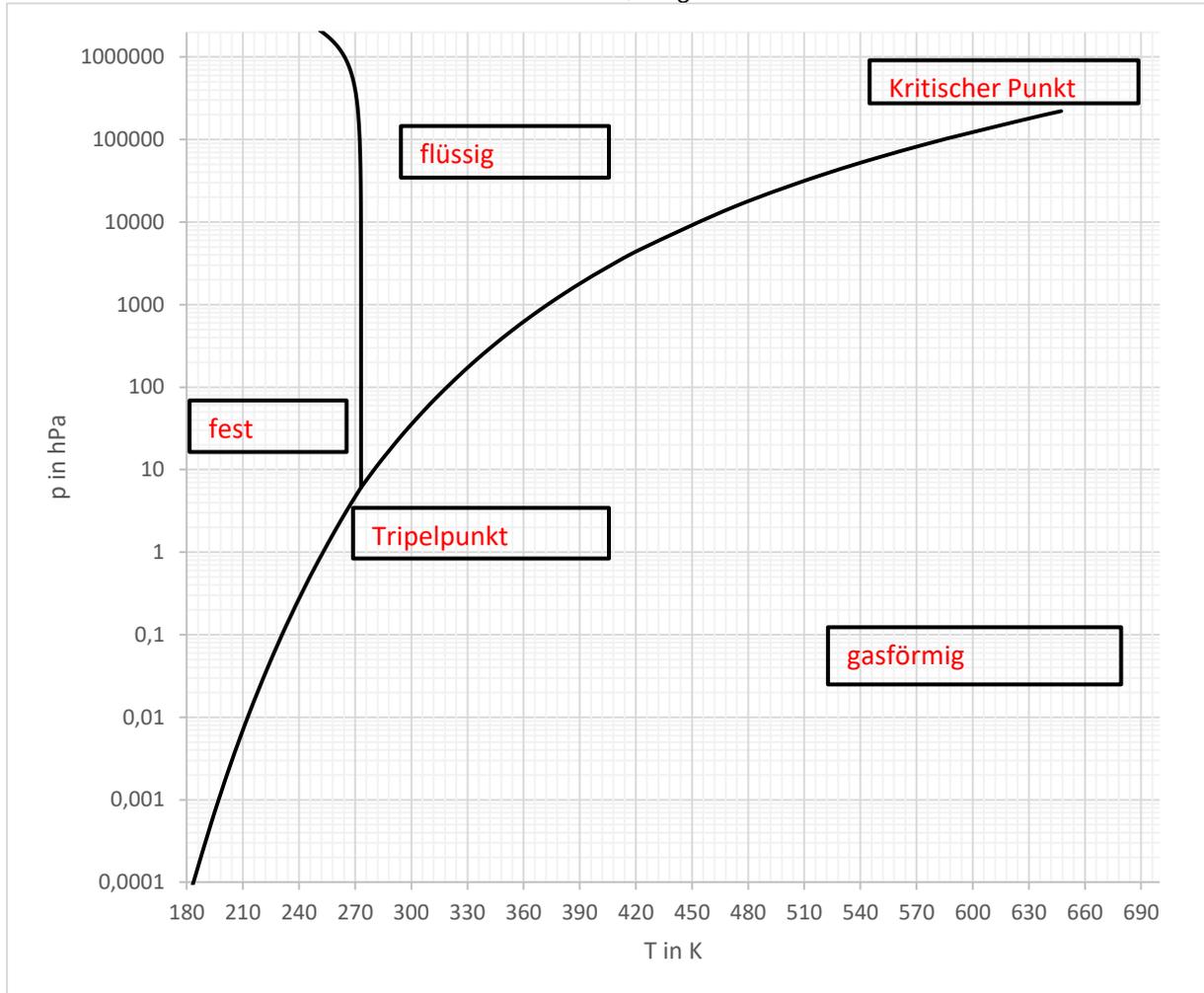


Abb.: Phasendiagramm von Wasser

g) Schreiben Sie in die leeren Kästchen im Phasendiagramm jeweils den passenden der folgenden Begriffe: fest, flüssig, gasförmig, Tripelpunkt, Kritischer Punkt

h)

Der maximale Druck beträgt 6,1 mbar (hPa) (Tripelpunkt von Wasser)

Anmerkung: Akzeptiert werden Werte von 2 bis 9 mbar.

i)

Anhand des Phasendiagramms lässt sich ein Bereich zwischen 215 und 230 K eingrenzen, entsprechend -57 bis -44 °C. Alle Werte in diesem Bereich werden akzeptiert.

j)

- Wärmekapazität der Brühe
- Umgebungsdruck
- Schmelzpunktniedrigung
- Isolation der Vakuumanlage

Aufgabe 2-04**Was Werner wohl wirklich wollte...****(19 Punkte)**

Der Schweizer Chemiker Alfred Werner (1866–1919) gilt als Begründer der modernen Koordinationschemie, da sein 1893 veröffentlichter *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* einen entscheidenden Durchbruch für das Verständnis von Komplexverbindungen lieferte. Er beschäftigte sich insbesondere mit Cobalt-Komplexen.

- Geben Sie die Summenformeln der Hexaaquacobalt(II)- und Hexacyanocobalt(III)-Ionen in Komplexschreibweise an.
- Skizzieren Sie die *d*-Elektronenkonfiguration im Hexacyanocobalt(III)-Kation (oktaedrisches Ligandenfeld) in Form eines Orbitaldiagramms. Begründen Sie an diesem, warum das Hexacyanocobalt(II)-Kation leicht zum Hexacyanocobalt(III)-Kation oxidiert wird.
- Erläutern Sie kurz anhand der *d*-Elektronenkonfiguration des Metallions und den spektrochemischen Eigenschaften der beiden unterschiedlichen Liganden, warum der Hexaaquacobalt(II)-Komplex, anders als der entsprechende Amminkomplex, gegenüber Sauerstoff stabil ist.

Ein Gegenstand von Werners Untersuchungen waren die Cobaltkomplexe **A–D**, die bei der Zugabe von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Cobaltchlorid isoliert wurden. Aufgrund ihrer charakteristischen Farben werden diese als Violosalz, Purpursalz, Luteosalz bzw. Praeosalz bezeichnet. Während die Summenformeln mittels Verbrennungsanalyse leicht bestimmt werden konnten, war die molekulare Struktur dieser Verbindungen lange unbekannt. Werner untersuchte im Rahmen seiner Studien die molare Leitfähigkeit wässriger Lösungen der Verbindungen **A–D** (Tab. 1).

Tabelle 1: Trivialnamen, Summenformeln, Farben und experimentell bestimmte molare Leitfähigkeiten der Cobaltkomplexe

A–D.

	Name	Summenformel	Farbe	Mol. Leitfähigkeit / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
A	Violosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{12}\text{N}_4$	violett	202,4
B	Purpursalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{15}\text{N}_5$	purpur	313,2
C	Luteosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{18}\text{N}_6$	gelborange	431,6
D	Praeosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{12}\text{N}_4$	grün	207,7

- Bestimmen Sie jeweils die Oxidationsstufe von Cobalt in den Verbindungen **A–D** und geben Sie die entsprechende/n Elektronenkonfiguration/en des Cobalts an.
- Nennen Sie drei Faktoren, mit denen die unterschiedliche molare Leitfähigkeit verschiedener in Wasser gelöster Salze erklärt werden kann.
- Erläutern Sie, warum die Verbindungen **A–D** unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen, und leiten Sie aus den experimentellen Daten in Tabelle 1 die Zusammensetzung der Komplexe ab. Geben Sie diese jeweils in der Komplexschreibweise an.

- g) Begründen Sie anschaulich anhand von Strukturformeln, warum die Verbindungen **A** und **D** trotz gleicher Summenformel eine unterschiedliche Farbe aufweisen.

In einem anderen Experiment konnte Werner einen weiteren Cobaltkomplex **E** isolieren: 4,54 g wasserfreies Cobalt(II)-chlorid wurden in 50 mL Wasser gelöst. Nach Zugabe von 17,5 mL Ammoniumchlorid-Lösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde die Lösung mit Wasserstoffperoxid-Lösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20,0 mL) versetzt, wobei 7,15 g eines roten Feststoffs **E** ($\text{CoCl}_3\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$) erhalten wurde. Zur Bestimmung des nicht komplexgebundenen („freien“) Chlorids wurde eine Lösung dieses Feststoffs (10,0 mL, $c = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit einer wässrigen Silbernitratlösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) potentiometrisch titriert, wobei nach 35,8 mL der Äquivalenzpunkt erreicht wurde.

- h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, die bei der Titration abläuft und erklären Sie deren Bedeutung für die Bestimmungsmethode.
- i) Berechnen Sie die Chlorid-Konzentration in Lösung.
- j) Leiten Sie aus dem Ergebnis von f) eine Struktur für Verbindung **E** ab. Falls Sie Aufgabenteil f) nicht gelöst haben, nehmen Sie $c(\text{Cl}^-) = 0,0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ an.
- k) Formulieren Sie die Gesamtgleichung der Synthese von Verbindung **E**.
- l) Berechnen Sie die Ausbeute (in %), mit der Verbindung **E** im Rahmen dieser Synthese erhalten wurde.

Wird Cobalt(II)-chlorid in Wasser gelöst, so bildet sich zunächst der unter Luft stabile rosafarbene Hexaaquacobalt(II)-Komplex. Nach Zugabe eines großen Überschusses an Ammoniak und vollständigem Ligandenaustausch wird eine rasche Oxidation zu Cobalt(III) beobachtet, wobei der inerte, orange-rote Hexaammincobalt(III)-Komplex erhalten wird.

Lösung

(19 Punkte)

Der Schweizer Chemiker Alfred Werner (1866–1919) gilt als Begründer der modernen Koordinationschemie, da sein 1893 veröffentlichter *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* einen entscheidenden Durchbruch für das Verständnis von Komplexverbindungen lieferte. Er beschäftigte sich insbesondere mit Cobalt-Komplexen.

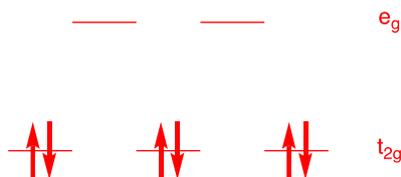
a)

Hexaaquacobalt(II): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Hexacyanocobalt(III): $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$

b)

Cobalt(III) liegt im oktaedrischen Ligandenfeld als d^6 -low-spin-Komplex vor.



Im entsprechenden Cobalt(II)-Komplex besetzt somit ein einzelnes ungepaartes Elektron ein energetisch ungünstigeres e_g -Orbital. Dieses kann somit vergleichsweise leicht abgegeben werden, was die Oxidationsempfindlichkeit des Hexacyanocobalt(II)-Kations erklärt.

c)

Im Vergleich zum Ammoniak ist Wasser ein schwächer aufspaltender Ligand, die energetische Differenz zwischen t_{2g} - und e_g -Orbitalen ist folglich geringer. Dies führt dazu, dass im Hexaaquakomplex eine high-spin-Konfiguration vorliegt, während das Cobalt im Hexacyanokomplex im low-spin-Zustand vorliegt.



Im Aquakomplex führt die Abgabe eines Elektrons nicht wie beim Amminokomplex zu einer besonders stabilen Elektronenkonfiguration und bleibt daher aus.

Ein Gegenstand von Werners Untersuchungen waren die Cobaltkomplexe **A–D**, die bei der Zugabe von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Cobaltchlorid isoliert wurden. Aufgrund ihrer charakteristischen Farben werden diese als Violosalz, Purpursalz, Luteosalz bzw. Praesosalz bezeichnet. Während die Summenformeln mittels Verbrennungsanalyse leicht bestimmt werden konnten, war die molekulare Struktur dieser Verbindungen lange unbekannt. Werner untersuchte im Rahmen seiner Studien die molare Leitfähigkeit wässriger Lösungen der Verbindungen **A–D** (Tab. 1).

Tabelle 1: Trivialnamen, Summenformeln, Farben und experimentell bestimmte molare Leitfähigkeiten der Cobaltkomplexe **A–D**.

	Name	Summenformel	Farbe	Mol. Leitfähigkeit / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
A	Violosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{12}\text{N}_4$	violett	202,4
B	Purpursalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{15}\text{N}_5$	purpur	313,2
C	Luteosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{18}\text{N}_6$	gelborange	431,6
D	Praesosalz	$\text{CoCl}_3\text{H}_{12}\text{N}_4$	grün	207,7

d)

In allen Verbindungen liegt Cobalt in der Oxidationsstufe **+III** vor.

Elektronenkonfiguration: $[\text{Ar}] d^6$

e)

- Anzahl und Art der Ionen pro Formeleinheit (z. B. AB, AB₂, A₂B etc.)
- Mobilität der Ionen in Lösung
- Größe (oder noch genauer Größe inklusive Hydrathülle / hydrodynamischer Radius),
- Ladung der Ionen und Mechanismus der Ionenleitung (Hydroxidionen und Protonen vs. alle anderen Ionen)

Andere sachlich richtige Antworten

f)

In den Lösungen von **A–D** liegt pro Formeleinheit eine unterschiedliche Zahl an Ionen in Lösung vor. Die Verbindungen stellen verschiedene Amminkomplexe des Cobalt(III)-chlorids (CoCl₃ · x NH₃) dar. 0,5P

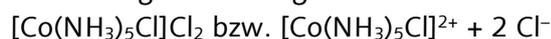
g)

In den Lösungen von **A–D** liegt pro Formeleinheit eine unterschiedliche Zahl an Ionen in Lösung vor. Die Verbindungen stellen verschiedene Amminkomplexe des Cobalt(III)-chlorids (CoCl₃ · x NH₃) dar.

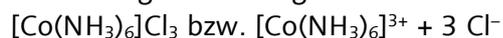
A und D: geringste Leitfähigkeit, zwei Ionen pro Formeleinheit



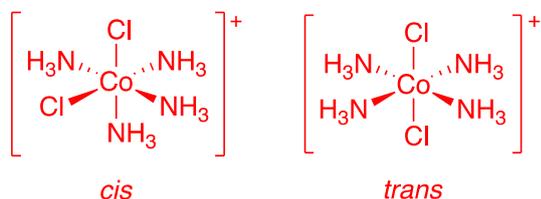
B: Leitfähigkeit im Vergleich zu **A/D** erhöht – drei Ionen pro Formeleinheit



C: Leitfähigkeit im Vergleich zu **A/D** am höchsten – vier Ionen pro Formeleinheit



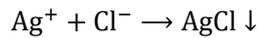
Bei **A** und **D** handelt es sich um Isomere (genauer: um Stereoisomere / Diastereomere). Somit handelt es sich um zwei unterschiedliche Verbindungen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (hier: Lichtabsorption).



In einem anderen Experiment konnte Werner einen weiteren Cobaltkomplex **E** isolieren: 4,54 g wasserfreies Cobalt(II)-chlorid wurden in 50 mL Wasser gelöst. Nach Zugabe von 17,5 mL Ammoniumchlorid-Lösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde die Lösung mit Wasserstoffperoxid-Lösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20,0 mL) versetzt, wobei 7,15 g eines roten Feststoffs **E** (CoCl₃H₁₇N₅O) erhalten wurde. Zur Bestimmung des nicht komplexgebundenen („freien“) Chlorids wurde eine Lösung dieses Feststoffs (10,0 mL, $c = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit einer wässrigen Silbernitratlösung ($c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) potentiometrisch titriert, wobei nach 35,8 mL der Äquivalenzpunkt erreicht wurde.

h)

Diese Methode beruht auf der geringen Löslichkeit von AgCl, das während der Titration ausfällt:



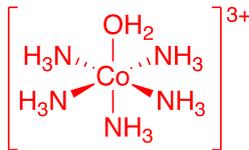
i)

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V(\mathbf{E})} = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V(\mathbf{E})} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+)}{V(\mathbf{E})}$$

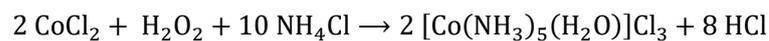
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 35,8 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} = 0,036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

j)

Da $c(\text{Cl}^-)$ etwa dreimal so groß ist wie $c(\text{Co})$, folgt hieraus, dass pro Formeleinheit \mathbf{E} drei freie Chlorid-Ionen in Lösung vorliegen. Somit liegt ein dreifach kationischer Cobalt(III)-Komplex der Summenformel $[\text{CoN}_5\text{H}_{17}\text{O}]^{3+}$ vor, der folgender Struktur entspricht:



k)



l)

$$M(\mathbf{E}) = 268,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\mathbf{E}) = \frac{m(\mathbf{E})}{M(\mathbf{E})} = \frac{7,15 \text{ g}}{268,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0266 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Co}) = \frac{m(\text{CoCl}_2)}{M(\text{CoCl}_2)} = \frac{4,54 \text{ g}}{129,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0350 \text{ mol}$$

$$\frac{n(\mathbf{E})}{n_0(\text{Co})} = \frac{0,0266 \text{ mol}}{0,0350 \text{ mol}} = 76,0\%$$

Aufgabe 2-05 K.O. durch CO**(15 Punkte)**

Auch wenn die Zusammensetzung von Kohlenstoffmonooxid (CO) alles andere als komplex ist, lässt sich mit CO als Ligand ein sehr breites Spektrum sogenannter Carbonyl-Komplexe darstellen. Dadurch, dass CO ein neutraler 2-Elektronen-Ligand ist, können viele Metallkomplexe mit einem Zentralatom der Oxidationsstufe 0 stabilisiert werden. Die Eigenschaften solcher Carbonylkomplexe weichen teils drastisch von denen der verwandten Komplexe mit Metall-Kationen ab.

a) *Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel von CO.*

b) *Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln zweier zu CO isoelektronischer Teilchen.*

Der CO-Ligand besitzt zwei verschiedene Koordinationsstellen. So kann er sowohl über das Kohlenstoff- als auch das Sauerstoff-Atom an ein Zentralatom binden. Meist erfolgt die Bindung über den Kohlenstoff. Die meisten CO-Komplexe folgen der sogenannten 18-Elektronen-Regel. Diese Regel besagt, dass Komplexe mit 18 Gesamtvalenzelektronen besonders stabil sind. Zu solchen Komplexen zählen beispielsweise $[\text{Cr}(\text{CO})_n]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$, und $[\text{Ni}(\text{CO})_n]$.

c) *Ermitteln Sie anhand der Valenzelektronenzahl der Metallzentren die jeweilige Ligandenzahl n in den drei genannten Komplexen und zeichnen Sie jeweils eine räumliche Strukturformel, die den jeweiligen Koordinationspolyeder wiedergibt.*

Metallcarbonyle treten nicht nur in Form von Komplexen mit einem Metallzentrum (einkernig) auf, sondern bilden auch Komplexe mit zwei oder mehr Zentralatomen, von denen viele zu der Klasse der sogenannten Cluster zählen.

Zweikernige Komplexe folgen dabei ebenso einer Regel für die Gesamtvalenzelektronenzahl. So sind Komplexe mit 34 Gesamtvalenzelektronen besonders stabil. Bei diesen Komplexen wird eine Metall-Metall-Einfachbindung beobachtet.

d) *Leiten Sie am Beispiel $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ die Anzahl der Gesamtvalenzelektronen für Zweikernkomplexe aus der 18-Elektronenregel ab.*

Die besonders große Stabilität von CO-Komplexen liegt darin begründet, dass eine starke π -Rückbindung vom Metallzentrum auf den Liganden stattfindet. Diese bildet sich, wenn das Zentralatom durch σ -Hinbindungen des CO-Liganden einen Ladungsüberschuss aufweist, welcher dadurch kompensiert wird, dass der CO-Ligand Elektronen aus den d-Orbitalen des Zentralatoms aufnimmt.

Näherungsweise kann die Zentralatom-Ligand-Wechselwirkung durch die Ausbildung einer Mehrfachbindung zwischen Zentralatom und Ligand beschrieben werden. Dies entspricht zum Beispiel einer mesomeren Grenzformel $\text{M}=\text{C}=\text{O}$. Darüber hinaus können noch zwei weitere mesomere Grenzformeln formuliert werden, die die Bindungsverhältnisse in CO-Komplexen verdeutlichen.

e) *Zeichnen Sie die drei mesomeren Grenzformeln der Metall – Kohlenstoffmonooxid Bindung ($\text{M}=\text{C}=\text{O}$), welche die σ -Hinbindung bzw. π -Rückbindung verdeutlichen und ordnen Sie den beteiligten Atomen auch entsprechende Ladungen zu.*

CO kann wegen seiner toxischen Wirkung gezielt zur Bekämpfung von Tumoren und Bakterien eingesetzt werden. Dazu werden sogenannte CORMs (CO Releasing Molecules) eingesetzt, die, z.B. nach einer Photoinduktion, innerhalb des menschlichen Körpers gezielt Kohlenstoffmonoxid aus Carbonyl-Komplexen freisetzen.

Der Wirkmechanismus der photoinduzierten CORMs beruht dabei auf folgendem Prinzip: Bei der Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge wird formal ein Elektron vom Metallatom auf den CO-Liganden übertragen, wodurch sich aus dem $M=C=O$ -Fragment ein Diradikal bildet.

- f) *Begründen Sie, ob sich durch diese Elektronenübertragung die Geometrie der $M-C-O$ -Bindung ändert oder nicht. Schätzen Sie hierfür die Bindungswinkel vor und nach Elektronenübertragung ab.*

Der Komplex $[Ru(CO)_3(Glycinat)Cl]$ gehört zu einer Klasse von CORMs, welche zur Inhibition der Respiration und des Kationentransports in *E. coli* führen. Bei Glycin, einem der Liganden dieses CORMs, handelt es sich um die einfachste Aminosäure (systematisch: Aminoethansäure).

- g) *Zeichnen Sie die räumlichen Strukturformeln aller Isomere von $[Ru(CO)_3(Glycinat)Cl]$ und kennzeichnen Sie Enantiomerenpaare*

Ein entscheidender Faktor bei CORMs ist die Präferenz, mit der einzelne oder mehrere CO-Liganden abgespalten werden können. Durch geschickte Wahl der Liganden eines CORMs kann diese Präferenz durch den Aufbau des CORMs festgelegt werden.

Ursächlich dafür ist der sogenannte trans-Effekt, welcher an simpleren Komplexen wie quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen verdeutlicht werden kann. Vom Komplex $[Pt(CO)_2Cl_2]$ existiert ein cis- und ein trans-Isomer.

- h) *Zeichnen Sie die Strukturformel beider Isomere von $[Pt(CO)_2Cl_2]$.*

Zur selektiven Synthese eines dieser Isomere kann der trans-Effekt ausgenutzt werden, welcher wie folgt verstanden werden kann: Bei einer Ligandensubstitution wird bevorzugt derjenige Ligand substituiert, der transständig zum Liganden mit dem größten trans-Effekt ist.

Nachfolgend ist die Stärke des trans-Effektes für einige einfache Komplexliganden gegeben (R=Alk, H):

F^- , H_2O , OH^- < NH_3 < Pyridin < Cl^- < Br^- < I^- , SCN^- , NO_2^- , $SC(NH_2)_2$, Ph^- < SO_3^{2-} < PR_3 , AsR_3 , SR_2 , CH_3^- < H^- , NO , CO , CN^- , C_2H_4

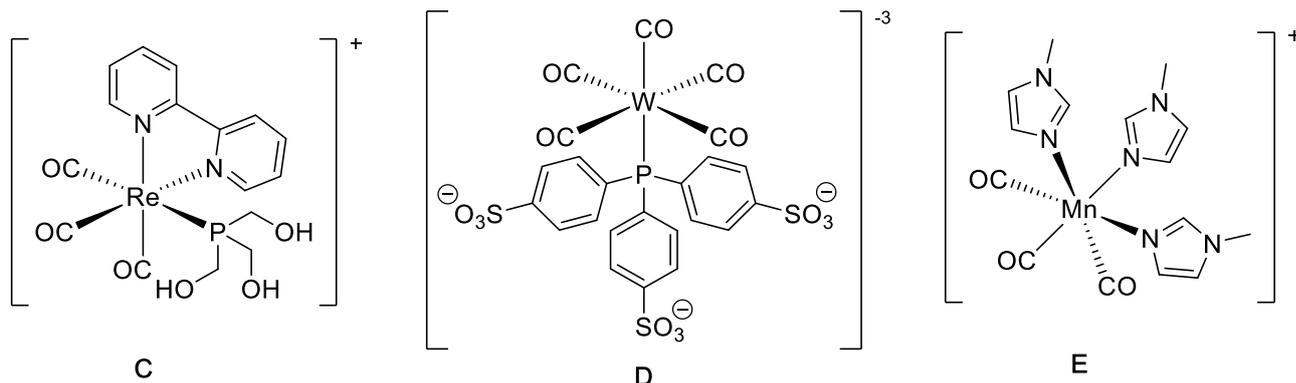
Die selektive Synthese geht dabei von zwei homoleptischen Komplexen **A** und **B** aus. Als homoleptisch bezeichnet man einen Komplex dann, wenn alle Liganden des Komplexes gleichartig sind.

Dementsprechend kann *cis*- $[Pt(CO)_2Cl_2]$ aus Komplex **A** durch zweifache Substitution mit Ligand **X**, *trans*- $[Pt(CO)_2Cl_2]$ aus Komplex **B** durch zweifache Substitution mit Ligand **Y** gewonnen werden.

- i) *Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A** und **B** sowie der Liganden **X** und **Y** an.*

Runde 2, Aufgabe 5

Bei den folgenden Molekülen **C**, **D** und **E** handelt es sich ebenfalls um CORMs, jedoch mit einem etwas komplexeren Aufbau.



In jedem dieser drei Komplexe kann es aufgrund des trans-Effektes einen präferierten CO-Liganden geben, welcher aufgrund der Zusammensetzung und Struktur des jeweiligen Komplexes bevorzugt freigesetzt wird.

- j) Geben Sie für jeden der Komplexe **C**, **D** und **E** an, ob ein CO-Ligand, und wenn ja, welcher Ligand bevorzugt freigesetzt wird. Begründen Sie Ihre Entscheidung kurz und prägnant.

Lösung

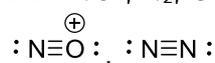
(15 Punkte)

a)



b)

z.B.: NO^+ , N_2 , CN^- , C_2^{2-}



Anmerkung: Es sind noch weitere isoelektronische Teilchen möglich.

c)

Cr: $4s^23d^4$ (bzw. $4s^13d^5$), 6 Valenzelektronen, es werden 12 weitere Elektronen benötigt

Ligandenzahl $n = 6$

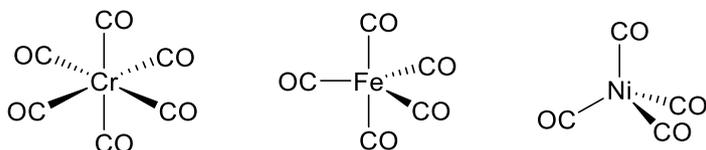
Fe: $4s^23d^6$, 8 Valenzelektronen, es werden 10 weitere Elektronen benötigt

Ligandenzahl $n = 5$

Ni: $4s^23d^8$, 10 Valenzelektronen, es werden 8 weitere Elektronen benötigt

Ligandenzahl $n = 4$

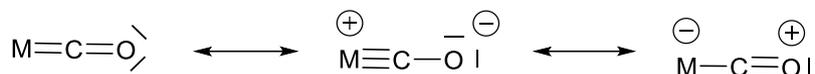
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (oktaedrisch), $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (trigonal-bipyramidal), und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (tetraedrisch)



d)

Nach der 18-Elektronen-Regel bringt jedes der beiden Fragmente des Zweikernkomplexes 18 Gesamtvalenzelektronen mit, ergo $2 \times 18 = 36$. Da jedoch zwei Elektronen in der M-M-Bindung beiden Mn-Atomen zuzurechnen sind, wird für den Zweikernkomplex eine Gesamtvalenzelektronenzahl von $36 - 2 = 34$ erhalten.

e)



f)

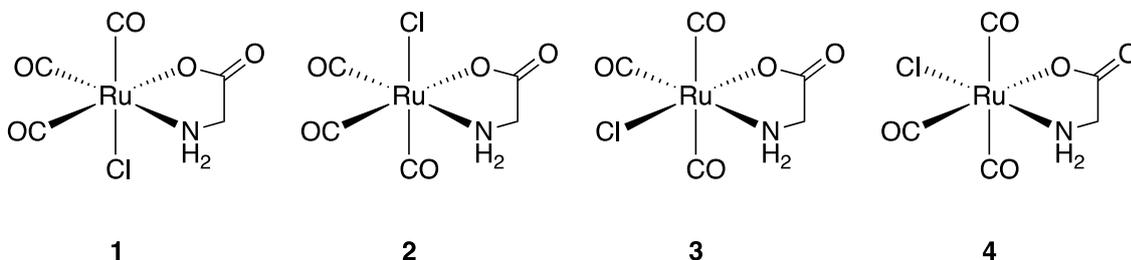
Eine der radikalischen Grenzstrukturen wird erwartet.



vorher: sp-hybridisiert
C-Atom --> 180°-Winkel

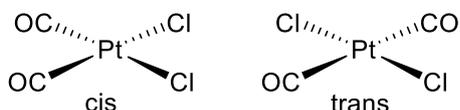
nachher: sp²-hybridisiert
C-Atom --> ca. 120°-Winkel

g)



1 und 2 sind Enantiomere, alle anderen sind diastereomer zueinander

h)



i)

A: [Pt(CO)₄]²⁺, B: [Pt(Cl)₄]²⁻, X: Cl⁻, Y: CO

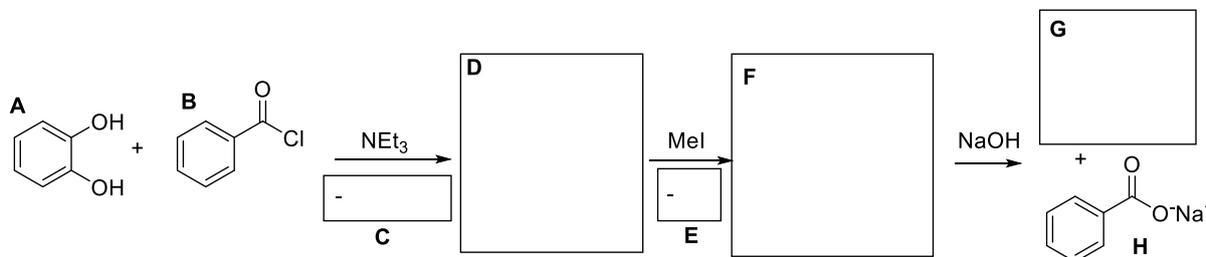
j)

A: trans zum Phosphan (Phosphan hat stärkeren *trans*-Effekt als Pyridin)
B: einer der vier äquatorialen CO-Liganden (CO hat stärkeren *trans*-Effekt als Phosphan)
C: alle CO-Liganden sind gleich stark gebunden, keine Präferenz

Aufgabe 2-06 Jetzt wird's rauchig**(12 Punkte)**

Guajacol ist ein Aromastoff, der durch mikrobiellen und thermischen Abbau von Lignin entsteht. Insbesondere bei Kaffee, Whiskey und geräucherten Lebensmitteln trägt Guajacol zum rauchigen Geschmack bei. Zur Darstellung des Naturstoffes Guajacol **G** wird Brenzcatechin **A** nach folgendem Schema umgesetzt.

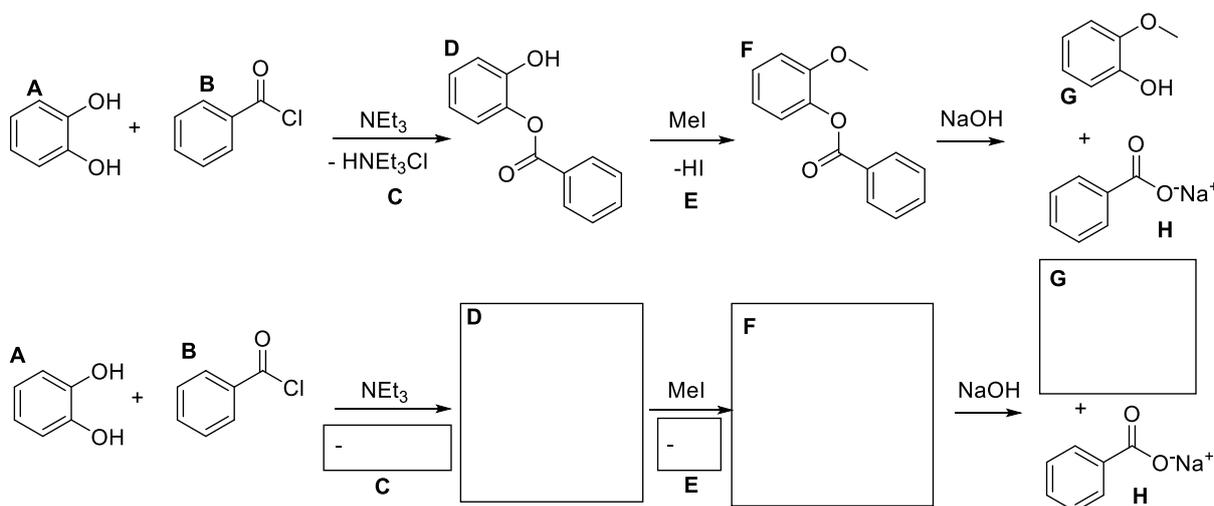
a) Ergänzen Sie die Verbindungen **C – G** im unteren Reaktionsschema. (Me=–CH₃, Et=–C₂H₅)



- b) Erklären Sie, aus welchem Grund Brenzcatechin nicht direkt mit einem Äquivalent MeI umgesetzt wird?
- c) Aus welchem Grund wird in der Synthese Benzoylchlorid verwendet? Vergleichen Sie zur Begründung die Reaktivitäten von Benzoylchlorid, Benzoessäureethylester und dem Natriumsalz der Benzoessäure (Natriumbenzoat)! Führen Sie sowohl thermodynamische als auch kinetische Gründe an.
- d) Begründen Sie, warum im ersten Schritt Triethylamin und nicht beispielsweise Ammoniak zugesetzt wird?

Lösung**(12 Punkte)**

a)



b)

Es würde ein Gemisch aus Brenzcatechin, dem Monoether und dem Diether entstehen.

c)

Erklärung 1: Für eine hohe Reaktivität wird eine gute Austrittsgruppe benötigt. Die Stabilität von Cl^- ist höher als die Stabilität von Et-O^- . Bei Natriumbenzoat müsste formal ein instabiles „ O^{2-} „ austreten. (thermodynamische Begründung)

Erklärung 2: Das Säurechlorid ist wegen der hohen EN von Chlor wesentlich elektrophiler als der Ester und beide sind wiederum elektrophiler als das resonanzstabilisierte Carboxylat. Eine höhere Elektrophilie führt zu einer schnelleren Reaktion. (kinetische Begründung)

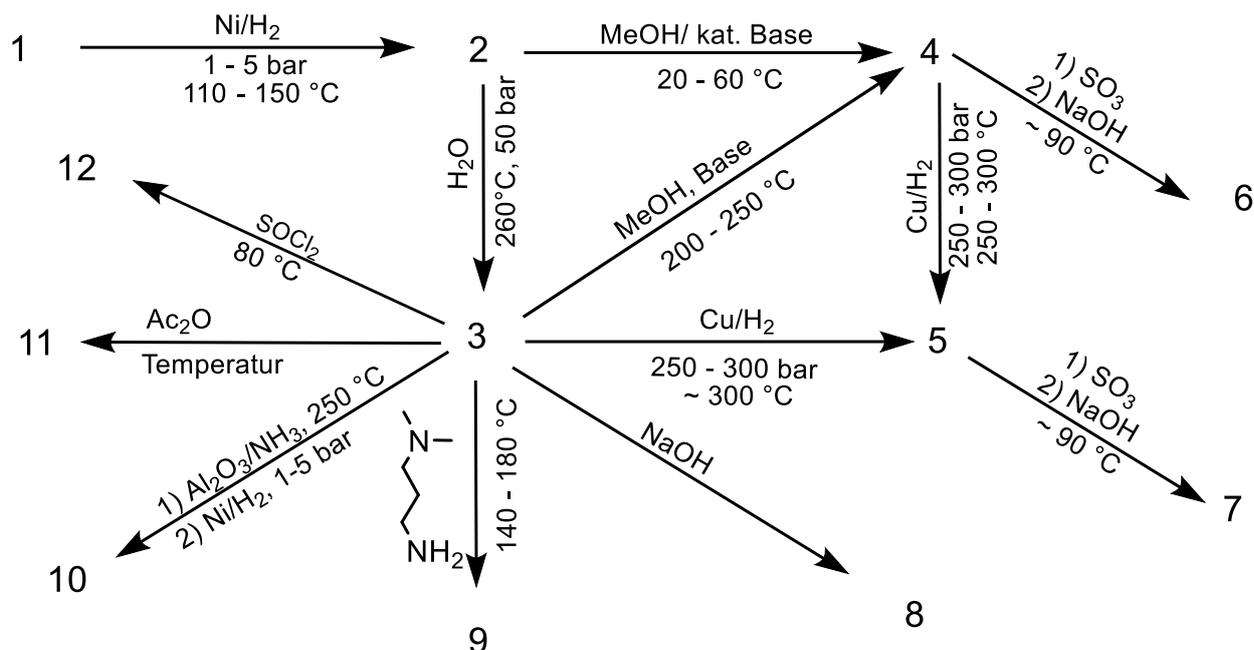
Deshalb ist das Säurechlorid sehr reaktiv, der Ester reagiert deutlich langsamer und das Carboxylat ist unreaktiv.

d)

Es wird 1eq HCl freigesetzt, das abgefangen werden muss. Ammoniak ist eine nucleophile Base und könnte ebenfalls mit Benzoylchlorid reagieren. Das entstehende Amid ist stabil und reagiert nicht weiter zum Ester. Triethylamin reagiert als Base und reagiert als solche nur als Protonenakzeptor. Ein Angriff am elektrophilen Zentrum führt nicht zum Amid sondern ist reversibel. Deshalb wird nur die Reaktion als Base beobachtet.

Aufgabe 2-07: Zwar ziemlich fett, aber noch nicht gesättigt

(18 Punkte)



Tenside haben vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Vom Wäschewaschen über die Körperhygiene bis hin zu Lacksystemen sind sie aus unserem Alltag kaum wegzudenken. Die heute am häufigsten verwendeten Tenside basieren auf Erdöl. Seit einiger Zeit entwickeln jedoch Chemikerinnen und Chemiker neue Verfahren, mit denen aus Fetten kommerziell nutzbare Tenside hergestellt werden können. Aus den natürlich vorkommenden Fetten **1** lassen sich über Zwischenstufen verschiedene Tenside herstellen. Diese werden in nichtionische, anionische, kationische und zwitterionische Tenside unterteilt.

Im ersten Produktionsschritt werden die Fette hydriert.

- Lassen sich alle Fette hydrieren? Begründen Sie Ihre Annahme!
- Zeichnen Sie in folgender Tabelle die Strukturformeln der Verbindungen **2** – **12**. (Verwenden Sie für die Fettalkylreste ausschließlich C_{12} -Ketten, mögliche Nebenprodukte müssen nicht berücksichtigt werden). Benennen Sie die Verbindungsklassen. Geben Sie für die Verbindungen **5**, **6**, **7** und **8** an, um welche Art von Tensid es sich handelt an.

Verbindung	Struktur	Verbindungs-klasse
2		
3		

Runde 2, Aufgabe 7

4		
5	Tensidart: _____	
6	Tensidart: _____	
7	Tensidart: _____	
8	Tensidart: _____	
9		
10		
11		
12		

Ausgehend von *N,N*-Dimethyldodecylamin ($C_{14}H_{31}N$) können Tenside hergestellt werden. Um Verbindung **13** zu erhalten, wird eine Lösung *N,N*-Dimethyldodecylamin mit Chloressigsäure versetzt und während der Synthese mit Natronlauge der pH-Wert auf pH = 8 eingestellt.

- c) Zeichnen Sie die Strukturformel des Reaktionsproduktes und berücksichtigen Sie dabei etwaige Ladungen. Geben Sie an, um welche Art von Tensid es sich bei dem Reaktionsprodukt handelt.

Dodecylamin ($C_{12}H_{27}N$) kann mit drei Äquivalenten Methyljodid (CH_3-I) zu Verbindung **14** umgesetzt werden.

- d) Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **14**, benennen Sie diese nach der IUPAC-Nomenklatur und geben Sie an, um welche Art von Tensid es sich handelt.

- e) In der industriellen Synthese wird die Esterhydrolyse von Verbindung **2** zu Verbindung **3** mit Wasser unter harschen Bedingungen durchgeführt. Entwickeln Sie einen Vorschlag für die Hydrolyse zur Fettsäure **3** im Labormaßstab, bei der Sie eine vollständige Umsetzung erwarten. Begründen Sie Ihren Vorschlag, in dem Sie die saure und die alkalische Hydrolyse vergleichen. Kürzen Sie die Alkylketten mit $-C_{11}H_{23}$ ab.

Lösung

(18 Punkte)

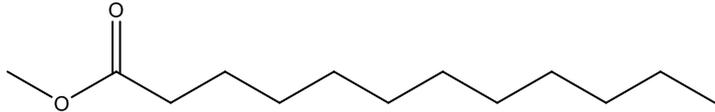
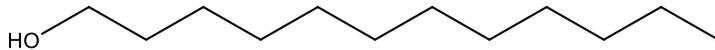
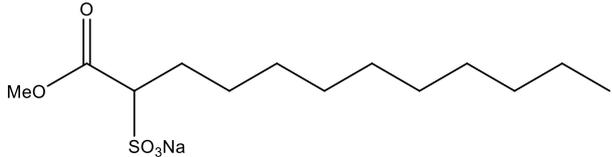
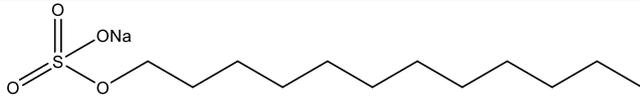
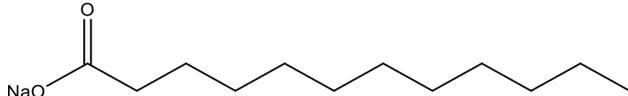
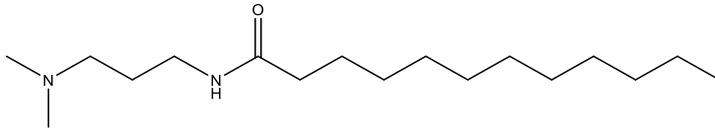
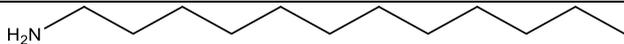
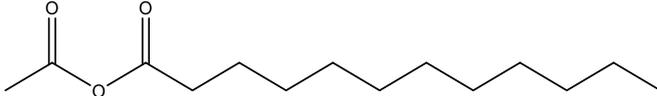
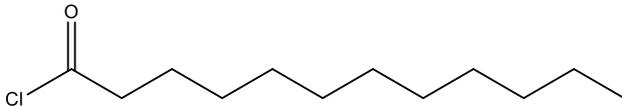
a)

Nein da nur ungesättigte Fette Doppelbindungen enthalten.

b)

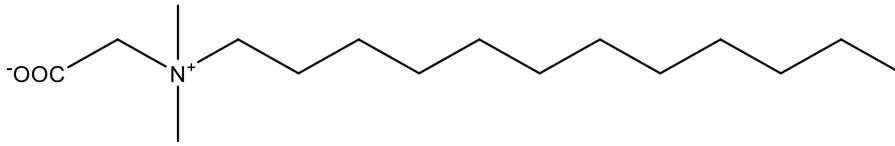
Verbindung	Struktur	Verbindungsklasse
2		Ester Fett
3		(Carbon)säure Fettsäure

Runde 2, Aufgabe 7

4		(Fettsäure)(Methyl)ester
5	 <p>Tensidart: nichtionisch</p>	(Fett)alkohol
6	 <p>Tensidart: anionischP Die freie Carbonsäure wird ebenfalls als richtig gewertet. Die SuS sollen die Substitution in α-Position erkennen.</p>	(Methyl)estersulfonat (Carbonsäuresulfonat)
7	 <p>Tensidart: anionisch</p>	Alkylsulfat
8	 <p>Tensidart: anionisch</p>	Seife Carboxylat Fettsäuresalz
9		(Fettsäure)amid Amin
10		(Fett)amin
11		(Carbonsäure)anhydrid
12		(Fett)säurechlorid

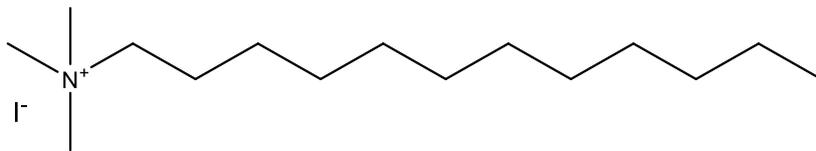
Ausgehend von *N,N*-Dimethyldodecylamin ($C_{14}H_{31}N$) können Tenside hergestellt werden. Um Verbindung **13** zu erhalten, wird eine Lösung *N,N*-Dimethyldodecylamin mit Chloressigsäure versetzt und während der Synthese mit Natronlauge der pH-Wert auf pH = 8 eingestellt.

c)



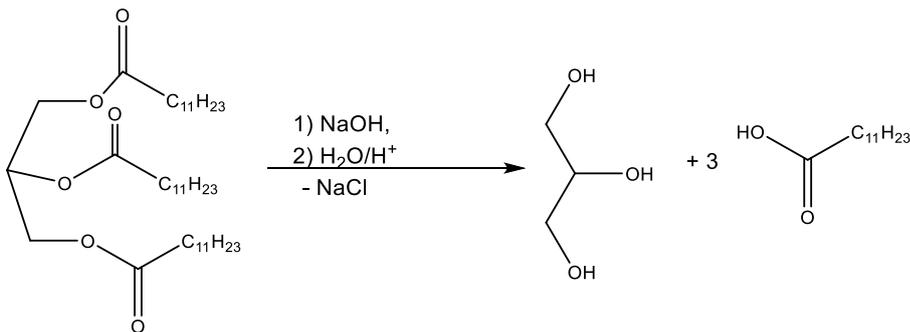
Die protonierte Form soll auch akzeptiert werden. Zwitterionisches Tensid

d)



Dodecyltrimethylammoniumiodid oder N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumiodid, kationisches Tensid

e)



Bei der säurekatalysierten Hydrolyse stellt sich ein Gleichgewicht aus Ester und freier Säure ein. Da das Carboxylat deutlich weniger elektrophil ist als der Ester und der Alkohol deutlich weniger nucleophil ist als das Hydroxidion, findet bei der alkalischen Hydrolyse keine Rückreaktion statt und es wird eine vollständige Umsetzung des Esters erreicht. Nach dem Ansäuern findet keine Rückreaktion statt, da die Fettsäure nicht wasserlöslich ist und so durch Filtration gewonnen wird.

3. Runde 2019 Klausur 1

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	4 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.
Ersatzantwortbogen	erhalten Sie bei den Betreuern

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

Viel Erfolg!

Aufgabe 3-01**Multiple Choice****(9 Punkte)**

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an. Es können auch mehrere Lösungen richtig sein, selbst wenn die Aufgabenstellung nur eine richtige Antwort suggeriert.

a) Was ändert sich bei einer isochoren Zustandsänderung?

Temperatur	Druck	Volumen	Stoffmenge	Entropie
<input type="checkbox"/>				

b) Was ist eine Lewis-Säure?

NaCl	AlCl ₃	Cl ₃ C-CO ₂ H	H ₂ SO ₄	FeCl ₃
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

c) Welches Atom hat die geringste Elektronegativität?

C	H	Be	Li	Ti
<input type="checkbox"/>				

d) Wie lautet die Elektronenkonfiguration von Zinn?

[Kr]5s ² 5p ² 5d ¹⁰	[Kr]5s ² 5p ²	[Kr]4d ¹⁰ 4f ¹⁴ 5s ² 5p ²	[Kr]4d ⁸ 5s ² 5p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

e) Welches Produkt entsteht an der Kupferanode bei der Elektrolyse von Oxalsäure in Wasser?

O ₂	H ₂	N ₂	CO	CO ₂
<input type="checkbox"/>				

f) Welches Zentralatom in einem Komplex weist eine Koordinationszahl von 4 auf?

K ₂ CrO ₄	V(CO) ₅	NaAlH ₄	Al(OH) ₃ (OH ₂) ₃	CCl ₄
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

g) In welcher Einheit werden Energien angegeben?

t	J	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$	N·m	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

h) Welche Effekte beeinflussen die elektrophile aromatische Substitution an Phenol?

-M-Effekt	+M-Effekt	-I-Effekt	+I-Effekt	+S-Effekt
<input type="checkbox"/>				

i) Welches Merkmal weisen alle Proteine auf?

Amidbindung	Bindungstasche	Coenzym	Metallion	Sekundärstruktur
<input type="checkbox"/>				

Lösung**(9 Punkte)**

a) Was ändert sich bei einer Isochoren Zustandsänderung

Temperatur	Druck	Volumen	Stoffmenge	Entropie
X	X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X

b) Was ist eine Lewis-Säure?

NaCl	AlCl ₃	Cl ₃ C-CO ₂ H	H ₂ SO ₄	FeCl ₃
------	-------------------	-------------------------------------	--------------------------------	-------------------

Runde 3, Klausur 1, Aufgabe 1

<input type="checkbox"/>	X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X
--------------------------	---	--------------------------	--------------------------	---

c) Welches Atom hat die geringste Elektronegativität?

C	H	Be	Li	Ti
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X	<input type="checkbox"/>

d) Wie lautet die Elektronenkonfiguration von Zinn?

$[\text{Kr}]5s^25p^25d^{10}$	$[\text{Kr}]5s^25p^2$	$[\text{Ar}]4d^{10}5s^25p^2$	$[\text{Kr}]4d^85s^25p^2$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X

e) Welches Produkt entsteht an der Kupferanode bei der Elektrolyse von Oxalsäure in Wasser?

O_2	H_2	N_2	CO	CO_2
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X

f) Welches Zentralatom in einem Komplex weist eine Koordinationszahl von 4 auf?

K_2CrO_4	$\text{V}(\text{CO})_5$	NaAlH_4	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$	CCl_4
X	<input type="checkbox"/>	X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

g) In welcher Einheit werden Energien angegeben?

t	J	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$	N·m	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$
<input type="checkbox"/>	X	<input type="checkbox"/>	X	X

h) Welche Effekte beeinflussen die elektrophile aromatische Substitution an Phenol?

-M-Effekt	+M-Effekt	-I-Effekt	+I-Effekt	+S-Effekt
<input type="checkbox"/>	X	X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

i) Welches Merkmal weisen alle Proteine auf?

Amidbindung	Bindungstasche	Coenzym	Metallion	Sekundärstruktur
X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	X

Aufgabe 3-02 Enzymkinetik**(8 Punkte)**

Enzyme sind Proteine, die biologische Reaktionen katalysieren. Der Michaelis-Menten-Mechanismus beschreibt eine enzymatische Reaktion als eine Zwei-Schritt-Reaktion: Im ersten Schritt, einer Gleichgewichtsreaktion, reagiert das Enzym mit dem Substrat zum Enzym-Substrat-Komplex. Im zweiten Schritt wird das Produkt gebildet und das Enzym wird freigesetzt. Bei kinetischen Untersuchungen wird die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bei einem großen Substratüberschuss gemessen.

- Beschreiben Sie den Michaelis-Menten-Mechanismus durch Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} und k_2 .
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes $[ES]$ in Abhängigkeit der Konzentration des zugefügten Enzyms $[E]_0$, Substrats $[S]_0$ und der obigen Geschwindigkeitskonstanten her. Verwenden Sie dafür, falls notwendig, das Prinzip des quasistationären Zustands.

Die Michaelis-Menten-Gleichung stellt die Anfangsgeschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion als Funktion von $[E]_0$ und $[S]_0$ dar:

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

$K_m = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$ ist die Michaelis-Menten-Konstante. Sie entspricht der Substratkonzentration bei halber Maximalgeschwindigkeit. Je kleiner K_m , desto höher ist die Enzym-Substrat-Affinität, weil weniger Substrat nötig ist, um die Hälfte aller Bindungsstellen der Enzyme zu besetzen.

- Wie groß ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{max} ?
- Wie groß sind K_m und v_{max} , wenn $k_1 = 781 \frac{1}{\text{Ms}}$, $k_{-1} = 2,14 \frac{1}{\text{Ms}}$, $k_2 = 0,03 \frac{1}{\text{Ms}}$ und $[E]_0 = 0,2 \text{ mM}$ sind?

Das Enzym Glutamin-Synthetase (GS) katalysiert die Bildung von Glutamin aus Ammoniak und Glutamat und spielt somit eine wichtige Rolle im Stickstoff-Metabolismus von Bakterien. Bakterielle GS sind potenzielle Angriffsziele für medizinische Wirkstoffe. Diese sollten an die bakteriellen GS binden und die Reaktion hemmen.

Es wird zwischen mehreren Arten der Hemmung unterschieden: Kompetitive Hemmstoffe haben eine ähnliche chemische Struktur wie das Substrat und konkurrieren daher mit dem Substrat um die Bindung an das aktive Zentrum des Enzyms. Nicht-kompetitive Hemmstoffe dagegen binden an einer anderen Stelle ans Enzym und verändern die Struktur des Enzyms. Diese verschiedenen Mechanismen wirken sich unterschiedlich auf K_m und v_{max} aus.

Die Anfangsgeschwindigkeit der von GS katalysierten Reaktion wurde bei verschiedenen Substratkonzentrationen jeweils ohne Hemmstoffe, in Anwesenheit von Hemmstoff **A** und in Anwesenheit von Hemmstoff **B** gemessen (vgl. Diagramm 1).

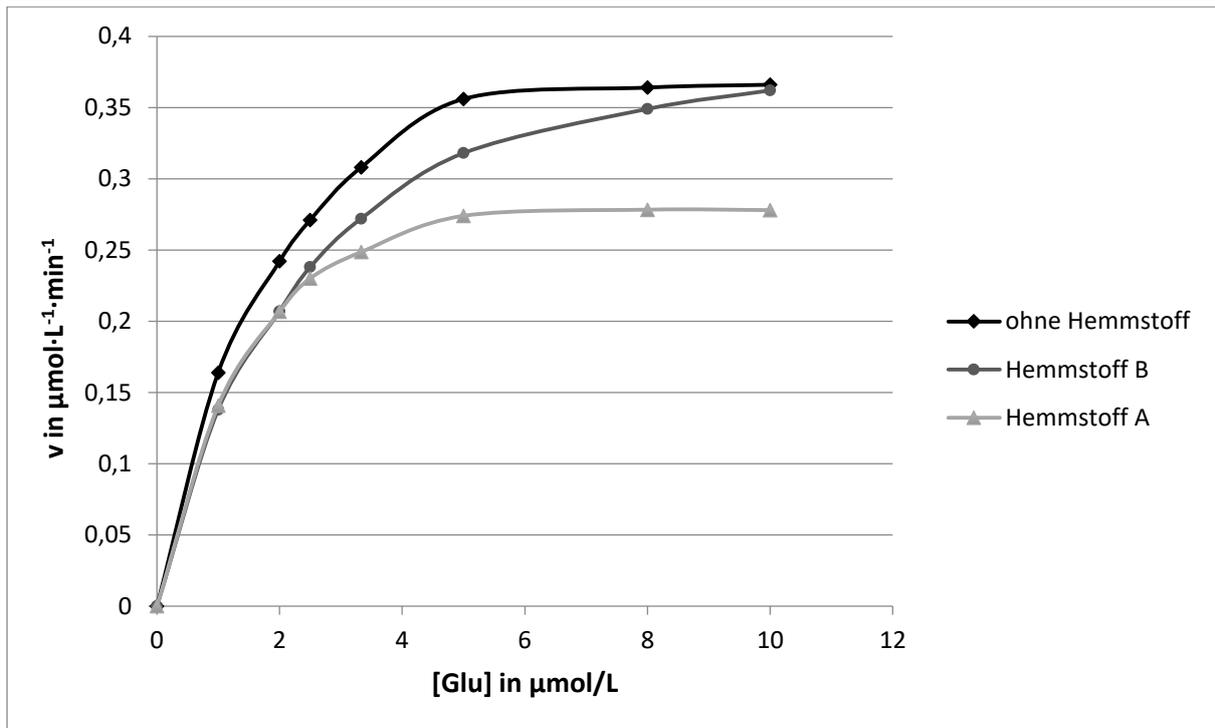


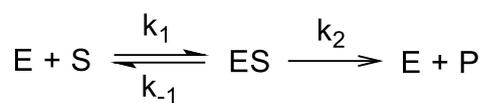
Abbildung 1: Michaelis-Menten-Diagramm

e) Welche Art der Hemmung liegt jeweils vor? Begründen Sie Ihre Antwort!

Lösung

(8 Punkte)

a)



b) 1. Unter Anwendung des Quasistationaritätsprinzips auf $[ES]$ gilt:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$(k_{-1} + k_2) \cdot [ES] = k_1[E][S]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

$[E]$ und $[S]$ sind Gleichgewichtskonzentrationen, aufgrund vom großen Substratüberschuss gilt: $[S] = [S]_0$. Desweiteren gilt: $[E] = [E]_0 - [ES]$

Runde 3, Klausur 1, Aufgabe 2

$$\rightarrow [ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]_0}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[S]_0[E]_0 - k_1[S]_0[ES]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[S]_0[E]_0 - [S]_0[ES]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \rightarrow \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0 \right) [ES] = [S]_0[E]_0 \rightarrow$$

$$[ES] = \frac{[S]_0[E]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0}$$

$$c) v_{max} = \lim_{[S]_0 \rightarrow \infty} v = \lim_{[S]_0 \rightarrow \infty} \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} + [S]_0} = \lim_{[S]_0 \rightarrow \infty} \frac{k_2[E]_0}{\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1[S]_0} + 1} = k_2[E]_0$$

$$d) K_m = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} = \frac{2,14 + 0,03}{781} \text{ M} = 0,00278 \text{ M} = 2,78 \text{ mM}$$

$$v_{max} = k_2[E]_0 = 0,03 \text{ s}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mM} = 0,006 \text{ } \mu\text{M/s}$$

e) Bei einer kompetitiven Hemmung bleibt v_{max} gleich (wie ohne Hemmstoff), weil das Substrat den Hemmstoff bei großem Überschuss verdrängt. **Hemmstoff B wirkt kompetitiv.**

Bei einer nicht-kompetitiven Hemmung ist ein Anteil des Enzyms an den Hemmstoff gebunden und somit auch bei sehr hohen Substratkonzentrationen inaktiv. **Hemmstoff A wirkt nicht-kompetitiv**, da man deutlich sieht, dass v_{max} nicht erreicht werden kann.

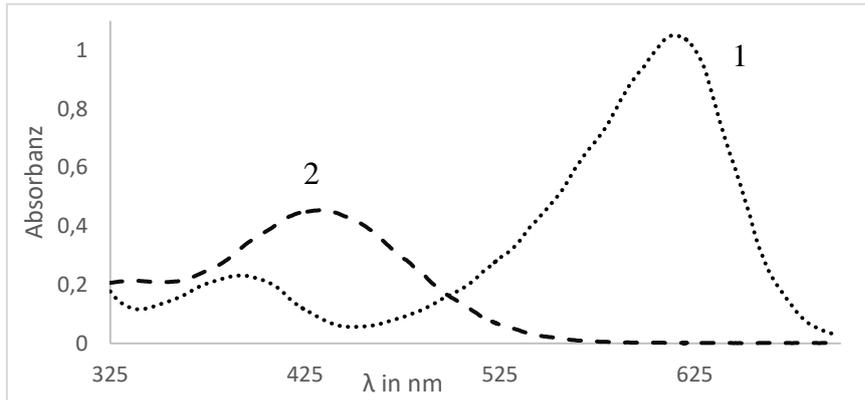
Aufgabe 3-03 Spektroskopie**(18 Punkte)**

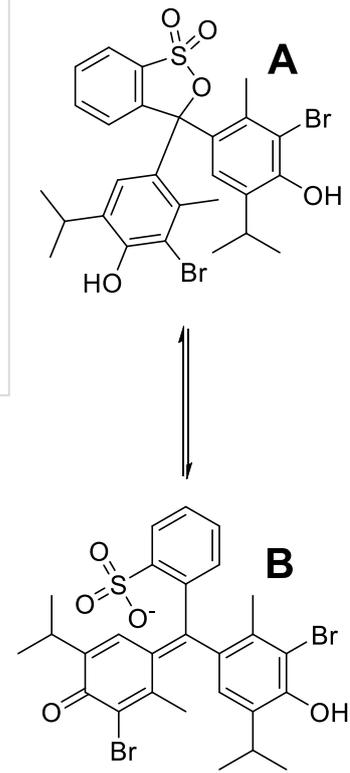
Abbildung 1: UV-Vis Spektren von Bromthymolblau

Damit ein Stoff als Säure-Base-Indikator verwendet werden kann, muss es mindestens zwei Strukturen geben, die unterschiedliche Banden im UV-Vis-Spektrum aufweisen.

- a) Benennen Sie die notwendigen Bestandteile eines UV-Vis-Spektrometers!

Bromthymolblau ist ein Indikator, der für die Überprüfung der Wasserqualität von Aquarien gerne verwendet wird. Sie finden die Strukturformeln rechts. In der Abbildung 1 finden Sie die zugehörigen Absorptionsspektren.

- b) Begründen Sie auf molekularer Ebene, wann organische Moleküle Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen.
- c) Ordnen Sie den beiden Strukturformeln je ein Absorptionsspektrum zu, benennen die saure bzw. die basische Form und erklären Sie die jeweils beobachteten Absorptionsmaxima.



Als isosbestischer Punkt eines Indikators wird diejenige Wellenlänge bezeichnet, bei der die saure und die basische Form des Indikators identische Extinktionskoeffizienten aufweisen. Dieser Punkt dient der Konzentrationsbestimmung der gesamten gelösten Indikatormenge. Ausgehend von einer Stammlösung mit der Konzentration $c = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ wurden 4,0 mL der Stammlösung mit 6 mL $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Salzsäurelösung versetzt. Die Absorbanz bei 500 nm und einer Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ beträgt 0,166.

- d) Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten ϵ_{500} in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ und die Transmission ($d = 1 \text{ cm}$) dieser Lösung in %!

Je 5 mL einer Bromthymolblau-Stammlösung der Konzentration $c = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ wurden mit 5 mL Puffer versetzt. Es wurde je ein Spektrum aufgenommen und die Absorbanz bei 450 nm, 500 nm und 615 nm bestimmt. Aus den Absorbanzen bei 450 nm und 615 nm lassen sich die Konzentrationsverhältnisse der sauren und basischen Form berechnen.

Tab. 1: Absorptionsmaxima von Bromthymolblau für ausgewählte Wellenlängen und einem pH-Wert von $\text{pH} = 6,90$.

λ in nm	A	$\epsilon_{\text{basisch}}$ in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$	ϵ_{saure} in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$
-----------------	---	--	--

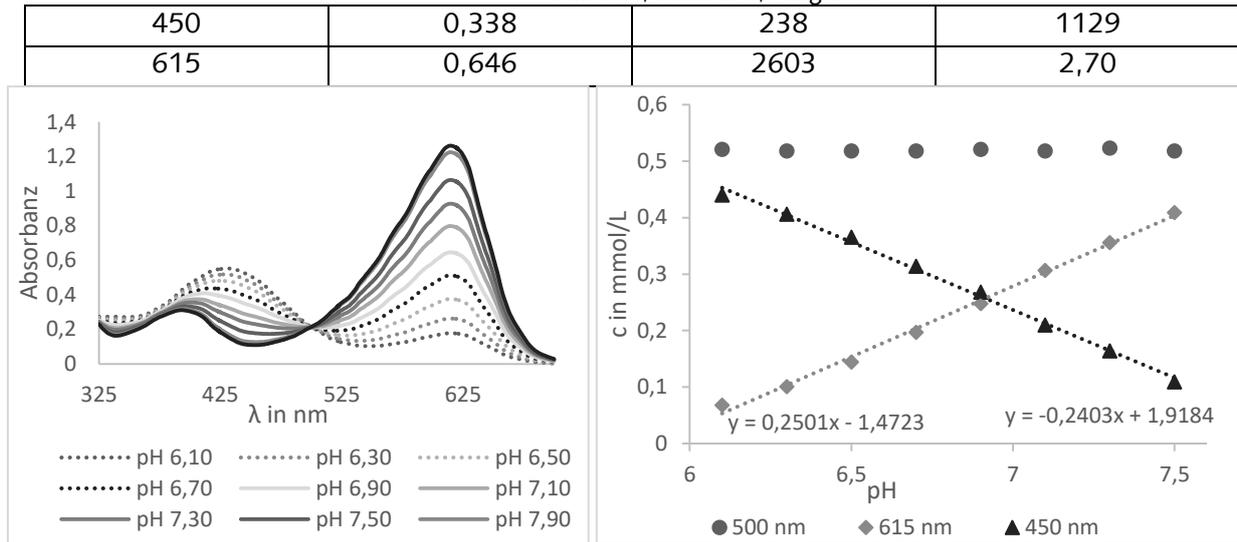


Abbildung 2: UV-Vis-Spektren von Bromthymolblau in verschiedenen Pufferlösungen (links). Auftragung der berechneten Konzentrationen der sauren und basischen Form des Indikators in Abhängigkeit vom pH-Wert der Pufferlösung (rechts).

- e) Berechnen Sie c_{basisch} aus der Messung bei $\lambda = 615 \text{ nm}$ und c_{sauer} aus der Messung bei $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Diese Berechnung wurde nun für alle pH-Werte durchgeführt und führt zur Auftragung der Konzentrationen gegen den pH-Wert (siehe Abb. 2, rechts)

- f) Berechnen Sie den pK_s -Wert von Bromthymolblau aus der Auftragung der Konzentrationen gegen den pH-Wert bei 615 nm und 450 nm.

Für die Messungen wurde ein Phosphatpuffer der Konzentration $c_{\text{ges}} = 500 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verwendet. Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure mit $pK_{s1} = 2,16$, $pK_{s2} = 7,21$ und $pK_{s3} = 12,32$. Ihnen steht Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat und Natriumdihydrogenphosphat zur Verfügung.

- g) Erläutern Sie, wie Sie 50 mL des Puffers mit $\text{pH} = 7,5$ herstellen. Berechnen Sie dazu die eingesetzten Massen der Phosphatsalze in Gramm!

Indikatoren werden üblicherweise in Konzentrationen im Bereich von $\leq 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ eingesetzt, während die zu titrierende Substanz in einer Konzentration von $3 \frac{\text{mmol}}{100 \text{ mL}}$ vorgelegt wird.

- h) Erläutern Sie, warum Indikatoren in kleinen Konzentrationen zugesetzt werden! Gehen Sie dabei auch auf mögliche Fehlergrenzen ein.

Lösung

(18 Punkte)

- a) Lichtquelle, Monochromator, Messzelle/Küvette, Detektor
- b) Es müssen mindestens ein besetztes und ein unbesetztes Molekülorbital zur Verfügung stehen. Der minimale Abstand wird beim Übergang vom HOMO ins LUMO erreicht. Sichtbares Licht hat eine geringere Energie als beispielsweise UV-Licht. Durch ein großes konjugiertes π -Elektronensystem wird ein geringer HOMO-LUMO-Abstand erreicht.
- c) **A** = saure Form, **B** = basische Form.

Runde 3, Klausur 1, Aufgabe 3

Bei der basischen Form **B** von Bromthymolblau trägt ein größeres delokalisiertes π -Elektronensystem zu einer Annäherung von HOMO und LUMO bei. Dadurch reicht die Energie des gelben bis roten Lichts (600 nm) für eine elektronische Anregung aus und die Lösung absorbiert diesen Teil des Lichts und erscheint somit blau. In der sauren Form existieren drei separate, wesentlich kleinere π -Elektronensysteme. Deshalb ist der HOMO-LUMO Abstand wesentlich größer und es wird Licht mit höherer Energie benötigt. Die Absorption liegt im blauen Bereich des Spektrums (450 nm) und die Lösung erscheint somit gelb.

A = 2, **B** = 1.

$$d) \quad c = \frac{c_0 V_0}{V} = \frac{1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 4,0 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}}$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{0,166}{0,40372 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ cm}} = 411 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$-\lg(T) = A, \quad T = 10^{-0,166} = 0,682 = 68,2\%$$

$$e) \quad c_{Ges} = c_1 \frac{V_{In}}{V_{In} + V_{Pu}} = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \frac{5 \text{ mL}}{5 \text{ mL} + 5 \text{ mL}} = 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$c_{Ges} = c_S + c_B$$

$$A_{Ges} = A_S + A_B = (\varepsilon_B c_B + \varepsilon_S c_S) \cdot d$$

$$\frac{A_{Ges}}{d} = \varepsilon_B c_B + \varepsilon_S c_S$$

$$c_B = \frac{\frac{A_{Ges}}{d} - \varepsilon_S c_{Ges}}{\varepsilon_B - \varepsilon_S} = \frac{\frac{0,646}{1 \text{ cm}} - 2,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{2603 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} - 2,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 0,2479 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\frac{A_{Ges}}{d} = \varepsilon_S c_S + \varepsilon_B c_B$$

$$c_S = \frac{\frac{A_{Ges}}{d} - \varepsilon_B c_{Ges}}{\varepsilon_S - \varepsilon_B} = \frac{\frac{0,338}{1 \text{ cm}} - 238 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{1129 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} - 238 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 0,2445 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

f) Für $pH = pK_S$ gilt $c_S = c_B$, also können die Geradengleichungen gleichgesetzt werden.

$$-0,2403x + 1,9199 = 0,2501x - 1,4732$$

$$0,4904x = 3,3931$$

$$x = pK_S = 6,91$$

g) Henderson-Hasselbalch-Gleichung

$$pH = pK_S - \lg\left(\frac{c_{HA}}{c_{A^-}}\right)$$

$$pH - pK_S = -\lg\left(\frac{c_{HA}}{c_{A^-}}\right)$$

$$10^{-(pH - pK_S)} = \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = 10^{-(7,5 - 7,21)} = 0,513$$

$$n = c \cdot V = 500 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 50 \text{ mL} = 25 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = n - n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n - 0,513 \cdot n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{25 \text{ mmol}}{1,513}$$

$$= 16,52 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n - n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 25 \text{ mmol} - 16,52 \text{ mmol} = 8,48 \text{ mmol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 268,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 268,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 16,52 \text{ mmol} = 4,43 \text{ g}$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8,48 \text{ mmol} = 1,02 \text{ g}$$

- h)* Der Indikator verbraucht beim Umschlagen ebenfalls Maßlösung. Die Indikatorkonzentration sollte deshalb ca 1 % der Konzentration des Analyten nicht überschreiten, um den Messfehler einer typischen Säure-Base-Titration nicht zu beeinträchtigen.

Aufgabe 3-04: Fluor**(10 Punkte)**

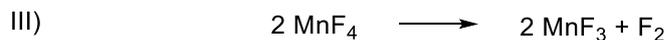
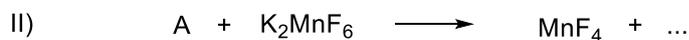
Fluor ist das elektronegativste aller Elemente und eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel. Es wird technisch durch Elektrolyse einer wasserfreien HF/KF-Mischung erzeugt.

- a) Geben Sie die Reaktionen an, die an der Anode und der Kathode stattfinden, wenn eine Lösung von KF in HF elektrolysiert wird.
- b) Nennen Sie das Produkt, das an der Anode entstehen würde, wenn KF in wässriger Lösung elektrolysiert wird.

Kristallisiert KF aus einer Lösung mit überschüssigem HF aus, wird ein Salz der Formel KHF_2 erhalten. Beim HF_2^- -Anion handelt es sich um ein Teilchen mit 16 Elektronen, für das sich keine korrekte Lewis-Strukturformel formulieren lässt.

- c) Wie könnte das Teilchen aufgebaut sein? Machen Sie einen sinnvollen Vorschlag für die Struktur und ordnen Sie in dieser alle Elektronen passend zu.

Obwohl Fluor das elektronegativste Element ist, kann F_2 auch chemisch erzeugt werden. Folgendes Schema zeigt eine chemische Darstellung von MnF_4 , welches unter F_2 -Bildung zerfällt.



- d) Bestimmen Sie die Oxidationsstufe von Mangan in allen oben genannten Manganspezies.
- e) Benennen Sie alle dargestellten Verbindungen des Mangans.
- f) Nennen Sie jeweils die Verbindung, die in Reaktion I) reduziert bzw. oxidiert wird.
- g) Formulieren Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für Reaktion I).
- h) Schlagen Sie ein Reagenz **A** vor, das die Dissoziation von K_2MnF_6 herbeiführt. Formulieren Sie mit dem von Ihnen vorgeschlagenen Reagenz **A** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion II). Hilfestellung: Bei Reaktion II) findet kein Redoxprozess statt.

Lösung**(10 Punkte)**

a) Anode:



oder



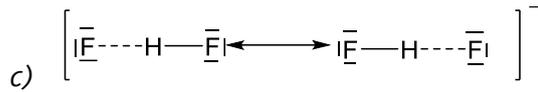
Kathode:



oder



b) O_2



d) KMnO_4 : +VII

K_2MnF_6 : +IV

MnF_4 : +IV

MnF_3 : +III

e) KMnO_4 : Kaliumpermanganat oder Kaliummanganat(VII)

K_2MnF_6 : Kaliumhexafluoromanganat(IV) oder Kaliumhexafluoridomanganat(IV)

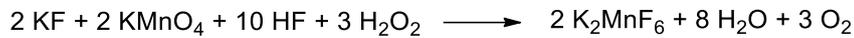
MnF_4 : Mangan(IV)-fluorid oder Mangantetrafluorid

MnF_3 : Mangan(III)-fluorid oder Mangantrifluorid

f) Oxidationsmittel: KMnO_4

Reduktionsmittel: H_2O_2

g)



h) Starker Fluorid-Akzeptor bzw. Lewis-Säure

SbF_5 (Literatur), BF_3 , BiF_5 ...



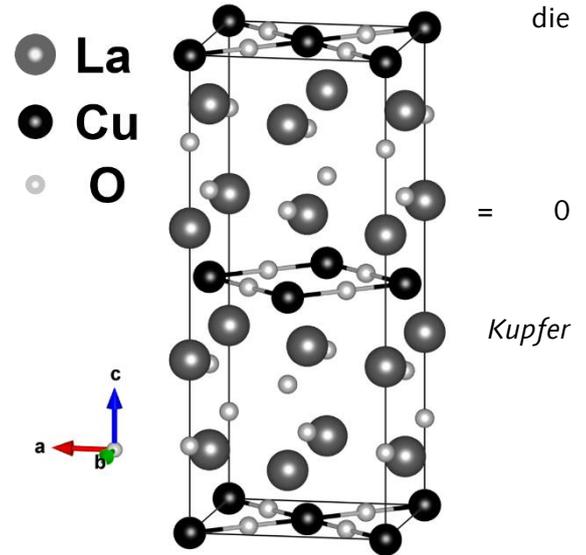
Aufgabe 3-05 Kristallstruktur eines Cuprates

(11 Punkte)

Cuprate sind eine viel untersuchte Materialklasse, verschiedenste interessante physikalische Eigenschaften aufweist. Die bekannteste dieser Eigenschaften ist wohl die Hochtemperatursupraleitung. Diese wurde erstmals im System $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ nachgewiesen. Zunächst soll der Fall mit x betrachtet werden.

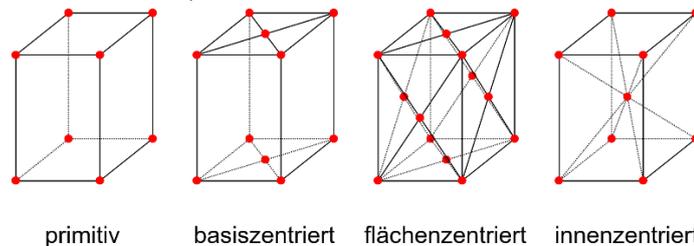
a) Geben Sie die Oxidationsstufe und die entsprechende Elektronenkonfiguration von in La_2CuO_4 an.

Die Abbildung rechts zeigt eine Elementarzelle von La_2CuO_4 . Diese gehört zu einem orthorhombischen Kristallsystem, das heißt $a \neq b \neq c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die genauen Werte sind $a = 0,5363 \text{ nm}$, $b = 0,5409 \text{ nm}$ und $c = 1,317 \text{ nm}$.



b) Bestimmen Sie die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und berechnen Sie die Dichte von La_2CuO_4 .

Im orthorhombischen Bravais-Gitter sind neben der primitiven Zelle weitere verschiedene Zentrierungen möglich: basiszentriert, flächenzentriert und innenzentriert.

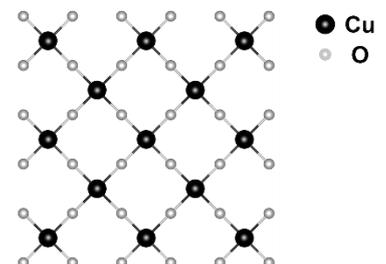


c) Bestimmen Sie anhand der Abbildung oben, welche Zentrierung die Elementarzelle von La_2CuO_4 aufweist.

In La_2CuO_4 und $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ sind die Kupfer-Atome oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben. Die Energien der d -Orbitale spalten beim Übergang von einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld in ein Oktaederfeld auf.

d) Skizzieren Sie das Energieniveauschema für die Aufspaltung der d -Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Geben Sie die Besetzung für den in Teilaufgabe a) bestimmten Oxidationszustand an.

In $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ sind die CuO_6 -Oktaeder über Ecken zu zweidimensionalen Netzen verknüpft. Hierbei findet eine Streckung der Oktaeder statt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die axialen Sauerstoff-Atome unendlich weit entfernt sind, sodass die Kupfer-Zentren quadratisch-planar koordiniert sind (siehe Abbildung rechts).



e) Zeichnen Sie eine mögliche Elementarzelle in dieser $[\text{CuO}_2]_\infty$ Ebene in die Abbildung im Antwortbogen ein.

- f) Zeichnen Sie außerdem zwei unterschiedliche Symmetrieelemente der Struktur ein und benennen Sie diese.
- g) Leiten Sie ausgehend vom oktaedrischen Ligandenfeld das Energieniveauschema für eine gestreckt-oktaedrische Koordinationsumgebung her. Vergleichen Sie die elektronische Konfiguration des Kupfers im gestreckten Oktaeder mit dem idealen Oktaeder und begründen Sie so, warum die Verzerrung des Oktaeders auftritt.

Reines La_2CuO_4 ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ mit $x = 0$) ist ein Isolator. Um Hochtemperatursupraleitung zu ermöglichen, muss die Verbindung „lochdotiert“ werden, das heißt $x > 0$.

- h) Geben Sie eine allgemeingültige Formel an, mit der sich der Oxidationszustand von Kupfer in Abhängigkeit von x bestimmen lässt. Geben Sie an, ob Kupfer durch die Lochdotierung oxidiert oder reduziert wird.

Lösung

(11 Punkte)

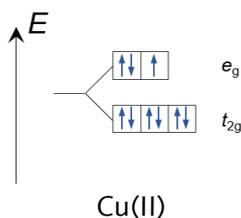
- a) Cu^{2+} , $[\text{Ar}] 3d^9$
- b) $Z = 4$ Formeleinheiten La_2CuO_4 .

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{4M(\text{La}_2\text{CuO}_4)}{N_A v_{EZ}} = \frac{4M(\text{La}_2\text{CuO}_4)}{N_A abc}$$

Mit $M(\text{La}_2\text{CuO}_4) = 405,366 \text{ g/mol}$:

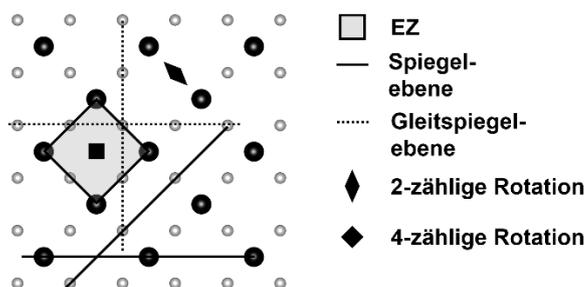
$$\rho = \frac{4 \cdot 405,366 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,5363 \text{ nm} \cdot 0,5409 \text{ nm} \cdot 1,317 \text{ nm}} = 7,05 \text{ g cm}^{-3}$$

- c) Die Elementarzelle ist flächenzentriert. Die Lage der Cu-Atome (Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle) gibt genau die Zentrierung an.
- d) Im oktaedrischen Ligandenfeld: Aufspaltung der d -Orbitale in einen t_{2g} - und einen e_g -Satz.



Anmerkung: Die Begriffe t_{2g} und e_g werden nicht erwartet.

- e) Anmerkung: Die Elementarzelle kann auch an anderer Stelle in der Abbildung eingezeichnet werden. Es gibt allerdings nur diese eine Elementarzelle.



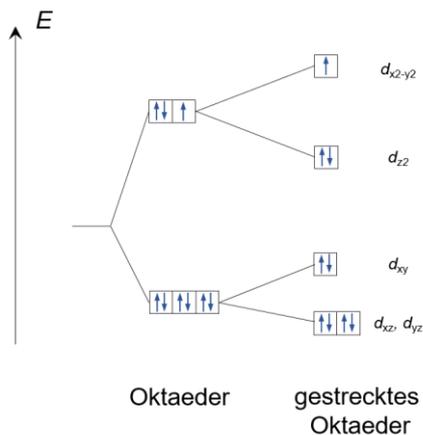
- f) Siehe Abbildung in e). Gegeben sind die vier unterschiedlichen Symmetrieelemente: Spiegelebene, Gleitspiegelebene, 2-zählige Achse, 4-zählige Achse. Aus Gründen der

Übersichtlichkeit sind nicht alle Spiegelebenen usw. gezeigt und diese auch nicht zwingend in der markierten Elementarzelle eingezeichnet.

- g) Zur Information: Jahn-Teller-Effekt: Befindet sich ein nicht-lineares System in einem entarteten Zustand, versucht es durch Symmetrierniedrigung einen nicht-entarteten Zustand zu erreichen. Damit einher geht eine Energieerniedrigung.

Lösung: Ein d^9 System (hier Cu^{2+}) weist eine Entartung im e_g -Satz auf. Das dritte Elektron kann entweder das d_{z^2} - oder das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzen. Die Streckung des Oktaeders hebt diese Entartung auf.

Alle Orbitale mit einer z-Komponente werden energetisch abgesenkt, weil die Liganden entlang der z-Achse nun weiter entfernt sind, sodass die Coulomb-Abstoßung mit den Elektronen in den Orbitalen mit z-Komponente geringer ist. Analog dazu werden die Orbitale ohne z-Komponente energetisch relativ gesehen angehoben.



Durch die energetische Anhebung eines Elektrons des e_g -Satzes bei gleichzeitiger Absenkung von zwei Elektronen des e_g -Satzes ergibt sich ein Energiegewinn, der den gestreckten Oktaeder gegenüber dem idealen Oktaeder stabilisiert.

Im Gegensatz dazu bringt die Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale keinen Energiegewinn, da diese vollständig besetzt sind.

Formal korrekt müsste der Schwerpunktsatz für alle beteiligten d-Orbitale betrachtet werden. Für diese Aufgabe reicht die einfache Betrachtung aus.

- h) Allgemeine Formel: $\text{Cu}^{+(2+x)}$. Kupfer wird durch die Lochdotierung oxidiert. Information: Das parallele Vorhandensein von Cu^{2+} und Cu^{3+} ist eine der entscheidenden Voraussetzungen für das Auftreten der Supraleitung.

Aufgabe 3-06: Phosgen**(10 Punkte)**

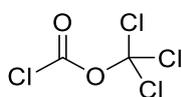
Phosgen (COCl_2) ist das Dichlorid der Kohlensäure und ist bekannt als ein äußerst giftiges Gas. Aufgrund seiner hohen Reaktivität ist es ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung vieler Chemikalien.

- a) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel von Phosgen und ordnen Sie den Atomen die jeweiligen Oxidationszahlen zu.

In Kontakt mit Wasser zersetzt sich Phosgen schnell.

- b) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von Phosgen an.

- c) Welche (organischen) Produkte entstehen, wenn Phosgen in Anwesenheit einer Base mit Ethanol reagiert? Geben Sie die Strukturformeln an.



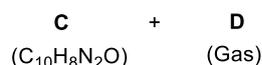
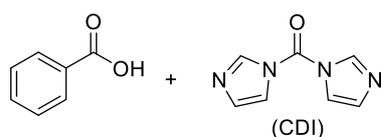
Aufgrund seiner hohen Giftigkeit und der umständlichen Handhabbarkeit von Gasen wird im Labor Phosgen nur sehr ungern verwendet. Stattdessen wird gerne auf Alternativ-Substanzen mit vergleichbaren Reaktivitäten, wie zum Beispiel sogenanntes Diphosgen (flüssig) zurückgegriffen.

- d) Geben Sie ein Reaktionsschema für die Reaktion von Diphosgen mit überschüssigem Ethanol in Anwesenheit einer Base an. Berücksichtigen Sie hierbei auch alle unter den Reaktionsbedingungen möglichen Folgereaktionen der jeweiligen Produkte.

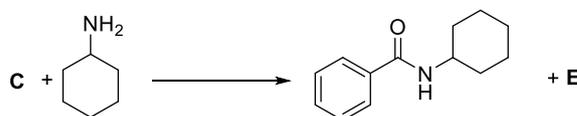
Bei der vollständigen Chlorierung von 1 mol des Esters **A** werden 6 mol Cl_2 -Moleküle verbraucht. Neben 1 mol des Esters **B** werden dabei 6 mol HCl erhalten. 1 mol Ester **B** reagiert mit 6 mol Methanol, wobei neben 6 mol HCl wieder Ester **A** (3 mol) erhalten wird. Tipp: Ester **B** ist ein Feststoff und unter dem Namen „Triphosgen“ bekannt.

- e) Bestimmen Sie die Summenformeln der Ester **A** und **B** und machen Sie einen sinnvollen Vorschlag für die Strukturformeln beider Ester.

Eine dem Phosgen sehr ähnliche Verbindung ist Carbonyldiimidazol (CDI). Es kann zur milden Aktivierung von Carbonsäuren verwendet werden.



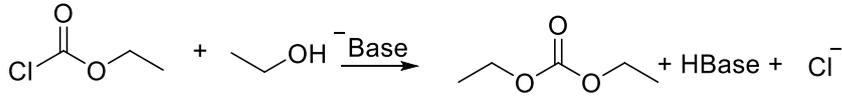
f) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema, indem Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C**, **D** und **E** angeben.

**Lösung****(10 Punkte)**

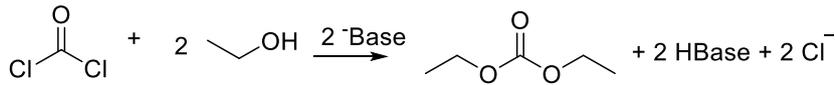
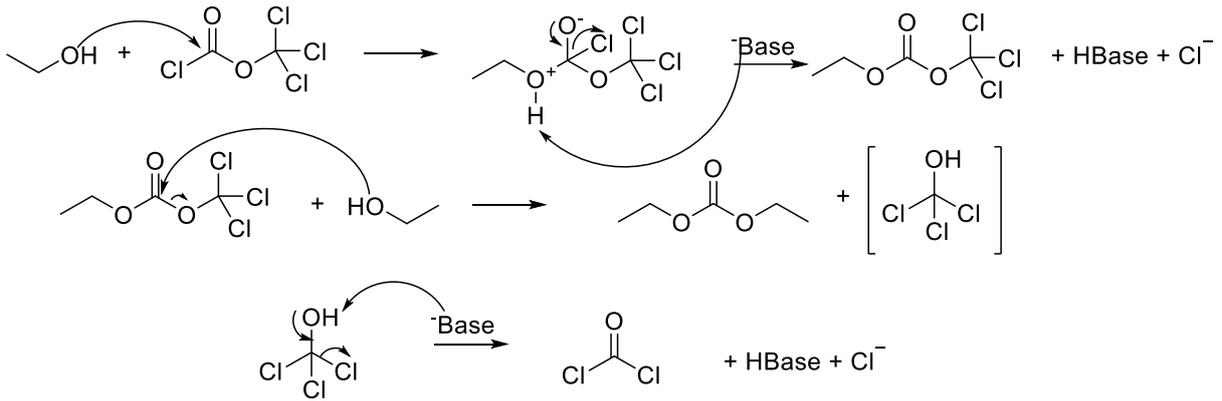
- a) $\text{Cl} = -1$;
 $\text{C} = +4$;
 $\text{O} = -2$
-

- b) $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$

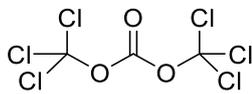
c)



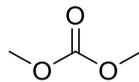
d)



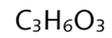
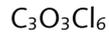
e)



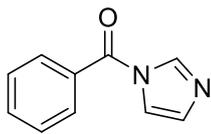
Ester B



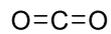
Ester A



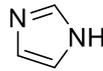
f)



C



D

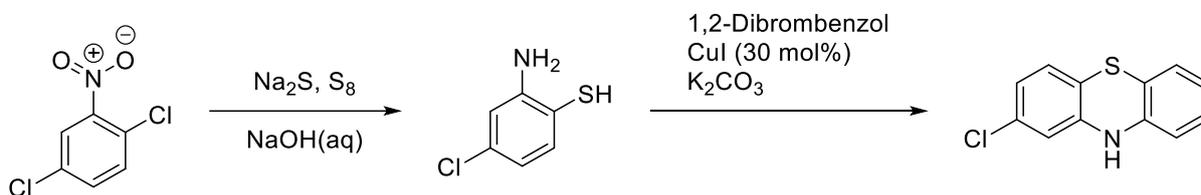


E

Aufgabe 3-07 Ganz ruhig bleiben... nur eine OC-Aufgabe**(17 Punkte)**

Phenothiazin-Derivate sind bekannte Neuroleptika und werden z.B. bei Angststörungen oder Halluzinationen eingesetzt.

Das erste Neuroleptikum überhaupt war Chlorpromazin (Verbindung **A**), welches eine symptomatische Behandlung von Schizophrenie-Patienten ermöglichte. Das Reaktionsschema zeigt eine mögliche Synthese:

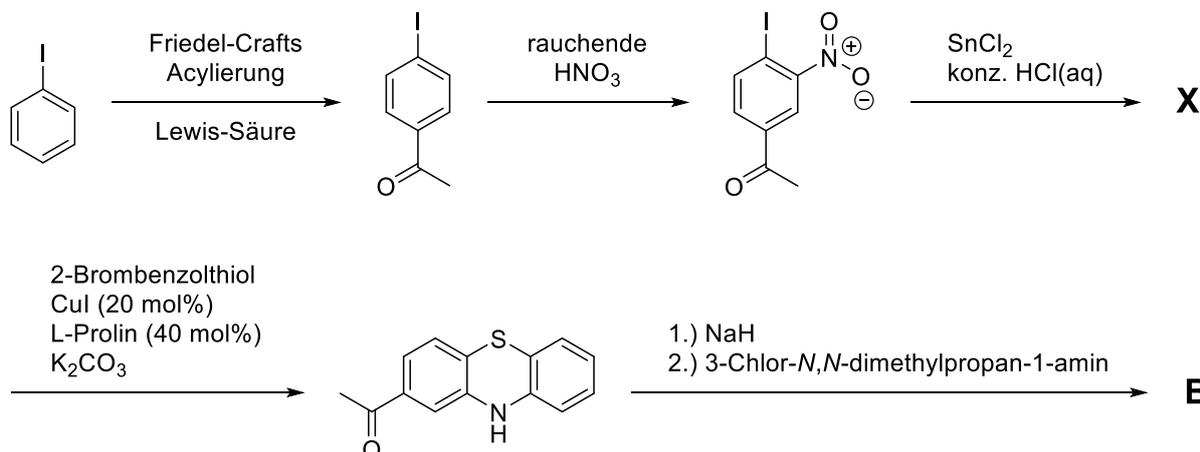


- 1.) NaNH_2
- 2.) 3-Chlor-*N,N*-dimethylpropan-1-amin

A

- a) Geben Sie die Strukturformeln von 3-Chlor-*N,N*-dimethylpropan-1-amin und **A** an.
- b) Nennen Sie die Funktion des elementaren Schwefels in der ersten Reaktion und begründen Sie Ihre Annahme.
- c) Eine Ausgangsverbindung zur Synthese von Chlorpromazin ist 1,4-Dichlorbenzol, welches durch zweifache Chlorierung von Benzol erhalten wird. Erklären Sie anhand elektronischer Eigenschaften welches Hauptprodukt bei der zweifachen Chlorierung von Benzol gebildet wird (es müssen keine Strukturformeln gezeichnet werden).

In der Veterinärmedizin wird Acepromazin (Verbindung **B**) eingesetzt, um Haustiere ruhigzustellen (z.B. zum Transport oder an Silvester). Eine mögliche Synthese zeigt das folgende Reaktionsschema:



- d) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **X** und **B** an.
- e) Geben Sie die Oxidationsstufe des Zinns nach der Reaktion an.
- f) Nennen Sie zwei geeignete Lewis-Säuren sowie ein mögliches Elektrophil, die in der Friedel-Crafts-Acylierung eingesetzt werden können.
- g) Geben Sie den Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol an, und begründen Sie warum die Lewis-Säure hier, im Gegensatz zu einer Friedel-Crafts-**Alkylierung**, in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss.

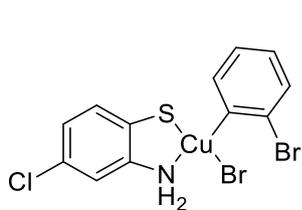
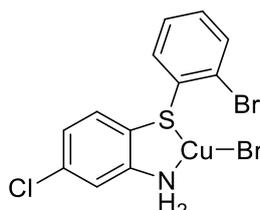
- h) Aus welchem Grund muss der Reaktionsansatz nach der Friedel-Crafts-Acylierung im Überschuss an Wasser aufgearbeitet werden? Formulieren Sie unter Verwendung von Strukturformeln eine Reaktionsgleichung, die dies erklären kann!

Iodobenzol kann nicht direkt aus Iod und Benzol durch elektrophile Substitution gebildet werden. Daher wird ein anderer Weg ausgehend von Anilin (Name nach IUPAC: Phenylamin) gewählt.

- i) Schlagen Sie hierzu unter Verwendung von Strukturformeln ein plausibles Syntheschema vor. Berücksichtigen Sie hierbei auch möglich auftretende Zwischenprodukte, die nicht isoliert werden.

Der Schlüsselschritt in beiden Synthesen der Phenothiazin-Derivate ist eine Kupfer-katalysierte Kreuzkupplung. Es treten dabei unter anderen folgende ungeladene Komplexe als Intermediate auf:

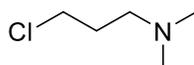
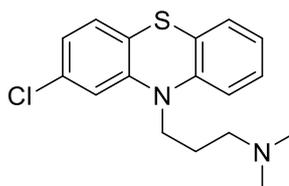
- j) Bestimmen Sie jeweils die formale Oxidationszahl des Kupfers in den Komplexen **C** und **D**.

**C****D**

Lösung

(17 Punkte)

a)

3-Chlor-*N,N*-dimethylpropan-1-amin**A** (Chlorpromazin)

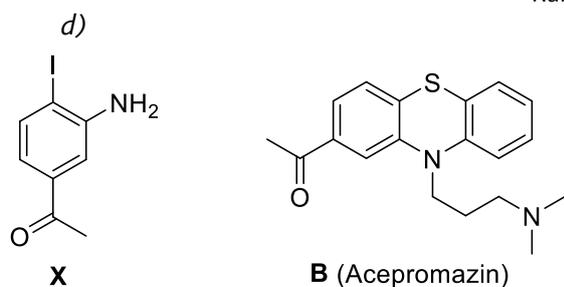
b)

S₈ dient als Reduktionsmittel. Die Nitrogruppe wird zur Aminogruppe reduziert. Anmerkung: Sulfid-Anionen S²⁻ und elementarer Schwefel bilden Disulfid-Anionen, welche sowohl für die nukleophile aromatische Substitution, als auch für die Reduktion verantwortlich sind. Es ist auch möglich, stöchiometrische Mengen Natriumsulfid einzusetzen. Da Na₂S aber sehr giftig und übelriechend ist, wird ein Teil durch harmlosen elementaren Schwefel S₈ ersetzt. Weiterhin ist der Preis von S₈ geringer als Na₂S.

c)

Ein Chlor-Substituent hat einem +M-Effekt (dirigiert in *ortho*- und *para*-Position) und aufgrund der hohen Elektronegativität von Chlor auch einen -I-Effekt. Der -I-Effekt wirkt sich in unmittelbarer Nähe des Substituenten (*ortho*-Positionen) am stärksten aus, sodass diese Positionen im diskutierten Beispiel elektronenärmer sind als die *para*-Position. Somit findet die elektrophile Zweitsubstitution bevorzugt an der *para*-Position statt: 1,4-Dichlorbenzol ist das Hauptprodukt.

Hinweis: Die *m*-Position muss hier nicht noch extra erwähnt werden, da sie durch den +M-Effekt ausgeschlossen wurde (nur *o*- und *p*-Position kommen in Frage). Außerdem ist die *m*-Position am elektronenärmsten.

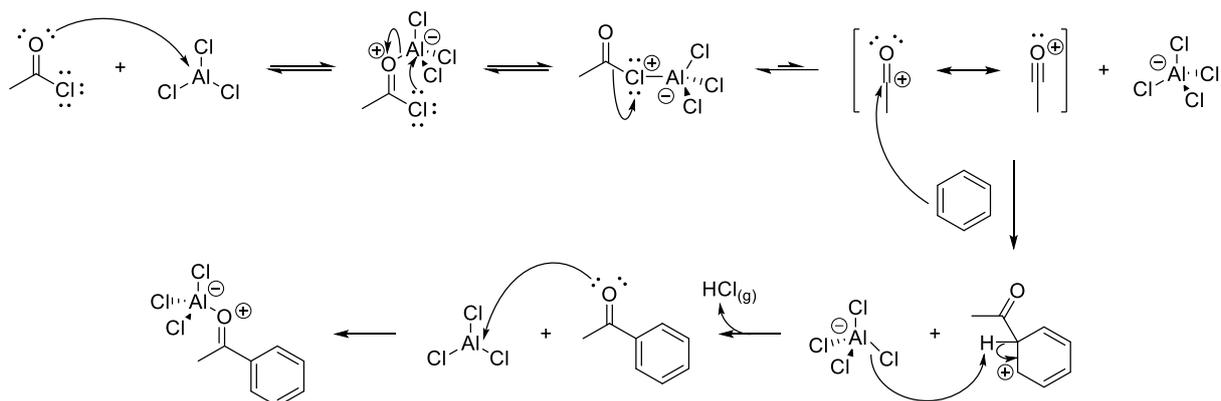


e) Zinn hat nach der Reaktion die Oxidationsstufe +IV.

f) Nennung von **zwei** sinnvollen Lewis-Säuren wie AlCl_3 , FeCl_3 geben **jeweils**. Werden zwei genannt und ist eines von beiden falsch, gibt es keine Punkte. Nennung **eines** Elektrophils wie Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid gibt.

Anmerkung: Andere Lewis-Säuren und Elektrophile sind möglich.

g) Mechanismus (beispielhaft mit AlCl_3 als Lewis-Säure und Acetylchlorid als Elektrophil):

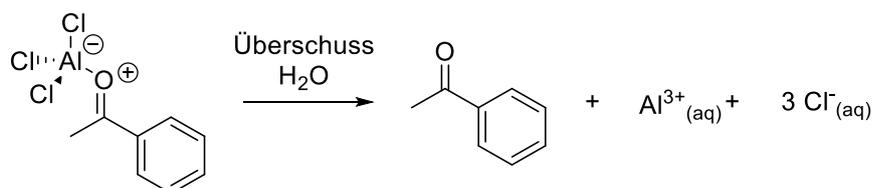


Hinweis zur Bepunktung: Beim Mechanismus gibt es Punkte auf: Aktivierung der Abgangsgruppe Chlorid durch die Lewis-Säure (alternativ: Bildung des Acyliumkations und AlCl_4^-), nukleophiler Angriff (d.h. korrekter Elektronenverschiebungspfeil) des Benzols auf den Carbonylkohlenstoff des aktivierten Säurechlorids (alternativ: Angriff auf das Acyliumkation) und den resultierenden σ -Komplex und AlCl_4^- , Rückbildung des Aromaten, HCl und AlCl_3 und abschließend Bildung des Addukts. Alles andere steht nur der Vollständigkeit halber da. Es müssen auch keine Gleichgewichte angedeutet werden. Normale Reaktionspfeile sind ausreichend.

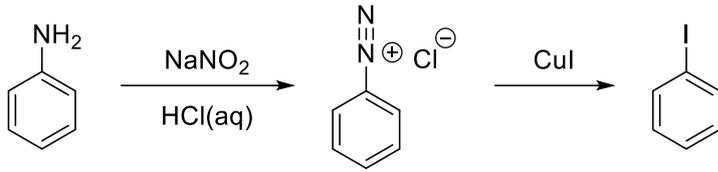
Am Ende der Reaktion wird das AlCl_3 zwar zurückgebildet, jedoch reagiert das Sauerstoff-Atom der neu entstandenen Ketogruppe auch als Lewis-Base, sodass sich ein Addukt bildet. AlCl_3 wird dadurch der Reaktion entzogen. Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung entsteht als Produkt ein Alkylbenzol, welches nicht Lewis-basisch ist.

h) Der Überschuss Wasser ist nötig, damit das Addukt gespalten/hydrolysiert wird:

Begründung, Reaktionsgleichung

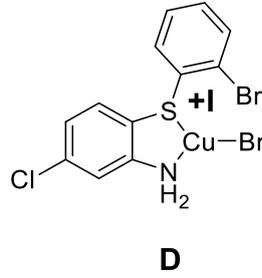
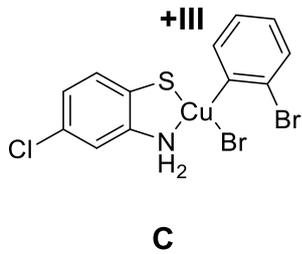


i) Je Strukturen, Reagenzien (Säure, NaNO_2 , CuI)



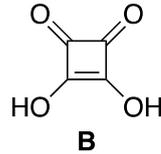
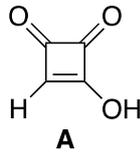
Anmerkung: Jede andere sinnvolle Säure (oder auch nur H^+) ist ausreichend. Andere Nitrite sind möglich. Anstelle von CuI kann, auch KI oder NaI eingesetzt werden, da Iodid leicht oxidierbar ist und anstelle von Kupfer die Reaktion katalysiert.

j)



Aufgabe 3-08 Quadratisch, praktisch, sauer**(10 Punkte)**

Moniliformin (**A**), auch als Semiquadratsäure bezeichnet, ist ein Naturstoff, der aus verschiedenen Pilzarten in Form seines Natriumsalzes gewonnen werden kann. Den Pilzen dient Moniliformin als Mykotoxin und weist gegenüber Pflanzen eine wachstumshemmende Wirkung auf. Moniliformin ist die stärkste natürlich vorkommende organische Säure, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. ($pK_S = 0,88$).



a) Begründen Sie anhand geeigneter Resonanzformeln, warum Moniliformin stark sauer reagiert. In wässriger Lösung liegt Moniliformin im tautomeren Gleichgewicht mit **A'**.

b) Formulieren Sie die Struktur von **A'**.

c) Begründen Sie, warum das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite von **A** liegt.

d) Nennen Sie eine organische Säure, die noch stärker sauer reagiert als **A**.

Strukturell eng verwandt mit der Semiquadratsäure **A** ist die Quadratsäure **B**. Auch Quadratsäure weist eine hohe Acidität auf ($pK_{S1} = ?$, $pK_{S2} = 3,4$).

e) Welche der beiden Säuren reagiert stärker sauer? Schätzen Sie den pK_{S1} -Wert der Quadratsäure ab und begründen Sie Ihre Annahme.

Bei der Bestimmung der Kristallstruktur von Dinatriumquadratrat wurden nur zwei Bindungslängen gefunden: $d_{(C-C)} = 143$ pm, $d_{(C-O)} = 128$ pm.

f) Erklären Sie anhand von geeigneten Strukturformeln diesen merkwürdigen Befund und geben Sie zusätzlich die fehlenden Bindungsparameter (CCC- und CCO-Bindungswinkel) an.

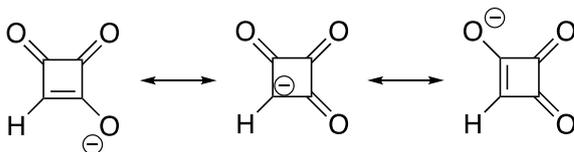
Die Quadratsäure ist Teil der Reihe der cyclischen Oxokohlenstoffe, die die gemeinsame Summenformel $C_nH_2O_n$ aufweisen. Weitere Verbindungen dieser Stoffklasse sind die Dreiecksäure ($n = 3$), die Krokonsäure ($n = 5$) und die Rhodizonsäure ($n = 6$), die alle eine andere Farbe besitzen.

g) Geben Sie jeweils eine Strukturformel für i) Dreiecksäure, ii) Krokonsäure und iii) Rhodizonsäure an.

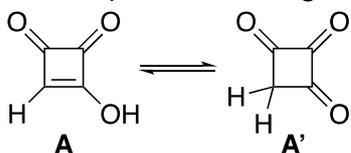
h) Ordnen Sie den drei Säuren die beobachteten Farben rot, weiß und gelb zu und begründen Sie Ihre Zuordnung.

Lösung**(10 Punkte)**

a) Das Anion ist stark resonanzstabilisiert.



b) Semiquadratsäure liegt im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Keto-Tautomer **A'**.



c) Im Enol-Tautomer **A** liegt ein Hückel-aromatisches System vor (cyclisch, planar, konjugiert, $(4 \cdot 0 + 2) = 2 \pi$ -Elektronen).

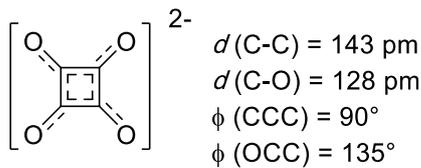
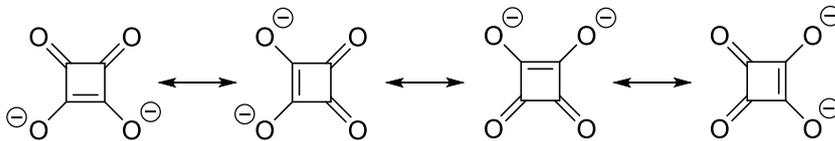
d) z. B. Trifluoressigsäure ($pK_S = 0,2$)
 Pikrinsäure ($pK_S = 0,4$)
 Methansulfonsäure ($pK_S = -0,6$)
 oder ähnliche, sachlich richtige Alternativen

e) $pK_{S,1} = 1,5$

Quadratsäure ist eine schwächere Säure als Semiquadratsäure, da die zusätzliche Hydroxygruppe zusätzliche Elektronendichte in das aromatische System schiebt, was eine Stabilisierung des Säureanions erschwert.

Anm.: Alle Antworten im Bereich $0,9 < pK_{S,1} < 3,0$ werden bei korrekter Begründung als richtig bewertet.

f) Die negativen Ladungen des Quadratat-Anions können perfekt über das gesamte System delokalisiert werden. Alle Resonanzstrukturen sind energetisch gleichwertig, das System ist somit perfekt symmetrisch:

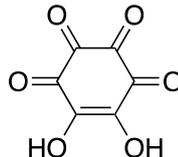
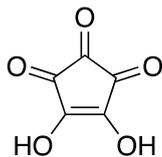
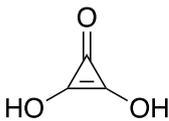


g)

Dreiecksäure

Krokonsäure

Rhodizonsäure



Anmerkung: Weitere tautomere Formen sind möglich.

h) Begründung Dreiecksäure besitzt das kleinste konjugierte π -System, die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist somit hoch. Je größer das konjugierte π -System wird, desto kleiner wird diese Energiedifferenz. Somit wird für die Anregung größerer π -Systeme energieärmeres Licht benötigt.

Dreiecksäure ist folglich weiß (Absorption im UV-Bereich), Krokonsäure ist gelb (Absorption im violett-blauen Bereich), während Rhodizonsäure rot ist (Absorption im grünen Bereich).

Anmerkung: Andere Begründungen sind möglich.

3. Runde 2019 Klausur 2

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	4 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.
Ersatzantwortbogen	erhalten Sie bei den Betreuern

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

Viel Erfolg!

Aufgabe 3-11**Multiple Choice****(9 Punkte)**

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an. Es können auch mehrere Lösungen richtig sein, selbst wenn die Aufgabenstellung nur eine richtige Antwort suggeriert.

- a) Bromkresolgrün hat einen Umschlagsbereich von 3,8–5,4. Für welche Titration können Sie den Indikator verwenden?

starke Base + starke Säure	schwache Base + starke Säure	schwache Säure + starke Base	schwache Base + schwache Säure
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- b) Wie ändert sich die Atommasse bei einem radioaktiven β -Zerfall?

+4	+2	± 0	-2	-4
<input type="checkbox"/>				

- c) Mit welchen Methoden erhalten Sie Aussagen zur Struktur der untersuchten Verbindung?

$^1\text{H-NMR}$	UV-Vis	Schmelzpunktbestimmung	IR	$^{13}\text{C-NMR}$
<input type="checkbox"/>				

- d) Welche Atome färben eine Flamme grün?

Natrium	Bor	Lithium	Kalium	Kupfer
<input type="checkbox"/>				

- e) Welche Verbindung reduziert Cu^{2+} zu Cu^+ ?

Kaliumcyanid	Wasserstoff	Alkohole	Natriumfluorid	Kaliumiodid
<input type="checkbox"/>				

- f) Wenn einer Reaktion ein Katalysator zugesetzt wird, ändert sich

die Reaktions- geschwindigkeit	das Gleichgewicht	die Reaktions- enthalpie	die Aktivie- rungsenergie	der Mechanismus
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- g) Welche funktionelle Gruppe kann eine Ursache für die Entfärbung von Bromwasser sein?

Dreifachbindung	Chlor	OH-Gruppe	Doppelbindung	Säuregruppe
<input type="checkbox"/>				

- h) Welche Aussage ist richtig? *R,S-2,3-Dihydroxybutan* ist

basisch	achiral	diastereomer	sauer	chiral
<input type="checkbox"/>				

- i) Welche Verbindung hat den höchsten Schmelzpunkt?

Octansäure	Hexansäure	1-Octanol	Octylamin	Octan
<input type="checkbox"/>				

Lösung**(9 Punkte)**

- a) Bromkresolgrün hat einen Umschlagsbereich von 3,8–5,4. Für welche Titration können Sie den Indikator verwenden?

Runde 3, Klausur 2, Aufgabe 1

starke Base + starke Säure	schwache Base + starke Säure	schwache Säure + starke Base	schwache Base + schwache Säure
X	X	?	?

b) Wie ändert sich die Atommasse bei einem radioaktiven β -Zerfall?

+4	+2	0	-2	-4
?	?	X	?	?

c) Mit welchen Methoden erhalten Sie Aussagen zur Struktur der untersuchten Verbindung?

$^1\text{H-NMR}$	UV-vis	Schmelzpunktbestimmung	IR	$^{13}\text{C-NMR}$
X	X	?	X	X

d) Welche Atome färben eine Flamme grün?

Natrium	Bor	Lithium	Kalium	Kupfer
?	X	?	?	X

e) Welche Verbindung reduziert Cu^{2+} zu Cu^+ ?

Kaliumcyanid	Wasserstoff	Alkohole	Natriumfluorid	Kaliumiodid
X	?	?	?	X

f) Wenn einer Reaktion ein Katalysator zugesetzt wird ändert sich

die Reaktions- geschwindigkeit	das Gleichgewicht	die Reaktions- enthalpie	die Aktivie- rungsenergie	der Mechanismus
X	?	?	X	X

g) Welche funktionelle Gruppe kann eine Ursache für die Entfärbung von Bromwasser sein?

Dreifachbindungen	Chlor	OH-Gruppen	Doppelbindungen	Säuregruppen
X	?	?	X	?

h) Welche Aussage ist richtig? *R,S*-2,3-Dihydroxybutan ist

basisch	achiral	diastereomer	sauer	chiral
?	X	?	?	?

i) Welche Verbindung hat den höchsten Schmelzpunkt?

Octansäure	Hexansäure	1-Octanol	Octylamin	Octan
X	?	?	?	?

Aufgabe 3-12 Das Chamäleon der Chemie**(15 Punkte)**

Mangan dient in der metallverarbeitenden Industrie zur Stahlveredlung und als Legierungsbestandteil diverser Aluminium- und Kupferlegierungen. Im Labor nutzt man seine vielfältige Redoxchemie, die auf den zahlreichen Oxidationsstufen des Mangans beruht. Besonders interessant sind neben den sehr schwach gefärbten Mn^{2+} -Kationen die charakteristischen, sich farblich deutlich unterscheidenden Mangan-Sauerstoff-Spezies.

a) *Vervollständigen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen*

Redoxreaktionen sind in wässriger Lösung stark vom pH-Wert abhängig. Beispielsweise reagiert Kaliumpermanganat in verdünnter Schwefelsäure mit Eisen(II)-sulfat zu Spezies **A** (Rkt. 1), wohingegen es in einer neutralen, verdünnten Lösung von Kaliumsulfid zu Spezies **B** reagiert (Rkt. 2). Wird hingegen eine mit Kalilauge der Konzentration $c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$ basisch eingestellte Lösung von Kaliumsulfid in Wasser verwendet, bildet sich aus Kaliumpermanganat die Spezies **D** (Rkt. 3).

Hinweis: A, B, und D beziehen sich auf die Beschriftungen der Spezies in der Tabelle.

b) *Formulieren Sie die Gesamtreaktionsgleichungen der drei beschriebenen Redoxreaktionen. Der Lösungsweg muss erkennbar sein.*

In einem Experiment werden 20 mL einer Lösung von 15,8 g Kaliumpermanganat in 100 mL Wasser sowie 100 mL Salzsäure der Konzentration $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/L}$ miteinander zur Reaktion gebracht. Für die Potentiale der Spezies gilt:

$$\begin{aligned} E^0(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) &= +1,51 \text{ V (für pH} = 0) \\ E^0(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) &= +1,36 \text{ V} \end{aligned}$$

c) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und berechnen Sie das Potential ΔE dieser Reaktion bei 25°C nach 10 % Umsatz bezogen auf KMnO_4 . Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass die Lösung in Bezug auf das entstehende Chlor (Cl_2) gesättigt ist.*

Die bisher betrachteten Reaktionen können auch zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Stoffe mittels Permanganometrie verwendet werden. Bei dieser analytischen Methode wird die starke Oxidationskraft von Permanganat-Ionen ausgenutzt.

d) *Entscheiden Sie, ob die gegebenen Substanzen (fett markiert) mit Kaliumpermanganat Maßlösung selektiv quantitativ bestimmbar sind.*

- i. **FeI_2** -Lösung
- ii. **MnSO_4** -Lösung
- iii. **$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$** gelöst in HCl
- iv. **H_2O_2** -Lösung

Bei Titrationsen, gleich welcher Art, ist es unerlässlich, den Umschlagspunkt möglichst genau bestimmen zu können. Hierfür werden oft Farbindikatoren eingesetzt, die durch reaktionsinduzierte Farbänderung den Äquivalenzpunkt anzeigen.

e) *Begründen Sie, welcher Indikator bei der Permanganometrie typischerweise zur Äquivalenzpunktbestimmung zugesetzt wird?*

Kaliumpermanganat-Maßlösungen sind nicht langzeitstabil. Aus diesem Grund sollte vor einer geplanten Titration mit einer solchen Maßlösung zunächst deren Titer bestimmt werden.

- f) Erläutern Sie den Begriff "Titer" und nennen Sie mindestens zwei Eigenschaften, die eine Ursubstanz erfüllen sollte. Schlagen Sie ein Vorgehen zur Bestimmung des Titers einer Kaliumpermanganat-Maßlösung vor.

Lösung**(15 Punkte)**

a)

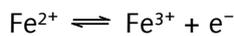
	Manganspezies	Name (Nach IUPAC oder Trivial)	Oxidationsstufe des Mangan
A	Mn ²⁺	Mangan(II)-Kation	+II
B	MnO₂	Braunstein oder Mangan(IV)-oxid	+IV
C	MnO ₄ ³⁻	Hypomanganat oder Manganat(V)	+V
D	MnO₄²⁻	Manganat oder Manganat(VI)	+VI
E	MnO ₄ ⁻	Permanganat oder Manganat(VII)	+VII

b)

Mit Herleitung über Teilreaktionen und Nettogleichung bis zur Bruttogleichung:

Rkt. 1:

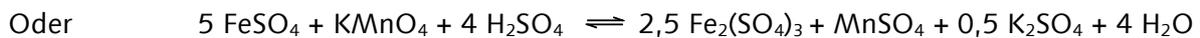
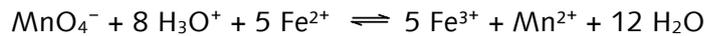
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:

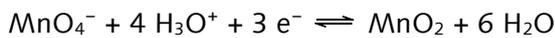


Rkt. 2:

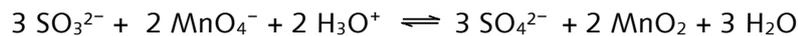
Oxidation:



Reduktion:

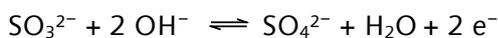


Gesamtreaktion:

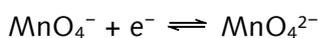


Rkt. 3:

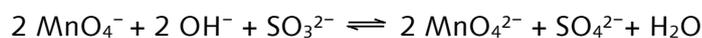
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:



c)

Reaktionsgleichung: Red: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$

Ox: $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Gesamt: $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightleftharpoons 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{MnCl}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$

Berechnung der Konzentrationen jeder Spezies zu Beginn:

$$\text{Kaliumpermanganat: } \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{15,8 \text{ g}}{158,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1}{0,12 \text{ L}} = 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{Salzsäure: } c(\text{Cl}^-) = 0,417 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 5 \cdot \left(0,1 \cdot 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0,334 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Berechnung nach 10 % Umsatz von Kaliumpermanganat:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 0,9 \cdot 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,150 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,417 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 5 \cdot \left(0,1 \cdot 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0,334 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,417 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 8 \cdot \left(0,1 \cdot 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0,283 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{MnCl}_2) = 0,1 \cdot 0,167 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0167 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{10} \cdot \lg \left(\frac{0,150^2 \cdot 0,283^{16}}{0,0167^2} \right) = 1,469 \text{ V}$$

Die Konzentration von Wasser wird als konstant angesehen. Chlorgas entweicht aus der gesättigten Lösung weshalb der Partialdruck auf 1 im MWG gesetzt wird.

Die Nernstgleichung für das Potential des Redoxpaares $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ ergibt sich also zu

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{10} \cdot \lg \left(\frac{0,150^2 \cdot 0,283^{16}}{0,0167^2} \right) = 1,469 \text{ V}$$

Das Potenzial des Redoxpaares $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ ergibt sich simultan:

$$E = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{10} \cdot \lg \left(\frac{1}{0,334^{10}} \right) = 1,388 \text{ V}$$

Die Differenz ΔE ergibt sich also zu $1,469 \text{ V} - 1,388 \text{ V} = \underline{0,081 \text{ V}}$

d)

i) nein, da Störung durch ebenfalls oxidierbares Iodid. Da das gebildete Iod schwer wasserlöslich ist und die Weiteroxidation nicht ausgeschlossen werden kann, kann daher nicht von einer stöchiometrischen Reaktion ausgegangen werden.

ii) ja

iii) nein, da das Chlorid der Salzsäure ebenfalls oxidiert wird

iv) ja

e)

Es wird kein Indikator verwendet. Permanganat ist selbst intensiv violett gefärbt, während Mangan(II)-Kationen blass rosa sind. Am Äquivalenzpunkt tritt eine Violettäufhellung der Lösung durch Permanganatüberschuss auf, im umgekehrten Fall verschwindet diese.

f)

Der Titer ist definiert als Quotient aus Ist- und Sollkonzentration einer Maßlösung.

$$t = \frac{c_{\text{Ist}}}{c_{\text{Soll}}}$$

Ursubstanz sind:

- gut einwägbar
 - inert gegen Zersetzung und Reaktion an Luft
 - nicht hygroskopisch
- (weitere möglich)

Für Kaliumpermanganat wäre eine solche Substanz z.B. Natriumoxalat.

Zur Bestimmung des Titers würde die Kaliumpermanganat-Lösung gegen Oxalsäure titriert und darüber die Ist-Konzentration an Permanganat bestimmt werden.

Aufgabe 3-13 Ostwaldverfahren**(12 Punkte)**

Die großtechnische Herstellung von Salpetersäure geschieht heutzutage hauptsächlich durch Einleiten von Stickstoffdioxid in Wasser. Stickstoffdioxid wird im Ostwaldverfahren hergestellt. Dazu wird Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoffmonooxid umgesetzt, das anschließend zu Stickstoffdioxid weiterreagiert.

Stickstoffmonooxid kann direkt aus den Elementen dargestellt werden, die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion beträgt $\Delta H_{f,NO}^{\circ} = +91,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Das stickstoffhaltige Edukt des Ostwaldverfahrens ist jedoch Ammoniak, welches zu Stickstoffmonooxid und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ verbrannt wird: $\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta H_{f,\text{NH}_3} = -46,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



a) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie.

In einer exothermen Nebenreaktion reagiert Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff jedoch auch zu Stickstoff und Wasser.



b) Berechnen Sie ebenfalls die Reaktionsenthalpie.

c) Diskutieren Sie qualitativ, unter welchen Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) sich die Nebenreaktion vermeiden lässt.

Für die an diesen Reaktionen beteiligten Stoffe finden sich folgende Standardentropien:

d) Berechnen Sie die Standardreaktionsentropien der Ammoniakverbrennung zu Stickstoffmonooxid (Reaktion 1) bzw. Stickstoff (Reaktion 2).

	$S^{\circ} / \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
NH_3	192,5
O_2	205,0
NO	210,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188,9
N_2	191,6
NO_2	240,4

Wegen der thermodynamisch bevorzugten Nebenreaktion wird die Ammoniakverbrennung im Ostwaldverfahren nicht unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt: Das Ammoniak/ Sauerstoff-Gemisch wird nur für den Bruchteil einer Sekunde über ein Platinnetz geleitet. Gehen Sie, wenn Sie bei a), b) und d) kein Ergebnis haben, im Folgenden von $\Delta H_1 = 1230,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta H_2 = 873,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta S_1 = 192,2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ und von $\Delta S_2 = 143,0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ aus.

e) Geben Sie an, bei welcher Temperatur die freien Reaktionsenthalpien der Reaktionen 1 und 2 gleich groß wären. Nehmen Sie dazu an, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind.

Im folgenden Reaktionsschritt wird NO mit Sauerstoff zu NO_2 oxidiert. Unter konstantem Druck wird dabei pro eingesetztem Mol Sauerstoff eine Wärme $Q = 114,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ frei.

f) Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie von NO_2 .

- g) Geben Sie die Gleichgewichtskonstante dieses Reaktionsschrittes bei 298 K sowie bei der in Aufgabenteil e) berechneten Reaktionstemperatur an. (Verwenden Sie $T_2 = 6531$ K, falls Sie Aufgabenteil e) nicht gelöst haben.) Nehmen Sie dazu an, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind.
- h) Diskutieren Sie qualitativ, wie Druck und Temperatur in diesem Reaktionsschritt gewählt werden sollten, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erhalten.

Lösung**(12 Punkte)**

- a) $\Delta H = (4 \cdot 91,3 - 6 \cdot 241,8 + 4 \cdot 46,2) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -900,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- b) $\Delta H = (-6 \cdot 241,8 + 4 \cdot 46,2) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1266,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- c) Die Nebenreaktion ist exothermer als die erwünschte Verbrennungsreaktion, wird also bei niedrigen Temperaturen gegenüber der gewünschten Reaktion begünstigt und wird bei höheren Temperaturen unterdrückt. In der Nebenreaktion verändert sich die Stoffmenge gasförmiger Reaktanden während der Reaktion um 8/7 (1,14), in der erwünschten Reaktion nur um 10/9 (1,11); Druckerhöhung führt also ebenfalls dazu, dass die Nebenreaktion gegenüber der gewünschten Reaktion zurückgedrängt wird.
- d) $\Delta S_1 = (4 \cdot 210,6 + 6 \cdot 188,9 - 4 \cdot 192,5 - 5 \cdot 205,0) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 180,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
 $\Delta S_2 = (2 \cdot 191,6 + 6 \cdot 188,9 - 4 \cdot 192,5 - 3 \cdot 205,0) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 131,6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
- e) $\Delta G_1 = \Delta G_2 \rightarrow \Delta H_1 - T\Delta S_1 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 \rightarrow T\Delta S_2 - T\Delta S_1 = \Delta H_2 - \Delta H_1 \rightarrow T = (\Delta H_2 - \Delta H_1) / (\Delta S_2 - \Delta S_1)$
 $T = (-1266,0 + 900,8) \cdot 10^3 / (131,6 - 180,8) \text{ K} = 7423 \text{ K}$
- f) $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
 $\Delta H = \Delta H_f(\text{NO}_2) - \Delta H_f(\text{NO}) \rightarrow \Delta H_f(\text{NO}_2) = \Delta H + \Delta H_f(\text{NO})$
 $= (-114,0/2 + 91,29) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = +34,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- g) $\Delta S = (2 \cdot 240,4 - 2 \cdot 210,6 - 205,0) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = -145,4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $\Delta H = -114,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 $\Delta G = -RT \cdot \ln K \rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$
 $\Delta G_{298 \text{ K}} = -70,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad K_{298 \text{ K}} = 2,47 \cdot 10^{12}$
 $\Delta G_{7423 \text{ K}} = 965,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad K_{7423 \text{ K}} = 1,61 \cdot 10^{-7}$
 $(\Delta G_{6531 \text{ K}} = 835,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad K_{6531 \text{ K}} = 2,07 \cdot 10^{-7})$
- h) Die Reaktion ist exotherm, die Produktausbeute daher bei niedrigeren Temperaturen höher. Während der Reaktion nimmt das Gasvolumen ab, durch Druckerhöhung wird die Ausbeute ebenfalls erhöht. Exotherm Niedrige Temperatur, Volumenverringern, hoher Druck.

Aufgabe 3-14 Was da wohl drin ist?**(19 Punkte)**

Sieben unterschiedliche wässrige Lösungen in unbeschrifteten Fläschchen (**A – G**) sollen durch Reaktionen untereinander identifiziert werden. Bei den Lösungen handelt es sich um Natronlauge (NaOH), Natriumcarbonat (Na₂CO₃), verdünnte Schwefelsäure (H₂SO₄), Ammoniumsulfid ((NH₄)₂S), Bariumchlorid (BaCl₂), Zinkchlorid (ZnCl₂) und ein unbekanntes Eisensalz.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Reaktionen von jeweils zwei der Lösungen miteinander zusammengefasst (Gasentw. = Gasentwicklung; Geruchsentw. = ein unangenehmer Geruch wird beobachtet; Nd. = Niederschlag; lösl. i. Ü. = Nd. wird im Überschuss einer der Lösungen gelöst; ?? = Beobachtung unbekannt; – = keine wahrnehmbaren Veränderungen):

	B	C	D	E	F	G
A	–	Gasentw.	–	Geruchsentw.	??	–
B		grünbrauner Nd.	–	schwarzer Nd.	weißer Nd.	grünbrauner Nd.
C			weißer Nd.	–	weißer Nd.	??
D				??	–	weißer Nd., lösl. i. Ü.
E					–	Geruchsentw.
F						–

- Ordnen Sie den Lösungen **A – G** jeweils zu, welchen Stoff sie enthalten. Geben Sie außerdem an, um welches Eisensalz es sich handelt.
- Ergänzen Sie die fehlenden mit „??“ markierten Beobachtungen in Ihrem Antwortbogen.
- Stellen Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für alle Reaktionen auf, bei denen ein Niederschlag entsteht. Tragen Sie diese passend im Antwortbogen ein.
- Geben Sie eine Reaktionsgleichung an, die beschreibt, weshalb sich der Niederschlag von **D + G** wieder lösen kann. Nennen Sie diejenige der beiden Lösungen, die im Überschuss vorliegen muss.

Bei der Reaktion einiger Lösungen kommt es zu einer Gasentwicklung.

- Zeichnen Sie Lewis-Strukturformeln der verschiedenen entstehenden Gase und geben Sie jeweils an, ob die Lösung des Gases in Wasser sauer, neutral oder basisch reagiert.

Das bei der Reaktion **A + C** entstehende Gas kann nachgewiesen werden, indem ein Tropfen einer der Lösungen **A – G** an einem Glasstab in den Gasraum über die Flüssigkeit gehalten wird.

- Geben Sie an, welches Gas auf diese Weise mit welcher Lösung nachgewiesen werden kann und formulieren Sie für die beobachtete Reaktion die Reaktionsgleichung.

Lösung

(19-Punkte)

- a) **A:** H_2SO_4 **B:** FeSO_4 **C:** Na_2CO_3 **D:** ZnCl_2 **E:** $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
F: BaCl_2 **G:** NaOH

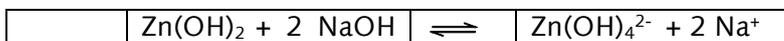
Bei dem Eisensalz handelt es sich um Eisen(II)-sulfat.

- b) **A + F:** weißer Niederschlag **C + G:** keine wahrnehmbare Veränderung
D + E: weißer Niederschlag
- c)

A + F	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$	\rightleftharpoons	$\text{BaSO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	
B + C	$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	\rightleftharpoons	$\text{FeCO}_3 + 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
B + E	$\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$	\rightleftharpoons	$\text{FeS} + 2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
B + F	$\text{FeSO}_4 + \text{BaCl}_2$	\rightleftharpoons	$\text{BaSO}_4 + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	
B + G	$\text{FeSO}_4 + 2 \text{NaOH}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	(\rightarrow „ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “)
C + D	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2$	\rightleftharpoons	$\text{ZnCO}_3 + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$	
C + F	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2$	\rightleftharpoons	$\text{BaCO}_3 + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$	
D + E	$\text{ZnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$	\rightleftharpoons	$\text{ZnS} + 2 \text{NH}_4^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	
D + G	$\text{ZnCl}_2 + 2 \text{NaOH}$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$	

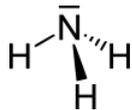
Anmerkung: Auch Ergebnisse ohne Ionenschreibweise werden als richtig gewertet.

- d) Überschuss von NaOH:

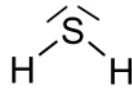


- e)

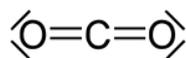
NH_3 : basisch



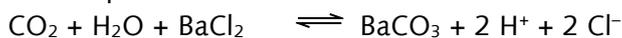
H_2S : sauer



CO_2 : sauer



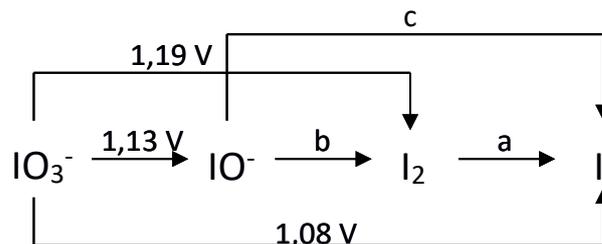
- f) CO_2 -Entwicklung kann nachgewiesen werden, indem ein Tropfen Bariumchloridlösung in den Gasraum gehalten wird. Durch Bildung von schwerlöslichem Bariumcarbonat trübt sich der Tropfen merklich:



Aufgabe 3-15 Im Doppelschritt durch die Oxidationszahlen (15 Punkte)

Iod bildet eine Vielzahl von stabilen, zum Teil gut wasserlöslichen Spezies aus, in denen die Iod-Atome verschiedene Oxidationsstufen aufweisen. Daher gibt es quantitative Bestimmungsverfahren, die auf der Redoxchemie des Iods beruhen. Insbesondere elementares Iod (I_2), das Iodid-Anion (I^-) und Iod-Sauerstoff-Verbindungen wie Iodat (IO_3^-) sind für die Redoxreaktionen in wässriger Lösung wichtig.

Für Iod findet sich dabei in der Literatur das folgende Latimer-Diagramm, in dem die Redoxpotentiale der einzelnen Spezies aufgetragen werden:



- a) Vervollständigen Sie das gegebene Latimer-Diagramm, indem Sie die Potentiale a , b und c berechnen.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen folgender Redoxreaktionen:
- Kaliumiodid reagiert mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$)
 - Kaliumiodat reagiert in salpetersauer Lösung mit Ameisensäure (Methansäure)

Bei der Bestimmung oxidierbarer Spezies mittels der Iodometrie wird eine Iod-Kaliumiodid-Lösung als Maßlösung eingesetzt. Hergestellt wird diese Lösung nicht über die direkte Einwaage von Iod und Kaliumiodid, sondern über die Einwaage zweier fester Iodsalze, welche in einer Komproportionierung (auch Synproportionierung) zu elementarem Iod reagieren. Verwendet man die Kaliumsalze, beträgt das Verhältnis der molaren Massen der beiden Salze etwa 1,29.

- c) Erklären Sie, was man unter einer Komproportionierung versteht.
- d) Benennen Sie die beiden Kaliumsalze, die zur Herstellung der Maßlösung eingesetzt werden. Formulieren Sie die oben beschriebene Redoxgleichung, die zur Bildung elementaren Iods führt.

Wein darf nach den Maßgaben der Lebensmittelverordnung mit geringen Mengen "Schwefel" in Form von Schwefeldioxid oder Sulfiten zu Zwecken der Konservierung behandelt werden. Es bilden sich schweflige Säure H_2SO_3 und die entsprechenden Hydrogensulfit- und Sulfit-Anionen sowie freies gelöstes SO_2 .

Mit Hilfe der Iodometrie lässt sich die Konzentration der freien schwefligen Säure (SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) bestimmen. Eine Probe von 50 mL Weißwein wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit einigen mL Stärkelösung als Indikator und einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt

und anschließend mit einer Iod-Kaliumiodid-Maßlösung ($c(\text{I}_2) = 0,01 \text{ mol/L}$) bis zur Blaufärbung titriert. Es werden 15,95 mL der Maßlösung verbraucht.

- e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Iod mit schwefliger Säure (H_2SO_3).
- f) Für trockene Qualitätsweißweine gilt ein gesetzlicher Höchstwert für den Schwefelgehalt von 200 mg/L bezogen auf SO_2 . Überprüfen Sie, ob der Winzer diesen Grenzwert in dem untersuchten Wein eingehalten hat.
- g) Erläutern Sie, wieso Stärke bei dieser Reaktion als Indikator verwendet werden kann. Beziehen Sie dabei auch die chemischen Vorgänge ein.

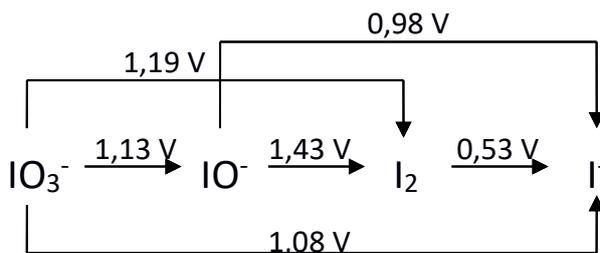
Ihr Laborbanknachbar hat bei der Titration des Weins aus Schusseligkeit vergessen, den Indikator zuzugeben und fast seine ganze Bürette in die Probelösung laufen lassen, weil er auf den Farbumschlag wartete. Als ihm sein Fehler auffällt und er hastig noch ein paar Tropfen Stärkelösung hinzugibt, ist es bereits zu spät: Die Lösung färbt sich tiefblau. Wenigstens kann er noch genau ablesen, wie viel Maßlösung er hinzugegeben hat. Dieses Missgeschick ist zwar sehr ärgerlich für Ihren Banknachbar, aber kein Grund zu verzweifeln.

- h) Beschreiben Sie kurz – unter Einbeziehung von Reaktionsgleichungen – ein experimentelles Vorgehen, wie Ihr Bankpartner nun vorgehen sollte, um den Ansatz noch retten zu können.
- i) Nennen Sie den Namen des in h) praktizierten Verfahrens und erläutern Sie das allgemeine Prinzip dieses Verfahrens.

Lösung

(15 Punkte)

a)



- a) $\text{I}_2 | \text{I}^- \quad E^\circ = +0,53 \text{ V} = 6 \cdot 1,08 \text{ V} - 5 \cdot 1,19 \text{ V}$
 b) $\text{IO}^- | \text{I}_2 \quad E^\circ = +1,43 \text{ V} = 5 \cdot 1,19 \text{ V} - 4 \cdot 1,13 \text{ V}$
 c) $\text{IO}^- | \text{I}^- \quad E^\circ = +0,98 \text{ V} = (1 \cdot 1,43 \text{ V} + 1 \cdot 0,53 \text{ V})/2$

b)

- i) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{I}_2$
 ii) $2 \text{KIO}_3 + 2 \text{HNO}_3 + 5 \text{HCOOH} \rightleftharpoons 2 \text{KNO}_3 + \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{CO}_2$

c)

Zwei Spezies eines Elementes wechseln aus einer tiefen und hohen Oxidationsstufe in eine Spezies mit einer mittleren Oxidationsstufe.

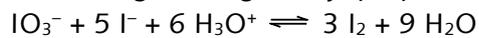
d)

Es werden Kaliumiodat und Kaliumiodid verwendet.

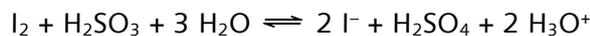
Lösung über die Hilfe:

Um Iod in einer Synproportionierungsreaktion zu bilden, muss eine Iod-Spezies mit einer niedrigeren Oxidationszahl als Iod und eine mit einer höheren Oxidationszahl verwendet werden. Für erstere kommt nur Iodid (folglich Kaliumiodid als Salz) in Frage. Die molare Masse beträgt 166,00 g/mol. Gehen wir davon aus, dass die Spezies mit der höheren Oxidationszahl eine Iod-Sauerstoff-Verbindung ist, müsste dessen molare Masse $166,00 \text{ g/mol} \cdot 1,29 = 214,14 \text{ g/mol}$ betragen. Bei der allgemeinen Formel KIO_x würde auf Sauerstoff ein Massenanteil von knapp 48 g/mol entfallen, weshalb $x = 3$ sein muss und das zweite Iodsalz somit Kaliumiodat ist.

Reaktionsgleichung der Synproportionierung:



e)



f)

Die eingesetzte Stoffmenge von Iod beträgt:

$$0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,01595 \text{ L} = 0,0001595 \text{ mol}$$

Da Iod und schweflige Säure in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 reagieren, beträgt die umgesetzte Stoffmenge an schwefliger Säure 0,0001595 mol.

Für 1 L ergibt sich: $20 \cdot 0,0001595 \text{ mol} = 3,19 \text{ mmol/L H}_2\text{SO}_3$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_3) = n(\text{SO}_2) \quad \text{und} \quad M(\text{SO}_2) = 64,07 \text{ g/mol} \quad \square \quad m(\text{SO}_2) = 0,2044 \text{ g/L.}$$

→ Der Winzer hat die Höchstwerte nicht eingehalten.

g)

Am Äquivalenzpunkt ist alles Sulfit mit Iod umgesetzt und die weitere Zugabe von Maßlösung führt zur Bildung von Polyiodid-Anionen (vgl. Teilaufgabe d)). Diese linearen Ionen lagern sich in die Helixstruktur der Amylose der Stärke ein, wodurch die Elektronen des Iodpolymers leichter angeregt werden können und eine violett-schwarze Farbe verursachen.

h)

Titration der Probenlösung mit z.B. Natriumthiosulfat-Maßlösung, welches in einer Redoxreaktion mit Iod reagiert. Als Indikator kann die bereits vorhandene Stärke verwendet werden, deren Entfärbung den Äquivalenzpunkt anzeigt.

Reaktionsgleichung:



i)

Das hier beschriebene Verfahren nennt sich **Rücktitration**. Bei dieser wird die zu untersuchende Probe mit einer genau bekannten Menge an Maßlösung versetzt, sodass nach der Reaktion ein Überschuss des zugesetzten Reaktanden verbleibt. Dieser Überschuss an nicht umgesetzter

Maßlösung wird mit einer geeigneten Substanz maanalytisch bestimmt. Durch Differenzbildung aus dem Verbrauch an Maßlösung bei dieser Titration und der ursprünglich zugesetzten Menge lässt sich die Konzentration in der Probelösung berechnen.

Aufgabe 3-16 Hefe, getrocknete Tomaten und Sojasauce**(13 Punkte)**

Nein, das ist kein merkwürdiges Kochrezept auf einer bekannten Internetseite. Alle drei genannten Lebensmittel enthalten ein Biomolekül **X**, dessen Masse sich aus 40,8% C, 6,2% H, 9,5% N und 43,5% O zusammensetzt. Es handelt sich um Massenprozent.

a) Bestimmen Sie die Verhältnisformel von **X**.

Im Folgenden ist das EI-Massenspektrum von **X** gezeigt. Dabei sind alle detektierten Signale Fragmentierungsprodukte. Der Peak bei $m/z = 129$ ergibt sich aus **X** durch Abspaltung von einem Molekül Wasser.

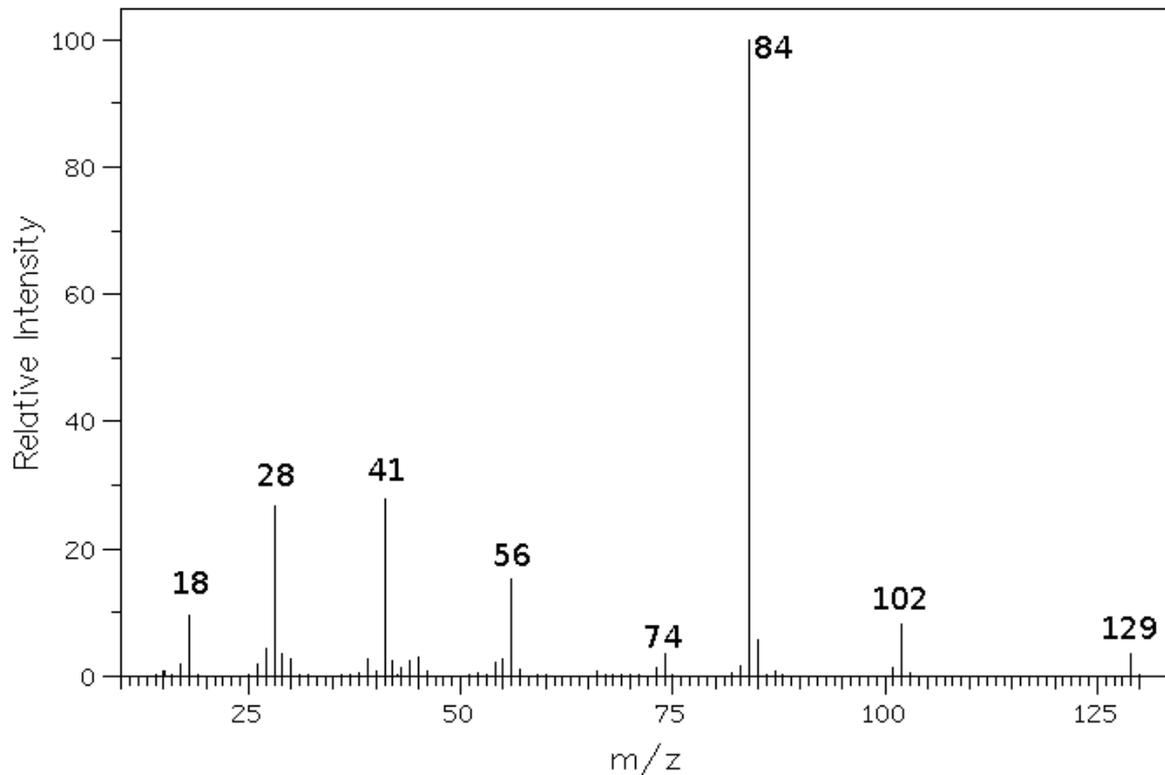


Abb. 1: Ausschnitt des Massenspektrums von **X**

b) Bestimmen Sie mit Hilfe des Massenspektrums die molare Masse von **X** und geben Sie die Summenformel an.

Zur weiteren Analytik wird **X** mit Ninhydrin-Reagenz behandelt. Der Test ist positiv und die charakteristische violette Färbung ist beobachtbar.

c) Nennen Sie die funktionelle Gruppe und Stoffklasse, zu deren Nachweis üblicherweise die Ninhydrin-Reaktion eingesetzt wird.

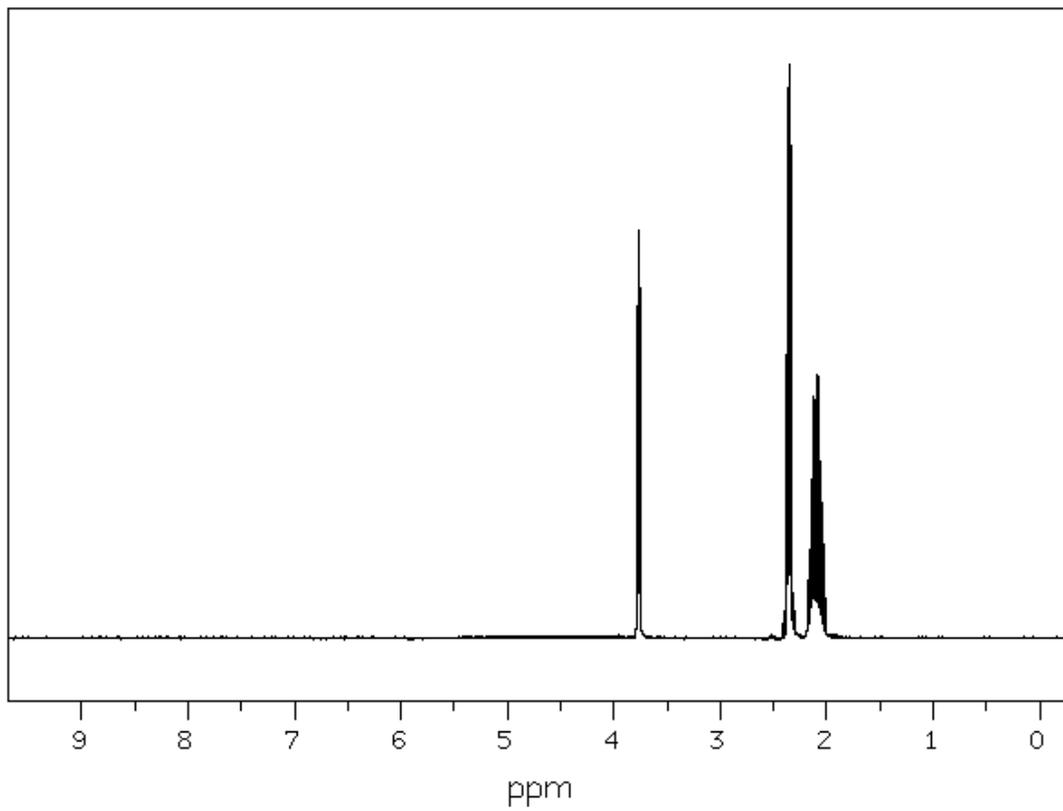


Abb. 2: ^1H -NMR Spektrum von **X** in D_2O

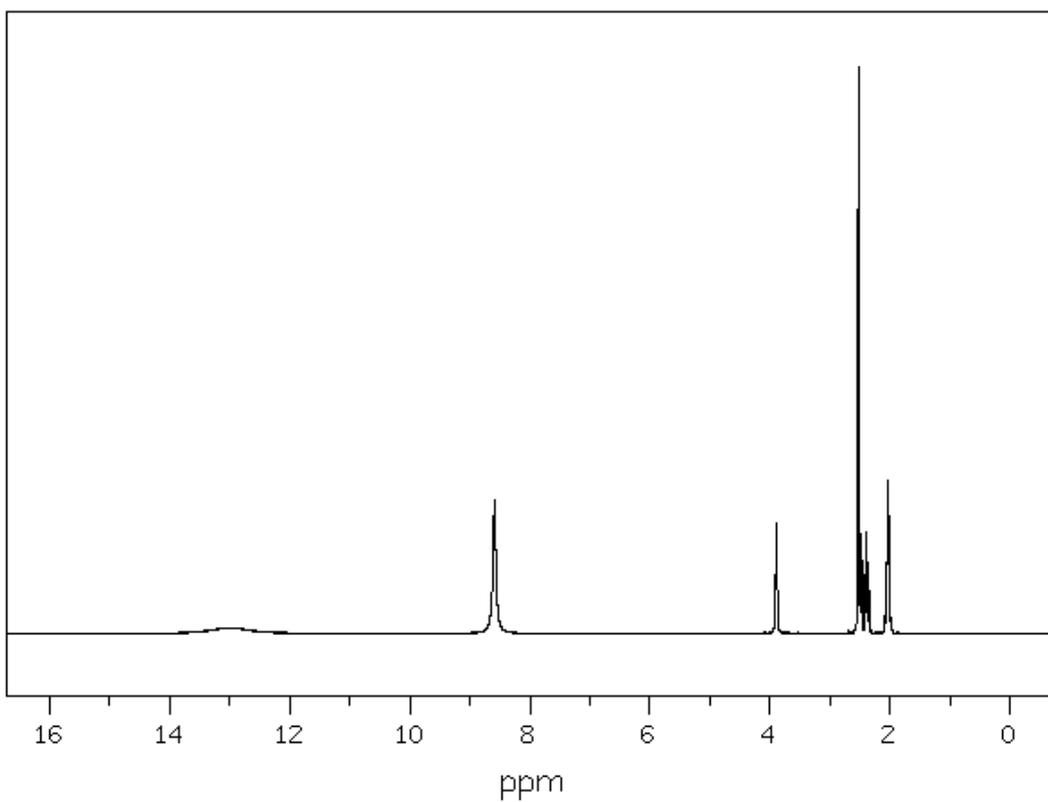


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von **X** in $\text{DMSO}-d_6$

Das ^1H -NMR-Spektrum in D_2O liefert 3 Signale (Abb. 2 und Tab. 1)

Tab. 2: Kenndaten der beobachteten Signale von **X** im ^1H -NMR Spektrum in D_2O

δ [ppm]	Integral
3,77	1
2,35	2
2,10	2

Eine weitere Probe von **X** wird in einem anderen, ebenfalls vollständig deuterierten Lösungsmittel, Dimethylsulfoxid $\text{DMSO}-d_6$, ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 3). Hier sind mehr Signale zu beobachten als bei der Messung in D_2O .

d) Erklären Sie, woran es liegen könnte, dass bei der Messung in $\text{DMSO}-d_6$ mehr Signale als bei der Messung in D_2O detektierbar sind. Nennen Sie eine funktionelle Gruppe, die dafür verantwortlich sein könnte?

Die Untersuchung des Säure-Base-Verhaltens liefert für **X** drei pK_S -Werte: $\text{pK}_{\text{S}1} = 2,19$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 4,25$ und $\text{pK}_{\text{S}3} = 9,67$.

e) Zeichnen Sie die Strukturformel von **X**. **X** besitzt ein Stereozentrum. Zeichnen Sie das Stereoisomer, das natürlich vorkommt und ordnen Sie die Signale des in D_2O aufgenommenen Spektrums den entsprechenden H-Atomen zu.

f) Ordnen Sie den pK_S -Werten funktionelle Gruppen von **X** zu und skizzieren Sie schematisch die Kurve einer Titration einer wässrigen Lösung von **X** mit Natronlauge. Tragen Sie in Ihrer Titrationskurve die gefundenen pK_S -Werte ein.

Bei dem im Massenspektrum beobachtbaren Fragment-Ion mit $m/z = 129$ handelt es sich um ein cyclisches Molekülfragment.

g) Zeichnen Sie die Strukturformel des Fragment-Ions mit $m/z = 129$.

h) Nennen Sie eine Methode, womit Sie die Stereochemie des gesuchten Biomoleküls untersuchen könnten.

Lösung

(13 Punkte)

a)

Schritt 1: Die Massenprozentage werden durch die molaren Massen der Atomsorten dividiert:

Insgesamt

$$\text{C: } \frac{40,8}{12,011 \text{ g/mol}} = 3,40 \text{ mol/g}$$

$$\text{H: } \frac{6,2}{1,008 \text{ g/mol}} = 6,2 \text{ mol/g}$$

$$\text{N: } \frac{9,5}{14,007 \text{ g/mol}} = 0,68 \text{ mol/g}$$

$$\text{O: } \frac{43,5}{15,999 \text{ g/mol}} = 2,72 \text{ mol/g}$$

Schritt 2: Alle Werte werden durch den kleinsten Wert (0,68 mol/g) dividiert: Insgesamt

$$\text{C: } \frac{3,40 \text{ mol/g}}{0,68 \text{ mol/g}} = 5,0$$

$$\text{H: } \frac{6,2 \text{ mol/g}}{0,68 \text{ mol/g}} = 9,1$$

$$\text{N: } \frac{0,68 \text{ mol/g}}{0,68 \text{ mol/g}} = 1,0$$

$$\text{O: } \frac{2,72 \text{ mol/g}}{0,68 \text{ mol/g}} = 4,0$$

Schritt 3: Durch sinnvolles Runden ergibt sich die Verhältnisformel:



b)

H₂O hat eine molare Masse von etwa 18 g/mol.

$$129 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 147 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bestimmung der molaren Masse aus der Verhältnisformel:

$$5 \cdot 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 9 \cdot 1,008 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 14,007 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4 \cdot 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 147,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Damit handelt es sich bei der Verhältnisformel auch um die Summenformel.

Berechnung, Ergebnis

c)

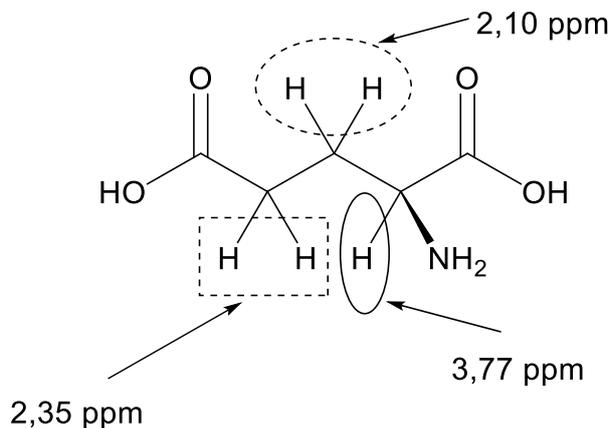
Mit der Ninhydrin-Reaktion werden Aminogruppen und Aminosäuren nachgewiesen.

d)

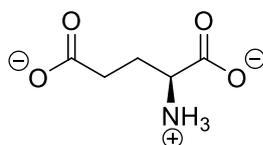
D₂O ist ein protisches Lösungsmittel und somit kann es zum H/D-Austausch mit anderen aciden Protonen kommen. Deuterium ist im ¹H-NMR nicht sichtbar. Daher sind durch Deuterium ausgetauschte Protonen dann nicht zu sehen. DMSO hat keine aciden Protonen und dementsprechend findet auch kein H/D-Austausch statt. Austauschbar sind die Protonen beispielsweise in Hydroxygruppen, Aminogruppen oder auch Carboxylgruppen.

D₂O protisch, DMSO aprotisch, Austauschreaktion, Nennung einer funktionellen Gruppe

e) Struktur, alle Zuordnungen korrekt, (1 Zuordnung korrekt).

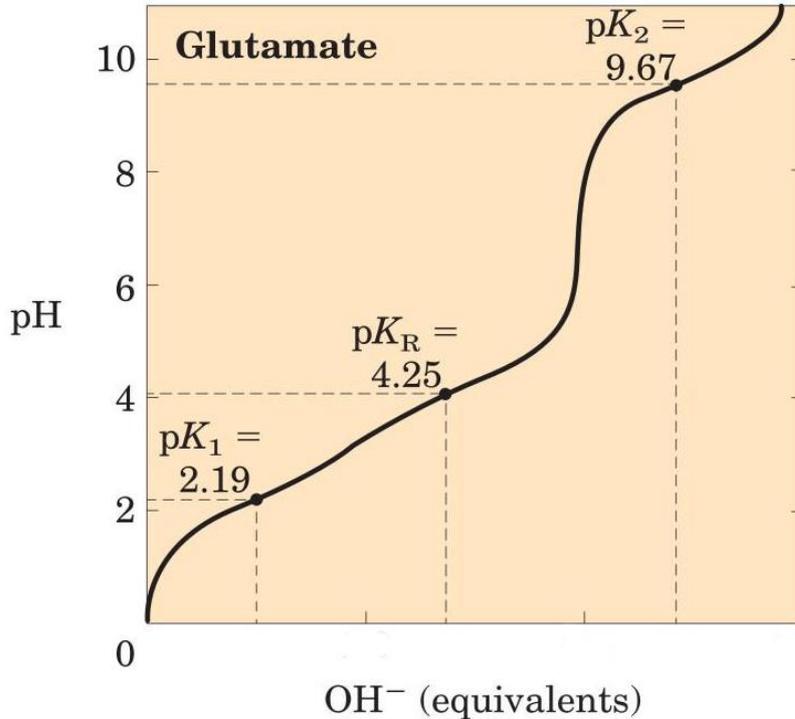


Anmerkung: Da sich der Protonierungsgrad aus dem D₂O-Spektrum nicht ergibt, wäre auch folgende Antwort, bei korrekter Zuordnung der Signale richtig (bzw. alle sinnvollen Protonierungsstufen, die in Wasser auftreten können):



f) korrekte Zuordnung, Zeichnung, pK_s zugeordnet

pK_s	funktionelle Gruppe
2,19	Carboxylgruppe α -Aminosäure
4,25	Carboxylgruppe Seitenkette
9,67	protonierte Aminogruppe

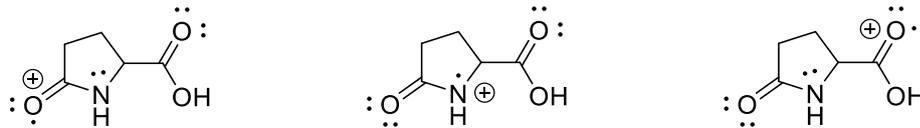


aus: D. L. Nelson, M. M. Cox, Lehninger Principles of Biochemistry, 5th edition, W. H. Freeman and Company, p. 81.

Anmerkung: Die drei genannten pK_s -Werte sollten jeweils an den flachen Wendepunkten der Titrationskurve zu finden sein.

g)

Fragmention m/z 129: Eine der drei Strukturen ist möglich.



Zeichnung der Pyroglutaminsäure gibt auch volle Punktzahl.

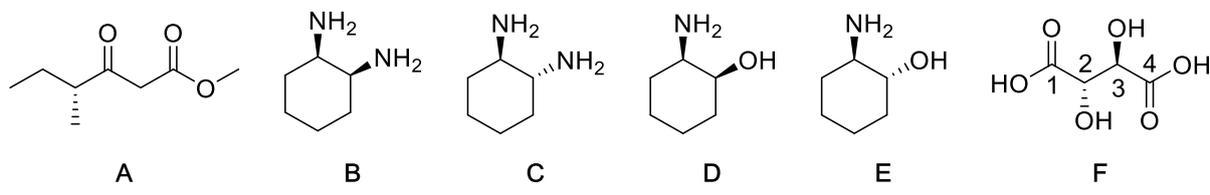
h) Es gibt viele Methoden. Nennung einer sinnvollen Methode gibt.

z.B.:

- Polarimetrie (Drehwertmessung bei einer Wellenlänge)
- Optische Rotationsdispersionsspektroskopie
- Circulardichroismus-Spektroskopie
- chirale HPLC
- chirale Derivatisierungsreagenzien

Aufgabe 3-17 Chiralität**(15 Punkte)**

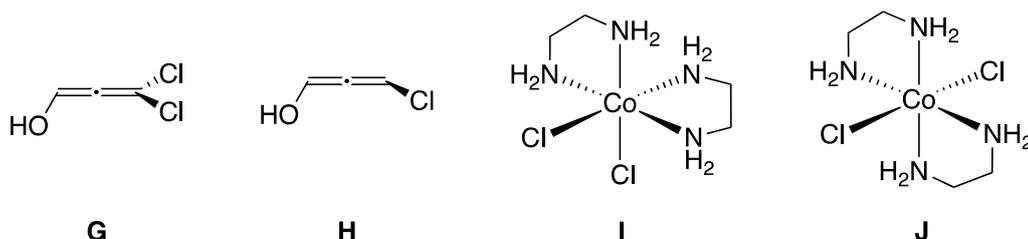
Das Konzept der Chiralität umfasst weit mehr als nur (organische) Moleküle. Als chiral (vom griechischen $\chi\epsilon\iota\rho\alpha\iota$, Hand) werden im Allgemeinen Objekte bezeichnet, die sich nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen lassen. Formal ist jeder Körper chiral, der keine Drehsymmetrieachse aufweist (z. B. Schneckenhäuser, Wendeltreppen oder eben Hände). Eine praktischere Definition umfasst das Fehlen einer Spiegelebene sowie eines Inversionszentrums im Objekt.



a) Geben Sie an, ob die Verbindungen **A–F** chiral sind. Zeichnen Sie in die achiralen Moleküle die entsprechenden Symmetrieelemente ein, aufgrund derer Sie eine Chiralität ausschließen.

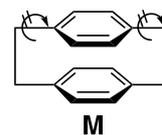
b) Benennen Sie die Konfiguration aller Stereozentren in den Verbindungen **A**, **E** und **F** gemäß der CIP-Nomenklatur.

Im Bereich der Molekülchemie umfasst Chiralität jedoch weitaus mehr stereogene Elemente als das Stereozentrum bei einem vierfach substituierten Kohlenstoffatom.

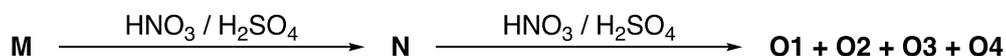


c) Geben Sie für die Verbindungen **G–L** jeweils an, ob sie chiral sind. Zeichnen Sie in die achiralen Moleküle die entsprechenden Symmetrieelemente ein, aufgrund derer Sie eine Chiralität ausschließen.

Eine aus stereochemischer Sicht besonders interessante Stoffklasse stellen die Paracyclophane dar. Den Grundkörper der Paracyclophane bildet das rechts abgebildete [2.2]-Paracyclophan **M**. Von entscheidender Bedeutung für die Stereochemie von Paracyclophanen ist die Tatsache, dass eine freie Rotation um die markierten C–C-Einfachbindungen nicht möglich ist.



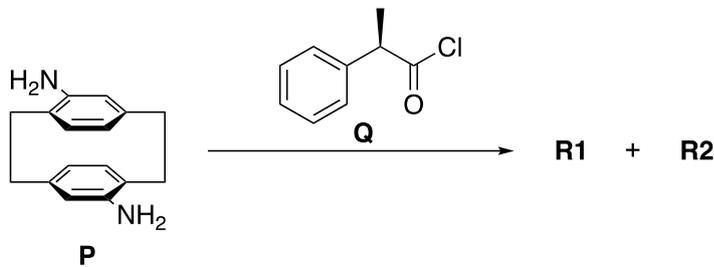
Wird Verbindung **M** mit Nitriersäure versetzt, so wird Produkt **N** ($C_{16}H_{15}NO_2$) als Hauptprodukt erhalten. Wird Verbindung **N** erneut mit Nitriersäure versetzt, so lassen sich nach Destillation des Produktgemisches vier verschiedene Produkte **O1–O4** mit identischer Summenformel erhalten.



- d) Geben Sie die Struktur von Verbindung **N** an.
 e) Begründen Sie, ob Verbindung **N** chiral ist. Wenn ja, geben Sie auch die Struktur des Enantiomers an. Wenn nein, zeichnen Sie analog zu den Aufgabenteilen a) und c) das entscheidende Symmetrieelement ein.

f) Geben Sie die Strukturen von **01–04** an. Welche der Verbindungen sind chiral?

Wird das Paracyclophanderivat **P** stöchiometrisch mit dem enantiomerenreinen Carbonsäurechlorid **Q** umgesetzt, so werden zwei isomere Produkte **R1** und **R2** erhalten.

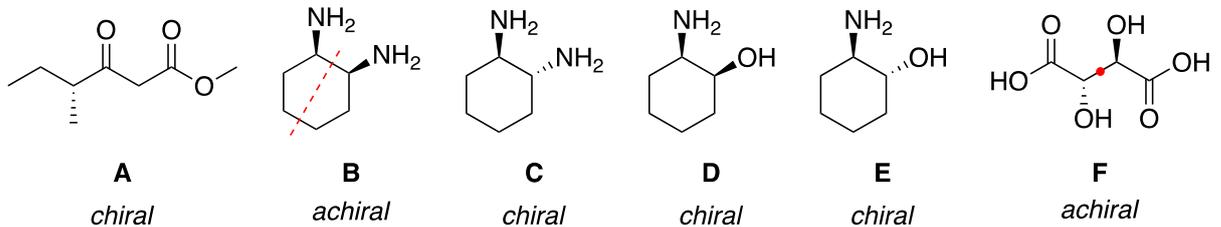


- g) Formulieren die Strukturformeln von **R1** und **R2**.
 h) Benennen Sie die stereochemische Beziehung von **R1** und **R2**.

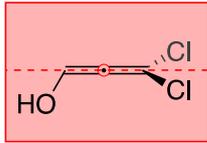
Lösung

(15 Punkte)

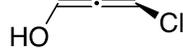
- a) Die Moleküle **A**, **C**, **D** und **E** sind chiral. **B** weist eine Spiegelebene auf und ist dementsprechend achiral. **F** weist ein Inversionszentrum (eingezeichnet) und eine Spiegelebene auf und ist ebenfalls achiral.



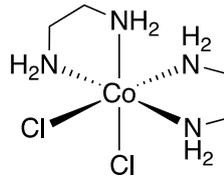
- b) **A**: (*R*)
E: (*R,R*)
F: (*S,R*)
- c) Die Verbindungen **H**, **I** und **L** sind chiral. Verbindungen **G** und **K** weisen eine Spiegelebene auf und sind somit achiral. Gleiches gilt für Verbindung **J**, die ein Inversionszentrum (sowie drei Spiegelebenen, hier nicht eingezeichnet) besitzt.



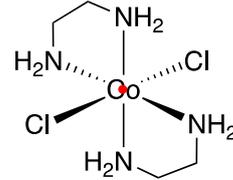
G
achiral



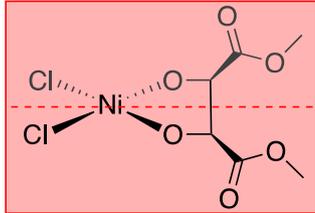
H
chiral



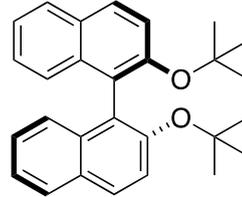
I
chiral



J
achiral



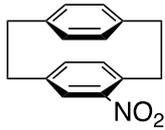
K
achiral



L
chiral

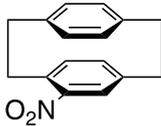
Anmerkung: In Verbindung **L** ist die freie Drehbarkeit um die C–C-Einfachbindung nicht gegeben, sodass keine Spiegelebene im Molekül vorliegt.

- d) **N** ist das Mononitrierungsprodukt von [2.2]-Paracyclophan.

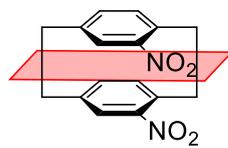


N

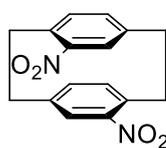
- e) Verbindung **N** ist chiral, da sie weder ein Inversionszentrum noch eine Spiegelebene aufweist.
f) Die Zweitsubstitution findet am elektronenreicheren, unsubstituierten Phenylring statt, wobei vier regioisomere Produkte (ψ -*ipso* **O1**, ψ -*ortho* **O2**, ψ -*para* **O3**, ψ -*meta* **O4**) erhalten werden.



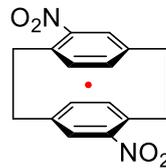
Das ψ -*ipso*-Produkt (**O1**) weist eine Spiegelebene auf und ist somit achiral. Das ψ -*para*-Produkt (**O3**) besitzt ein Inversionszentrum und ist ebenfalls achiral. Das ψ -*meta*-Produkt (**O4**) und das ψ -*ortho*-Produkt (**O2**) sind chiral.



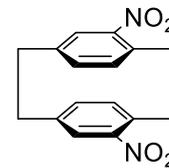
O1
achiral



O2
chiral

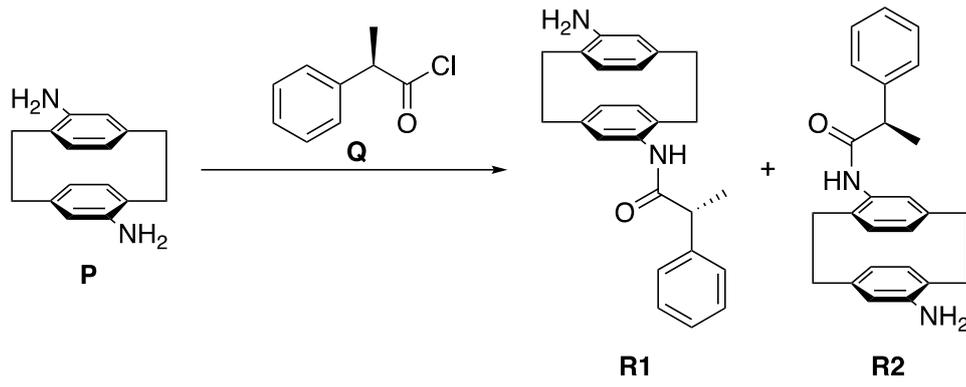


O3
achiral



O4
chiral

- g) Bei der Umsetzung des achiralen Diamins **P** mit einem chiralen Carbonsäurechlorid werden die Amide **R1** und **R2** erhalten.



h) **R1** und **R2** sind Diastereomere

4. Runde 2019 Theoretische Klausur

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 Perioden- system;
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formel- sammlung;
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen auf den Ant- wortbögen, nichts anderes wird korrigiert;
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet;
Aufgabenheft	Sie können es behalten.

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

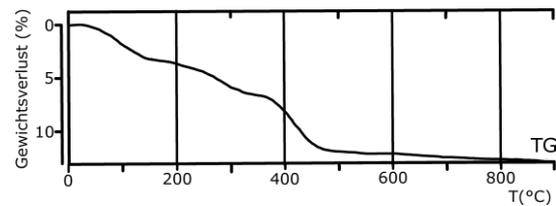
Viel Erfolg!

Aufgabe 4-01**Stein aus Yugawara****(24 Punkte)**

Das Mineral Yugawaralith wurde erstmals im Jahre 1930 in der Nähe von Yugawara in Japan gefunden und nach diesem Fundort sowie dem altgriechischen Wort für „Stein“ (λίθος *lithos*) benannt.

Yugawaralith kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit den Parametern $a = 6,73 \text{ \AA}$, $b = 14,00 \text{ \AA}$, $c = 10,07 \text{ \AA}$, $\beta = 111,1^\circ$, mit zwei Formeleinheiten ($Z = 2$) in der Zelle, $\rho = 2,216 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die allgemeine Formel wird mit $(\text{CaO})_x(\mathbf{A})_{y+2}(\mathbf{B})_z \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ angegeben, wobei es sich bei **A** und **B** um zwei Metalloxide handelt. Der Massenverlust durch Trocknung beträgt etwa 12,5 % und die Wasserabgabe ist vollständig. (Hinweis: Bei A und B handelt es sich um echte Oxide und nicht um evtl. andere mögliche Sauerstoffspezies.)

- a) Berechnen Sie den stöchiometrischen Faktor des Kristallwassers in Yugawaralith. Hinweise: Das Volumen einer monoklinen Zelle beträgt $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta)$. Die stöchiometrischen Faktoren sind ganzzahlig.



Um die Zusammensetzung des Minerals zu bestimmen, wurden 2,00 g Yugawaralith in einem Gefäß mit 8 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und dann auf 90 °C erhitzt. Dabei löst sich ein großer Teil des Minerals auf, nur ein säureunlöslicher Bestandteil bleibt zurück. Die Probe wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C für einige Stunden getrocknet. Der unlösliche Rückstand wurde in ein neues Gefäß mit der Masse $m_0 = 12,34 \text{ g}$ überführt. Der Rückstand wurde dann bei 900 °C bis zur Massenkonstanz kalziniert. Die finale Masse von Gefäß und Inhalt beträgt $m_1 = 13,56 \text{ g}$. Bei dem Rückstand handelt es sich um eine binäre, d. h. aus zwei Elementen aufgebaute Verbindung, die kein Chlorid enthält.

- b) Bestimmen Sie durch nachvollziehbare Schritte die Stoffe **A** und **B** und die Faktoren x und z .

Viele natürlich vorkommenden Minerale enthalten Verunreinigungen, die intensive Färbungen hervorrufen. Eine Probe des Minerals enthält eine Verunreinigung mit einem Metall-Ion. Zur Identifikation wurde die Probe in konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Wird der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natronlauge erhöht, fällt ein Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit bräunlich verfärbt. Wird die salzsaure Lösung mit wenig rotem Blutlaugensalz ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) versetzt, bildet sich ein intensiv blauer Niederschlag. Bei Zugabe von wenig gelbem Blutlaugensalz ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) fällt nur eine sehr geringe Menge des gleichen Niederschlags aus.

- c) Um welches Element handelt es sich bei der Verunreinigung? In welcher Oxidationsstufe liegt das Element im untersuchten Mineral am ehesten vor? Begründen Sie Ihre Annahme!
- d) Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Reaktionen mit 1. rotem und 2. gelbem Blutlaugensalz.
- e) Würde die Reaktion der Verunreinigung mit Kaliumthiocyanat auch zu einem positiven Nachweis führen? Begründen Sie Ihre Annahme!

Um die Masse der Verunreinigung zu bestimmen, wurden 5,00 g des Minerals in Salzsäure aufgelöst. Die salzsaure Lösung wurde mit einer Na_2EDTA -Lösung ($c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) titriert. Die Laborantin hat bei der Titration den Äquivalenzpunkt durch eine Unaufmerksamkeit überschritten. Um den Versuch zu retten, tropft Sie eine Zinksulfat-Lösung zu. Dazu wurden 3,16 g wasserfreies Zinksulfat in Wasser gelöst und auf 100 mL aufgefüllt. Diese Lösung wurde um den Faktor 100 verdünnt. Insgesamt hat die Laborantin 18,7 mL Na_2EDTA -Lösung und 11,2 mL Zinksulfat-Lösung verbraucht. Als Indikator wird Sulfosalicylsäure zugesetzt, die am Äquivalenzpunkt von rot nach gelb umschlägt.

- f) Erläutern Sie das Prinzip, wie Sulfosalicylsäure als Indikator wirkt.

- g) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der Titration mit der Na₂EDTA -Lösung und mit der Zinksulfat-Lösung auf.
- h) Berechnen Sie den Massenanteil der Verunreinigung in Prozent.

Lösung**(24 Punkte)**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{abc \cdot \sin(\beta)}; n = \frac{m}{M} = \frac{Z}{N_A}; m = \frac{MZ}{N_A}$$

$$M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot abc \cdot \sin(\beta)}{Z} = 590,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{O, ges}) = M \cdot 0,125 = 73,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{M(\text{H}_2\text{O, ges})}{M(\text{H}_2\text{O})} = 4,1$$

$$y = 4$$

Die Masse des Rückstands kann als Differenz der Massen des Gefäßes vor und nach der Kalzinierung bestimmt werden, sie beträgt $m = 1,22 \text{ g}$. Bei einer molaren Masse von insgesamt $M = 590,6 \text{ g mol}^{-1}$ beträgt die molare Masse des Rückstands $M = \frac{590,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,22 \text{ g}}{2,00 \text{ g}} = 360,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die binäre Verbindung ist entweder das Oxid **A** oder **B**.

Mit $y + 2 = 6$ ergibt sich als molare Masse für das Oxid $M(\mathbf{A}) = 360,3 : 6 = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$, was sehr gut zu SiO_2 passt (die rechnerisch möglichen Oxide ScO und CO_3 kommen nicht in Frage). Bei der Behandlung mit Salzsäure hat sich also die Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ gebildet, bei der das Kristallwasser durch die Kalzinierung entfernt wurde. Für **B** ergeben sich mit $z = 1, 2, 3, \dots$ keine sinnvollen Ergebnisse.

Die molare Masse des unbekanntens Teils $(\text{CaO})_x(\mathbf{B})_z$ beträgt $M(\mathbf{B}) = 590,6 \text{ g mol}^{-1} - 4 \cdot 18,02 \text{ g mol}^{-1} - 6 \cdot 60,09 \text{ g mol}^{-1} = 157,98 \text{ g mol}^{-1}$.

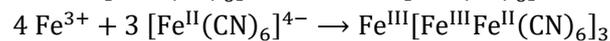
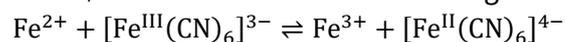
$M(\text{CaO}) = 56,08$, damit kann x nicht größer als 2 sein. Bei $x = 2$ ist, $M(\mathbf{B})_z = 45,82 \text{ g mol}^{-1}$, wozu jedoch kein passendes Oxid existiert. Damit beträgt $x = 1$ und $M(\mathbf{B})_z = 101,90 \text{ g mol}^{-1}$. Das einzige passende Oxid ist Al_2O_3 für $z = 1$.

Verunreinigung: Fe^{2+} , Bildung des Niederschlags mit NaOH , Bildung von Berliner Blau. Da zwei-, drei- und vierwertige Metall-Ionen im Mineral vorliegen, könnte Eisen diese Positionen besetzen und als zwei und dreiwertiges Eisen auftreten. Dagegen spricht aber die untergeordnete Reaktion mit dem gelben Blutlaugensalz. Insofern müsste vorrangig Eisen(II) vorliegen.

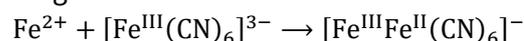
a) 1.



2. Durch Luftoxidation und auch durch das nachfolgende Gleichgewicht entstehen Eisen(III)-Ionen, so dass auch die Reaktion mit gelbem Blutlaugensalz schwach positiv ausfällt.

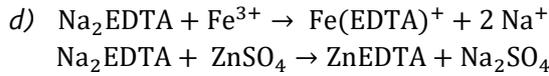


Anmerkung zu 1.: Alternativ ist auch die Bildung von kolloidal gelöstem Berliner Blau möglich:



b) Die Reaktion mit Kaliumthiocyanat sollte, wenn überhaupt, nur schwach positiv ausfallen (Luftoxidation von Eisen(II)-Ionen), da Eisen(II)-Ionen keinen rotgefärbten Komplex bilden und nur Eisen(III)-Ionen nachgewiesen werden können.

c) Sulfosalicylsäure bildet mit Eisen einen Chelat-Komplex. Durch EDTA wird Eisen komplexiert und verdrängt es aus dem Komplex. Der Farbumschlag erfolgt, wenn kein Eisen mehr für den Chelat-Komplex zur Verfügung steht.



e) $c(\text{ZnSO}_4) = \frac{3,16 \text{ g}}{161,45 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ mL}} = 0,196 \text{ mol L}^{-1}$

10-fache Verdünnung: $c(\text{ZnSO}_4) = 19,6 \text{ mmol L}^{-1}$

Übertitrierter Anteil unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren:

$n(\text{Na}_2\text{EDTA}) = n(\text{ZnSO}_4) = 11,2 \text{ mL} \cdot 19,6 \text{ mmol L}^{-1} = 0,22 \text{ mmol}$

$V(\text{Na}_2\text{EDTA}) = \frac{0,22 \text{ mmol}}{0,05 \text{ mol L}^{-1}} = 4,4 \text{ mL}$

Damit müssen 4,4 mL als übertitriertes Volumen abgezogen werden.

$V(\text{Na}_2\text{EDTA, korrigiert}) = 18,7 \text{ mL} - 4,4 \text{ mL} = 14,3 \text{ mL}$

$n(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 14,3 \text{ mL} \cdot 0,0500 \text{ mol L}^{-1} = 0,715 \text{ mmol}$

$m(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) = 0,715 \text{ mmol} \cdot 55,845 \text{ g mol}^{-1} = 39,9 \text{ mg}$

$w(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,040 \text{ g}}{5,00 \text{ g}} = 0,798 \%$

Aufgabe 4-02**Raketentreibstoff im Gleichgewicht****(31 Punkte)**

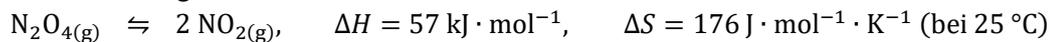
Distickstofftetraoxid (N_2O_4) wird zusammen mit der stabilen stickstoffhaltigen Verbindung **A** in der Raumfahrttechnik als Raketentreibstoff verwendet. **A** besteht aus 12,58 % Wasserstoff und 87,42 % Stickstoff.

a) Benennen Sie die 2. Komponente des Raketentreibstoffes und erläutern Sie die Funktion von N_2O_4 .

Die bei Verbrennungsreaktionen aus den Luftbestandteilen gebildeten Verbindungen Stickstoffdioxid (NO_2) und Stickstoffmonoxid (NO) stehen in letzter Zeit unter dem Oberbegriff der Stickoxide (NO_x) im Fokus der Öffentlichkeit.

Während NO ein farb- und geruchloses Gas ist, hat NO_2 eine – von Konzentration und Temperatur abhängige – rotbraune Farbe. Wird Stickstoffdioxid abgekühlt, nimmt die braune Färbung des Gases immer weiter ab. Am Siedepunkt ($T_{\text{Siede}} = 21\text{ °C}$) ist es nur noch schwach braun gefärbt und nahe des Gefrierpunktes schließlich farblos.

Stickstoffdioxid steht mit dem Dimer Distickstofftetraoxid (N_2O_4) im Gleichgewicht. Die Dissoziation von N_2O_4 läuft nach folgender Reaktion ab:



- b) Begründen Sie weshalb NO_2 im Vergleich zu N_2O_4 farbig ist und erläutern Sie die beim Abkühlen auftretende Farbänderung.
- c) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel von Distickstofftetraoxid.
- d) Beurteilen Sie, auf welcher Seite das Gleichgewicht bei 25 °C liegt. Berechnen Sie für dieses Gleichgewicht bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 1\text{ atm}$ die Partialdrücke von NO_2 und N_2O_4 .
- e) Berechnen Sie, bei welcher Temperatur NO_2 und N_2O_4 in gleicher Konzentration vorliegen. (Hinweis: Sollten Sie Aufgabenteil d) nicht gelöst haben, so verwenden Sie $K = 0,15$ als Gleichgewichtskonstante bei 25 °C .)
- f) Berechnen Sie für das bei 25 °C vorliegende Gemisch die Dichte. Gehen Sie von einem idealen Gas aus. (Hinweis: Sollten Sie Aufgabenteil c) nicht gelöst haben, so verwenden Sie für die Partialdrücke $p(NO_2) = 30,3\text{ kPa}$ und $p(N_2O_4) = 71,0\text{ kPa}$)
- g) Berechnen Sie die Änderung der inneren Energie (ΔU) bei der Erwärmung einer bei 10 °C im Gleichgewicht befindlichen Mischung von $2,0\text{ mol}$ Distickstofftetraoxid und $0,31\text{ mol}$ Stickstoffdioxid auf 30 °C bei konstantem Druck von 1 atm .

$$c_p(N_2O_{4(l)} | NO_{2(l)}) = 142,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_p(N_2O_{4(g)}) = 79,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_p(NO_{2(g)}) = 37,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta Q_v(N_2O_4 | NO_2) = 30,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lösung**(31 Punkte)**

$$a) n_{\text{H}} = \frac{\beta_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} = \frac{12,58 \text{ g}}{1,001 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 12,57 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}} = 6,241 \text{ mol}$$

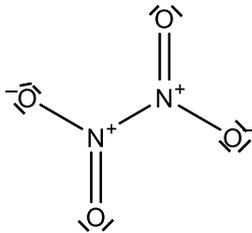
Daraus ergibt sich eine Verhältnisformel von NH_2 . Da das nicht lagerstabil ist, kann es nicht verwendet werden. Das Dimer N_2H_4 (Hydrazin) dagegen ist lagerstabil.

N_2O_4 ist das Oxidationsmittel.

- b) Das braune Stickstoffdioxid liegt im Gleichgewicht mit dem farblosen Distickstofftetraoxid vor. Da die Bildung von N_2O_4 aus NO_2 exotherm verläuft, erhöht sich das Verhältnis von N_2O_4 zu NO_2 mit sinkender Temperatur, das Gemisch wird immer klarer bis es schließlich nahe des Gefrierpunktes komplett farblos ist.

Die braune Färbung von NO_2 ist auf sein ungepaart vorliegendes Elektron zurückzuführen. Dieses lässt sich leicht durch sichtbares Licht anregen.

c)



- d) Die freie Gibbsenergie ΔG berechnet sich aus den gegebenen Größen zu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 176 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \approx 4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Da die Dissoziation somit nicht „freiwillig“ ablaufen sollte ist zu erwarten, dass das Gleichgewicht auf der Seite von N_2O_4 liegt.

Tatsächlich zerlegt sich jedoch ein kleiner Teil des Distickstofftetraoxid zu Stickstoffdioxid.

Da $K < 1$ liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{298,15 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}} \approx 0,163$$

Nach der Stöchiometrie und dem Massenwirkungsgesetz der Reaktion lassen sich die Konzentrationen von N_2O_4 und NO_2 bei 25°C wie folgt berechnen:

$$K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(2x)^2}{1-x} = 0,163$$

x steht hierbei für den von N_2O_4 dissoziierten Anteil. Es ergibt sich eine quadratische Gleichung mit genau einer positiven (und damit sinnvollen) Lösung:

$$4x^2 + 0,163x - 0,163 = 0$$

$$x_1 \approx -0,22, \quad x_2 \approx 0,18$$

folglich sind 18 % des N_2O_4 bei 25°C dissoziiert. Die Anteile der einzelnen Komponenten am Gemisch ergeben sich durch die erhöhte Gesamtmenge wie folgt:

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0,82}{1,18} \approx 0,695 \quad x(\text{NO}_2) = \frac{0,36}{1,18} \approx 0,305$$

Multipliziert mit dem Gesamtdruck ergeben sich die Partialdrücke des Gleichgewichts:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,695 \cdot 101,3 \text{ kPa} \approx 70,4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 0,305 \cdot 101,3 \text{ kPa} \approx 30,9 \text{ kPa}$$

- e) Nach Dissoziation von 33,3 % des vorhandenen Distickstofftetraoxid haben N_2O_4 und NO_2 die gleiche Konzentrationen. Die entsprechenden Anteile im Massenwirkungsgesetz eingesetzt ergeben eine Gleichgewichtskonstante in diesem Punkt von:

$$K_2 = \frac{0,667^2}{0,667} = 0,667$$

Innerhalb kleiner Temperaturintervalle können die molaren thermodynamischen Größen als konstant betrachtet werden. Es lässt sich folgender Zusammenhang zwischen Temperatur und Gleichgewichtskonstanten formulieren:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Mit $K_1 = 0,163$ bei $T_1 = 298,15$ K und $K_2 = 0,667$ lässt sich nun T_2 berechnen:

$$T_2 = \left(\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \frac{R}{\Delta H} + \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \approx 317,61 \text{ K} \triangleq 44,46 \text{ °C}$$

(Anmerkung: Mit einem Wert für die Gleichgewichtskonstante $K = 0,15$ ergibt sich $T_2 = 45,69 \text{ °C}$.)

- f) In einem Idealen Gas ist die Stoffmengenichte unabhängig vom betrachteten Gas. Für $p = 101,3$ kPa und $T = 298,15$ K errechnet sich die Konzentration wie folgt:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{101,3 \text{ kPa}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \approx 0,04087 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Bei einem Gasgemisch das zu 69,5 % aus N_2O_4 und 30,5 % aus NO_2 besteht errechnet sich die durchschnittliche Molare Masse zu:

$$M(\text{Gas}) = 0,305 \cdot M(NO_2) + 0,695 \cdot M(N_2O_4) = 0,305 \cdot 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,695 \cdot 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 77,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus der durchschnittlichen molaren Masse des Gases und seiner Stoffmengenichte errechnet sich die Dichte zu:

$$\rho(\text{Gas}) = 77,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,04087 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 3,187 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(Hinweis: Unter Verwendung der separat gegebenen Drücke ergibt sich ein Verhältnis $x(N_2O_4):x(NO_2)$ von 70:30. Damit berechnet sich die Dichte zu $\rho(\text{Gas}) = 3,196 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.)

- g) Die Zugrundeliegende Gleichung ist durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben:

$\Delta U = \Delta Q - W$ für isobare Prozesse.

ΔQ ist hierbei die Summe der für die chemische Reaktion aufgewendeten Arbeit (endotherme Dissoziation mit $\Delta H = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Stoffumsatz aus dem MWG berechenbar), der dem System hinzugefügten kinetischen Energie aus der schnelleren Teilchenbewegung (über den Zusammenhang $\Delta Q \sim \Delta T$ für die Erwärmung von 10 °C auf 21 °C (Siedepunkt) und von 21 °C auf 30 °C) und der für die Verdunstung aufzubringenden Verdampfungswärme. Die Volumenarbeit W ergibt sich nach der allgemeinen Gasgleichung. Es gilt also:

$$\Delta U = (\Delta H_{\text{Rkt.}} + \Delta Q_{f+11K} + \Delta Q_{\text{Siede}} + \Delta Q_{g+9K}) - p \cdot \Delta V$$

Folgende Größen sind also zu berechnen:

$$\Delta H_{\text{Rkt.}} = \Delta H \cdot \Delta n$$

$$\Delta Q_{f+11K} = n_{\text{ges}(21 \text{ °C})} \cdot c(N_2O_4(l) | NO_2(l)) \cdot \Delta T_1$$

$$\Delta Q_{\text{Siede}} = n_{\text{ges}(21 \text{ °C})} \cdot \Delta Q_v$$

$$\Delta Q_{g+9K} = n(NO_2)_{(30 \text{ °C})} \cdot c(NO_2(g)) \cdot \Delta T_2 + n(N_2O_4)_{(30 \text{ °C})} \cdot c(N_2O_4(g)) \cdot \Delta T_2$$

sowie:

$$p \cdot \Delta V = nRT \text{ mit der Näherung das } V_{\text{Flüssigkeit}} \ll V_{\text{Gas}} \text{ so dass } \Delta V \approx V_{\text{Gas}}$$

Nun sind noch die Stoffmengen der beiden Spezies zu den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit $T_1 = 10\text{ °C}$, $T_{\text{Siede}} = 21\text{ °C}$ und $T_2 = 30\text{ °C}$ zu berechnen. Hierfür werden zunächst die Gleichgewichtskonstanten unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes und der van-'t-Hoff-Gleichung berechnet. Das Vorgehen ist äquivalent zu dem in Aufgabenteil c):

$$K_{10\text{ °C}} = 0,048$$

$$K_{21\text{ °C}} = 0,12$$

$$K_{30\text{ °C}} = 0,24$$

Aus dem MWG lassen sich nun die Stoffmengen von NO_2 und N_2O_4 berechnen. Hierzu wird die allgemeine Formel

$$K = \frac{x^2}{y}$$

Mit $x = n(\text{NO}_2)$ und $y = n(\text{N}_2\text{O}_4)$ unter der Startvoraussetzung $n(\text{NO}_2) = 0,31\text{ mol}$ und $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2\text{ mol}$ ergibt sich diese Gleichung in der Form:

$$K = \frac{(0,31+2z)^2}{2-z}$$

Für 21 °C und 30 °C lässt sich so mit Hilfe einer quadratischen Gleichung z und darüber x und y berechnen. Es ergeben sich:

$$n(\text{NO}_2)_{10\text{ °C}} = 0,31\text{ mol}, \quad n(\text{N}_2\text{O}_4)_{10\text{ °C}} = 2,0\text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2)_{21\text{ °C}} = 0,48\text{ mol}, \quad n(\text{N}_2\text{O}_4)_{21\text{ °C}} = 1,9\text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2)_{30\text{ °C}} = 0,66\text{ mol}, \quad n(\text{N}_2\text{O}_4)_{30\text{ °C}} = 1,8\text{ mol}$$

Setzen wir diese Werte nun in die obigen Gleichungen ein ergeben sich die Wärmewerte:

$$\Delta H_{\text{Rkt.}} = 57\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (2,0 - 1,8)\text{ mol} = 11,4\text{ kJ}$$

$$\Delta Q_{\text{f+11K}} = 2,38\text{ mol} \cdot 142,7\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 11\text{ K} = 3,6\text{ kJ}$$

$$\Delta Q_{\text{Siede}} = 2,38\text{ mol} \cdot 30,6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 73,1\text{ kJ}$$

$$\Delta Q_{\text{g+9K}} = 0,66\text{ mol} \cdot 37,2\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 9\text{ K} + 1,8\text{ mol} \cdot 79,2\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 9\text{ K} = 1,5\text{ kJ}$$

und die Volumenarbeit:

$$p \cdot \Delta V = 2,46\text{ mol} \cdot 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303,15\text{ K} = 6,2\text{ kJ}$$

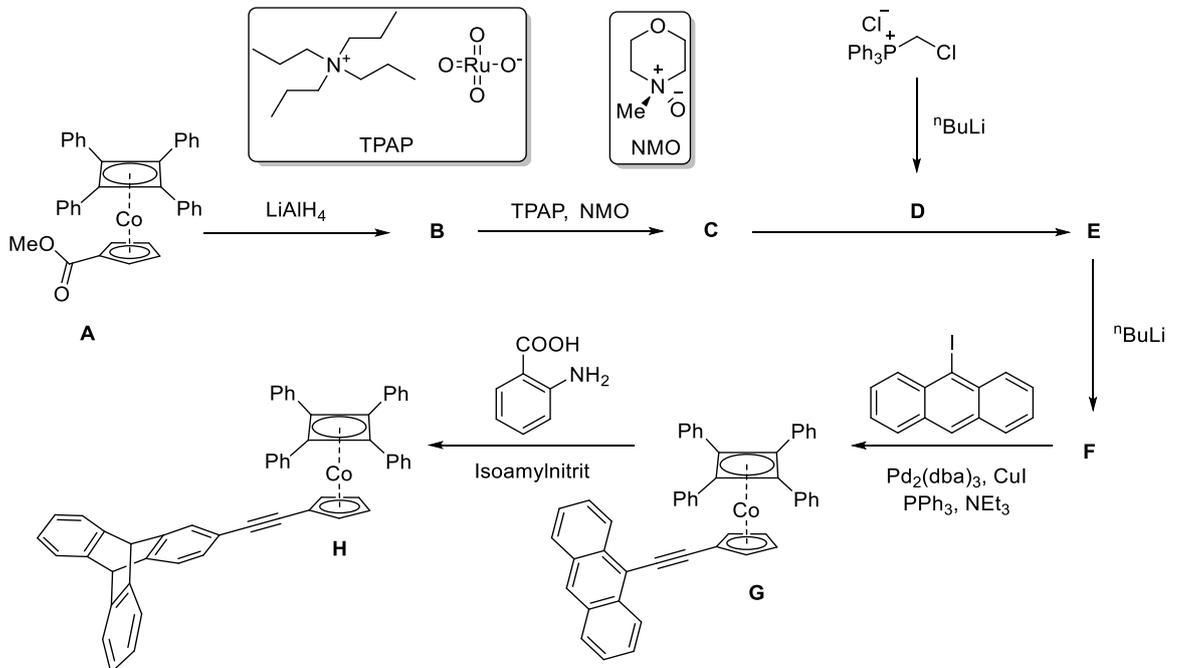
Und somit ergibt sich die Änderung der inneren Energie zu:

$$\Delta U = (11,4\text{ kJ} + 3,6\text{ kJ} + 73,1\text{ kJ} + 1,5\text{ kJ}) - 6,2\text{ kJ} = +83,4\text{ kJ}$$

Aufgabe 4-03 Jetzt noch mal einen Gang zulegen

(33 Punkte)

Forscherinnen und Forscher lassen sich seit jeher bei der Synthese von Molekülen von Alltagsgegenständen inspirieren. Darunter zählen auch technische Bauteile wie Zahnräder, Rotoren oder Motoren, für deren Synthese auf molekularer Ebene 2016 der Nobelpreis vergeben wurde. Das erste metallocenbasierte molekulare Zahnrad (Verbindung **H**) wurde von Richards *et al.* nach folgendem Schema synthetisiert:



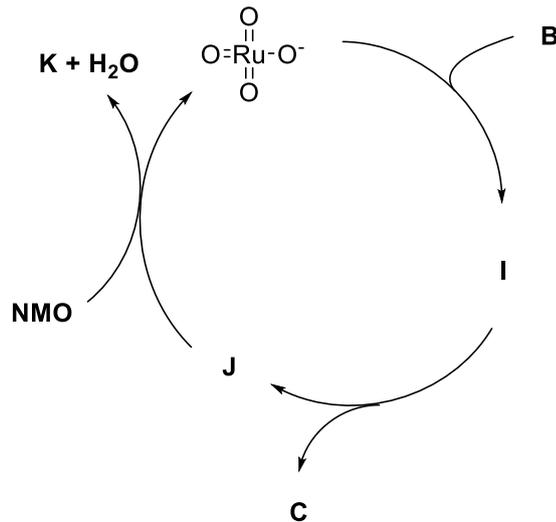
a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B** - **F** an.

Die Struktur des Metallocens **A** leitet sich formal vom Cobaltocen (Bis-(cyclopentadienyl)cobalt) ab, wobei einer der Cyclopentadienylliganden durch einen vierfach substituierten Cyclobutadienylliganden ersetzt wurde.

- Bestimmen Sie für jeden Liganden die Zahl der Valenzelektronen sowie die Ladung. Geben Sie für das Zentralatom Ladung und Elektronenkonfiguration an.
- Erläutern Sie, warum Cobaltocen leicht oxidiert werden kann.
- Vergleichen Sie die Stabilität des Cyclobutadienyl-Liganden mit der Stabilität des Cyclobutadiens. Erläutern Sie den Unterschied.

Das bei der Umsetzung von **B** zu **C** verwendete TPAP wird zur selektiven Oxidation eingesetzt. Die Zugabe von TPAP erfolgt aufgrund des hohen Preises nur in katalytischen Mengen. Daher werden stöchiometrische Mengen NMO zugesetzt. Der Katalysezyklus dieser Reaktion ist im folgenden Schema dargestellt.

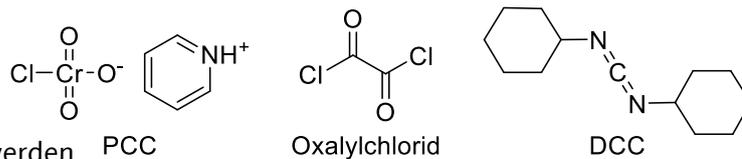
- Vervollständigen Sie den Katalysezyklus, indem Sie die Strukturformeln der Verbindungen **I** bis **K** angeben. Erläutern Sie die Funktion von NMO im obigen Katalysezyklus.



Je nach Wahl des Oxidationsmittels kann die Oxidation von **B** selektiv zu **C** bzw. **C'** gesteuert werden. Verbindung **C** reagiert positiv auf die Fehlingprobe, Verbindung **C'** nicht.

f) Kreuzen Sie in der Tabelle im Antwortbogen das jeweils entstehende Produkt **C** oder **C'** der Umsetzung von **B** mit den unterschiedlichen Oxidationsmitteln.

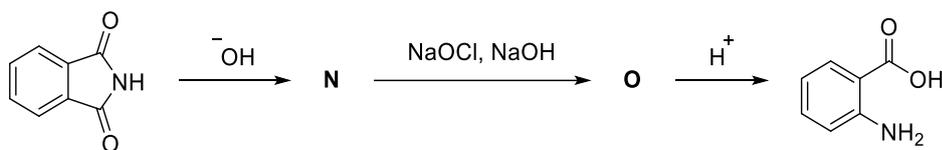
Hinweis: Falsche Lösungen führen zu Punktabzug innerhalb dieser Teilaufgabe. Sie können in dieser Teilaufgabe nicht weniger als 0 Punkte erreichen.



Im letzten Schritt werden Anthranilsäure und Isoamylnitrit zur Transformation des Anthracens in ein Benzoanthracen genutzt. Bei Isoamylnitrit handelt es sich um ein Gemisch der Isomere *n*-Pentylnitrit und 3-Methylbutylnitrit.

g) Zeichnen Sie die Strukturformeln von *n*-Pentylnitrit und 3-Methylbutylnitrit.

Die in diesem Schritt verwendete Anthranilsäure kann in einem dreistufigen Prozess ausgehend von Phthalimid gewonnen werden.



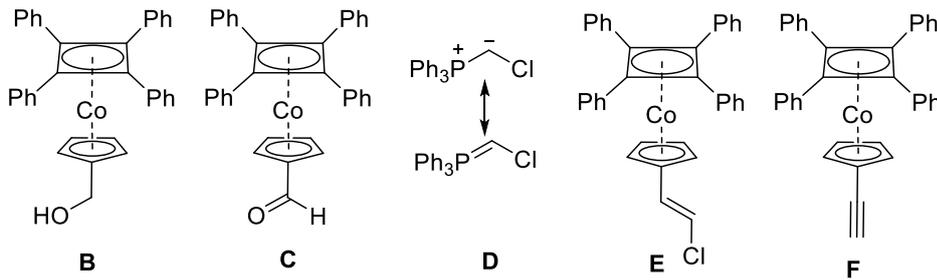
h) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **N** und **O** an.

Das Metallocen **A** wiederum kann ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ synthetisiert werden. Dicobaltoctacarbonyl liegt in Form zweier Isomere vor, wobei eines dieser Isomere über zwei verbrückende CO-Liganden verfügt.

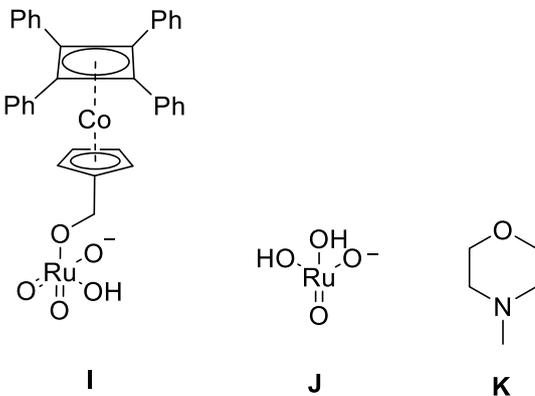
i) Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Isomere des Dicobaltoctacarbonyl.

Lösung**(31 Punkte)**

a)

Bei **E** werden sowohl das E- als auch das Z-Olefin akzeptiert.

- b) Cyclobutadienyl: zweifach negativ, 6 VE
 Cyclopentadienyl: einfach negativ, 6 VE
 Co(III): dreifach positiv, d^6 , 6 VE
- c) Cobaltocen:
 2 x Cyclopentadienyl, einfach negativ, 12VE
 Co(II), zweifach positiv, d^7 , 7VE
 Summe: 19 VE, „ein Elektron zu viel“, um 18-Elektronen-Regel zu erfüllen
 Gibt Elektron bereitwillig ab
- d) Cyclobutadien besitzt vier π -Elektronen, planar, cyclisch, konjugiertes System, $4n$ Elektronen
 → Antiaromat → instabil
 Cyclobutadienyl: zweifach negativ, sechs π -Elektronen, planar, cyclisch, konjugiertes System
 → Aromat → stabil
- e)

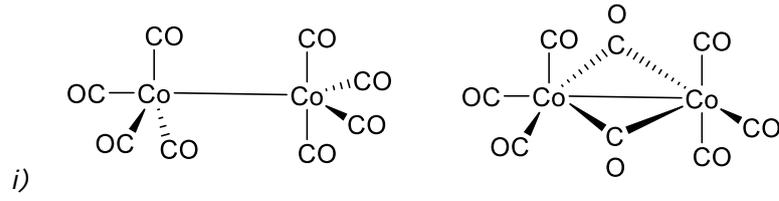
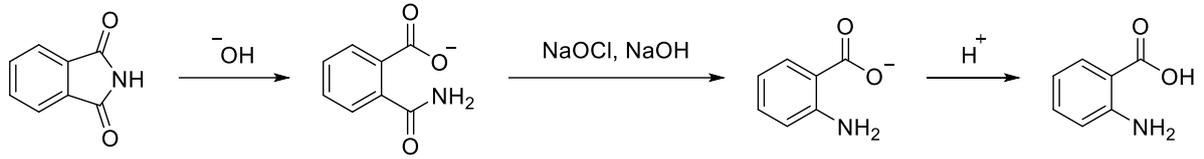
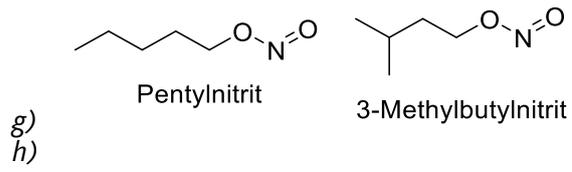


NMO wirkt als Co-Oxidans, um das Perruthenat zu regenerieren.

f)

Oxidationsmittel	C	C'
CrO ₃		X
PCC	X	
RuO ₄		X
DMSO/Oxalylchlorid/Triethylamin	X	
DCC/DMSO	X	

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 3

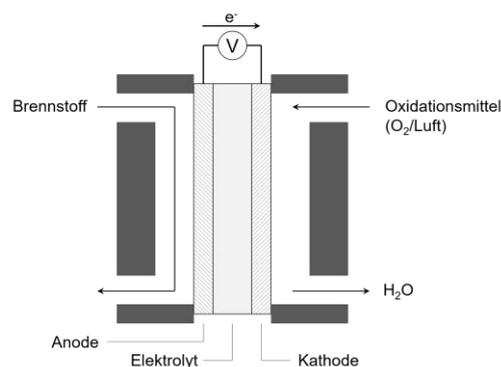


Aufgabe 4-04 Brennstoffzelle**(25 Punkte)**

Im Zusammenhang mit einer nachhaltigeren Energiewirtschaft hat die Brennstoffzelle als Alternative zu klassischen Verbrennungsmaschinen an Popularität gewonnen. Allgemein wandelt eine Brennstoffzelle die Verbrennungsenergie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie um. Der generelle Aufbau ist nebenstehend gezeigt.

Für den Brennstoff gibt es verschiedene Optionen, wobei Wasserstoff und Methanol bisher am weitesten erforscht und verbreitet sind. In beiden Fällen kommt

als Elektrolyt ein Feststoff-Elektrolyt zum Einsatz, zum Beispiel eine Protonenaustauschermembran. Dabei ist die Leitfähigkeit σ der Membran von entscheidender Bedeutung und kann als Summe $\sigma = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}$ der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit aufgefasst werden.



- Geben Sie für die Wasserstoff- und Methanol-Brennstoffzelle jeweils Anoden-, Kathoden- und Gesamtreaktion an.
- Begründen Sie, ob elektrische und ionische Leitfähigkeit für eine gute Protonenaustauschmembran jeweils hoch oder niedrig sein müssen.
- Berechnen Sie die Spannung, die eine Wasserstoff-Brennstoffzelle im Gleichgewicht unter Standardbedingungen generiert.

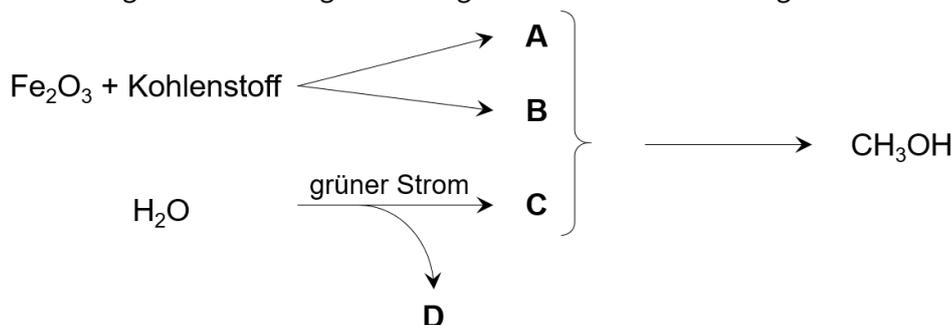
In der Praxis wird diese Spannung aufgrund von Überspannungen nicht erreicht, wobei insbesondere die Sauerstoffreduktion hohe Überspannungen hervorruft. Eine Reduktion der Überspannungen kann durch den Einsatz von Katalysatoren wie Platin erreicht werden (in Anode und Kathode).

- Skizzieren Sie das Energieprofil der Oxidation von Methanol mit Sauerstoff zu CO_2 und Wasser mit und ohne Katalysator.
- Berechnen Sie die Spannung einer Wasserstoff-Brennstoffzelle (mit Platin Katalysator) im Betrieb (im Nicht-Gleichgewicht). Erklären Sie am Beispiel der Anodenreaktion, wie Platin als Katalysator die Überspannung reduziert.

Wegen der deutlich höheren Volumenenergiedichte von Methanol im Vergleich zu Wasserstoff sind mittlerweile auch Methanol-Brennstoffzellen im Einsatz.

- Berechnen Sie die Standard-Gleichgewichtsspannung einer Methanol-Brennstoffzelle bei 298 K.

Die Methanol-Brennstoffzelle ist Bestandteil der von George A. Olah popularisierten Methanol-Wirtschaft. Diese nutzt Methanol als Brennstoff und Energieträger und kann einen Beitrag zu einer saubereren Energiewirtschaft leisten. Eine erste Umsetzung ist im Projekt Carbon2Chem realisiert, wo unter Verwendung von Hüttenabgasen und grünem Strom Methanol gewonnen wird.



- g) Geben Sie die Gase **A**, **B** und **C** an, aus deren Mischung Methanol gewonnen wird. Geben Sie auch das Nebenprodukt **D** an.

Eine Variante der Brennstoffzelle, die bei erhöhten Temperaturen um 600 °C arbeitet, ist die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle. In diesem Aufbau wird anstelle einer Protonenaustauschmembran eine Schmelze aus Li_2CO_3 und K_2CO_3 als Elektrolyt verwendet. Als Brennstoff dient wiederum Wasserstoff.

- h) Formulieren Sie Anoden-, Kathoden- und Gesamtreaktion der Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle.
i) Eines der bei der Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle auftretenden Gase wird zwischen Kathode und Anode im Kreislauf geführt. Geben Sie, an welches Gas.

Thermodynamische Daten bei 298 K:

	ΔH_f° [kJ/mol]	S° [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	C_p° [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
CH ₃ OH (l)	-239,2	126,8	81,1
O ₂ (g)	0	205,2	29,4
CO ₂ (g)	-393,5	213,8	37,1
H ₂ O (l)	-285,8	70,0	75,4

Standardpotentiale:

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})|\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$$

Überspannungen η :

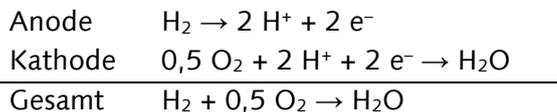
$$\text{H}_2 \text{ an Pt: } \eta_{\text{H}_2/\text{Pt}} = -0,1 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 \text{ an Pt: } \eta_{\text{O}_2/\text{Pt}} = +0,6 \text{ V}$$

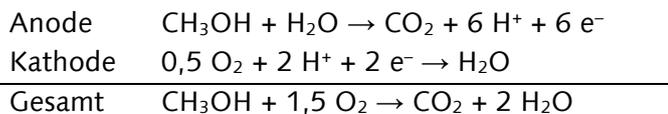
Lösung

(25 Punkte)

- a) Wasserstoff-Brennstoffzelle:



Methanol-Brennstoffzelle:

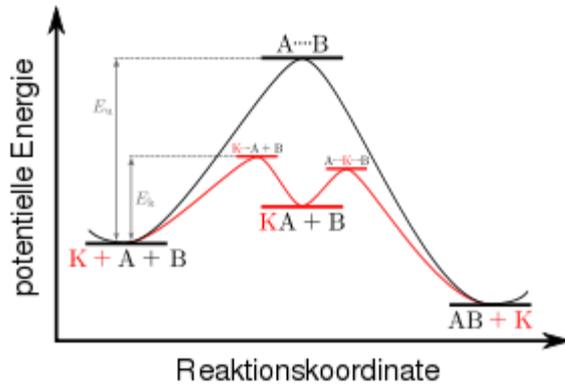


- b) Da Protonen von der Anode zur Kathode wandern müssen, muss die ionische Leitfähigkeit hoch sein (speziell die Protonenleitfähigkeit).

Im Gegensatz dazu muss die elektrische Leitfähigkeit gering, ideal null, sein, da sonst die Zelle kurzgeschlossen ist.

c) $\Delta E = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})|\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2(\text{g})) = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1,23 \text{ V}$

d)



$$e) \Delta E_{\text{real}} = \Delta E + \eta_{\text{H}_2/\text{Pt}} - \eta_{\text{O}_2/\text{Pt}} = 1,23 \text{ V} + (-0,1 \text{ V}) - 0,6 \text{ V} = 0,53 \text{ V}$$

Der erste Schritt der Reaktion ist die Spaltung der H-H-Bindung, welche eine kinetische Barriere aufweist. Die (energetische) Höhe dieser Barriere ist mit Pt als Katalysator deutlich reduziert, was auch die hervorragenden katalytischen Eigenschaften von Pt bei der Hydrierung erklärt.

$$f) \Delta E^\circ = -\frac{\Delta_R G^\circ}{nF} = -\frac{\Delta_R H^\circ - T\Delta_R S^\circ}{nF} = \frac{-752,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K}\cdot(-80,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})}{6\cdot 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Mit den gegebenen thermodynamischen Größen, $n = 6$ (siehe Teilaufgabe a) und $T = 298 \text{ K}$ erhält man:

$$\Delta_R H = \Delta_f H(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - 1,5 \cdot \Delta_f H(\text{O}_2) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$= (-393,5 - 2 \cdot 285,8 + 0,0 + 239,2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -725,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

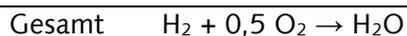
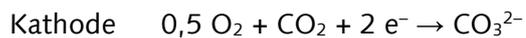
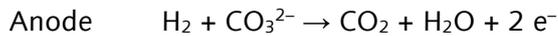
$$\Delta_R S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 1,5 \cdot S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$= (213,8 + 2 \cdot 70 - 1,5 \cdot 205,2 - 126,8) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 80,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta E^\circ = -1,21 \text{ V}$$

g) **A/B:** CO/CO₂ **C:** H₂ **D:** O₂

h)

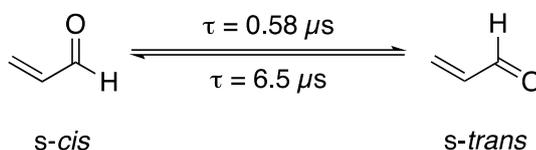


i) CO₂

CO₂ wird im Kreislauf geführt als CO₃²⁻ von der Kathode zur Anode und als CO₂ von der Anode zur Kathode, so dass die Gesamtreaktion die Bildung von Wasser ist.

Aufgabe 04-05 Acrolein – theoretisch ganz einfach**(46 Punkte)**

Acrolein (systematischer Name: Prop-2-enal) ist eine giftige, hochreaktive Flüssigkeit, der in der Synthese jedoch eine große Bedeutung zukommt: So wird Acrolein z. B. als Ausgangsstoff für die chemische Synthese der Aminosäure Methionin verwendet. Bei 80 °C liegt Acrolein in der Gasphase als Gemisch zweier stabiler Konformere vor. Unter diesen Bedingungen wurden die Relaxationszeiten der beiden Reaktionen experimentell bestimmt:



Das Energieprofil der Umwandlung der Konformere als Funktion des C-C-C-O-Diederwinkels ist in Abbildung 1 gezeigt.

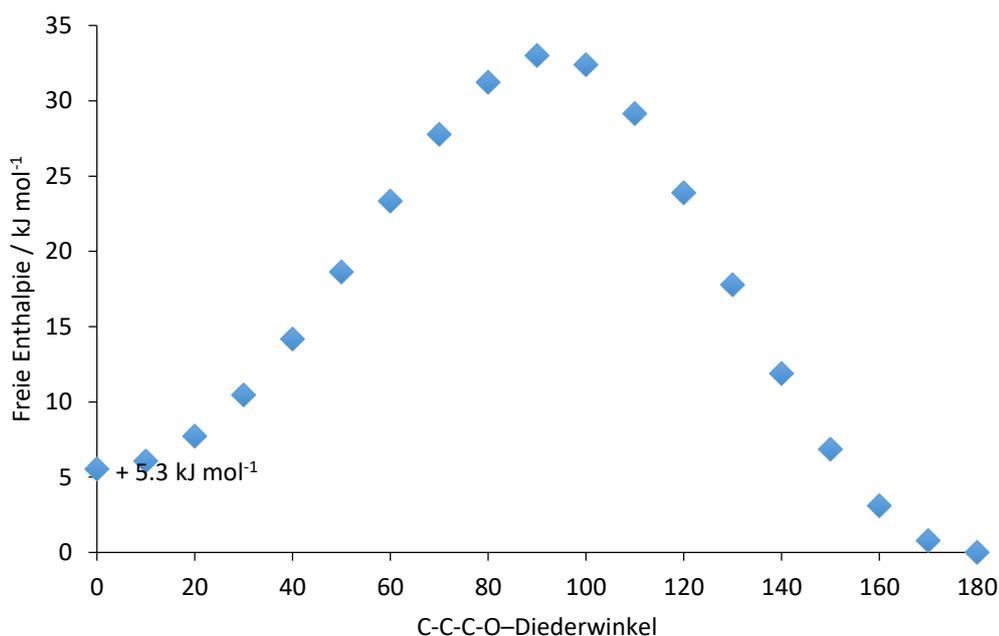


Abbildung 1: Abhängigkeit der Freien Enthalpie vom C-C-C-O-Diederwinkel (bestimmt mittels quantenchemischer Berechnungen auf HF/def2-SVP-Niveau).

- Zeichnen Sie die Konformere mit einem Diederwinkel von 0°, 90° und 180° in der Newman-Projektion.
- Berechnen Sie mittels thermodynamischer Betrachtungen die Gleichgewichtskonstante zwischen s-cis- und s-trans-Acrolein bei 80 °C.
- Berechnen Sie die erhaltene Gleichgewichtskonstante mit einem kinetischen Ansatz.
- Kreuzen Sie an, welche Faktoren zu einem Unterschied zwischen kinetischer und thermodynamischer Gleichgewichtskonstante führen können.

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

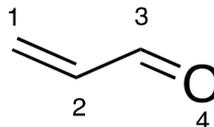
?	?	?	?
Freie Enthalpie und Halbwertszeiten wurden mithilfe unterschiedlicher Methoden bestimmt.	Hin- und Rückreaktion laufen nach einem unterschiedlichen Mechanismus ab.	Die Halbwertszeiten wurden in der Gasphase bestimmt, während Acrolein unter Normalbedingungen flüssig ist.	Solange noch Hin- und Rückreaktion stattfinden und Halbwertszeiten gemessen werden können, befindet sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.
A	B	C	D

Für das π -System im *s-trans*-Acrolein wurden die Molekülorbitale sowie die zugehörigen Orbitalenergien mittels quantenchemischer Methoden berechnet. Die Orbitalenergien berechnen sich aus der Energie eines Elektrons in einem isolierten p-Orbital ε_p sowie der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei p-Orbitalen ε_{WW} .

$$E_i = \varepsilon_p + k_i \cdot \varepsilon_{WW}$$

Die Energien der vier Orbitale betragen (relativ zu E_1):

$$E_1 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}, E_2 = +420.6 \text{ kJ mol}^{-1}, E_3 = +832.9 \text{ kJ mol}^{-1}, E_4 = +1129.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



$$\Psi_A = -0.6990 \varphi_1 + 0.4809 \varphi_2 + 0.3682 \varphi_3 - 0.3804 \varphi_4$$

$$\Psi_B = +0.0919 \varphi_1 + 0.2542 \varphi_2 + 0.6111 \varphi_3 + 0.7439 \varphi_4$$

$$\Psi_C = -0.2613 \varphi_1 + 0.5012 \varphi_2 - 0.7002 \varphi_3 + 0.4362 \varphi_4$$

$$\Psi_D = -0.6593 \varphi_1 - 0.6730 \varphi_2 - 0.0276 \varphi_3 + 0.3341 \varphi_4$$

e) Skizzieren Sie die vier Molekülorbitale im Acrolein und ordnen Sie den Molekülorbitalen die entsprechenden Orbitalenergien zu.

f) Klassifizieren Sie die gezeigten Orbitale. Kreuzen Sie dazu alle zutreffenden Aussagen an.

Ψ_A ist	Ψ_B ist	Ψ_C ist	Ψ_D ist
<input type="checkbox"/> bindend	<input type="checkbox"/> bindend	<input type="checkbox"/> bindend	<input type="checkbox"/> bindend
<input type="checkbox"/> antibindend	<input type="checkbox"/> antibindend	<input type="checkbox"/> antibindend	<input type="checkbox"/> antibindend
<input type="checkbox"/> HOMO	<input type="checkbox"/> HOMO	<input type="checkbox"/> HOMO	<input type="checkbox"/> HOMO
<input type="checkbox"/> LUMO	<input type="checkbox"/> LUMO	<input type="checkbox"/> LUMO	<input type="checkbox"/> LUMO

g) Kreuzen Sie an, welches Atom von Nucleophilen bevorzugt angegriffen wird. Begründen Sie Ihre Antwort anhand der Molekülorbitale.

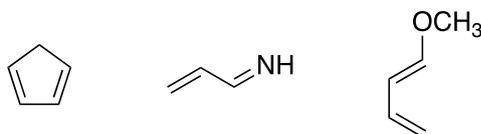
?	?	?	?
1	2	3	4

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

- h) Ein mögliches Nucleophil hierfür ist Methanthiol (H_3C-SH), welches im Schlüsselschritt der Methionin-Synthese mit Acrolein umgesetzt wird. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Reaktion unter basischen Bedingungen.

Acrolein ist darüber hinaus ein wichtiger Reaktionspartner in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen. Der Mechanismus solcher Diels-Alder-artiger Reaktionen sind im Allgemeinen durch einen Überlapp zwischen dem HOMO der 4-Atom-Komponente mit dem LUMO der 2-Atom-Komponente charakterisiert.

- i) Zeichnen Sie alle (regio- und stereo)isomeren Produkte, die im Laufe der Diels-Alder-Reaktion von Acrolein mit sich selbst erhalten werden können.
- j) Begründen Sie anhand der beteiligten Molekülorbitale, welches regioisomere Produkt bei der Reaktion in g) bevorzugt gebildet wird. Vergleichen Sie dazu beide Möglichkeiten. Stereochemische Aspekte können in diesem Aufgabenteil vernachlässigt werden.
- k) Zeichnen Sie das jeweilige Hauptprodukt, das bei der Umsetzung von Acrolein mit folgenden Verbindungen erhalten wird. Stereochemische Aspekte können in diesem Aufgabenteil vernachlässigt werden.



Im angeregten Zustand kann Acrolein als Diradikal behandelt werden.

- l) Berechnen Sie die Wellenlänge des Lichts, die zur Anregung von Acrolein in seinen ersten angeregten Zustand mindestens benötigt wird.
- m) Ordnen Sie diese Wellenlänge einem Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu:
1. Röntgenstrahlung 2. sichtbares Licht 3. UV-Strahlung 4. IR-Strahlung
- n) Zeichnen Sie anhand der Molekülorbitale eine sinnvolle Strukturformel des angeregten Zustandes von Acrolein. Begründen Sie, an welchem Atom die Spindichte im angeregten Zustand am größten ist.
- o) Formulieren Sie den Mechanismus der photochemischen [2+2]-Cycloaddition von Acrolein mit Styrol (Phenylethen). Begründen Sie die beobachtete Regioselektivität. Stereochemische Aspekte können in diesem Aufgabenteil vernachlässigt werden.

Eine weitere Photoreaktion, die ausgehend vom angeregten Zustand des Acroleins beobachtet werden kann, ist die Isomerisierung vom *s-trans*- zum *s-cis*-Konformer. Hierbei wird sich zunutze gemacht, dass die HOMO-LUMO-Differenz im *s-trans*-Acrolein kleiner ist als im *s-cis*-Acrolein, sodass das *s-trans*-Acrolein bevorzugt angeregt wird und somit schneller reagiert als das *s-cis*-Acrolein.

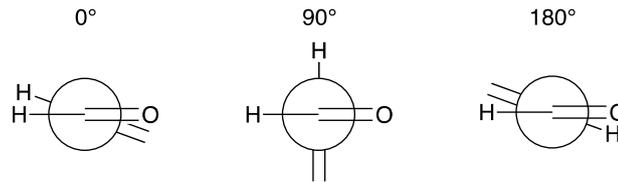
- p) Berechnen Sie die Temperatur, bei der eine solche Isomerisierung theoretisch durchgeführt werden müsste, ohne dass eine signifikante Rück-Isomerisierung ($\tau > 1$ h) vom *s-trans*- zum *s-cis*-Acrolein stattfindet.

Lösung

(46 Punkte)

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

a) Skizze in Newman-Projektion:



b) Aus der Potentialenergiekurve lässt sich $\Delta G = -5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ablesen. Aus

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

folgt:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G}{R \cdot T}} = e^{\frac{5300 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 353,15 \text{ K}}} = 6,08$$

c) Kinetisch entspricht die Gleichgewichtskonstante dem Quotienten aus Geschwindigkeitskonstante von Hin- und Rückreaktion:

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}}$$

Bei Hin- und Rückreaktion handelt es sich um Reaktionen 1. Ordnung, somit entspricht die Geschwindigkeitskonstante dem Kehrwert der Relaxationszeit:

$$k = \frac{1}{\tau}$$

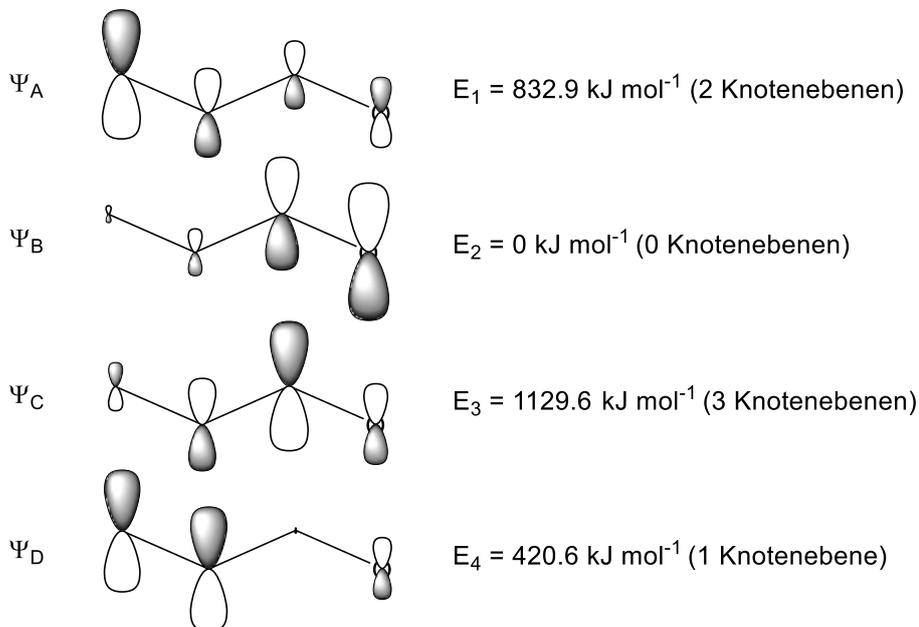
Somit folgt:

$$K = \frac{\tau_{\text{rück}}}{\tau_{\text{hin}}} = \frac{6,5 \mu\text{s}}{0,58 \mu\text{s}} = 11,2$$

d)

?	?	?	?
A	B	C	D

e) Die Skizze der MOs erfolgt entsprechend der Koeffizienten, die Energiezuordnung nach Zahl der Knotenflächen:



f)

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

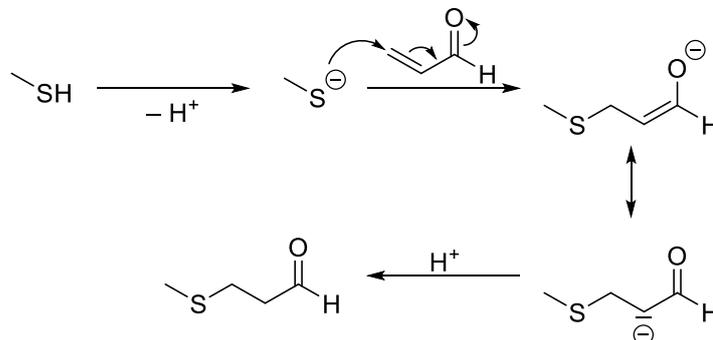
Ψ_A ist	Ψ_B ist	Ψ_C ist	Ψ_D ist
??bindend	??bindend	??bindend	??bindend
??antibindend	??antibindend	??antibindend	??antibindend
??HOMO	??HOMO	??HOMO	??HOMO
??LUMO	??LUMO	??LUMO	??LUMO

g)

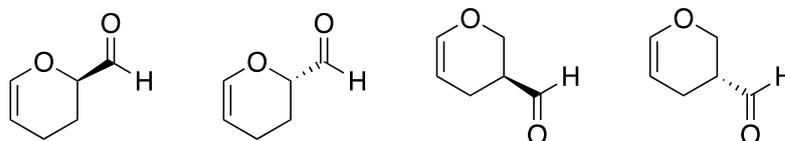
?	?	?	?
1	2	3	4

Ein Nucleophil tritt mit seinem Elektronenpaar in Wechselwirkung mit dem LUMO des Elektrophils. Das LUMO des Acroleins ist Orbital Ψ_A , welches am C1-Atom den höchsten Koeffizienten aufweist. Somit greift ein Nucleophil bevorzugt hier an.

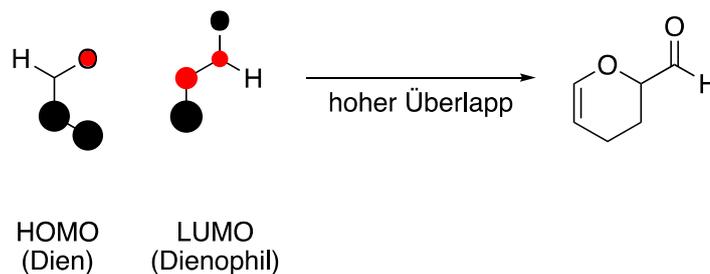
h) Thio-Michael-Addition:



i) Insgesamt werden vier Produkte (zwei Regioisomere mit je zwei Enantiomeren) gebildet:

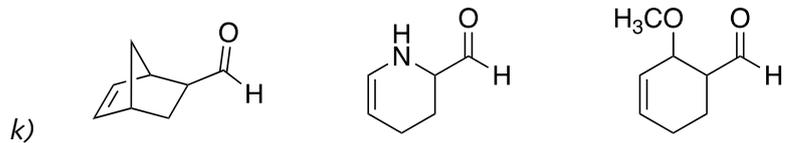
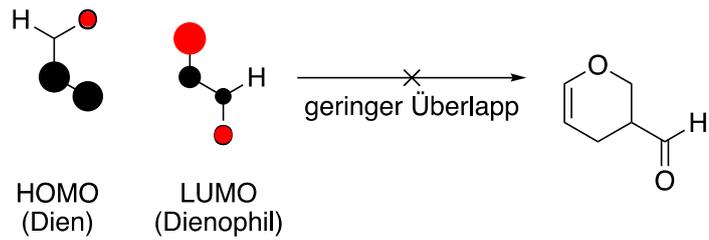


j) Für die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Acroleins und dem LUMO eines weiteren Acrolein-Moleküls sind zwei verschiedene Geometrien denkbar. Sowohl im HOMO als auch im LUMO weist das C4-Atom den höchsten Orbitalkoeffizienten auf, eine Diels-Alder-Reaktion unter Verknüpfung dieser beiden C-Atome verläuft unter hohem Orbitalüberlapp und ist dementsprechend kinetisch begünstigt.



4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

Im entsprechenden Regioisomer (Verknüpfung von C4 mit C2) ist der Orbitalüberlapp deutlich geringer, die Produktbildung dementsprechend kinetisch gehemmt.



- l) Die niedrigste Anregungsenergie entspricht der Anregung vom HOMO ins LUMO:

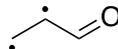
$$\Delta E_{\text{abs}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 832,9 \text{ kJ mol}^{-1} - 420,6 \text{ kJ mol}^{-1} = 412,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dies lässt sich in die Wellenlänge umrechnen gemäß:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\Delta E_{\text{abs}}} = 290 \text{ nm}$$

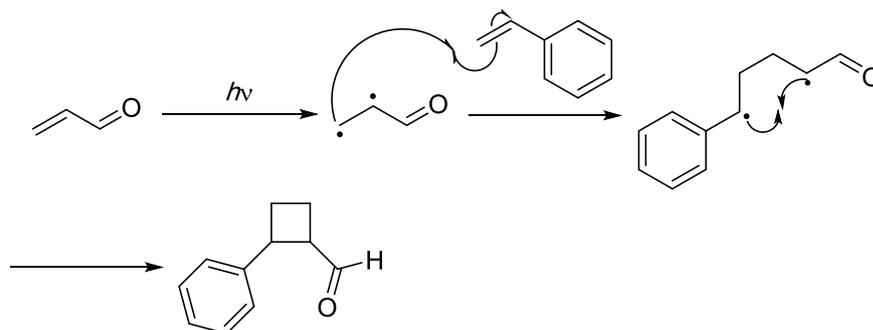
- m) 3.

- n) Die beiden ungepaarten Elektronen des Systems befinden sich im angeregten Zustand in HOMO bzw. LUMO, also in den Orbitalen ψ_D bzw. ψ_A . Diese sind vor allem an den Atomen C3 und C4 lokalisiert.



Die Spindichte ist an Atom C4 am höchsten, da dort die beiden Molekülorbitale betragsmäßig die größten Orbitalkoeffizienten aufweisen.

- o) Im ersten Schritt erfolgt die radikalische Addition durch das Radikal am C4-Atom, welches die höhere Spindichte aufweist. Addition an das Styrol liefert das mesomerie-stabilisierte Radikal, welches nach Radikal-Radikal-Rekombination das [2+2]-Cycloadditionsprodukt bildet.



4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 5

- p) Die Halbwertszeit der thermischen Isomerisierung bei der Temperatur T_2 soll 1 h betragen. Die Halbwertszeit bei $T_1 = 80 \text{ °C}$ ist mit $0.58 \text{ } \mu\text{s}$ bekannt.

Die Aktivierungsenergie E_A lässt sich aus Abbildung 1 bestimmen als

$$E_A = 33,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 5,3 \text{ kJ mol}^{-1} = 27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Somit folgt gemäß der Arrhenius-Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_1}{\tau_2} &= \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_2}}}{e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_1}}} \\ e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_2}} &= \frac{\tau_1}{\tau_2} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_1}} \\ -\frac{E_A}{R \cdot T_2} &= \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} - \frac{E_A}{R \cdot T_1} \end{aligned}$$

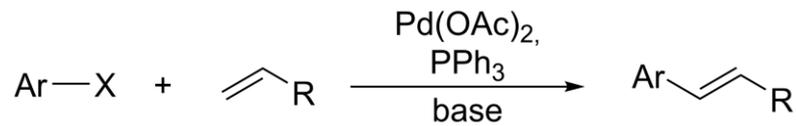
$$\frac{1}{T_2} = \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{R}{E_A} + \frac{1}{T_1}$$

$$T_1 = \frac{1}{\ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{R}{E_A} + \frac{1}{T_1}} = \frac{1}{\ln \frac{3600 \text{ s}}{5.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}} \cdot \frac{R}{27700 \text{ J mol}^{-1}} + \frac{1}{353,15 \text{ K}}}$$

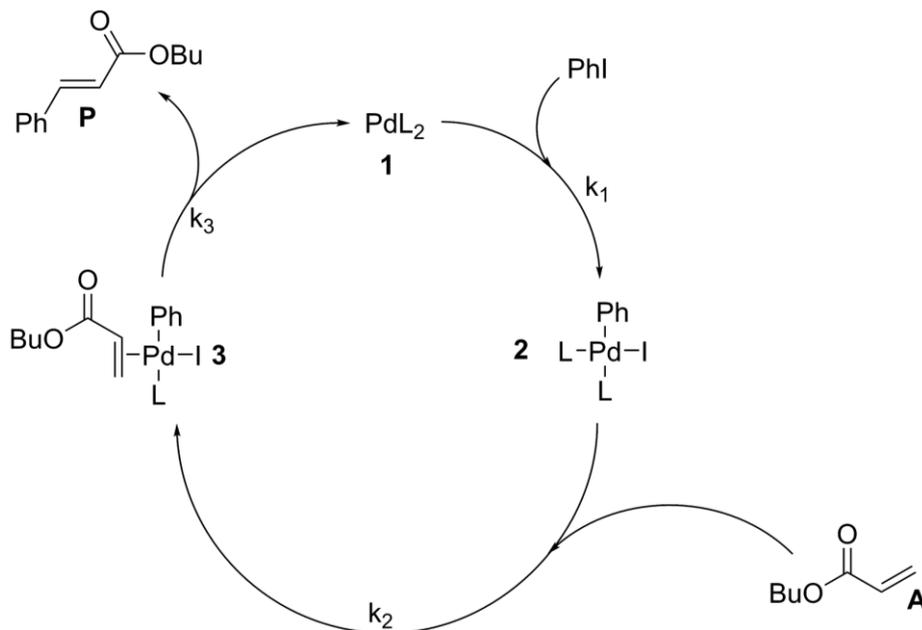
$$\approx 104,2 \text{ K} = -169 \text{ °C}$$

Aufgabe 4-06 Kinetik der Heck-Reaktion**(34 Punkte)**

Die Heck-Reaktion ist eine sogenannte Kreuzkupplungsreaktion, sie dient zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Eine allgemeine Reaktionsgleichung ist nachfolgend gegeben.



X bezeichnet dabei eine sehr gute Abgangsgruppe (i. d. R. Iodid, Bromid oder Tosylat). Der Mechanismus der Reaktion ist kompliziert, es handelt sich um eine palladiumkatalysierte Reaktion. Im Folgenden wurde die Heck-Reaktion von Phenyljodid mit *n*-Butylacrylat genauer untersucht. Ein möglicher mechanistischer Ablauf ist nachfolgend im Katalysezyklus der Reaktion dargestellt. k_1 , k_2 und k_3 bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Elementarreaktionen. L bezeichnet einen neutralen Liganden, der nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist, z. B. PPh_3 . Das *n*-Butylacrylat stellt ebenfalls einen neutralen Liganden dar, der Phenylrest einen einfach negativ geladenen Liganden.



a) Geben Sie für jede aktive Palladiumspezies (**1 bis 3**) die Oxidationsstufe des Palladiums an.

Die einzelnen Schritte des Katalysezyklus lassen sich mechanistisch mit metallorganischen Elementarreaktionen beschreiben.

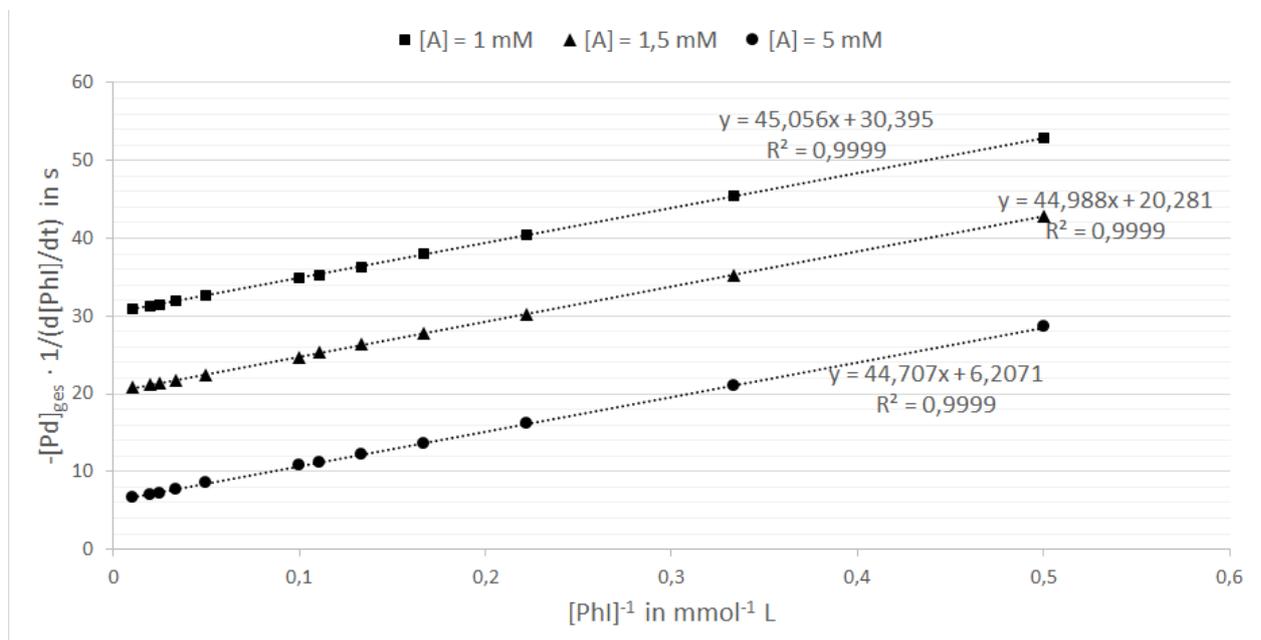
- b) Ordnen Sie den einzelnen Reaktionen (k_1 , k_2 , k_3) im Katalysezyklus die Begriffe **Ligandenaustausch**, **oxidative Addition** und **reduktive Eliminierung** zu. (Hinweis: Die Oxidations- und Reduktionsvorgänge beziehen sich auf das Metallzentrum.)
- c) Drücken Sie die Gesamtkonzentration an Palladium ($[\text{Pd}]_{\text{ges}}$) durch die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Spezies aus. Hinweise: Benutzen Sie dafür hier und im Folgenden zur Übersichtlichkeit die im Katalysezyklus angegebenen Zahlen 1, 2 und 3 anstelle der Summenformeln oder Strukturformeln. Bitte verwenden Sie hier und in allen weiteren Teilen der Aufgabe für die Angabe von Konzentrationen anstelle von $c(\dots)$ eckige Klammern [...].

- d) Stellen Sie für alle beteiligten Spezies i) **1**, ii) **2**, iii) **3**, iv) **A**, v) **P**, vi) **PhI** die Geschwindigkeitsgesetze auf.
- e) Zeigen Sie unter der Annahme der Quasistationarität („steady-state“) für die Intermediate **1**, **2** und **3**, dass sich der Abbau des Phenyljodids darstellen lässt als

$$-\frac{d[\text{PhI}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{PhI}] [\text{A}] [\text{Pd}]_{\text{ges}}}{k_2 k_3 [\text{A}] + k_1 k_2 [\text{PhI}] [\text{A}] + k_1 k_3 [\text{PhI}]}$$

- f) Geben Sie die Reaktionsordnung an, wenn die Konzentration von **A** sehr klein ist.

Von großem Interesse ist die mechanistische Aufklärung der Reaktion, insbesondere die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Dazu wurde das Verhältnis der Konzentrationen der Edukte variiert und die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion gemessen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Gesamtpalladiumkonzentration $[\text{Pd}]_{\text{ges}}$ normiert.



- g) Bestimmen Sie aus den gegebenen Daten die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 .

Ein besonderer Aspekt der Heck-Reaktion liegt in der verschiedenen Reaktivität in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe und dem eingesetzten organischen Rest, welche eine große Selektivität für entsprechende Reaktionen erlaubt. Befinden sich in einem Molekül zum Beispiel zwei verschiedene solcher Abgangsgruppen, so konkurrieren diese in der Reaktion. Im obigen Beispiel wurde auch das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Bromid und Iodid als Abgangsgruppen untersucht. Dazu wurden die kinetischen Untersuchungen nicht nur für Iodbenzol, sondern auch für Brombenzol und 1-Brom-4-iodbenzol analysiert.

Dazu wurde zunächst nur 1-Brom-4-iodbenzol untersucht und ebenfalls ein Katalysezyklus aufgestellt. Für die konkurrierende Reaktion ist er allerdings ein wenig komplizierter als der oben dargestellte Zyklus. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 bezeichnen nun den Fall, falls das Iodid als Abgangsgruppe fungiert (Endprodukt **B**), die Geschwindigkeitskonstanten k_1' , k_2' und k_3' bezeichnen den Fall des Bromids (Endprodukt **C**).

- h) Geben Sie die beiden möglichen Reaktionsprodukte **B** und **C** einer Heck-Reaktion von 1-Brom-4-iodbenzol mit *n*-Butylacrylat an.

Der zeitliche Verlauf der Bildung von **B** wurde spektroskopisch untersucht. Wurde als Startkonzentration von 1-Brom-4-iodbenzol $[\text{PhBrI}]_0 = 1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet, so betrug nach vollständigem Ablauf der Reaktion die Konzentration von **B** $[\text{B}]_{\text{Ende}} = 1,27 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Restkonzentration an Edukt betrug dann $[\text{PhBrI}]_{\text{Ende}} = 105 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- i) Welcher Schritt im Katalysezyklus ist entscheidend dafür, ob **B** oder **C** gebildet werden? (Hinweis: Diese Frage kann auch ohne Analyse der Daten beantwortet werden.)
- j) Leiten Sie eine Gleichung für das Konzentrationsverhältnis von gebildetem **B** und **C** unter der Annahme her, dass die Reaktion von **1** mit **PhBrI** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Stellen Sie dazu zunächst die entscheidend an der Reaktion beteiligten Geschwindigkeitsgesetze auf.

Ermitteln Sie mit den gegebenen Informationen das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1' und k_1 . Berechnen Sie auch k_1' . Nehmen Sie hierfür an, dass ein anderer Substituent am Ring die Reaktivität nicht beeinflusst. Welche Abgangsgruppe reagiert demnach bevorzugt? (Hinweis: Sollten Sie Aufgabenteil g) nicht gelöst haben, nehmen Sie $k_1 = 50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ an.)

Lösung

(34 Punkte)

- a) [1]: 0, [2]: +II, [3]: +II
 b) [1] → [2]: oxidative Addition, [2] → [3]: Ligandenaustausch, [3] → [1]: reduktive Eliminierung

c) $[\text{Pd}]_{\text{ges}} = [1] + [2] + [3]$

$$\begin{aligned} d) \quad \frac{d[\text{PhI}]}{dt} &= -k_1 [\text{PhI}] [1] & \frac{d[1]}{dt} &= -k_1 [\text{PhI}] [1] + k_3 [3] \\ \frac{d[A]}{dt} &= -k_2 [A] [2] & \frac{d[2]}{dt} &= k_1 [\text{PhI}] [1] - k_2 [A] [2] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_3 [3] & \frac{d[3]}{dt} &= k_2 [A] [2] - k_3 [3] \end{aligned}$$

- e) Steady State:

$$\frac{d[1]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_3 [3] = k_1 [\text{PhI}] [1] \Leftrightarrow [3] = \frac{k_1}{k_3} [\text{PhI}] [1]$$

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_1 [\text{PhI}] [1] = k_2 [A] [2] \Leftrightarrow [2] = \frac{k_1}{k_2} [1] \frac{[\text{PhI}]}{[A]}$$

Einsetzen:

$$[\text{Pd}]_{\text{ges}} = [1] + [2] + [3] = [1] + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_2 [A]} [1] + \frac{k_1}{k_3} [\text{PhI}] [1] = [1] \left(1 + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_2 [A]} + \frac{k_1}{k_3} [\text{PhI}] \right)$$

$$[1] = \frac{[\text{Pd}]_{\text{ges}}}{1 + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_2 [A]} + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_3}}$$

$$\frac{d[\text{PhI}]}{dt} = -k_1 [\text{PhI}] [1] = -k_1 [\text{PhI}] \frac{[\text{Pd}]_{\text{ges}}}{1 + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_2 [A]} + \frac{k_1 [\text{PhI}]}{k_3}}$$

$$= -k_1 k_2 k_3 \frac{[\text{A}][\text{PhI}][\text{Pd}]_{\text{ges}}}{k_3 k_2 [A] + k_1 k_3 [\text{PhI}] + k_1 k_2 [\text{PhI}][A]}$$

- f) $[A] \ll [\text{PhI}]$

$$\frac{d[\text{PhI}]}{dt} = -k_1 k_2 k_3 \frac{[\text{A}][\text{PhI}][\text{Pd}]_{\text{ges}}}{k_3 k_2 [A] + k_1 k_3 [\text{PhI}] + k_1 k_2 [\text{PhI}][A]}$$

$$= -k_1 k_2 k_3 \frac{[\text{A}][\text{PhI}][\text{Pd}]_{\text{ges}}}{k_1 k_3 [\text{PhI}]} = -k_2 [A][\text{Pd}]_{\text{ges}}$$

2. Ordnung

g) Die Gleichung aus e) lässt sich linearisieren zu

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PhI}]}{dt} &= -k_1 k_2 k_3 \frac{[\text{A}][\text{PhI}][\text{Pd}]_{ges}}{k_3 k_2 [\text{A}] + k_1 k_3 [\text{PhI}] + k_1 k_2 [\text{PhI}][\text{A}]} \Leftrightarrow \\ -\frac{d[\text{PhI}]}{[\text{Pd}]_{ges}} &= k_1 k_2 k_3 \frac{[\text{A}][\text{PhI}]}{k_3 k_2 [\text{A}] + k_1 k_3 [\text{PhI}] + k_1 k_2 [\text{PhI}][\text{A}]} \Leftrightarrow \\ -\frac{[\text{Pd}]_{ges}}{d[\text{PhI}]} &= \frac{1}{k_1 k_2 k_3} \frac{k_3 k_2 [\text{A}] + k_1 k_3 [\text{PhI}] + k_1 k_2 [\text{PhI}][\text{A}]}{[\text{A}][\text{PhI}]} = \frac{1}{k_1 [\text{PhI}]} + \frac{1}{k_2 [\text{A}]} + \frac{1}{k_3} \\ -\frac{[\text{Pd}]_{ges}}{\left(\frac{d[\text{PhI}]}{dt}\right)} &= \frac{1}{[\text{A}] \cdot k_2} + \frac{1}{[\text{PhI}] \cdot k_1} + \frac{1}{k_3} \end{aligned}$$

Der Anstieg der aufgetragenen Geraden ist dann immer durch $\frac{1}{k_1}$ gegeben. Aus dem Graphen wurde der Mittelwert der drei Anstiege bestimmt.

$$m = \frac{45,065 \text{ s} \frac{\text{mmol}}{\text{L}} + 44,988 \text{ s} \frac{\text{mmol}}{\text{L}} + 44,707 \text{ s} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{3} = 44,9 \text{ s} \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 0,0449 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ s}$$

$$k_1 = \frac{1}{m} = \frac{1}{0,0449 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ s}} = 22,3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$$

Der Achsenabschnitt ergibt sich als $\frac{1}{[\text{A}] \cdot k_2} + \frac{1}{k_3}$. Da [A] variiert wird, kann die Differenz zwischen zwei Achsenabschnitten n_1, n_2 betrachtet werden. Diese ergibt sich dann als

$$n_1 - n_2 = \left(\frac{1}{[\text{A}]_1 \cdot k_2} + \frac{1}{k_3} \right) - \left(\frac{1}{[\text{A}]_2 \cdot k_2} + \frac{1}{k_3} \right) = \frac{1}{k_2} \cdot \left(\frac{1}{[\text{A}]_1} - \frac{1}{[\text{A}]_2} \right)$$

$$k_2 = \frac{1}{n_1 - n_2} \cdot \left(\frac{1}{[\text{A}]_1} - \frac{1}{[\text{A}]_2} \right) = \frac{1}{30,4 \text{ s} - 20,3 \text{ s}} \cdot \left(\frac{1}{1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} - \frac{1}{1,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} \right) = 0,033 \frac{\text{L}}{\text{mmol s}}$$

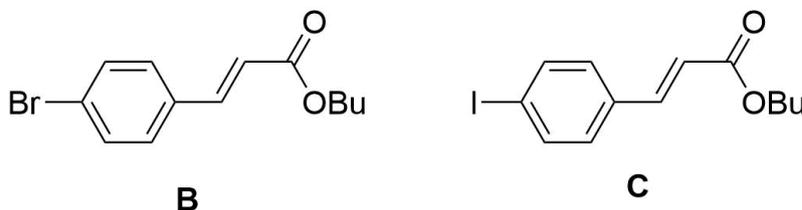
$$= 33 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$$

Einsetzen eines Wertepaares liefert dann k_3 :

$$n_3 = \frac{1}{[\text{A}]_1 \cdot k_2} + \frac{1}{k_3}, n_3 = 6,2 \text{ s}$$

$$k_3 = \frac{1}{n_3 - \frac{1}{[\text{A}]_3 \cdot k_2}} = \frac{1}{6,2 \text{ s} - \frac{1}{0,033 \frac{\text{L}}{\text{mmol s}} \cdot 5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}} = \frac{1}{6,2 \text{ s} - 6,0 \text{ s}} = \frac{1}{0,2 \text{ s}} = 5 \text{ s}$$

h)



i) Entscheidend ist nur der erste Reaktionsschritt, also die oxidative Addition, da im Katalysezyklus keine reversiblen Prozesse auftauchen.

j) $\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{d[1']}{dt} = k_1' [\text{PhBrI}] [1]$ und $\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[1]}{dt} = k_1 [\text{PhBrI}] [1]$,
da Reaktion geschwindigkeitsbestimmender Schritt

$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{k_1 \frac{d[B]}{dt}}{k_1' \frac{d[C]}{dt}} = \frac{k_1 [\text{PhBrI}][1]}{k_1' [\text{PhBrI}][1]} = \frac{k_1}{k_1'}$$

$$k) \frac{[C]}{[B]} = \frac{k_1}{k_1'} \rightarrow [C] + [B] + [\text{PhBrI}] = [\text{PhBrI}]_0 \Leftrightarrow$$

$$[C] = [\text{PhBrI}]_0 - [B] - [\text{PhBrI}] = 1,4 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - 1,27 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - 105 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}} = 25 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{k_1}{k_1'} = \frac{[B]}{[C]} = \frac{1270 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}}{25 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}} = 50,8$$

$$k_1' = \frac{k_1}{50,8} = \frac{21,7 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}}{50,8} = 0,4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$$

→ $k_1 > k_1'$, Iodid wird bevorzugt als Abgangsgruppe reagieren

Aufgabe 4-07 Auch Polymere können leben**(30 Punkte)**

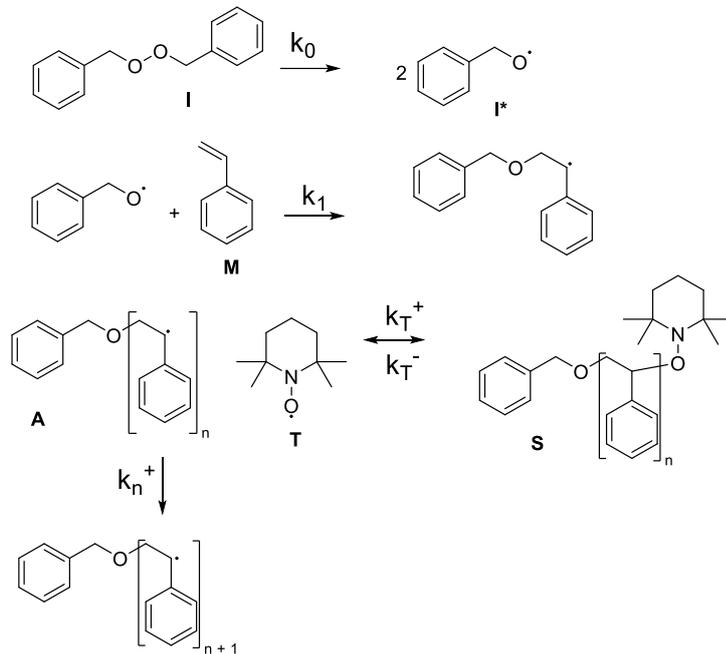
Polystyrol lässt sich mittels einer sog. *Nitrogen-Mediated Polymerisation* (NMP) polymerisieren.

a) Welche Mechanismen sind bei lebenden Polymerisationsreaktionen bekannt?

A	Metathese	B	Radikalisch	C	Kationisch	D	Anionisch
---	-----------	---	-------------	---	------------	---	-----------

b) Entscheiden Sie, welche der folgenden Moleküle als Startreagenz für eine radikalische Polymerisation verwendet werden können!

A	<chem>K2Cr2O7</chem>	B	<chem>Na2S2O8</chem>	C		D	
---	----------------------	---	----------------------	---	--	---	--



c) Welche der folgenden Kriterien muss eine lebende radikalische Polymerisation erfüllen?

- A Konstante Konzentration der reaktiven Spezies
 B Hohe Radikalkonzentration
 C Keine Abbruchreaktion
 D Definierte Übertragungsreaktion
 E $k_1 \gg k_n$

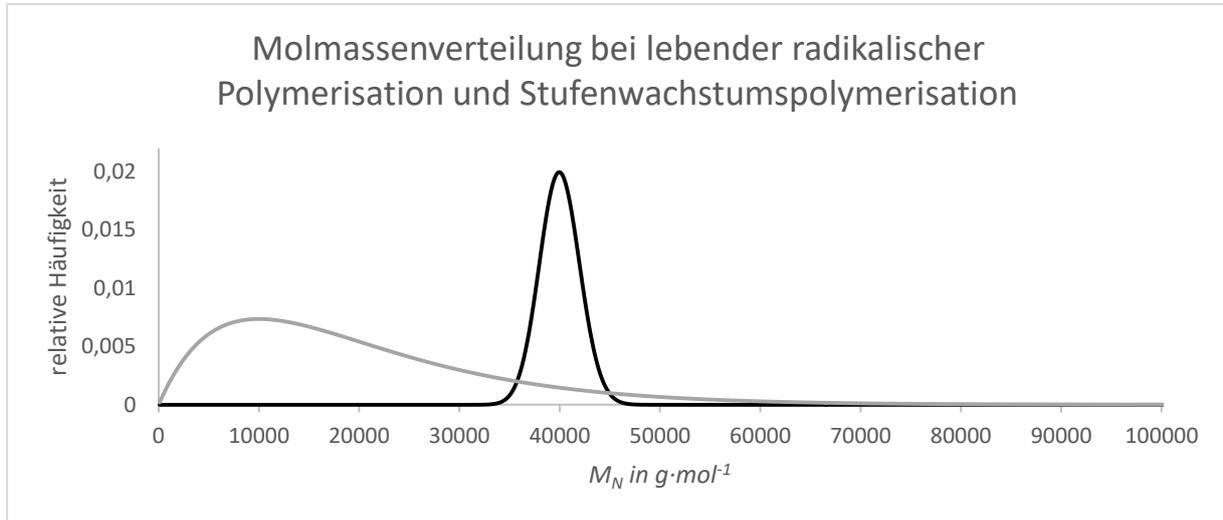
Bei der Polymerisation von 1,0 L Styrol (**M**, $\rho = 0,91 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) mittels NMP wird 1,155 g TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) (**T**, $M = 156,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zugegeben. Das

Schema zeigt die einzelnen Reaktionsschritte. Als Initiator (**I**) wird 100 mg Dicumylperoxid ($M = 270,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) verwendet. Zur Initiation wird das Reaktionsgemisch auf $135 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$, der Frequenzfaktor $A = 1,60 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

- d) Berechnen Sie k_0 und die Initiatorkonzentration in Prozent bezogen auf die Ausgangskonzentration $c_{0,I}$ nach $t_5 = 5 \text{ min}$ und $t_{10} = 10 \text{ min}$!
- e) Berechnen Sie die Konzentration der aktiven Spezies (**A**) nach Einstellung des Gleichgewichtes ($\frac{k_T^+}{k_T^-} = 10^4 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$)!
- f) Entscheiden Sie, auf welcher Seite das Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies liegt und erläutern Sie, weshalb das für die lebende Polymerisation wichtig ist.
- g) Berechnen Sie den Umsatz nach $t_{20} = 20 \text{ min}$ unter der Annahme, dass die Konzentration der aktiven Spezies von $t_0 = 0 \text{ min}$ konstant bei $c_a = 7,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt und $k_n^+ = 5,36 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt.
- h) Benennen Sie den limitierenden Faktor 1. nach 1 Min und 2. am Ende der Polymerisation!
- i) Erläutern Sie, weshalb eine Verbindung wie **T** für eine kontrollierte radikalische Polymerisation verwendet wird! Nennen Sie zwei Gründe.
- j) Geben Sie die Bindungsordnung der N-O Bindung im Radikal **T** an!

Mit Größenausschlusschromatographie kann die Verteilung der Molmassen nachgewiesen werden. Dazu wird eine Säule mit einer porösen stationären Phase verwendet.

- k) Argumentieren Sie, ob große oder kleine Moleküle früher eluiert werden.
l) Schlagen Sie zwei passende Detektoren für Polystyrol vor.



Gezeigt ist die Molmassenverteilung für eine Stufenwachstumspolymerisation und eine lebende radikalische Polymerisation.

- m) Ordnen Sie begründet den Kurven die Polymerisationsart zu. Skizzieren Sie das Zahlenmittel \bar{M}_n und das Massenmittel der Molmasse \bar{M}_w in der Stufenwachstumspolymerisation.

Lösung

(30 Punkte)

- a) A, B, C, D
b) B, C
c) A, C, E

$$d) k_1 = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{-142 \text{ kJmol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (273,15+135) \text{ K}}} = 0,0107 \text{ s}^{-1}$$

$$1. \text{ Nach 5 min: } c_{5,I} = c_{0,I} e^{k_1 t} = 0,0400 c_{0,I} = 4,00 \% c_{0,I}$$

$$2. \text{ Nach 10 min: } c_{10,I} = c_{0,I} e^{k_1 t} = 0,00160 c_{0,I} = 0,160 \% c_{0,I}$$

$$e) a = \sum_n c_{a,n} \quad s = \sum_n c_{s,n} \quad a + s = 2c_{1,0} \quad c_T = c_{T,0} - s \approx c_{T,0}$$

$$\frac{dc_I}{dt} = -k_0 c_I \text{ Im Gleichgewicht } c_I = 0, \rightarrow \frac{c_I}{dt} = 0$$

$$\frac{dc_{I^*}}{dt} = -k_1 c_{I^*} + k_0 c_I = 0 \text{ Im Gleichgewicht } c_{I^*} = 0$$

$$0 = \frac{dc_T}{dt} = -k_T^+ a c_T + k_T^- s$$

$$0 = \frac{da}{dt} = k_T^- s - k_T^+ a c_T$$

$$0 = \frac{ds}{dt} = -k_T^- s + k_T^+ a c_T$$

$$k_T^- (2c_{1,0} - a) = k_T^+ a c_{T,0}$$

$$k_T^- 2c_{1,0} = k_T^+ a c_{T,0} + k_T^- a$$

$$2c_{1,0} = a \left(\frac{k_T^+}{k_T^-} c_{T,0} + 1 \right)$$

$$a = \frac{2c_{1,0}}{\frac{k_T^+}{k_T^-} c_{T,0} + 1} = \frac{2 \cdot \frac{m_I}{M_I}}{1 + \frac{m_T k_T^+}{M_T k_T^-}} = \frac{2 \cdot \frac{100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{270,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{1 + \frac{1,156 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}}{156,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s = \frac{2c_{I,0}}{1 + \frac{k_T^+}{c_{T,0} \cdot k_T^-}}$$

Alternativer Rechenweg:

$$K = \frac{k_T^+}{k_T^-} = \frac{[S_n]}{[A_n] \cdot [T]}$$

Im Gleichgewicht gilt aufgrund des vollständigen Umsatzes an I:

$$[A_n] + [S_n] = 2 [I]_0$$

$$[S_n] = 2 [I]_0 - [A_n]$$

Aus der Massenbilanz an TEMPO folgt:

$$[T]_0 = [T] + [S_n]$$

$$[T] = [T]_0 - [S_n] = [T]_0 - 2 [I]_0 + [A_n]$$

Somit folgt:

$$K = \frac{2 [I]_0 - [A_n]}{[A_n] \cdot ([T]_0 - 2 [I]_0 + [A_n])}$$

$$[A_n]^2 + [A_n] \cdot \left([T]_0 - 2 [I]_0 + \frac{1}{K} \right) - \frac{2 [I]_0}{K} = 0$$

Bestimmung der Konzentrationen aus dem Aufgabentext:

$$[T]_0 = \frac{m_T}{V \cdot M_T} = 7.392 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

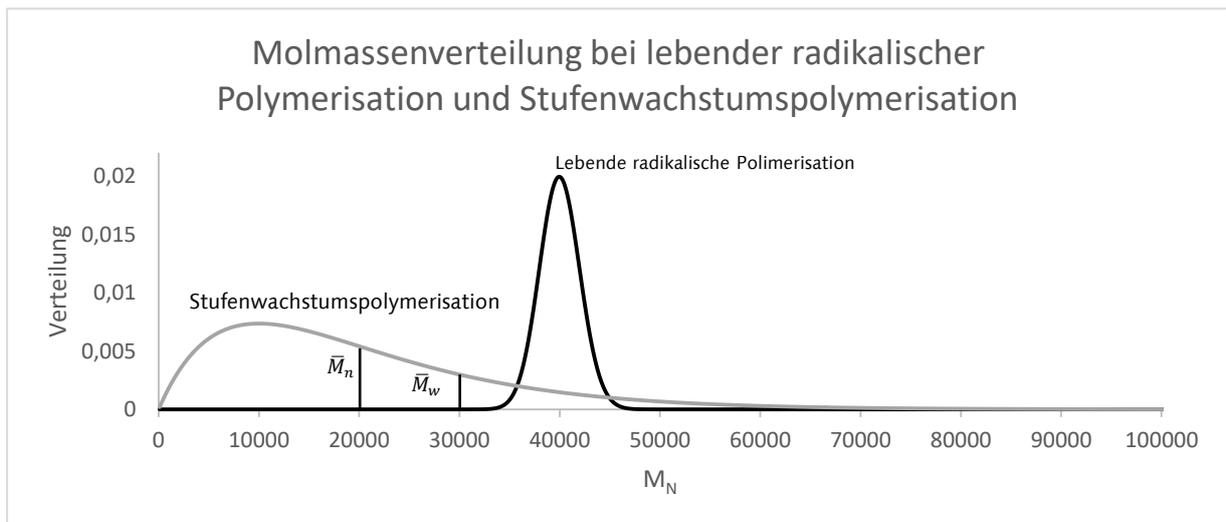
$$[I]_0 = \frac{m_I}{V \cdot M_I} = 3.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Lösung der quadratischen Gleichung liefert:

$$[A_n] = -\frac{1}{2} \cdot \left([T]_0 - 2 [I]_0 + \frac{1}{K} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([T]_0 - 2 [I]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 + \frac{2 [I]_0}{K}} = 1.11 \cdot 10^8 \text{ mol L}^{-1}$$

- f) Das Gleichgewicht liegt auf der schlafenden Spezies. Dadurch wird die Konzentration der Radikale gering gehalten und die Wahrscheinlichkeit für eine Abbruchreaktion minimiert.
- g) $\frac{c_{M,t}}{c_{M,0}} = e^{-k_c a \Delta t} = e^{-5,36 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 7,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20 \text{ min} \cdot 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1}} = 0,951 = 95,1 \%$
 Umsatz = 100 % – 95,1 % = 4,9 %
- h) Limitierender Faktor nach 1 min: Konzentration der aktiven Spezies
 Limitierender Faktor am Ende der Reaktion: Verfügbarkeit der Monomere
- i) Verringerung der Konzentration aktiver Spezies
 Weniger Abbruchreaktion
 Reversible Bindungsbildung
 T als stabiles Radikal
- j) 1,5
- k) Kleine Moleküle können leichter in das poröse Material eindringen als große Moleküle. Deshalb steht ihnen ein kleineres Diffusionsvolumen zur Verfügung und sie werden früher eluiert.
- l) Detektionsmöglichkeiten:
- Brechungsindex
 - UV/VIS-Absorption
 - Viskositätsmessung
 - Lichtstreuung
 - Leitfähigkeit
 - IR-Detektor

m)



Aufgabe 4-08**Protonenbilanz****(39 Punkte)**

Zink ist ein Element der 12. Gruppe, welches in der Natur in sieben Isotopen vorkommt. Die Elemente der Zinkgruppe weisen Parallelen zu den Elementen der Erdalkalimetalle auf, bedingt durch eine ähnliche Valenzelektronenkonfiguration.

- Geben Sie die Elektronenkonfigurationen der Elemente Calcium und Zink im elektronischen Grundzustand an. (Verwenden Sie für abgeschlossene Elektronenschalen die Kurzschreibweise, das heißt z. B. [Ne] statt $1s^2 2s^2 2p^6$).
- Vergleichen Sie beide Elemente qualitativ bzgl. der Eigenschaften Atomradius, Ionisierungsenergie, Ionenradius der Dikationen und Elektronenaffinität, indem Sie das entsprechende Relationszeichen einsetzen.

Für NMR-Spektroskopie können nur Atomkerne zur Analyse verwendet werden, die im Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin und damit ein magnetisches Moment aufweisen. Die natürlichen und stabilen Isotope des Zink sind ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn und ^{70}Zn .

- Nennen Sie von den fünf genannten Isotopen die für NMR-Untersuchungen verwendbaren und begründen Sie Ihre Auswahl.

Zink-Kationen bilden in wässriger Lösung ähnlich wie Aluminium- und Eisen-Kationen oktaedrische Hexaaquakomplexe mit der Formel $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Der Hexaaquakomplex von Zink besitzt einen pK_S -Wert von $pK_S = 8,96$. Calcium bildet in wässriger Lösung ebenfalls Hexaaquakomplexe. Aufgrund ihres sehr hohen pK_S -Wertes ist ihre Acidität praktisch vernachlässigbar. Es wird eine Lösung von 10 g Zink(II)-chlorid in 1 L Wasser hergestellt.

- Erläutern Sie, ob diese Lösung farbig ist. Begründen Sie Ihre Annahme.
- Stellen Sie die Dissoziationsgleichung auf und berechnen Sie den pH -Wert der Lösung, indem Sie zuerst über das MWG eine Gleichung zur Bestimmung der H_3O^+ -Ionen-Konzentration herleiten.

Erhöht man die Konzentration einer Säure, so sinkt der pH -Wert in direkter Relation zur Konzentrationserhöhung. Zwischen dem pH -Wert und der Anfangskonzentration der Säure (c_0) lässt sich eine Proportionalität formulieren.

- In der nachstehenden Tabelle sind die experimentell bestimmten pH -Werte unterschiedlich stark konzentrierter ZnCl_2 -Lösungen aufgeführt. Tragen Sie diese Werte in geeigneter Weise in einem Koordinatensystem auf und bestimmen Sie daraus den pH -Wert einer ZnCl_2 -Lösung mit Konzentration $c = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$c(\text{ZnCl}_2)$	1 mol · L	0,10	0,30	0,50	0,73	1,00	1,46
pH -Wert	1	4,96	4,74	4,63	4,54	4,47	4,40

In der Realität sinkt der pH -Wert einer Zinkchloridlösung bei deren Aufkonzentrierung wesentlich stärker als es durch Konzentrationserhöhung und dadurch gebildetes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ erklärbar wäre.

Bei einer hohen ZnCl_2 -Konzentration von $c = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist der pH -Wert wesentlich vermindert und beträgt bereits $pH = 1$. Ursache hierfür ist die Bildung einer neutralen zinkhaltigen Komplexspezies **A** mit der molaren Masse $M = 172,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Ermitteln Sie die Zusammensetzung der Komplexspezies **A**. Geben Sie die Formel und den Namen an.

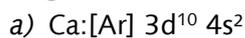
- h) Begründen Sie anhand der Struktur von **A**, warum diese Spezies wesentlich saurer reagiert als $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Nennen Sie zwei Gründe.

In einer Lösung von Zinkchlorid in Wasser liegen neben der Spezies **A** und dem Komplex $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ weitere Zn-haltige Spezies vor. Von diesen stellen Chlorozinkat-Komplexanionen wie das Tetrachlorozinkat(II) ($[\text{ZnCl}_4]^{2-}$) den größten Anteil dar. Vereinfacht sei gesagt, dass in einer konzentrierten Zinkchlorid-Lösung lediglich $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ und die Verbindung **A** vorkommen. Ihr Stoffmengen-Verhältnis in Lösung betrage dabei: $c(\mathbf{A}) : c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) : c([\text{ZnCl}_4]^{2-}) = 3 : 2 : 5$.

- i) Beurteilen Sie, welche der drei Spezies einen Einfluss auf den pH-Wert haben. Berechnen Sie den pK_S -Wert von **A** unter Berücksichtigung aller ausgewählten Spezies in einer 6-molaren Zinkchloridlösung mit $\text{pH} = 1$

Lösung

(39 Punkte)



b)

	Zink	'<' oder '>'	Calcium
Atomradius		<	
Ionisierungsenergie		>	
Ionenradius der Dikationen		<	
Elektronenaffinität		>	

c)

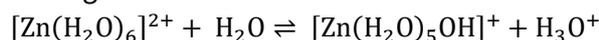
Nur ^{67}Zn kann für NMR-Untersuchungen verwendet werden, da es das einzige Isotop mit ungradzahliger Masse ist. Da Zink eine gerade Kernladungszahl von 30 hat, muss die Anzahl der Neutronen ungerade sein damit ein Kernspin größer Null vorliegt.

d)

Die Lösung ist farblos. Sowohl die Cl^- - als auch $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen sind farblos. Der Zink-Komplex ist farblos, da das Zink-Zentralatom eine d^{10} -Elektronenkonfiguration aufweist und somit keine d-d-Übergänge stattfinden können.

e)

Der $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex mit einem pK_S -Wert von 8,96 ist eine schwache Säure. Aufstellen des Gleichgewichts:

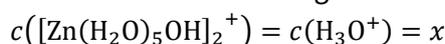


Aufstellen des MWG:

$$K = \frac{c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_S = \frac{c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})}$$

Bei Erreichen des Gleichgewichts ist $c([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = c_0([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) - x$ und



Einsetzen im MWG:

$$K_S = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Umformen in die allgemeine Form einer quadratischen Gleichung:

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 8

$$x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot c_0 = 0$$

x bezeichnet hierbei die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

$$c_0 = \frac{10 \text{ g}}{136,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ L}} = 7,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Einsetzen von $c_0 = 7,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $K_S = 10^{-pK_S}$, mit $pK_S = 8,96$ in die quadratische Gleichung ergibt nur eine Lösung, die positiv und somit chemisch sinnvoll ist:

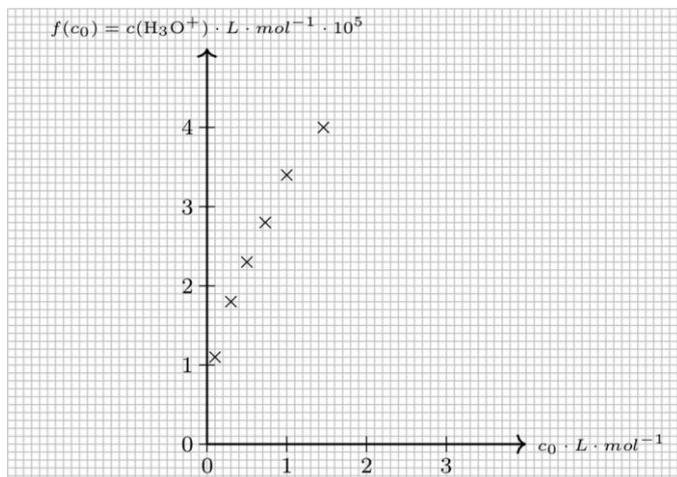
$$x_1 = 8,97 \cdot 10^{-6} ; c(\text{H}_3\text{O}^+) = 8,97 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Der pH-Wert errechnet sich über $pH = -\lg(c(\text{H}_3\text{O}^+))$ zu

$$pH \approx 5,05.$$

f)

Zunächst rechnet man den pH-Wert in die Oxoniumkonzentration um, da erstere eine logarithmische Größe ist. Um den weiteren Zusammenhang der Größen abzuschätzen ist es hilfreich, die entstandenen Werte abzutragen und den Verlauf des Graphen zu analysieren.



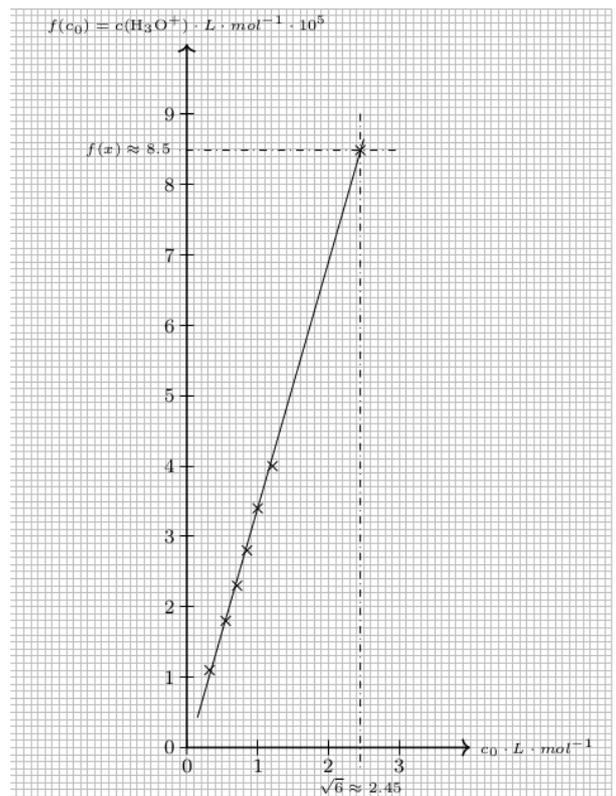
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ der

Messwerte: 1,1; 1,8; 2,3; 2,8; 3,4; 4,0

(Im linken Diagramm abgetragen.)

Der Zusammenhang der Größen ist nicht linear, denn y wächst langsamer an als x . Ins MWG gehen Konzentrationen potenziert, aber nicht logarithmiert oder exponenziert ein. Der naheliegende Zusammenhang ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) \sim \sqrt{c_0}$.

Eine Auftragung der Oxoniumkonzentration gegen die Quadratwurzel der Anfangskonzentration ergibt tatsächlich einen näherungsweise linearen Zusammenhang. Mit Hilfe einer Regressionsgeraden kann bei $c_0 = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ grafisch die Oxoniumkonzentration ermittelt werden (Diagramm rechts).



Der pH-Wert errechnet sich deshalb zu $pH = -\lg(8,5 \cdot 10^{-5}) \approx 4,1$

(Hinweis: der nach der Berechnungsformel ermittelte pH Wert beträgt

$$pH \approx 4,09.)$$

g)

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 8

Die zinkhaltige Komplexspezies **A** enthält als Zentralteilchen ein Zink(II)-Ion sowie eine noch unbestimmte Anzahl Cl^- , OH^- -Ionen oder H_2O -Moleküle als Liganden. Dies sind die einzig möglichen Liganden in einer Lösung von Zink(II)-chlorid in Wasser.

Da der Komplex sauer reagiert, ist die Anwesenheit von OH^- -Liganden sehr unwahrscheinlich. Somit bleiben Cl^- -Ionen und H_2O -Moleküle als Liganden übrig.

Die molaren Massen der einzelnen Spezies sind:

$$M(\text{Zn}^{2+}) = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Von der molaren Masse $M(\mathbf{A}) = 172,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entfallen $65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf das zentrale Zink-Atom, so dass eine molare Masse von $106,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für alle Liganden verbleibt. Bei einem zweikernigen Komplex mit zwei Zink-Zentren wäre nur noch eine gesamte molare Masse von $41,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für Liganden verfügbar, so dass die vierfach positive Ladung nicht durch Chlorid-Ionen ($4 \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) kompensiert werden könnte.

Dass der Komplex nun genau zwei Chlorid-Liganden enthalten muss folgt daraus, dass er insgesamt neutral ist. Von der verbleibenden molaren Masse $M = 106,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entfallen $70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf die beiden Chlorid-Liganden. Es verbleiben $36,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für H_2O -Liganden. Dies entspricht genau der molaren Masse von 2 Wassermolekülen. Die Summenformel von **A** ergibt sich also zu $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, die Verbindung heißt Diaquadichloridozink(II).

h)

$[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ besitzt im Gegensatz zu $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ weniger Liganden, wodurch die dativen Zink-Ligand-Bindungen stärker polarisiert werden und das Potenzial zur Abspaltung von H^+ steigt.

Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, dass Chlorid-Liganden Elektronendichte stärker als Wasserliganden vom Zentralatom abziehen und somit über das Zink-Ion auch vom Wassermolekül.

i)

Lediglich $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und Verbindung **A** ($[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) können als Säure bzw. Base reagieren, somit müssen nur diese Beiden Verbindungen berücksichtigt werden.

Bei $pH = 1$ beträgt $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Diese Konzentration resultiert aus der Säurewirkung von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Im Folgenden als HZnA^{2+} bezeichnet) und $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Im Folgenden als HZnB bezeichnet) Die Anfangskonzentrationen der beiden Spezies betragen

$$c(\text{HZnA}^{2+}) = \frac{2}{10} \cdot 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HZnB}) = \frac{3}{10} \cdot 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Nach dem MWG für ZnA^{2+}

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{ZnA}^+)}{c(\text{HZnA}^{2+})}$$

ergibt sich für $x = c(\text{ZnA}^+)$:

$$10^{-8,96} = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x}$$

$$x = \frac{1,2 \cdot 10^{-8,96}}{0,1 + 10^{-8,96}} = 1,33 \cdot 10^{-8}$$

Rechnung

Aus der Protonenbilanz

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 8

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{ZnA}^+) + c(\text{ZnB}^-)$$

erhält man

$$c(\text{ZnB}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) - 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Es zeigt sich also das $c(\text{OH}^-)$ und $c(\text{ZnA}^+)$ vernachlässigbar sind.

K_S von ZnB berechnet sich analog Aufgabenteil e) zu:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{ZnB}^-)}{c(\text{HZnB})} = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \approx 5,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Somit gilt: $pK_S(\text{ZnB}) \approx 2,23$

Aufgabe 4-09 Einem Vitamin auf der Spur**(36 Punkte)**

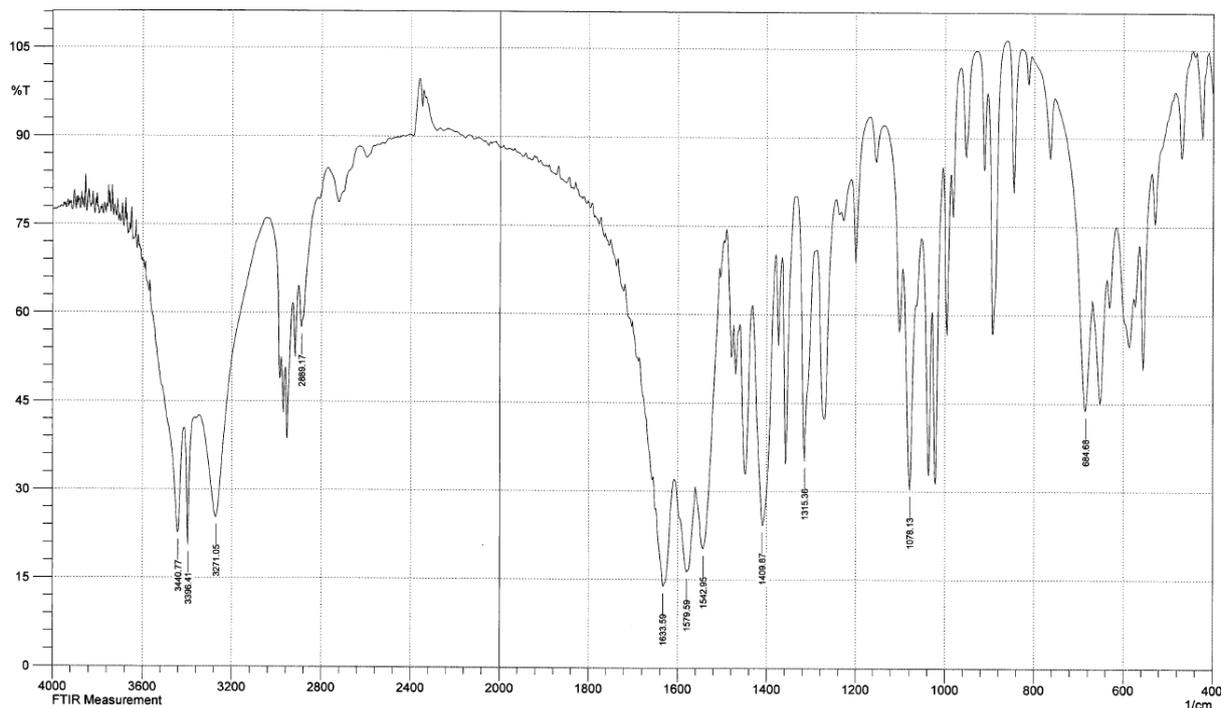
Bei Verbindung **X** handelt es sich um das Salz eines Naturstoffes mit der Summenformel $C_aH_bN_cO_dY_e$, der auch für den Menschen essentiell ist. Mangelercheinungen führen unter Anderem zu Müdigkeit, Schlaflosigkeit und tauben oder schmerzenden Muskeln. Aus der Elementaranalyse wird eine Zusammensetzung von C: 45,37 %; H: 6,77 % und N: 5,88 % erhalten. Sauerstoff und das unbekannte Gegenion wurden nicht bestimmt. Im ESI-MS werden neben dem Molekül-Ion $[M - H]$ mit $\frac{m}{z} = 218$ ein Fragment mit $\frac{m}{z} = 146$ erhalten. Dabei handelt es sich um ein Fragment, das nach Freisetzung von zwei Gasen entsteht. (Hinweis: Nur eines dieser Gase enthält Sauerstoff).
Hinweis: Die Fragen können nicht immer chronologisch beantwortet werden, da teils auch Lösungen späterer Teilaufgaben benötigt werden.

- Berechnen Sie die Summenformel des Molekül-Ions.
- Benennen Sie die Gase und zeichnen Sie das Fragment-Ion.
- Ermitteln Sie das Gegen-Ion.

Aus der Summenformel lässt sich die Anzahl der Doppelbindungen und Ringe berechnen als Doppelbindungsäquivalent *DBA* durch

$$DBA = \frac{2c - h + n + 2}{2}$$

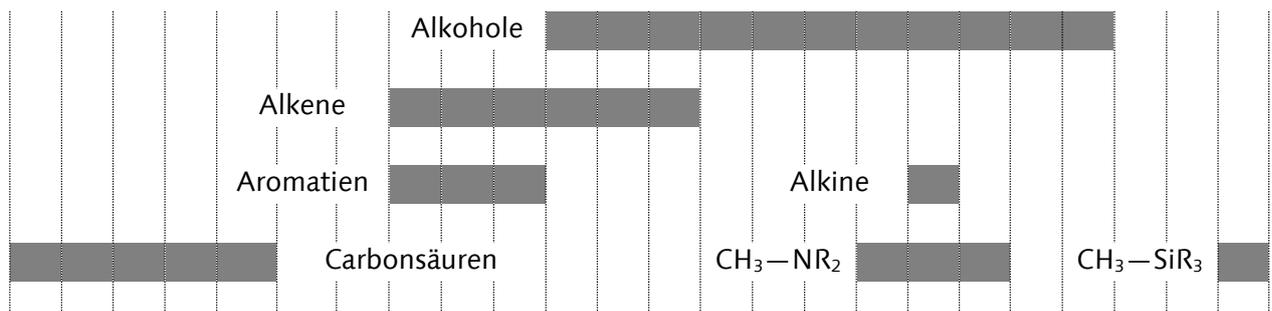
- Geben Sie die Doppelbindungsäquivalente an.

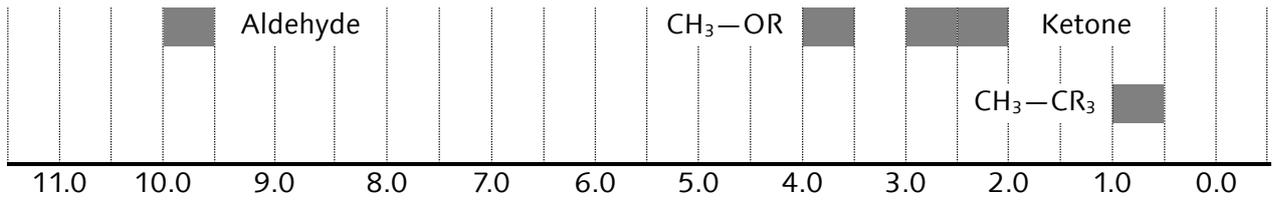


- Ordnen Sie mit Hilfe der Tabelle den Banden bei 3441 cm^{-1} , 3396 cm^{-1} , 3271 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} und 1078 cm^{-1} jeweils mögliche Schwingungstypen und Strukturmerkmale zu.

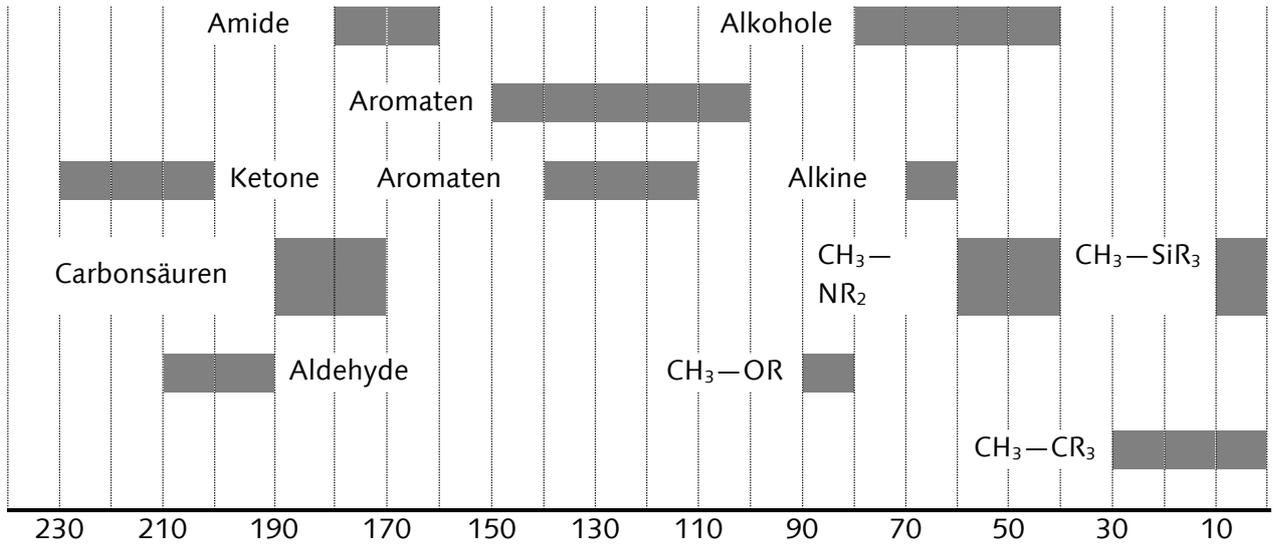
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bandenform	Schwingungstyp	Verbindungs-klasse
3600-3200	b	ν (OH)	Alkohole, Phenole

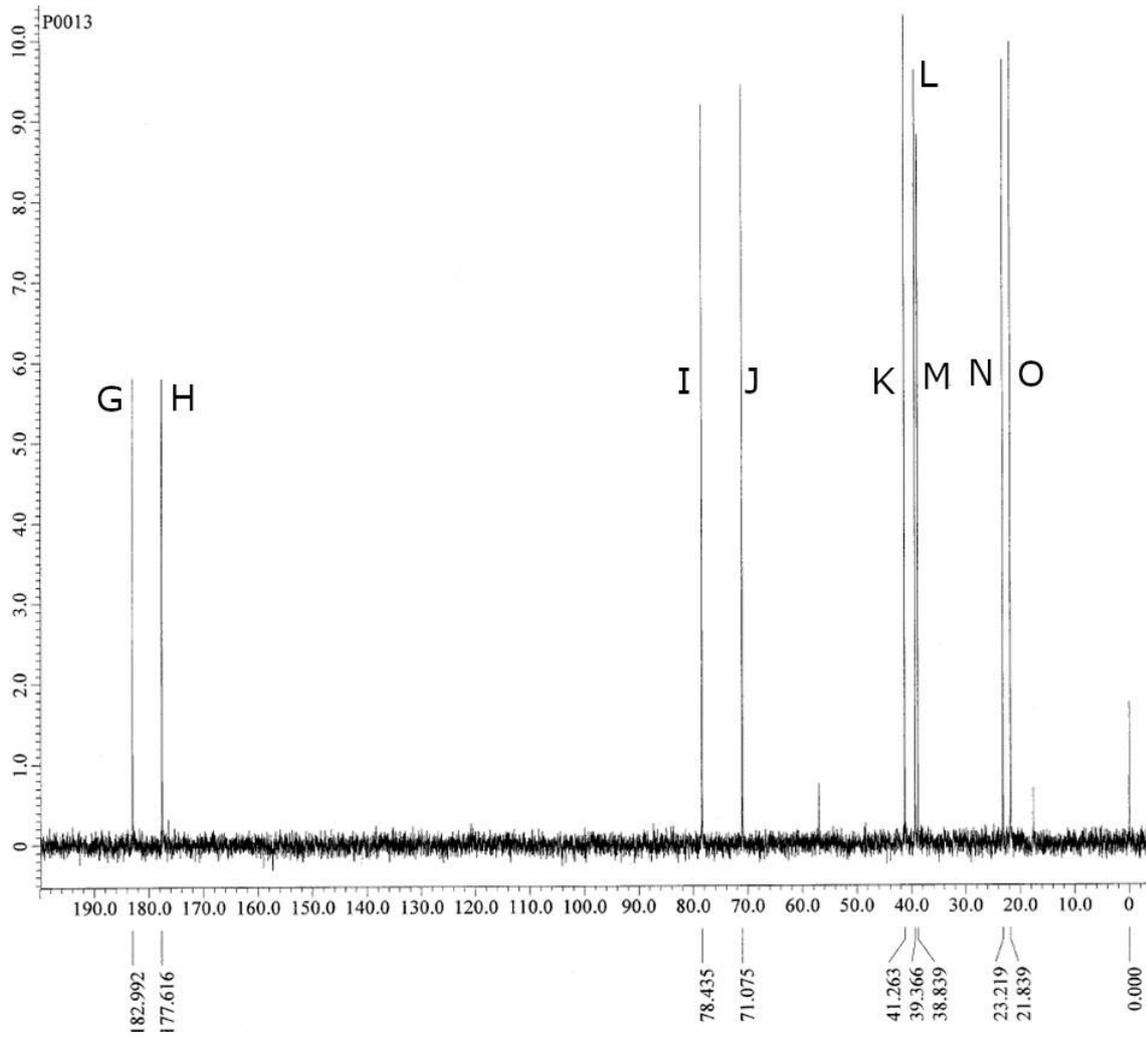
3550-3350	b	ν (NH)	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	ν (OH)	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	ν (=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	ν (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	ν (-CH ₃)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	ν (-CH ₂)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	ν (-S-H)	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	ν (-C \equiv X)	Acetylene (X=C), Nitrile (X=N)
2270-2000	s	ν (-X=C=Y)	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	ν (-C=O)	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	ν (-C=C)	Olefine
1650-1620	s	δ (-NH ₂)	primäre Säureamide (Amidbande)
1650-1550	m	δ (-N-H)	primäre und sekundäre Amine
1610-1590	m	ν (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	ν (-NO ₂)	Nitroverbindungen
1500-1480	m	ν (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	δ (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	ν (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	ν (-SO ₂)	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	δ (-CH ₃)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1360-1030	m-s	δ (C-N)	Amide, Amine
1350-1240	s	ν (NO ₂)	Nitroverbindungen
1300-1020	ss-s	ν (-C-O-C)	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1200-1145	m-s	ν (-SO ₂)	Sulfonylverbindungen
1070-1030	s	ν (-S=O)	Sulfoxide
970-960	s	δ (=C-H)	Olefine
840-750	s	δ (=C-H) o.o.p.	Substituierte Benzole
800-500	m-w	ν (-C-Hal)	Halogenverbindungen
800-600	m-w	ν (-C-S)	Thiole, Thioether
Bandenform	ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit		

¹H NMR**Chemische Verschiebung von ¹H im NMR Spektrum (in ppm /TMS)**



Chemische Verschiebung von ^{13}C im NMR-Spektrum (in ppm / TMS)

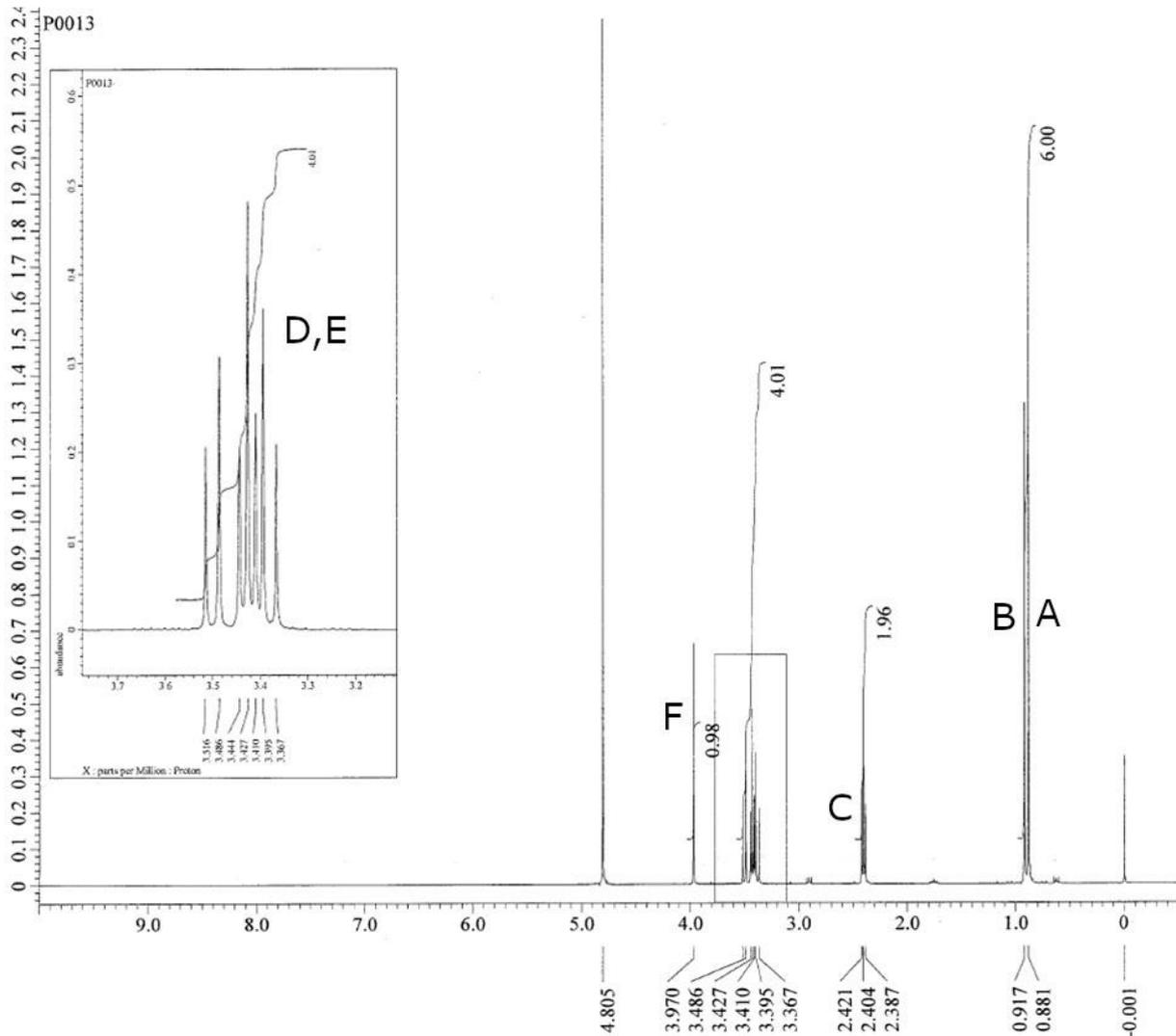




X wurde in D₂O gelöst und ein ¹³C-NMR sowie ein ¹H-NMR gemessen.

Aus dem Diagramm des ¹³C-NMR:

- Geben Sie an, welche Signale die Kohlenstoff-Atome von Methylgruppen repräsentieren.
- Geben Sie an, welche Signale für Carboxy-Kohlenstoff-Atome stehen.
- Geben Sie an, welche Signale für Kohlenstoff-Atome mit Hydroxygruppen stehen.
- Ordnen Sie alle Signale den jeweiligen Kohlenstoffen zu.



Aus dem Diagramm des $^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

- Leiten Sie aus den vorhandenen Integralen die Zahl der an Heteroatome gebundenen Protonen ab.
- Erläutern Sie, weshalb die Signale bei 0,917 ppm und 0,881 ppm nicht die gleiche chemische Verschiebung aufweisen.
- Aus welchen überlagerten, nicht miteinander koppelnden Signalen setzt sich das Muster bei ca. 3,4 ppm zusammen?
- Zeichnen Sie die Strukturformel und ordnen Sie die Signale den jeweiligen Wasserstoffen zu.

Lösung

(36 Punkte)

a) $m = 218 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus Massenspektrum

C: 45,37 %; H: 6,77 % und N: 5,88 % aus Elementaranalyse

$$n_{\text{C}} = \frac{\beta_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = \frac{45,37 \text{ g}}{12,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,78 \text{ mol} \quad n_{\text{H}} = 6,70 \text{ mol} \quad n_{\text{N}} = 0,42 \text{ mol}$$

$$\text{Koeffizienten: C: } \frac{3,78 \text{ mol}}{0,42 \text{ mol}} = 9 \quad \text{H: } \frac{6,70 \text{ mol}}{0,42 \text{ mol}} = 16 \quad \text{N: } \frac{0,42 \text{ mol}}{0,42 \text{ mol}} = 1$$

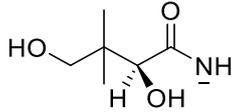
Molekül-Ionenpeak $[\text{M} - \text{H}] \hat{=} \text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_1\text{O}_d$, Da

$$9 \cdot 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 17 \cdot 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \cdot 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 139 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$219 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 139 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \hat{=} d \cdot M_{\text{O}}$$

$$d = 5 \text{ C}_9\text{H}_{16}\text{N}_1\text{O}_5$$

b) Es treten Kohlenstoffdioxid und Ethen aus.



c) Aus Elementaranalyse sind 58,02% der Verbindung bekannt.

$$\text{Sauerstoffanteil beträgt } \beta_{\text{N}} \cdot d \cdot M_{\text{O}} = 0,420 \cdot 5 \cdot 16,00 = 33,60 \%$$

$$\text{Es verbleiben } \beta_{\text{Y}} = 100 \% - \beta_{\text{C}} - \beta_{\text{H}} - \beta_{\text{N}} - \beta_{\text{O}} = 8,38 \%$$

$$\text{Die gemessenen } 218 \text{ g/mol entsprechen } \beta_{\text{M}} = 100 \% - \beta_{\text{Y}} = 91,62 \%$$

$$\text{Daraus folgt für } M_{\text{Y}} = 219 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{0,0838}{0,9162} = 20,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das Element mit einer Masse von etwa $20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist Neon. Dieses ist aber ein Edelgas und kann somit nicht das Gegenion sein. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um ein zweiwertiges Ion handelt, so dass es nur ein Gegenion pro 2 Moleküle von X gibt. Eine einfache Multiplikation der Masse mit zwei ergibt $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, woraus sich auf Ca^{2+} als Gegenion schließen lässt.

$$d) \text{ DBA} = \frac{2c-h+n+2}{2} = \frac{2 \cdot 9 - 17 + 1 + 2}{2} = 2$$

e) 3441 cm^{-1} : ν_{NH} (Amid), ν_{OH} (Alkohole), ν_{COOH} (Carbonsäure)

3396 cm^{-1} : ν_{OH} (Alkohole), ν_{NH} (Amid), ν_{COOH} (Carbonsäure)

3271 cm^{-1} : ν_{COOH} (Carbonsäure), ν_{OH} (Alkohole), ν_{NH} (Amid),

2960 cm^{-1} : ν_{CH_3} (gesättigte Kohlenwasserstoffe)

2925 cm^{-1} : ν_{CH_2} (gesättigte Kohlenwasserstoffe)

2889 cm^{-1} : ν_{CH} (gesättigte Kohlenwasserstoffe)

1634 cm^{-1} : δ_{NH} (sekundäre Amide), ν_{COOH} (Carboxylverbindungen)

1078 cm^{-1} : $\delta_{\text{C-N}}$ (Amid)

f) N, O

g) G, H

h) I, J

i) G, H: 1, 4

I, J: 5, 7

K, L, M, 2, 3, 6

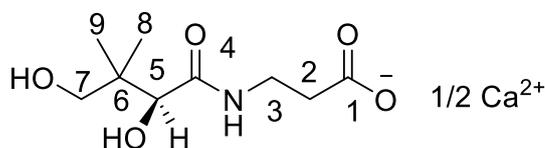
N, O 8, 9

j) Protonen im Molekül: $16 + 1 = 17$ (im Molekülion), Protonen im ^1H -Spektrometer: $1 + 2 + 4 + 6 = 13$ Daraus folgt: Azide Protonen: $17 - 13 = 4$.

k) Die Methylgruppen weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf, weil es sich bei der Verbindung um ein Enantiomer handelt. Sie sind diastereotop.

l) Aus einem Triplet und einem Quartett.

m)



A, B: 8, 9

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 9

C: 2
D, E: 3, 7
F: 5

Aufgabe 4-10 Glucose, mehr als ein Energieträger (48 Punkte)

Beim Bearbeiten dieser Klausur ist Ihr Gehirn sehr aktiv und veratmet jede Menge Glucose. Aber Glucose ist nicht nur ein Energieträger, sondern auch Ausgangsprodukt für viele andere Biomoleküle. Wenn Glucose in eine Zelle aufgenommen wird, ist der erste Schritt die Phosphorylierung zu Glucose-6-phosphat, welche im Gleichgewicht mit Glucose-1-phosphat steht.

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von α -Glucose-1-phosphat in der stabilsten Sesselkonformation.

Aus Glucose werden hauptsächlich andere Saccharide synthetisiert, beispielsweise D-Ribose, welche hauptsächlich für die Biosynthese von Nucleosiden und Nucleinsäuren verwendet wird. Neben den physiologisch relevanten Molekülen wie z.B. ATP oder dem Erbmateriale, sind auch synthetische Nucleoside interessant, die als Medikamente verwendet werden. Ein Breitband-Virostatikum ist das Nucleosid-Analogon Ribavirin, welches *in vitro* gegen sehr viele Viren wirksam ist. Therapeutisch wird es aktuell gegen Hepatitis C, sowie verschiedene hämorrhagische Fiebererkrankungen (z.B. Lassa-Fieber, Krim-Kongo-Fieber) eingesetzt. Eine mögliche Synthese ist in Abbildung 1 dargestellt

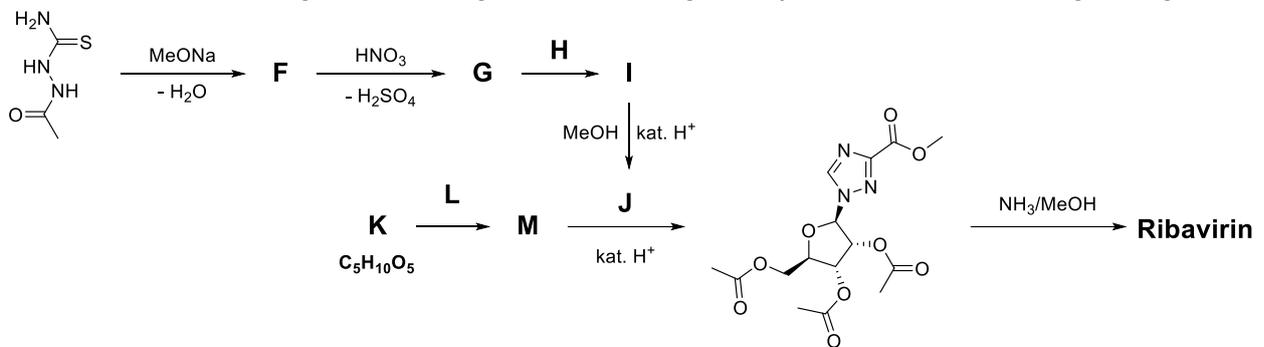


Abbildung 1: Mögliche Syntheseroute von Ribavirin.

b) Geben Sie die Strukturformeln von **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M** und **Ribavirin** an. Bei **F**, **G**, **I** und **J** müssen sie jeweils nur ein sinnvolles Tautomer angeben. **K** hat die Summenformel C₅H₁₀O₅.

Bereits kurz nach der Entdeckung des Lincomycins wurden, in der Hoffnung auf erhöhte Wirksamkeit, Derivate synthetisiert. Abbildung 2 zeigt die Totalsynthese von Clindamycin, einem wirksameren Derivat des Lincomycins.

c) Geben Sie die Strukturformeln von **N**, **O**, **P**, **Q**, **R**, **S** und **T** an. Achten Sie auf die korrekte Angabe der Stereochemie. **S** hat die Summenformel C₃₀H₃₃O₇Br und **T** die Summenformel C₃₀H₃₂O₇.

4. Runde, Theoretische Klausur, Aufgabe 10

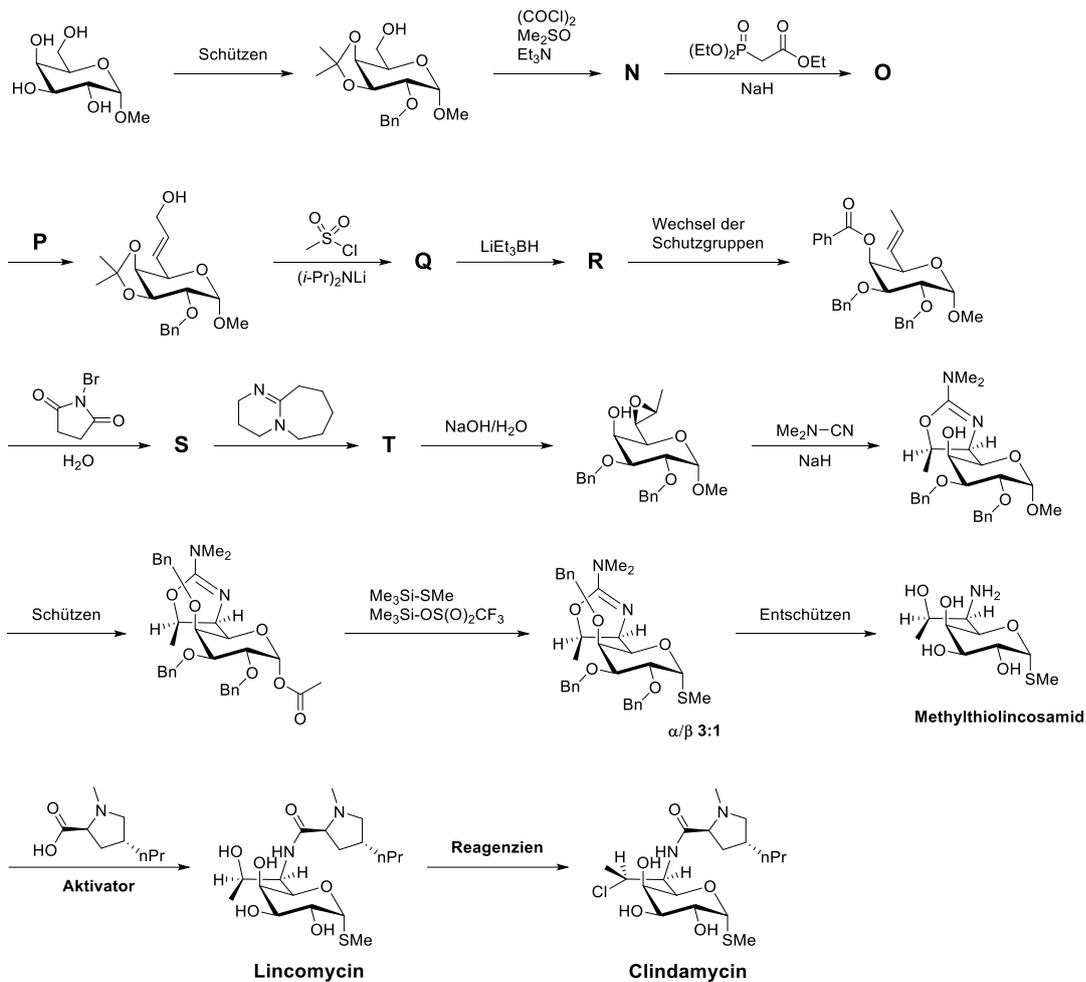
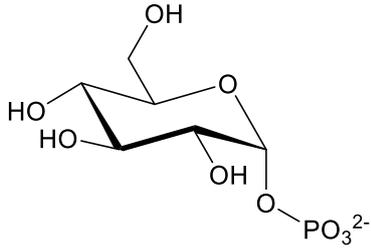
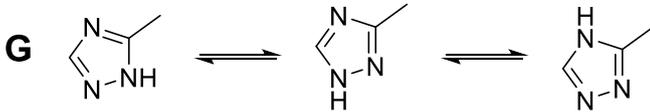
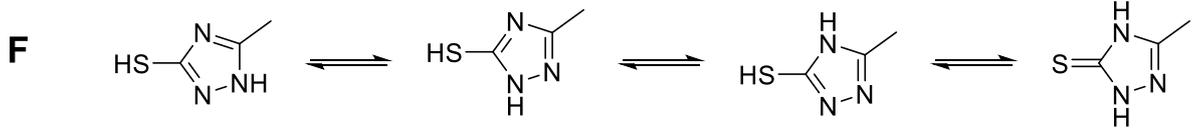
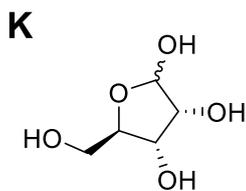
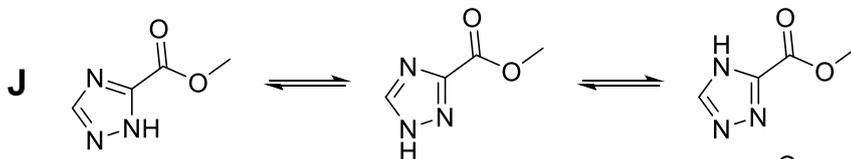
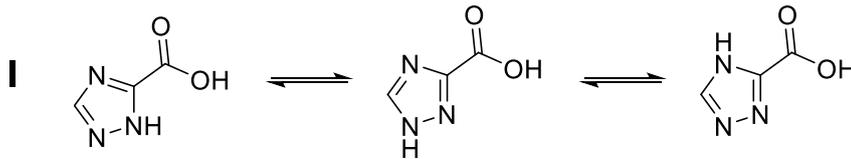


Abbildung 2: Reaktionsschema der Totalsynthese von Clindamycin.

- d) Für die Synthese wird das (E)-Alken benötigt. Erklären Sie mithilfe eines geeigneten Mechanismus, ob bei der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (**N** → **O**) tatsächlich das (E)-Isomer als Hauptprodukt entsteht. Berücksichtigen Sie entstehende Gleichgewichte.
- e) Die Reaktion des Epoxids mit $\text{Me}_2\text{N-CN}$ verläuft stereoselektiv. Zeichnen Sie einen Mechanismus, der diesen Sachverhalt erklärt. Tipp: Die freie OH Gruppe spielt eine wichtige Rolle.
- f) Geben Sie eine **Kombination von 2 Aktivatoren** für die Kupplung des Prolinderivats mit Methylthiolincosamid an, bei denen die Racemisierung des α -H der Aminosäure nicht zu befürchten ist. Eventuelle Schutzgruppen dürfen Sie außer Acht lassen.
- g) Geben Sie die benötigten Reagenzien und den dazugehörigen Reaktionsmechanismus für die **stereoselektive** Synthese von Clindamycin aus Lincomycin an. Hinweis: Sie benötigen keine Schutzgruppen. Teile des Moleküls, welche nicht verändert werden, dürfen mit "R" abgekürzt werden.

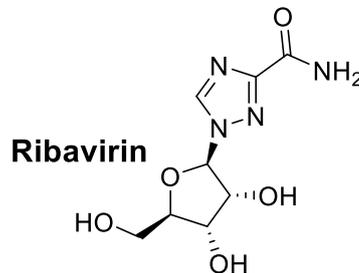
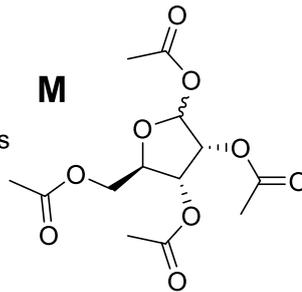
Lösung**(46 Punkte)**

a) Hinweis: Protonierungsgrad des Phosphats ist egal (solange es noch sinnvoll ist).

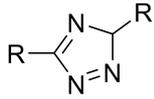
b) (verändert nach R. G. Jones, C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1538-1540; J. T. Witkowski et al., *J. Med. Chem.* **1972**, 15, 1150-1154.).**H** KMnO_4 oder anderes geeignetes Oxidationsmittel

L

oder anderes geeignetes
Acetylierungsreagenz

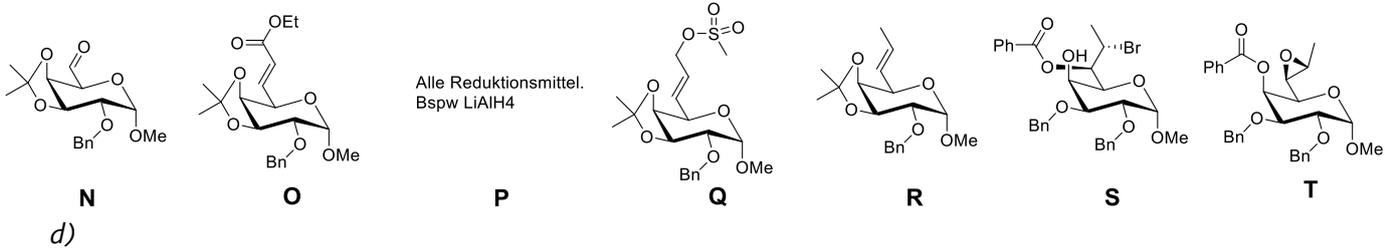


Wichtig: Es muss bei den Triazolen immer nur **eines** der **aromatischen** Tautomere gezeichnet werden, von daher ist folgende Form **falsch**:

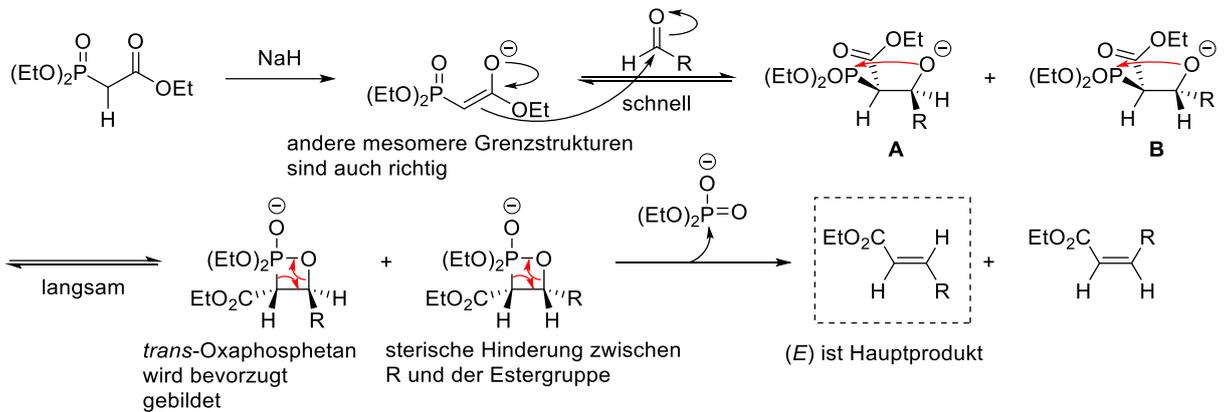


Bei **K** ist die Stereochemie von C1 irrelevant (es kann auch das α - oder β -Anomer gezeichnet werden)
 Bei **L** ist auch jedes andere geeignete Reagenz (wie Acetylchlorid) richtig.

c)

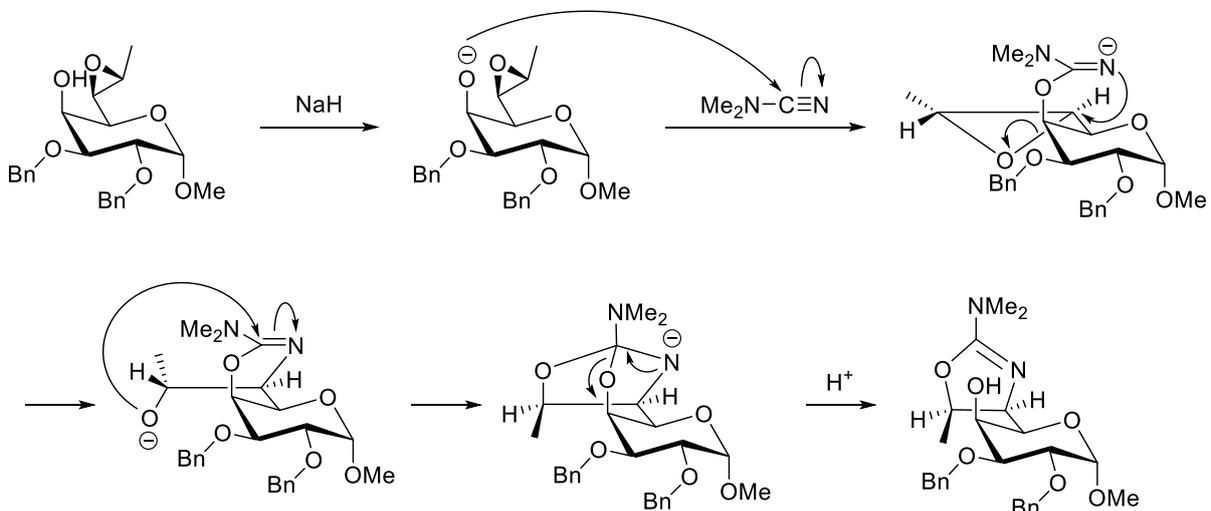


d)

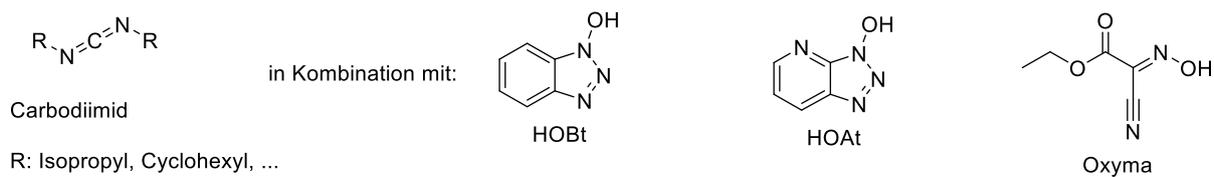


Es ist wichtig, dass an den entsprechenden Stellen Gleichgewichtspfeile gezeichnet werden. Die Addition an die Aldehydgruppe ist schnell und reversibel, sodass die beiden möglichen Isomere (**A** und **B**) im Gleichgewicht zueinander liegen. Die Bildung des Vierrings (Oxaphosphetan) ist langsam und der geschwindigkeits- und selektivitätsbestimmende Schritt der Reaktion. **A** reagiert dabei zum *trans*-Oxaphosphetan, welches bevorzugt abläuft. Über das anfangs besprochene schnelle Gleichgewicht wird verbrauchtes **A** aus **B** nachgebildet.

e)



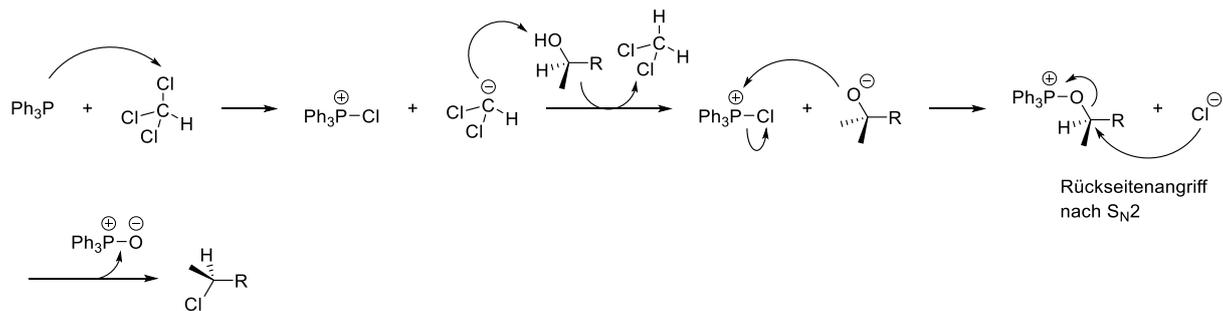
f) z.B. ein Carbodiimid und HOBT, HOAt oder Oxyma, oder ...



Keine Punkte geben SOCl_2 , POCl_3 und andere sehr aggressive Reagenzien.

gute Übersicht: A. El-Faham, F. Alberico, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6557–6602.

g)



Zusätzlicher Hinweis: Es handelt sich um die Appel-Reaktion.

Auswahlwettbewerb 4. Runde 2019

Praktische Klausur

Beginnen Sie erst, wenn das Startzeichen 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
Gebrauchte, verschmutzte Geräte	reinigen Sie diese, wenn sie in mehreren Aufgabenteilen benötigt werden
Atomare Massen	benutzen Sie nur das beiliegende Periodensystem
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbögen schreiben, nichts anderes wird korrigiert
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet
Aufgabenheft	Sie können es behalten

Viel Erfolg!

Lesen Sie sich die Aufgaben zunächst in aller Ruhe durch. Planen Sie, wie viel Zeit Sie jeweils benötigen, vielleicht ist es sinnvoll Aufgaben nebeneinander zu bearbeiten.

Bitte stellen Sie gemeinschaftliche Chemikalien sofort nach Gebrauch an den Standort zurück!

Sicherheitsvorschriften:

Bei der Arbeit im Labor immer Laborkittel und Schutzbrille tragen!

Entsorgung:

Soweit erforderlich, werden die Lösungen in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt!

4. Runde, praktische Klausur

1 H 1.0079																	2 He 4.0026	
3 Li 6.941																	9 F 18.998	
4 Be 9.0122																	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990																	17 Cl 35.453	
12 Mg 24.305																	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc* 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33																	85 Rn* 222.02
87 Fr* 223.02	88 Ra* 226.03	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po* 209.99	85 At* 210.98	86 Rn* 222.02		
																		117 Ts* (293)
																		118 Og* (294)
																		119 Uu* (295)
																		120 Uub* (296)
																		121 Uuc* (297)
																		122 Uud* (298)
																		123 Uue* (299)
																		124 Uuq* (300)
																		125 Uur* (301)
																		126 Uus* (302)
																		127 Uut* (303)
																		128 Uuq* (304)
																		129 Uur* (305)
																		130 Uus* (306)
																		131 Uut* (307)
																		132 Uuq* (308)
																		133 Uur* (309)
																		134 Uus* (310)
																		135 Uut* (311)
																		136 Uuq* (312)
																		137 Uur* (313)
																		138 Uus* (314)
																		139 Uut* (315)
																		140 Uuq* (316)
																		141 Uur* (317)
																		142 Uus* (318)
																		143 Uut* (319)
																		144 Uuq* (320)
																		145 Uur* (321)
																		146 Uus* (322)
																		147 Uut* (323)
																		148 Uuq* (324)
																		149 Uur* (325)
																		150 Uus* (326)
																		151 Uut* (327)
																		152 Uuq* (328)
																		153 Uur* (329)
																		154 Uus* (330)
																		155 Uut* (331)
																		156 Uuq* (332)
																		157 Uur* (333)
																		158 Uus* (334)
																		159 Uut* (335)
																		160 Uuq* (336)
																		161 Uur* (337)
																		162 Uus* (338)
																		163 Uut* (339)
																		164 Uuq* (340)
																		165 Uur* (341)
																		166 Uus* (342)
																		167 Uut* (343)
																		168 Uuq* (344)
																		169 Uur* (345)
																		170 Uus* (346)
																		171 Uut* (347)
																		172 Uuq* (348)
																		173 Uur* (349)
																		174 Uus* (350)
																		175 Uut* (351)
																		176 Uuq* (352)
																		177 Uur* (353)
																		178 Uus* (354)
																		179 Uut* (355)
																		180 Uuq* (356)
																		181 Uur* (357)
																		182 Uus* (358)
																		183 Uut* (359)
																		184 Uuq* (360)
																		185 Uur* (361)
																		186 Uus* (362)
																		187 Uut* (363)
																		188 Uuq* (364)
																		189 Uur* (365)
																		190 Uus* (366)
																		191 Uut* (367)
																		192 Uuq* (368)
																		193 Uur* (369)
																		194 Uus* (370)
																		195 Uut* (371)
																		196 Uuq* (372)
																		197 Uur* (373)
																		198 Uus* (374)
																		199 Uut* (375)
																		200 Uuq* (376)
																		201 Uur* (377)
																		202 Uus* (378)
																		203 Uut* (379)
																		204 Uuq* (380)
																		205 Uur* (381)
																		206 Uus* (382)
																		207 Uut* (383)
																		208 Uuq* (384)
																		209 Uur* (385)
																		210 Uus* (386)
																		211 Uut* (387)
																		212 Uuq* (388)
																		213 Uur* (389)
																		214 Uus* (390)
																		215 Uut* (391)
																		216 Uuq* (392)
																		217 Uur* (393)
																		218 Uus* (394)
																		219 Uut* (395)
																		220 Uuq* (396)
																		221 Uur* (397)
																		222 Uus* (398)
																		223 Uut* (399)
																		224 Uuq* (400)
																		225 Uur* (401)
																		226 Uus* (402)
																		227 Uut* (403)
																		228 Uuq* (404)
																		229 Uur* (405)
																		230 Uus* (406)
																		231 Uut* (407)
																		232 Uuq* (408)
																		233 Uur* (409)
																		234 Uus* (410)
																		235 Uut* (411)
																		236 Uuq* (412)
																		237 Uur* (413)
																		238 Uus* (414)
																		239 Uut* (415)
																		240 Uuq* (416)
																		241 Uur* (417)
																		242 Uus* (418)
																		243 Uut* (419)
																		244 Uuq* (420)
																		245 Uur* (421)
																		246 Uus* (422)
																		247 Uut* (423)
																		248 Uuq* (424)
																		249 Uur* (425)
																		250 Uus* (426)
																		251 Uut* (427)
																		252 Uuq* (428)
																		253 Uur* (429)
																		254 Uus* (430)
																		255 Uut* (431)
																		256 Uuq* (432)
																		257 Uur* (433)
																		258 Uus* (434)
																		259 Uut* (435)
																		260 Uuq* (436)
																		261 Uur* (437)
																		262 Uus* (438)
																		263 Uut* (439)
																		264 Uuq* (440)
																		265 Uur* (441)
																		266 Uus* (442)
																		267 Uut* (443)
																		268 Uuq* (444)
																		269 Uur* (445)
																		270 Uus* (446)
																		271 Uut* (447)
																		272 Uuq* (448)
																		273 Uur* (449)
																		274 Uus* (450)
																		275 Uut* (451)
																		276 Uuq* (452)
																		277 Uur* (453)
																		278 Uus* (454)
																		279 Uut* (455)
																		280 Uuq* (456)
																		281 Uur* (457)
																		282 Uus* (458)
																		283 Uut* (459)
																		284 Uuq* (460)
																		285 Uur* (461)
																		286 Uus* (462)
																		287 Uut* (463)
																		288 Uuq* (464)
																		289 Uur* (465)
																		290 Uus* (466)
																		291 Uut* (467)
																		292 Uuq* (468)
																		293 Uur* (469)
																		294 Uus* (470)
																		295 Uut* (471)
																		296 Uuq* (472)
																		297 Uur* (473)
																		298 Uus* (474)
																		299 Uut* (475)
																		300 Uuq* (476)
																		301 Uur* (477)
																		302 Uus* (478)
																		303 Uut* (479)
																		304 Uuq* (480)
																		305 Uur* (481)
																		306 Uus* (482)
																		307 Uut* (483)
																		308 Uuq* (484)
																		309 Uur* (485)
																		310 Uus* (486)
																		311 Uut* (487)
																		312 Uuq* (488)
																		313 Uur* (489)
																		314 Uus* (490)
																		315 Uut* (491)
																		316 Uuq* (492)
																		317 Uur* (493)
																		318 Uus* (494)
																		319 Uut* (495)
																		320 Uuq* (496)
																		321 Uur* (497)
																		322 Uus* (498)
																		323 Uut* (499)
																		324 Uuq* (500)
																		325 Uur* (501)
																		326 Uus* (502)
																		327 Uut* (503)
																		328 Uuq* (504)
																		329 Uur* (505)
																		330 Uus* (506)
																		331 Uut* (507)
																		332 Uuq* (508)
																		333 Uur* (509)
																		334 Uus* (510)
																		335 Uut* (511)
																		336 Uuq* (512)
																		337 Uur* (513)
																		338 Uus* (514)
																		339 Uut* (515)
																		340 Uuq* (516)
																		341 Uur* (517)
																		342 Uus* (518)
																		343 Uut* (519)
																		344 Uuq* (520)
																		345 Uur* (521)
																		346 Uus* (522)
																		347 Uut* (523)
																		348 Uuq* (524)
																		349 Uur* (525)
																		350 Uus* (526)
																		351 Uut* (527)
																		352 Uuq* (528)
																		353 Uur* (529)
																		354 Uus* (530)
																		355 Uut* (531)
																		356 Uuq* (532)
																		357 Uur* (533)
																		358 Uus* (534)
																		359 Uut* (535)
																		360 Uuq* (536)
																		361 Uur* (537)
																		362 Uus* (538)
																		363 Uut* (539)
																		364 Uuq* (540)
																		365 Uur* (541)
																		366 Uus* (542)
																		367 Uut* (543)
																		368 Uuq* (544)
																		369 Uur* (545)
																		370 Uus* (546)
																		371 Uut* (547)
																		372 Uuq* (548)
																		373 Uur* (549)
																		374 Uus* (550)
																		375 Uut* (551)
																		376 Uuq* (552)
																		377 Uur* (553)
																		378 Uus* (554)
																		379 Uut* (555)
																		380 Uuq* (556)

Aufgabe 4-11 Synthese von Fluorescein**(40 Punkte)**

In diesem Experiment wird Fluorescein durch Kondensation von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) und Phthalsäureanhydrid (2-Benzofuran-1,3-dion) in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt.

Arbeitsmaterialien:Geräte:

Analysenwaage, Trockenschrank, Stativ, Klemmen und Muffen (jeweils 2 x), 100 mL-Rundkolben, 1 Korkringe, Rückflusskühler, Schläuche, Schlauchklemmen, Hitzeschutz, Mörser mit Pistill, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen und Magnetangel, Sandbad, Thermometer (digital), 250 mL-Becherglas (hohe Form), Spatel, Löffel, Glasstab, 2-mL Messpipette, Pasteurpipette, Peleusball, 100 mL-Messzylinder, Vakuumpumpe, Vakuumschlauch, Saugflasche mit Gummimanschette, Büchner-Trichter, 2 x Filtrierpapier (Ø 55 mm), Küvette, Photometer, tariertes 100-mL-Becherglas mit Nummer für Produkt.

Chemikalien:

Phthalsäureanhydrid, $C_8H_4O_3(s)$	
Resorcin, $C_6H_6O_2(s)$	
konzentrierte Schwefelsäure, $w(H_2SO_4)= 96 \%$	
verdünnte Natronlauge $c(NaOH)= 2 \text{ mol/L}$	
verdünnte Salzsäure $c(HCl)= 2 \text{ mol/L}$	
verdünnte Natronlauge $c(NaOH)= 0,01 \text{ mol/L}$	
Fluorescein-Probe	

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

Achtung: Bitte unbedingt darauf achten, dass die Kabel der Magnetrührer nicht an die heiße Heizplatte gelangen!

Durchführung:

In einem 100 mL-Rundkolben werden 3,00 g Resorcin (27,0 mmol) und 2,00 g Phthalsäureanhydrid (13,5 mmol) eingewogen und mit 1,5 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Es ist darauf zu achten, dass Resorcin und Phthalsäureanhydrid gut durchmischt vorliegen, eventuell die Edukte vorab mörsern. Die Mischung im Rundkolben wird für 45 Minuten im Sandbad bei ca. 150 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird kurz abgekühlt und mit 80 mL Natronlauge ($c= 1 \text{ mol/L}$) versetzt. Nach Zugabe

eines Magnetrührstäbchens wird vorsichtig der Magnetrührer angestellt. Anschließend wird die Suspension 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Suspension etwas abgekühlt ist und sich der verbliebene Feststoff abgesetzt hat, wird die Lösung vom Feststoff abdekantiert und dabei in 45 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) langsam unter starkem Rühren eingetragen. Dabei wird ein Glasstab angesetzt, um den Teekanneneffekt zu vermeiden. Es wird das zuvor benutzte Magnetrührstäbchen verwendet, um das Fällungsbad auf dem Magnetrührer zu rühren. Es fällt ein gelb-oranger bis roter Feststoff aus.

Die saure Suspension wird über einen Büchner-Trichter filtriert und der Filterkuchen wird mit etwa 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen. Achtung: Das Filtrat tendiert zum Schäumen.

Der Feststoff wird bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Das getrocknete Produkt wird gewogen.

Ca. 50 mg der bereitgestellten Fluoresceinprobe werden in einen 100 mL-Messkolben eingewogen und in Natronlauge ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) gelöst. Anschließend wird bis zur Eichmarke mit Natronlauge ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) ergänzt. Die Absorption wird bei $\lambda = 490 \text{ nm}$ an einer 1:100 Verdünnung ermittelt.

Entsorgung:

Flüssige Materialien werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt. Die Filtrierpapiere können in den Restmüll gegeben werden.

- Bestimmen Sie die theoretische und Ihre Ausbeute in % bezogen auf Phthalsäureanhydrid.*
- Zeichnen Sie Strukturformeln des Produktes sowohl im Basischen, als auch im Sauren.*
- Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 490 \text{ nm}$.*

Geben Sie Ihr Produkt, nachdem Sie die Ausbeute bestimmt haben, in dem bereitgestellten Becherglas beim Assistenten ab. Tragen Sie die Nummer Ihres Becherglases auf dem Antwortbogen ein.

In Anlehnung an das Praktikumsskript Organische Chemie – Basis der Universität Bielefeld (Sommersemester 2018).

Aufgabe 4-12

Quantitative Bestimmung von Wasserstoffperoxid in Haarfärbemitteln (20 Punkte)

In dieser Aufgabe wird der Wasserstoffperoxidgehalt von Haarfärbemitteln quantifiziert. 3 Proben sollen an Hand des Ergebnisses einer Tönungs-, einer Aufhellungs- und einer Blondierungscreme zugeordnet werden.

Arbeitsmaterialien:

Geräte:

Analysenwaage, Magnetrührer, 1 x Magnetrührstäbchen, Magnetangel, 3 x 100 mL-Messkolben mit Stopfen, 10 mL-Vollpipette, Peleusball, 3 x 300 mL-Erlenmeyerkolben, 3 x 3 mL-Pasteurpipette, 50 mL-Messzylinder, kleines Becherglas mit Uhrglas, 25 mL-Bürette, Bürettentrichter, Stativ, Bürettenklammer

Chemikalien:

Entwickler-Emulsion	
Kaliumpermanganat-Maßlösung $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$	
verdünnte Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$	

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

Durchführung:

Etwa 2,5 g der wasserstoffperoxidhaltigen Entwickler-Emulsion des Haarfärbemittels werden auf der Analysenwaage in einen 100 mL-Messkolben mit Hilfe einer Pasteurpipette genau eingewogen. Der Messkolben wird mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und vorsichtig durchmischt. (Starkes Schäumen!) Von dieser Lösung werden 10,0 mL mit einer Vollpipette entnommen und in einem 300 mL-Erlenmeyerkolben überführt. Mit demineralisiertem Wasser wird auf ein Arbeitsvolumen von 100 mL ergänzt. Anschließend werden 40 mL verdünnte Schwefelsäure ($c=2 \text{ mol/L}$) zugesetzt und mit Kaliumpermanganat-Maßlösung ($c= 0,02 \text{ mol/L}$) bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung titriert. Hierbei soll mit einem Magnetrührer gerührt werden.

Entsorgung:

Die austitrierten Lösungen als auch der Rest der Kaliumpermanganat-Lösung werden in den Abfallbehälter für wässrige, saure Schwermetallabfälle entsorgt.

Aufgaben:

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Titration auf und berechnen Sie die Konzentration von Wasserstoffperoxid in den verfügbaren Haarfärbemitteln.
- Ordnen Sie die erhaltenen Proben je einer Tönungs- (niedrige Konzentration), einer Aufhellungs- (mittlere Konzentration) und einer Blondierungscreme (hohe Konzentration) zu.

Aufgabe 4-13**Trennung und Qualitative Analyse von Erkältungsmedikamenten (40 Punkte)**

Sie erhalten ein Kombipräparat zur Behandlung von Erkältungskrankheiten. Dieses besteht aus den Wirkstoffen Ibuprofen und Pseudo-Ephedrin. Die Wirkstoffzusammensetzung soll untersucht werden.

Geräte:

Analysenwaage, Stativ, Klemme, Stativring, 2 Muffen, Pinzette, Mörser mit Pistill, 100 mL-Becherglas, Spatel, 40 mL-Messzylinder, 25 mL-Messzylinder, 1 mL-Messpipette, 5 mL-Messpipette, 3 mL Pasteurpipette, pH-Papier, 2 x Filtrierpapier, Trichter, 2 x Uhrglas, Scheidetrichter mit Stopfen, 250 mL-Erlenmeyerkolben, 2 x 100 mL-Rundkolben, 2 x Korkring, Trockenschrank, Rotationsverdampfer, 250 mL-Becherglas (hohe Form), 10 μL -Kapillaren, UV-

Lampe, 25 mL-Bürette, Bürettentrichter, Bürettenklammer, 100 mL-PET-Flasche (mit Spritzaufsatz zum Befüllen der Bürette)Chemikalien:

verdünnte Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$	
verdünnte Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$	
Natronlauge-Maßlösung $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/L}$	
Kieselgel auf DC-Platte	
Ibuprofen, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (s) und Pseudo-Ephedrin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (s) in Tablettenform	
Ibuprofen, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (s) in Probengefäß als Referenz für DC	
Ethylacetat	
Hexan	
konzentrierte Essigsäure, $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 97\%$	
Natriumsulfat	
Ethanol, vergällt 96%	
Phenolphthalein-Indikatorlösung	

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen! Achtung: Lösungsmittel von heißen Oberflächen fern halten!
Die Extraktion und die Dünnschichtchromatographie werden im Abzug durchgeführt!

Durchführung:

Jeweils zwei Tabletten werden im Mörser zu einem feinen Pulver vermahlen und hiervon werden 250-300 mg in ein 100 mL-Becherglas eingewogen. Anschließend werden die Wirkstoffe in einer Mischung aus 20 mL Ethylacetat, 10 mL Wasser und 0,4 mL verdünnter Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) gelöst. Bestimmen Sie den pH-Wert. Das Filtrierpapier wird gewogen und die Suspension wird über das tarierte Filtrierpapier in den Scheidetrichter filtriert. Wenn die organische Phase nicht vernünftig durchläuft, wird das Filtrierpapier mit wenig (!) Ethanol befeuchtet. Das tarierte Filtrierpapier wird mit wenig Ethylacetat nachgewaschen und auf einem Uhrglas im Trockenschrank bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zwei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die

organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet, in einen tarierten Rundkolben überführt und bei einem Betreuer abgegeben. Dieser rotiert die Lösung für Sie ein. Anschließend wird das trockene Produkt gewogen. (OP1)

Zur wässrigen Phase werden 0,2 mL Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/L}$) gegeben, der pH-Wert bestimmt und 3 Mal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und in einen tarierten Rundkolben überführt und bei einem Betreuer abgegeben. Dieser rotiert die Lösung für Sie ein. Das trockene Produkt wird gewogen. (OP2)

OP1 wird in 20 mL Ethanol und OP2 in 1 mL Ethanol aufgenommen und als nächstes werden diese Lösungen auf eine DC-Platte aufgetragen. Für die Referenzlösung wird Ibuprofen in 0,5 mL Ethylacetat aufgenommen. Die DC wird mit Ethylacetat / Hexan / CH_3COOH 25/75/5 als Laufmittel entwickelt. Die Laufmittelfront wird markiert und die DC im UV-Licht (366 nm) ausgewertet.

Die ethanolische Lösung von OP1 wird mit wenigen Tropfen Phenolphthalein-Indikatorlösung versetzt und mit Natronlauge-Maßlösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$) bis zur leichten Rosafärbung titriert.

Aufgaben:

- a) *Tragen Sie die bestimmten pH-Werte in Ihren Antwortbogen ein.*
- b) *Tragen Sie auf Ihrem Antwortbogen ein, wie viel Rückstand 1. auf dem Filtrierpapier, 2. in OP1 und 3. in OP2 erhalten wurden!*
- c) *Skizzieren Sie das erhaltene Dünnschichtchromatogramm und tragen Sie die R_f -Werte ein. Ordnen Sie die Spots den Wirkstoffen zu.*
- d) *Benennen Sie die erhaltenen Rückstände!*
- e) *Ermitteln Sie den Wirkstoffgehalt der erhaltenen Tablette!*
- f) *Berechnen Sie aus der Titration die Reinheit des erhaltenen Wirkstoffs in OP1.*

Teil 2:

Die ChemieOlympiade

21. Juli – 28. Juli 2019

Theoretische Klausur und Lösungen und praktische Klausur

THEORETISCHE PRÜFUNG



51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

Making science together!

2019-07-26



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

Allgemeine Hinweise

- Die theoretische Prüfung umfasst 72 Seiten.
- Sie können mit der Arbeit beginnen, sobald das „Start“-Zeichen gegeben wird.
- Sie haben dann 5 Stunden Zeit für die Prüfung.
- Schreiben Sie alle Resultate und Antworten leserlich mit Kugelschreiber in die dafür vorgesehenen Antwortkästchen. Antworten außerhalb der Antwortkästchen werden nicht bewertet.
- Wenn Sie Notizpapier benötigen, verwenden Sie die Rückseiten der Aufgabenblätter. Bedenken Sie, dass nichts außerhalb der Antwortkästchen bewertet wird.
- Verwenden Sie lediglich den Stift und den Taschenrechner, welcher Ihnen zur Verfügung gestellt wurde.
- Die offizielle englische Version der Prüfung kann – allein zur Klärung von Unklarheiten - angefragt werden.
- Falls Sie während der Prüfung den Saal verlassen müssen (um etwas zu essen oder zu trinken bzw. die Toilette aufzusuchen), halten Sie die entsprechende Karte hoch. Eine Prüfungsaufsicht wird Sie dann begleiten.
- Für Multiple-Choice-Fragen: Falls Sie Ihre Antwort ändern möchten, malen Sie das Antwortkästchen vollständig aus und zeichnen Sie ein neues leeres Kästchen daneben.
- Die Prüfungsaufsicht wird 30 Minuten vor dem „Stop“-Zeichen eine Warnung geben.
- Unmittelbar nach dem „Stop“-Signal müssen Sie Ihre Arbeit beenden, spätestens aber nach einer halben Minute, ansonsten wird Ihre theoretische Prüfung mit 0 Punkten bewertet.
- Geben Sie das Prüfungsheft nach dem „Stop“-Signal in Ihren Umschlag zurück und warten Sie an Ihrem Platz. Eine Prüfungsaufsicht wird den Umschlag für Sie verschließen und einsammeln.

Viel Erfolg!

Inhaltsverzeichnis

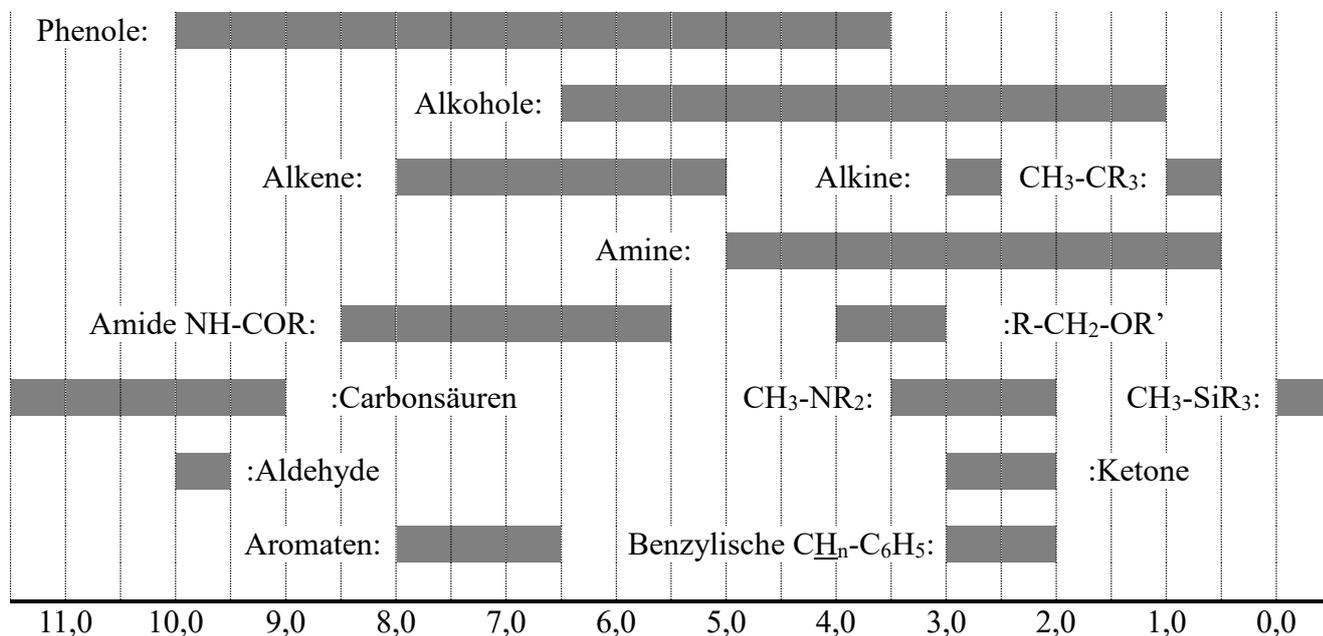
Diese theoretische Prüfung umfasst 9 unabhängige Aufgaben. Deren relative Gewichtung ist in Klammern angegeben.

Aufgabe T1: Unendlicher Kasten und Butadien	(6%)	S. 164
Aufgabe T2: Wasserstoffgewinnung durch Spaltung von Wasser	(7%)	S. 169
Aufgabe T3: Zum Silberchlorid	(5%)	S. 175
Aufgabe T4: Vom Schwarzpulver zur Entdeckung des Iods	(7%)	S. 182
Aufgabe T5: Azobenzen – β -Cyclodextrin – Komplexe zur Bildung von Nanomaschinen	(8%)	S. 190
Aufgabe T6: Charakterisierung eines Block-Copolymers	(8%)	S. 199
Aufgabe T7: Ringrotation in einem [2]Catenan	(6%)	S. 209
Aufgabe T8: Identifikation und Synthese von Inositolen	(6%)	S. 216
Aufgabe T9: Synthese von Levobupivacain	(7%)	S. 222

Physikalische Konstanten und Gleichungen

In diesen Aufgaben wird angenommen, dass die Aktivitäten aller Spezies in wässriger Lösung gut durch ihre jeweilige Konzentration in mol L⁻¹ angenähert werden können. Zur weiteren Vereinfachung von Formeln wird die Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ weggelassen.

Avogadrokonstante:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante:	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Standarddruck:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosphärendruck:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Nullpunkt der Celsius-Skala:	273,15 K
Faradaykonstante:	$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
Kilowattstunde:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Vakuumlichtgeschwindigkeit:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Elementarladung:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektrische Leistung:	$P = \Delta E \cdot I$
Wirkungsgrad:	$\eta = P_{\text{erhalten}}/P_{\text{eingesetzt}}$
Planck-Beziehung:	$E = hc/\lambda$
Ideales Gasgesetz:	$pV = nRT$
Gibbs Energie:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{Zelle}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaktionsquotient Q einer Reaktion $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} \rightleftharpoons c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson - Hasselbalch Gleichung:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst - Gleichung:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
wobei Q der Reaktionsquotient der Reduktionshalbgleichung ist	bei $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \epsilon l c$
Integrale Geschwindigkeitsgesetze	
- Nullte Ordnung:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- Erste Ordnung:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Zweite Ordnung:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Halbwertszeit bei erster Ordnung:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Zahlenmittel der Molmasse M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Gewichtsmittel der Molmasse M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersitätsindex I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

¹H NMR**Chemische Verschiebung von Wasserstoff (in ppm / TMS)****H-H Kopplungskonstanten (in Hz)**

Wasserstoffart	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC-CR_2H_b$	2-12 falls frei drehbar: 6-8 ax.-ax. (Cyclohexan): 8-12 ax.-eq. oder eq.-eq. (Cyclohexan): 2-5
$R_2H_aC-CR_2-CR_2H_b$	falls frei drehbar: < 0,1 ansonsten (starr): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)-CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR-CR_2H_b$	0,5-2,5

eq. = äquatorial, ax. = axial

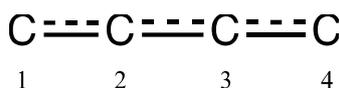
IR-Spektroskopie-Tabelle

Schwingungsmodus	σ (cm ⁻¹)	Intensität
Alkohole O—H (Streckung)	3600-3200	stark
Carbonsäure O—H (Streckung)	3600-2500	stark
N—H (Streckung)	3500-3350	stark
\equiv C—H (Streckung)	3300	stark
=C—H (Streckung)	3100-3000	schwach
C—H (Streckung)	2950-2840	schwach
—(CO)—H (Streckung)	2900-2800	schwach
C \equiv N (Streckung)	2250	stark
C \equiv C (Streckung)	2260-2100	variabel
Aldehyd C=O (Streckung)	1740-1720	stark
Anhydrid C=O (Streckung)	1840-1800; 1780-1740	schwach; stark
Ester C=O (Streckung)	1750-1720	stark
Keton C=O (Streckung)	1745-1715	stark
Amid C=O (Streckung)	1700-1500	stark
Alken C=C (Streckung)	1680-1600	schwach
Aromaten C=C (Streckung)	1600-1400	schwach
CH ₂ (Biegung/Beugung)	1480-1440	mittel-stark
CH ₃ (Biegung/Beugung)	1465-1440; 1390-1365	mittel-stark
C—O—C (Streckung)	1250-1050	stark
C—OH (Streckung)	1200-1020	stark
NO ₂ (Streckung)	1600-1500; 1400-1300	stark

Aufgabe T1 6% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Gesamt
	max. Punkte	3	4	4	2	3	2	2	4,5	2,5	3	3	33
	Punkte												

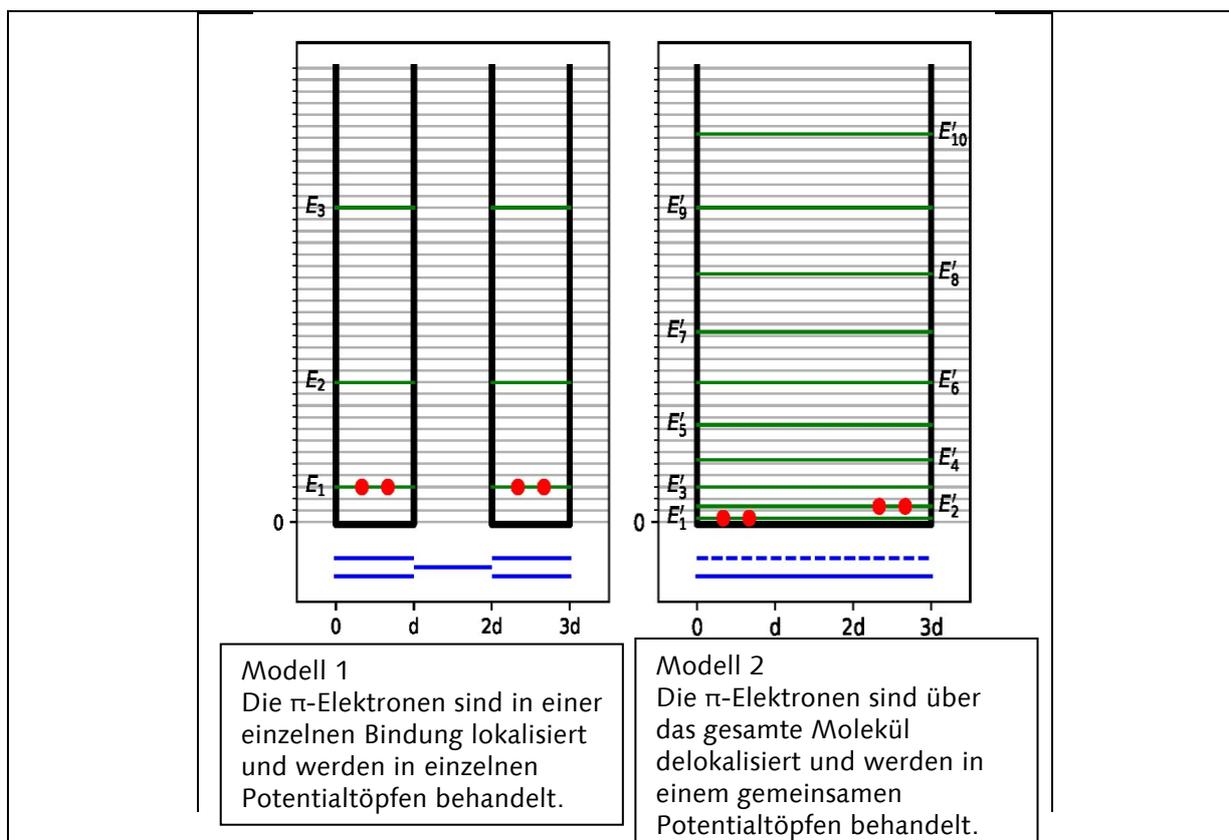
Aufgabe T1: Unendlicher Kasten und Butadien

Das Molekül Buta-1,3-dien wird oft als $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen geschrieben. Dennoch wird dessen chemische Reaktivität durch diese Beschreibung nicht hinreichend erfasst und eine Beschreibung durch π -Elektronen, verteilt entlang aller 3 Bindungen, ist zweckmäßiger:



Dieses System kann als eindimensionaler Kasten (*d.h.* unendlich tiefer Potentialtopf), in dem sich die Elektronen frei bewegen können, beschrieben werden. Die Energie eines Elektrons in einem solchen unendlich tiefen Kasten der Länge L ist: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ mit n als ganze Zahl **größer Null**.

- Zwei verschiedene Modelle werden untersucht. **Skizzieren** Sie mindestens die drei niedrigsten Energielevel E_n **für beide Modelle** in den dazugehörigen Diagrammen. Zeigen Sie dabei, dass die relativen Energieniveaus sich zwischen den verschiedenen Modellen unterscheiden.



- Platzieren** Sie die π -Elektronen für Modell 1 in das vorherige Diagramm und **drücken** Sie die Gesamtenergie des π -Systems von Modell 1 in Abhängigkeit h , m_e und d aus.

$$E(1) = 2 \times 2E_1 = \frac{h^2}{2m_e d^2}$$

3. **Platzieren** Sie die π -Elektronen für Modell 2 in das vorherige Diagramm und **drücken** Sie die Gesamtenergie des π -Systems von Modell 2 in Abhängigkeit h , m_e und d aus.

$$E(2) = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{36m_e d^2}$$

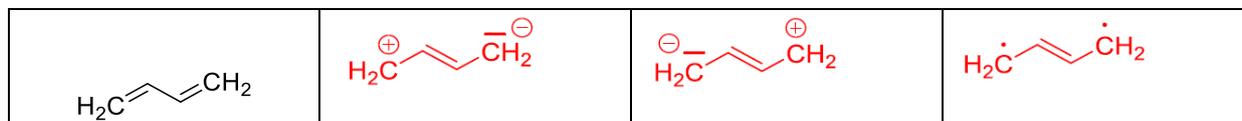
Die Konjugationsenergie ist die Gesamtenergie des tatsächlichen π -Systems abzüglich der Summe der Energien von Ethenmolekülen mit der gleichen Anzahl an Elektronen.

4. **Drücken** Sie die Konjugationsenergie ΔE_c von Butadien in Abhängigkeit von h , m_e und d aus.

$$\Delta E_c = E(2) - E(1) = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}$$

Da die Modelle 1 und 2 zu stark vereinfacht sind, wird im Folgenden ein detaillierteres Modell eingeführt.

5. **Zeichnen** Sie drei andere Resonanzstrukturen von Butadien als Lewisstrukturformeln.



Um die Größe der Kohlenstoffatome miteinzubeziehen, wird Modell 2 wie folgt zu Modell 3 erweitert:

- Die neue Länge des Kastens ist L und reicht von 0 bis L ;
- Die Kohlenstoffatome befinden sich an den Punkten $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ und $7L/8$.

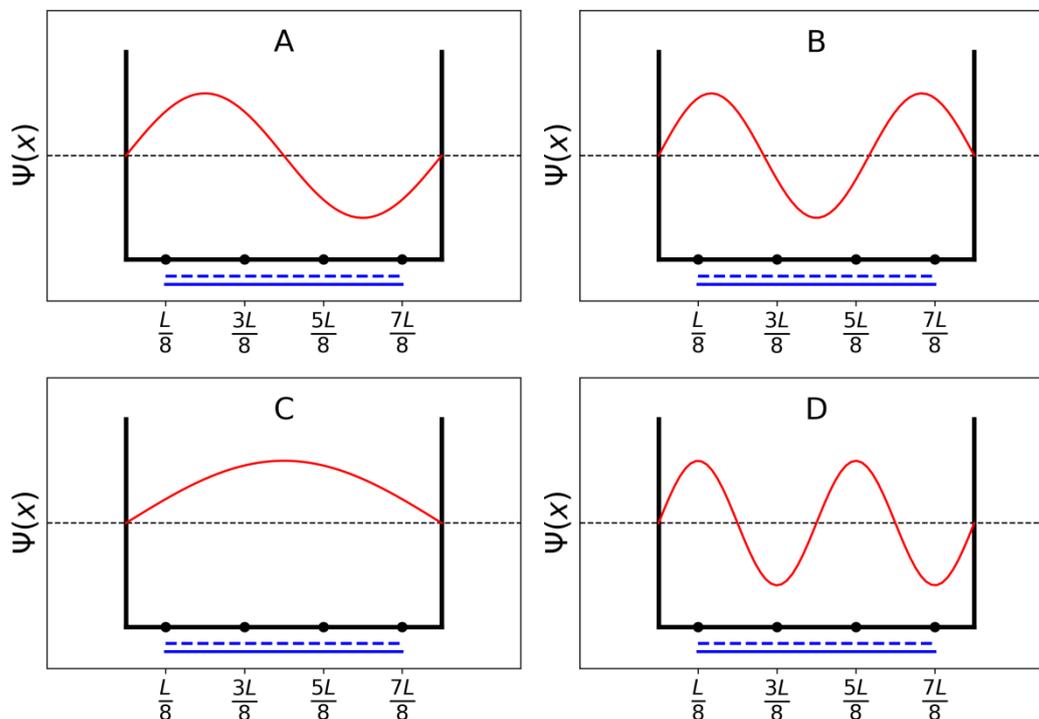
Für jedes Niveau n wird die π -Wellenfunktion beschrieben als:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

und die π -Elektronendichte für dieses System mit N π -Elektronen ist:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Die vier π -Wellenfunktion mit den entsprechenden Molekülorbitalen des π -System sind **in zufälliger Reihenfolge** nachfolgend dargestellt:



6. **Ordnen** Sie die Energien der vier π -Wellenfunktionen (E_A , E_B , E_C und E_D).

$$E_C < E_A < E_B < E_D$$

7. **Nennen** Sie die Orbitale (A, B, C oder D), welche in Butadien mit Elektronen gefüllt sind.

C und A

8. **Geben** Sie für Modell 3 die Werte der π -Wellenfunktionen ψ_n für die besetzten Niveaus an den Positionen 0, $L/4$ und $L/2$, für $n = 1$ und $n = 2$ in Abhängigkeit von L an.

$$\psi_1(0) = 0$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{1}{L}}$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\psi_2(0) = 0$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = 0$$

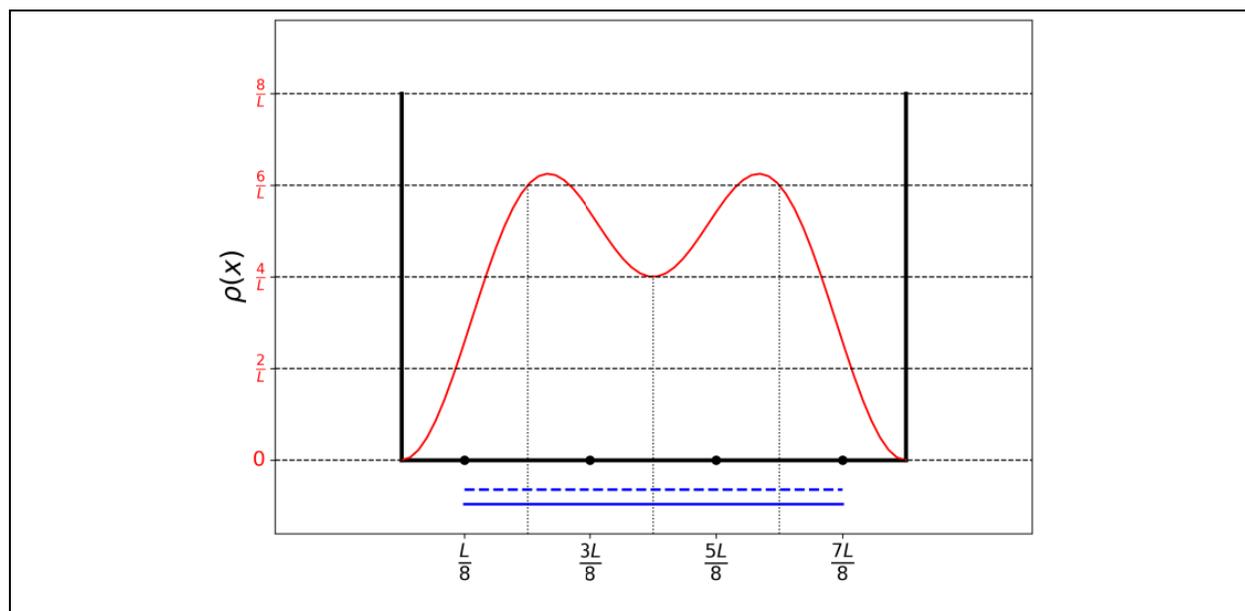
9. **Geben** Sie für Modell 3 die Werte der π -Elektronendichte an den Positionen 0, $L/4$ und $L/2$ an.

$$\rho(0) = 0$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{6}{L}$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L}$$

10. **Zeichnen** Sie die π -Elektronendichte zwischen 0 und L .



11. **Ordnen** Sie die folgenden CC-Bindungen (B1, B2, ..., B5) nach deren Bindungslängen. Verwenden Sie die Symbole = und <:

- B1: C1C2 im Butadienmolekül
 B2 : C2C3 im Butadienmolekül
 B3 : C3C4 im Butadienmolekül
 B4 : CC im Ethanmolekül
 B5 : CC im Ethenmolekül

B5 < B1 = B3 < B2 < B4

Aufgabe T2	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Gesamt
7% der Gesamtpunkte	max. Punkte	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Punkte											

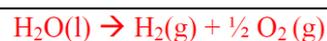
Aufgabe T2: Wasserstoffgewinnung durch Spaltung von Wasser

Daten:

Verbindung	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Molekularer Wasserstoff (H₂) kann als Alternative zu fossilen Brennstoffen verwendet werden. Die größte Herausforderung dabei liegt in der Senkung der Kosten und der Umweltbelastung in der Produktion von H₂. In dieser Hinsicht ist die Spaltung von Wasser eine vielversprechende Zukunftstechnologie.

1. **Schreiben** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Spaltung von flüssigem Wasser auf. Verwenden Sie einen stöchiometrischen Koeffizienten von 1 für Wasser.



2. Begründen Sie anhand einer Berechnung, ob die Reaktion bei 298 K spontan abläuft. Verwenden Sie nur die angegebenen thermodynamischen Daten.

Berechnung:

$$\Delta_r H^\circ = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 163,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{At } 298 \text{ K, } \Delta_r G^\circ = 237,1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

$$\text{Or } K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 2,75 \times 10^{-42} = 10^{-41,6} \ll 1$$

Läuft die Reaktion spontan ab?

Ja

No

Die Spaltung von Wasser kann elektrochemisch mit zwei Elektroden, die mit einem Generator verbunden sind, in einem sauren Wasserbad durchgeführt werden (siehe Abb. 1). Gasblasen bilden sich an beiden Elektroden.

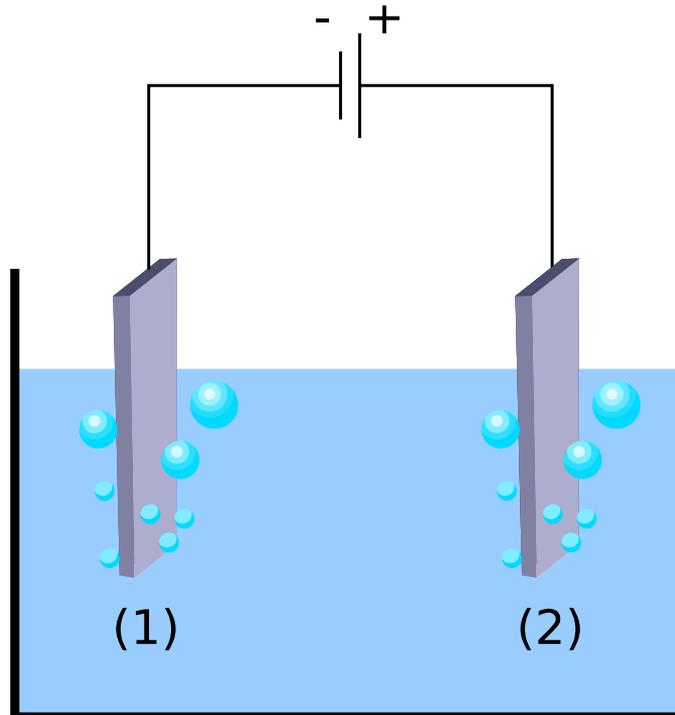


Abb. 1 – Elektrochemische Zelle zur Spaltung von Wasser.

3. **Notieren** Sie die ausgeglichenen Halbzellgleichungen für beide Elektroden.

Elektrode (1): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Elektrode (2): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

4. **Bestimmen** Sie ausgehend von den thermodynamischen Daten (oder Frage 2) den Wert ΔE_{th} zwischen den Elektroden bei 298 K (auf 3 Nachkommastellen genau). Nehmen Sie dazu an, dass Reaktanden und Produkte in ihrem Standardzustand vorliegen. Vergleichen Sie Ihr Resultat mit der tatsächlich anzulegenden Spannung $\Delta E_{\text{angelegt}}$, damit die Reaktion abläuft. **Kreuzen** Sie die richtige Bedingung an.

Berechnung:

$\Delta E_{\text{angelegt}} < \Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ / 2F$

$\Delta E_{\text{th}} > \Delta_r G^\circ / 2F = 237,1 \times 10^3 / (2 \times 96485)$

$\Delta E_{\text{angelegt}} = \Delta E_{\text{th}}$

$\Delta E_{\text{angelegt}} > \Delta E_{\text{th}}$, wobei $\Delta E_{\text{th}} = 1,229$ V (auf 3 Nachkommastellen)

$\Delta E_{\text{angelegt}} < \Delta E_{\text{th}}$

Falls Sie ΔE_{th} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe 1,200 V als Wert an.

Experimentell wird eine höhere Spannung benötigt, um die Spaltung von Wasser zu erreichen. Für eine vorgegebene Pt-Kathode hängt die notwendige Mindestspannung ΔE_{min} für die Wasserspaltung wie folgt vom Anodenmaterial ab:

Anode	ΔE_{\min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Der Unterschied zwischen ΔE_{\min} und ΔE_{th} verursacht Energieverluste eines solchen Geräts.

5. **Geben** Sie für ein solches Gerät den allgemeinen Ausdruck der Leistungseffizienz η_{elec} (Anteil der eingesetzten Energie, welcher zu Wasserspaltung führt) in Abhängigkeit von ΔE_{th} und ΔE_{\min} an. **Berechnen** Sie weiter die Leistungseffizienz der Wasserelektrolyse für eine Pt-Kathode und eine Fe₂O₃-Anode. **Geben** Sie die effizienteste Anode unter der Annahme einer identischen Stromstärke I an.

$$\eta_{\text{elec}} = P_{\text{eff}}/P_{\text{applied}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\min}}$$

Leistungseffizienz für eine Pt-Kathode und eine Fe₂O₃-Anode:

$$\eta_{\text{elec}} = 1,229/1,9 = 65\% \quad (\eta_{\text{elec}} = 63\% \text{ wenn benutzt } E_{\text{th}} = 1,200 \text{ V})$$

Effizienteste Anode: IrO_x

Falls Sie η_{elec} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe den Wert $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ an.

Eine Alternative zur Wasserelektrolyse ist die direkte, photokatalytische Wasserspaltung, bei der ein Halbleiter durch die Absorption von Licht aktiviert wird.

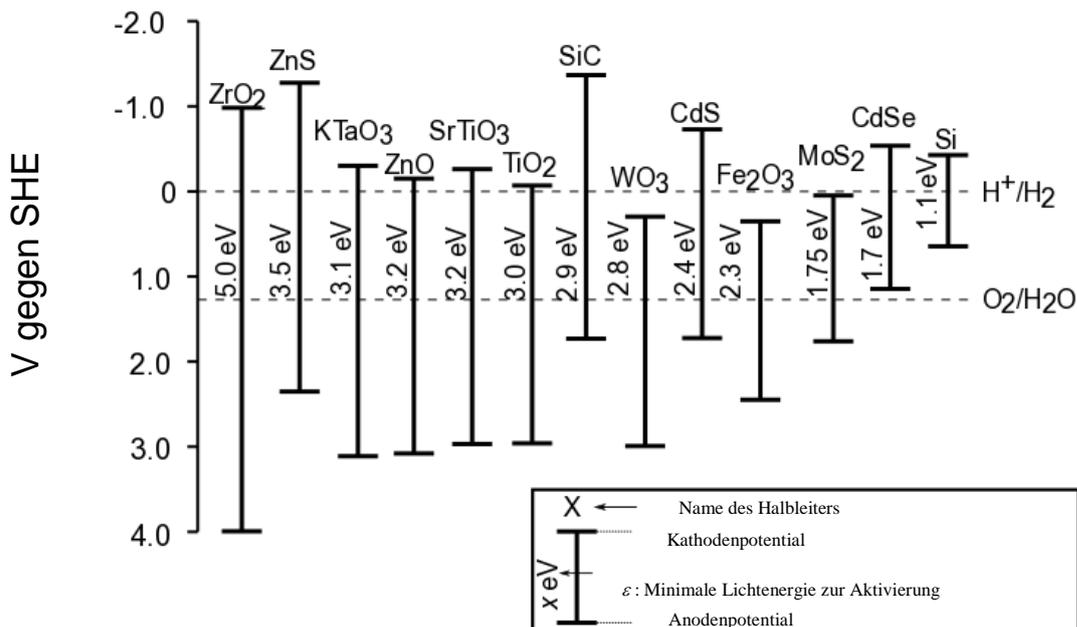


Abb. 2 – Bedingung für die Aktivierung und entsprechende Elektrodenpotentiale für verschiedene Halbleiter. Gestrichelte Linien geben die Potentiale für die Wasseroxidation und -reduktion an. Wasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode, SHE).

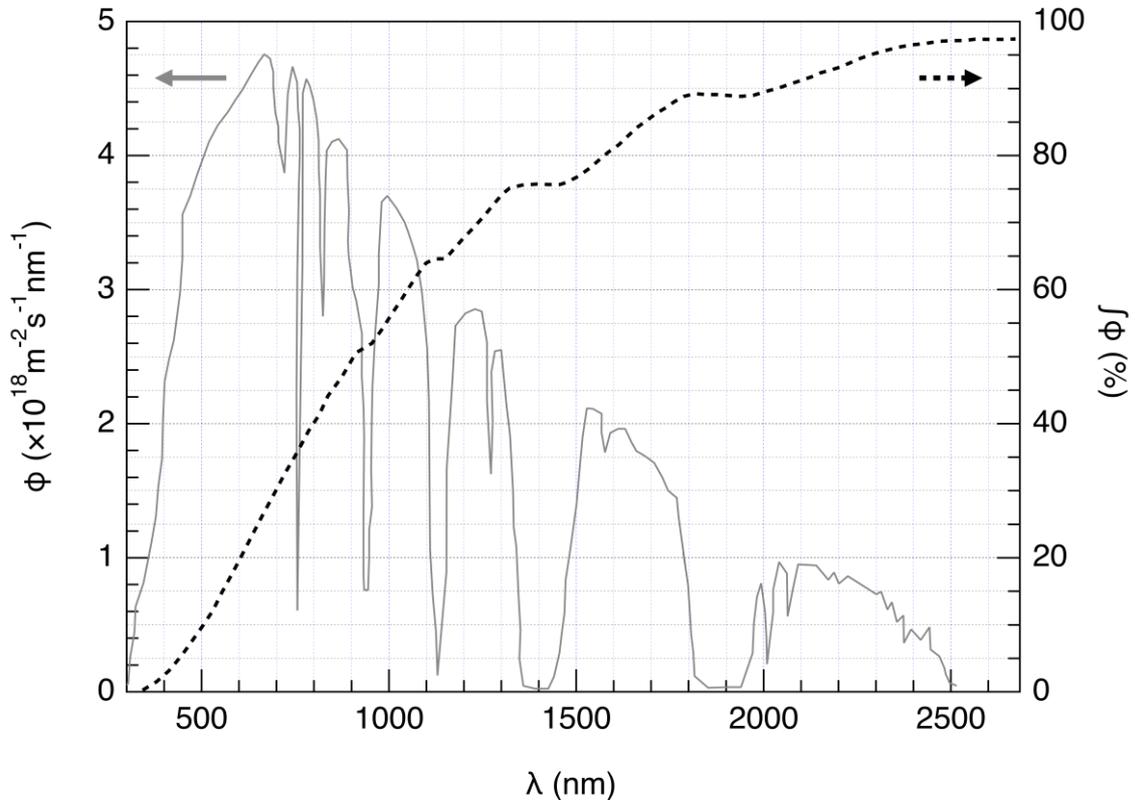


Abb. 3 – Linke Achse: Solarer Photonenfluss ϕ . Der Photonenfluss ist die Anzahl an Photonen, welche pro Fläche und Zeit auf einen Halbleiter auftreffen. -- Rechte Achse und gestrichelte Linie: Integrierter (engl.: cumulative) Photonenfluss (d.h. Anteil des Photonenflusses mit kürzerer Wellenlänge).

6. **Schätzen** Sie den Anteil des solaren Photonenflusses ab, welcher die folgenden Halbleiter aktivieren kann: TiO_2 , CdS , Si . **Geben** Sie ausdrücklich die Gleichungen und Einheiten an, welche Sie für Ihre Berechnungen benutzen.

Explanation / calculation:

$$E(\text{J}) = hc / \lambda \quad \text{so } E(\text{eV}) = hc / \lambda e$$

$$\lambda = (hc/e)(1/E) = 1,240 \cdot 10^{-6} / E \text{ (m)} \quad \lambda = 1240/E \text{ (nm)}$$

$$\text{TiO}_2 \quad \lambda = 1240/3,0 = 413 \text{ nm}$$

$$\text{CdS} \quad \lambda = 1240/2,4 = 517 \text{ nm}$$

$$\text{Si} \quad \lambda = 1240/1,1 = 1127 \text{ nm}$$

Graphical determination of % according to the λ values.

Ungefährer Anteil

TiO ₂	1%
CdS	15%
Si	65%

Die Aktivierung eines Halbleiters verändert dessen Oberflächenpotentiale so, dass dieser als zwei Elektroden mit verschiedenen Potentialen betrachtet werden kann.

7. **Wählen** Sie in der folgenden Liste die Halbleiter, welche nach Aktivierung sowohl als Kathode als auch als Anode für die Spaltung von Wasser dienen können. Verwenden Sie die Daten aus Abb. 2.

<input checked="" type="checkbox"/> ZrO ₂	<input checked="" type="checkbox"/> ZnO	<input checked="" type="checkbox"/> TiO ₂	<input type="checkbox"/> WO ₃
<input checked="" type="checkbox"/> CdS	<input type="checkbox"/> Fe ₂ O ₃	<input type="checkbox"/> CdSe	<input type="checkbox"/> Si

8. **Geben** Sie den Halbleiter an, welcher bei einer gegebenen Lichteinstrahlung am effizientesten für die Spaltung von Wasser ist, wenn dieser Halbleiter sowohl als Kathode als auch als Anode verwendet wird.

CdS

Vor Kurzem wurde die Entwicklung von H₂ und O₂ bei $T = 25\text{ °C}$ und p_{atm} an einem Halbleiter untersucht, welcher mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt wurde. Bei einer auftreffenden Lichtleistung von $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ auf einer Photoelektrode mit einer Fläche von $S = 16\text{ mm}^2$, wurde eine Entwicklung von $V = 0,37\text{ cm}^3$ an H₂(g) nach der Zeit $\Delta t = 1\text{ Stunde}$ gemessen.

9. **Berechnen** Sie die Leistungseffizienz η_{direkt} der Umsetzung.

Berechnung:

Lichtenergie

$$E = P \times S \times \Delta t = 10^3 \times 3600 \times 16 \times 10^{-6} = 58\text{ J}$$

Energie, enthalten in H₂

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = 1,013 \times 10^5 \times 0,37 \times \frac{10^{-6}}{(8,314 \times 298)} = 15\text{ }\mu\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2) \times \Delta_r G^\circ = 3,6\text{ J}$$

$$\text{Energieeffizienz: } \eta_{\text{direkt}} = \frac{3,6}{58} = 6,2\%$$

$$\eta_{\text{direkt}} = 6,2\%$$

Falls Sie η_{direkt} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe $\eta_{\text{direkt}} = 10\%$ an.

Folglich können zwei Methoden zur Wasserstofferzeugung mittels Sonnenenergie verglichen werden: direkte Photokatalyse und indirekte Photoelektrolyse unter Verwendung eines Photovoltaikmoduls und einer Elektrolyseapparatur. Die Effizienz kommerzieller Photovoltaikmodule liegt etwa bei $\eta_{\text{Modul}} = 20\%$.

10. **Vergleichen** Sie die Leistungseffizienz beider Methoden, η_{direkt} und η_{indirekt} , wobei bei der Elektrolyse Fe_2O_3 - und Pt-Elektroden verwendet werden.

Berechnung:

Direkte Photokatalyse: $\eta_{\text{direct}} = 6,2 \%$

Indirekte Photokatalyse:

$\eta_{\text{indirect}} = 0,65 \times 0,20 = 13 \%$

(falls mit den gegebenen Werten gerechnet: $0,75 \times 0,20 = 12 \%$)

Die indirekte Photokatalyse ist am effektivsten:

$\eta_{\text{direkt}} > \eta_{\text{indirekt}}$

$\eta_{\text{direkt}} \approx \eta_{\text{indirekt}}$

$\eta_{\text{direkt}} < \eta_{\text{indirekt}}$

Aufgabe T3 5% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Gesamt
	max. Pkt.	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Punkte													

Aufgabe T3: Zum Silberchlorid

Daten bei 298K

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

Bildungskonstante des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potentiale bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode:

Standardpotential von $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$

Potential von $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (in Meerwasser): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Teil A: Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac

Die folgenden Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac (frz. Chemiker und Physiker, 1778–1850) betreffen einige Eigenschaften von Silberchlorid.

Zitat A: „Ich spreche nun über Silberchlorid, einen milchig-weißen Feststoff. Er kann leicht erhalten werden, wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine wässrige Lösung von Silbernitrat tropft.“

Zitat B: „Dieses Salz ist geschmacklos, da es schwerlöslich ist“

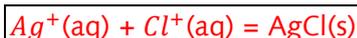
Zitat C: „Diese Verbindung ist völlig unlöslich in Alkohol und sogar in Säuren, ausgenommen konzentrierter Salzsäure, in welcher es sich gut löst.“

Zitat D: „Andererseits ist Silberchlorid sehr gut in wässriger Ammoniaklösung löslich.“

Zitat E: „Und dann können wir das Silberchlorid wieder zum Vorschein bringen, indem wir eine Säure hinzufügen, die mit dem Ammoniak reagiert.“

Zitat F: „Wenn Sie ein Silbergefäß verwenden, um Salzwasser aus dem Meer einzudampfen, erhalten Sie Natriumchlorid, welches mit einem milchig-weißen Feststoff verunreinigt ist.“

1. **Zitat A: Schreiben** Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Synthese von $\text{AgCl}(\text{s})$.



Jede ausgeglichene Reaktionsgleichung, die xx und xx beinhaltet, wird akzeptiert.

Jede Gleichung, die $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ oder $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ oder $\text{H}^+(\text{aq})$ beinhaltet, wird auch akzeptiert.

2. **Zitat B: Berechnen** Sie die Löslichkeit s von $\text{AgCl}(\text{s})$ in Wasser bei 298 K in mol L^{-1} .

Berechnung :



$$/ \quad 0 \quad 0$$

$$/ \quad s \quad s$$

$$\text{So } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

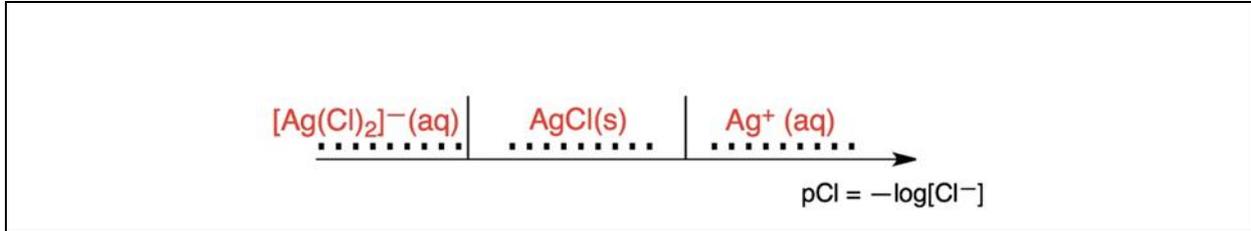
$$K_{s1} = s^2$$

$$\text{so } s = \sqrt{K_{s1}} = \sqrt{10^{-pK_{s1}}} = \sqrt{10^{-9,7}}$$

$$s = 1,41 \times 10^{-5} \quad \text{mol L}^{-1}$$

$$s = 1,01 \times 10^{-5} \quad \text{mol L}^{-1} \text{ wird akzeptiert.}$$

3. **Zitat C:** In Lösung mit hoher Chloridionenkonzentration wird ein Komplex mit dem stöchiometrischen Verhältnis 1:2 gebildet. Gegeben ist eine rein qualitative Achse, entlang derer pCl von links nach rechts größer wird. **Schreiben** Sie auf die vorgesehenen Linien die jeweils vorherrschende Silberspezies. Zahlenwerte für pCl an den Grenzen werden nicht von Ihnen erwartet.



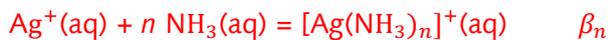
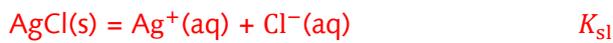
Zitat D: Bei Zusatz von Ammoniak zu Silberchlorid wird ein Komplex mit festgelegter Stöchiometrie n gebildet.

4. **Schreiben** Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Bildung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ aus Silberchlorid auf und **berechnen** Sie die entsprechende Gleichgewichtskonstante.

Gleichung:



Berechnung:



$$K = K_{\text{sl}}\beta_n$$

$$K = 10^{-9,7+7,2} = 10^{-2,5} = 3,16 \times 10^{-3}$$

Wenn Sie K nicht berechnen können,
verwenden Sie den folgenden Wert für den Rest der Aufgabe: $K = 10^{-3}$

5. Zu 0,1 mol Silberchlorid in 1 L Wasser wird Ammoniak zugesetzt, bis das letzte Körnchen Feststoff verschwindet. In diesem Moment ist $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Ermitteln** Sie die Stöchiometrie des Komplexes unter Vernachlässigung von Verdünnungseffekten.

Berechnung:

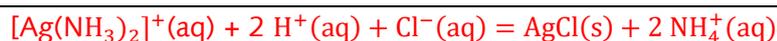
Letzter Korn des Feststoffes: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$

$$K^\circ = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n}$$

$$n = \frac{\log\left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+][\text{Cl}^-]}{K^\circ}\right)}{\log([\text{NH}_3])}$$

$n = 2$ (Wenn $K = 10^{-3}$ benutzt wird, wird $n = 4$ herausgefunden.)

6. **Schreiben** Sie die ausgeglichene Gleichung für die chemische Reaktion aus **Zitat E**.



7. Wir nehmen an, dass Meerwasser leicht basisch und reich an Sauerstoff ist, und dass metallisches Silber den Sauerstoff unter diesen Bedingungen reduzieren kann. **Geben** Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Bildung des in **Zitat F** erwähnten Feststoffes an. Wählen Sie dabei den stöchiometrischen Koeffizienten 1 für Sauerstoff. **Berechnen** Sie die entsprechende Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

Gleichung:



Berechnung:

Erste Möglichkeit:

$$K = 10^{(4/0,06)[E'(\frac{\text{O}_2}{\text{HO}^-}) - E^\circ(\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}})]}$$

Im Gleichgewicht sind alle Potentiale ausgeglichen, also:

$$E_{\text{eq}}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,06 \log(1/[\text{Cl}^-]) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\text{also: } E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log K_{S1} = 0,22 \text{ V}$$

$$K = 10^{\left(\frac{4}{0,06}\right)[0,75 - 0,22]} = 2,57 \times 10^{35}$$

$$\text{Wenn } \frac{RT \ln 10}{F} = 0,059 \text{ benutzt ist, dann } K = 10^{\frac{4}{0,059}[0,75 - 0,22]} = 2,57 \times 10^{35}$$

Oder zweite Möglichkeit:

$$K = \left(\frac{1}{K_{S1}}\right)^4 \times 10^{\frac{4}{0,059}[0,75 - 0,80]}$$

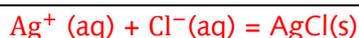
$$K = 2,93 \times 10^{35}$$

Wenn $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,059$ benutzt ist, dann $K = 2,57 \times 10^{35}$

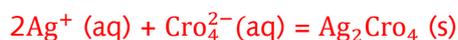
Teil B: Mohrsche Titration

In der Mohrschen Methode wird Cl^- mit Ag^+ in Gegenwart von Kaliumchromat (2K^+ , CrO_4^{2-}) titriert. Drei Tropfen ($\sim 0,5 \text{ mL}$) einer K_2CrO_4 Lösung mit etwa $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ werden zu $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ einer Natriumchloridlösung unbekannter Konzentration C_{Cl} gegeben. Diese Lösung wird dann mit Silbernitrat (Ag^+ , NO_3^-) mit $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ titriert, was sofort zur Bildung des Feststoffs **A** führt. Ein roter Niederschlag (Feststoff **B**) erscheint bei $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Schreiben** Sie ausgeglichene Gleichungen für die beiden Reaktionen in diesem Experiment. **Berechnen** Sie die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten.



$$K^{\circ}_1 = \frac{1}{K_{\text{S1}}} = 10^{9,7}$$



$$K^{\circ}_2 = \frac{1}{K_{\text{S2}}} = 10^{12}$$

9. **Identifizieren** Sie die Feststoffe.

Feststoff **A**: $\text{AgCl} (\text{s})$

Feststoff **B**: Ag_2CrO_4

10. **Berechnen** Sie die unbekannte Chloridkonzentration C_{Cl} in der Natriumchloridlösung

Berechnung:

Bei $V_{\text{Ag}} = 4,3 \text{ mL}$, $n_{\text{Ag}^+, \text{added}} = n_{\text{Cl}^-, \text{introduced}}$

Deshalb $C_{\text{Cl}} \times 20 = 0,05 \times V_{\text{Ag}}$

$$C_{\text{Cl}} = 0,011 \text{ mol L}^{-1}$$

Wenn Sie C_{Cl} nicht berechnen können, verwenden Sie $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ im Rest dieser Aufgabe.

11. **Berechnen** Sie das minimale Volumen $V_{Ag}(\text{min})$, bei dem $\text{AgCl}(\text{s})$ ausfällt.

Berechnung:

$\text{AgCl}(\text{s})$ schlägt nieder, sobald: $K_{s1} = Q_{r,\text{éq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

$$\text{Und } [\text{Cl}^-] = C_{Cl} \times \frac{20}{20,5 + V_{Ag}(\text{min})} \approx C_{Cl}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{0,05 \times V_{Ag}(\text{min})}{20,5 + V_{Ag}(\text{min})} \approx \frac{0,05 \times V_{Ag}(\text{min})}{20,5}$$

$$\text{Deshalb: } V_{Ag}(\text{min}) = \frac{20,5 \times K_{s1}}{0,05 \times [\text{Cl}^-]}$$

$$V_{Ag}(\text{min}) = 8,2 \times 10^{-6} \text{ mL mit } C_{Cl} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(V_{Ag}(\text{min}) = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mL falls keine Annäherung } [\text{Cl}^-] \approx C_{Cl})$$

$$V_{Ag}(\text{min}) = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ mL mit } C_{Cl} = 0,011 \text{ mol}^{-1}$$

$$(V_{Ag}(\text{min}) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mL falls keine Annäherung } [\text{Cl}^-] \approx C_{Cl})$$

12. **Berechnen** Sie die Restkonzentration an Chloridionen $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ an dem Punkt, wo Silberchromat auszufallen beginnt. **Begründen** Sie durch Vergleich zweier Werte, dass CrO_4^{2-} ein guter Indikator ist.

Berechnung:

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ fällt aus, sobald: $K_{s2} = Q_{r,\text{éq}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$

$$\text{In diesem Moment: } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{7,76 \times 10^{-3} \times 0,5}{20,5 + V_{Ag}} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Also: } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Also: } [\text{Cl}^-]_{\text{residual}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} ist ein guter Indikator, weil:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{residual}} \ll C$$

Aufgabe T4 7% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	Gesamt
	max. Pkt.	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Punkte									

Aufgabe T4: Vom Schwarzpulver zur Entdeckung des Iods

Im 19. Jh. hatte sich der französische Unternehmer B. Courtois auf die Produktion von Nitrat **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$), welches zur Schwarzpulverherstellung verwendet wird, spezialisiert. Ursprünglich wurde **A** aus Asien importiert. Später wurde es aus Nitrat **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) hergestellt, wobei eine Austauschreaktion mit der aus Algen erhaltenen Verbindung **C** erfolgt.

- A** und **B** sind wasserfreie Nitratsalze von Alkali- oder Erdalkalimetallen (M_A und M_B). Eines der Salze enthält mehr als 1 % (m/m) nichtmetallischer Verunreinigungen, das andere enthält 9 ± 3 % (m/m) Verunreinigungen. Die Gehalte der Metalle M_A und M_B der Proben betragen 38,4 % (m/m) bzw. 22,4 % (m/m). **Ermitteln** Sie die Formeln von **A** und **B** und begründen Sie Ihre Antwort durch **Berechnung**.

Wir wissen nicht, welches Nitrat, A oder B, welche Verunreinigung beinhaltet, weshalb beide Optionen geprüft werden müssen. Wir nehmen an, dass beide Nitratsalze zu weniger als 1% verunreinigt sind und prüfen, ob wir ein richtiges Metall in einer der Proben finden. 1% ist so ein geringer Anteil, weshalb er vernachlässigt werden kann.

$$w(M_X) = \frac{M(M_X)}{M(M_X\text{NO}_3)} \times 100\% \Rightarrow M(M_X\text{NO}_3) = \frac{M(M_X)}{w(M_X)} \times 100\% = \frac{M(\text{NO}_3^-)}{100 - w(M_X)} \times 100\%$$

Folglich ist der Anteil der Masse M_A in A 38,4% und von M_B in B 22,4%.

In A:

$$M(M_A) = M(M_A(\text{NO}_3)_m) - m \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62m}{1 - 0,384} - 62m = 38,65 \text{ mg mol}^{-1}$$

In B:

$$M(M_B) = M(M_B(\text{NO}_3)_n) - n \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,224} - 62n = 17,9 \text{ ng mol}^{-1}$$

Wir können für das zweite Nitrat nicht das richtige Metall finden, während für A, das Metall (M_A) Kalium ist ($n = 1$).

Deshalb haben wir für Nitrat B 6 bis 12% Verunreinigung. Das bedeutet, dass wir 88 bis 94% Nitrat haben. Wir müssen erneut die atomare Masse von M_B prüfen, da es zwei Möglichkeiten gibt, Na und Ca.

Der Masseanteil von M_B in B liegt zwischen:

$$M(M_B) = M(M_B(\text{NO}_3)_n) - n \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,238} - 62n = 19,36 \text{ ng mol}^{-1}$$

Und

$$M(M_B) = M(M_B (\text{NO}_3)_n) - m \times M(\text{NO}_3^-) = \frac{62n}{1-0,255} - 62n = 21,22 \text{ ng mol}^{-1}$$

Letzlich finden wir B: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ M_A : K und M_B : CaA: KNO_3 und B: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Um **A** zu erhalten wurden 262,2 g des Feststoffs **C** zu einer Lösung von 442,8 g **B** gegeben. **B** war dabei im Überschuss vorhanden. Als Ergebnis wurden 190,0 g eines weißen Niederschlags **D** gebildet und durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde eingedampft. Die danach erhaltene Feststoffmischung **E** wurde erhitzt, bis die Masse dieser Probe, die nun nur Nitrite (NO_2^-) enthielt, konstant war. Einziges gasförmiges Produkt war Sauerstoff: 60,48 L bei 0 °C und 1 atm (Sauerstoff wird als ideales Gas betrachtet).

2. **Berechnen** Sie die Zusammensetzung (in % m/m) der Mischung **E**. Bedenken Sie, dass diese nur **A** und **B** und keine weiteren Verunreinigungen enthielt und dass **C** in reinem, wasserfreien Zustand eingesetzt wurde.

Wir haben folgende Reaktion: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{C} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{D}_{(s)}$

Da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ im Überschuss vorhanden ist, ist C der begrenzende Reaktant. Der gesamte Stoff C wurde verbraucht und D fällt aus. Folglich stellt das Gemisch E ein Gemisch aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ im Überschuss und KNO_3 , welches gebildet wurde, dar. Durch Gebrauch des Massenerhaltungssatzes, können wir die Masse von Gemisch **E** berechnen:

$$m(\text{Nitrat}) = m(\text{A}) + m(\text{B}) - m(\text{D}) = 442,8 + 262,2 - 190 = 515 \text{ g}$$

Die Reaktion der Zersetzung beider Nitrats kann wie folgt beschrieben werden:



Jetzt können wir den Anteil des Sauerstoffes berechnen:

$$PV = n(\text{O}_2) \times RT$$

$$\rightarrow n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101,325 \times 60,48}{8,314 \times 273,15} = 2,7 \text{ mol}$$

[Es ist nicht nötig, den Anteil von O₂ zu berechnen, welcher der selbe ist, wie der anfängliche Anteil von Ca(NO₃)₂.]

Jetzt können wir die folgende Gleichung für die Stoffmenge schreiben unter der Annahme, dass A x g Masse hat und B (515-x) g Masse hat.

$$\frac{x}{2 \times 101} + \frac{515-x}{164} = 2,7 \rightarrow x = 383,8 \text{ g}$$

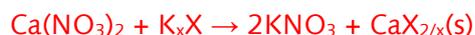
Also beträgt die Masse von A (KNO₃) 383,8g und die Masse von B 131,2 g (Ca(NO₃)₂).

Daraus folgt, dass w% (A)=74,5% und (B)=25,5% ist.

A: % (m/m) und **B:** % (m/m)

3. **Ermitteln** Sie die Formel der Verbindungen **C** und **D** und **schreiben** Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktion von **B** mit **C** auf.

Wir können die Reaktion der Entstehung von KNO₃ schreiben als:



Unser Ziel ist es, das Anion X^{X-} durch das Berechnen seiner molaren Masse, zu finden.

Wenn $n(\text{KNO}_3) = 383,8/101 = 3,8 \text{ mol}$ ist, dann ist die Menge $n(\text{CaX}_{2/x}) = 1,9 \text{ mol}$.

Dadurch, dass wir seine Masse (190g) kennen, erhalten wir die molare Masse von CaX_{2/x}:

$$M(\text{CaX}) = \frac{m}{n} = \frac{190}{1,9} = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

Die molare Masse von Ca ist 40 g mol⁻¹. Deshalb ist die molare Masse von X^{X-} $\times \frac{x}{2} = 60 \text{ g mol}^{-1}$ und sie korrespondiert zu Co₃²⁻ (zuerst stellen wir fest, dass X ein reines Element ist und wir stellen fest, dass es binär ist und Sauerstoff enthält).

C: K₂CO₃

und **D:** CaCO₃

Reaktion von **B** mit **C**:





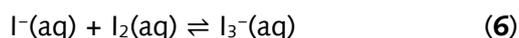
Um 1811 beobachtete Courtois bei der Arbeit mit Algenasche, dass Kupferkessel schneller als andere Kesselabgenutzt wurden. Als er dieses Phänomen näher untersuchte, kam seine Katze ins Labor und verschüttete konzentrierte Schwefelsäure über die getrocknete Algenasche. Sofort kamen violette Nebel aus dem Kessel (**1**, Schwefelsäure ist das Oxidationsmittel): Iod (I_2) war soeben von der Katze entdeckt worden. Iod war die Ursache für die Korrosion des Kupfers (**2**). Wegen der medizinischen Anwendbarkeit von Iod, eröffnete Courtois kurzerhand eine neue Manufaktur, um es dort allerdings durch Reaktion der Algen mit Chlor herzustellen (**3**).

Heute wird Iod aus einigen Ausgangsstoffen (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) oder (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**) hergestellt.

4. **Geben** Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktionen **1–5** an.

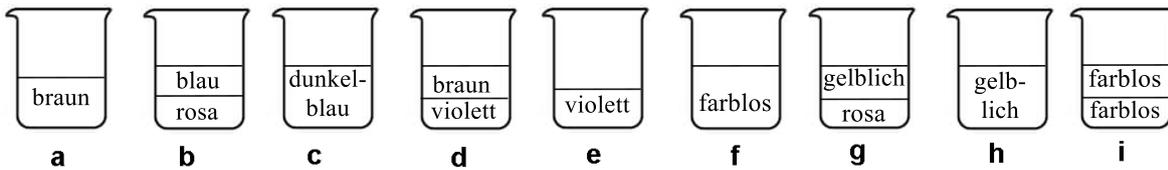
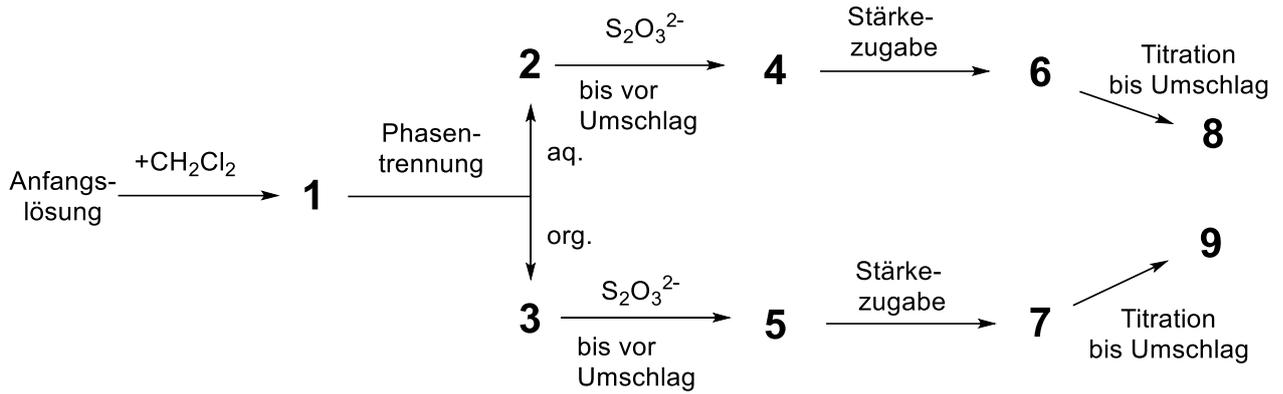
<p>1</p> <p>$2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (jede chemisch vernünftige Redox-Gleichung, die I_2 beinhaltet, wird akzeptiert)</p>
<p>2</p> <p>$2\text{Cu} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{CuI}$</p>
<p>3</p> <p>$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$</p>
<p>4</p> <p>$2\text{NO}_3^- + 6\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{NO}_3^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p>
<p>5</p> <p>$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>

Die Löslichkeit von Iod in Wasser ist sehr gering, wird aber durch Zusatz von Iodidionen deutlich erhöht. Zusammen bilden sie Ionen wie Triiodid, I_3^- :



Gleichgewicht (6) kann untersucht werden, indem man I_2 mit Dichlormethan extrahiert. Dabei lösen sich I^- und I_3^- nicht in organischen Lösungsmitteln, I_2 jedoch schon. Nach Extraktion ist Iod im Dichlormethan 15 mal konzentrierter als im Wasser.

Das folgende Experiment wurde durchgeführt: Zur Herstellung der Anfangslösung wurden einige Kristalle festen Iods in 50,0 mL einer wässrigen Kaliumiodidlösung (0,1112 g) gelöst. Dann wurden 50,0 mL Dichlormethan zugefügt und die Mischung bis zur Gleichgewichtseinstellung heftig geschüttelt. Nach Phasentrennung wurden beide Phasen mit 16,20 mL (organische Phase) bzw. 8,00 mL (wässrige Phase) einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (14,9080 g in 1,000 L Lösung) titriert, wobei auch Stärke zugesetzt wurde. Der Vorgang wird hier schematisch dargestellt:



5. **Ordnen** Sie jedem Schritt im Schema (1 – 9) die richtige Abbildung (a - i) zu.

Schritt	Abbildung
<u>1</u>	d
<u>2</u>	a
<u>3</u>	e
<u>4</u>	h
<u>5</u>	g
<u>6</u>	c
<u>7</u>	b
<u>8</u>	f
<u>9</u>	i

6. **Geben** Sie ausgeglichene Gleichungen für die beiden Reaktionen an, die in der wässrigen Phase zwischen Iodspezies und Natriumthiosulfat auftreten können.



7. **Berechnen** Sie die Masse an Iod, die zur Herstellung der Anfangslösung verwendet wurde.

$$C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V} = \frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V} = \frac{14,908}{248,18 \cdot 1} = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \left(\frac{V_1 + V_2}{1000} \right) \cdot \frac{C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} = 254 \left(\frac{16,2 + 8,0}{1000} \right) \cdot \frac{0,06}{2} = 0,184 \text{ g}$$

8. **Berechnen** Sie für das Gleichgewicht (Reaktion 6) die Gleichgewichtskonstante K° .

Für die organische Phase:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V = 0,06 \times 16,2 \times 10^{-3} = 9,72 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Unter Zuhilfenahme der Extraktionskonstante kann der Jod-Anteil in der Wasserlösung bestimmt werden.

$$K_{ex} = \frac{[\text{I}_2]_{org}}{[\text{I}_2]_{aq}} = \frac{\frac{n(\text{I}_2)_{org}}{V_{org}}}{\frac{n(\text{I}_2)_{aq}}{V_{aq}}} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{n(\text{I}_2)_{aq}} = 15$$

$$\Rightarrow n(\text{I}_2)_{aq} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{15} = \frac{0,5n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{org}}{15} = \frac{0,5 \times 9,72 \times 10^{-4}}{15} = 3,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Für die flüssige Phase:

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V = 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V = \frac{1}{2} 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n(\text{I}_3^-)_{aq} &= [n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq}] - n(\text{I}_2)_{aq} \\ &= 2,4 \times 10^{-4} - 3,24 \times 10^{-5} = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Wir können die ursprüngliche Molmenge von KI (?). Diese Molmasse ist gleich der gemeinsamen Molmasse von Jodid und Trijodid in einer Lösung:

$$n(\text{I}^-)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = n(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1112 \text{ g}}{166 \text{ g/mol}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^-)_{aq} = n(\text{KI}) - n(\text{I}_3^-)_{aq} = 6,7 \times 10^{-4} - 2,08 \times 10^{-4} = 4,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist:

$$K_{eq} = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-] [\text{I}_2]} = \frac{2,08 \times 10^{-4} / 0,05}{4,62 \times 10^{-4} / 0,05 \times 3,24 \times 10^{-5} / 0,05} = 695$$

$$K^\circ = 695$$

Aufgabe T5 8% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Gesamt
	max. Pkt.	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Punkte													

Aufgabe T5: Azobenzen – β -Cyclodextrin – Komplexe zur Bildung von Nanomaschinen

Nanomaschinen sind molekulare Anordnungen, die Nanobewegungen (etwa zum Transport von Medikamenten) durch die Umwandlung von Energie bewirken. Zahlreiche Nanomaschinen machen sich die strahlungsinduzierte Isomerisierung von Azoverbindungen ($R-N=N-R'$) zu Nutze.

1. **Zeichnen** Sie die Stereoisomere von Azobenzen ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) und **zeichnen** Sie in jeder eine Linie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mit dem größten Abstand. **Vergleichen** Sie diese beiden Abstände (d_{trans} and d_{cis}).

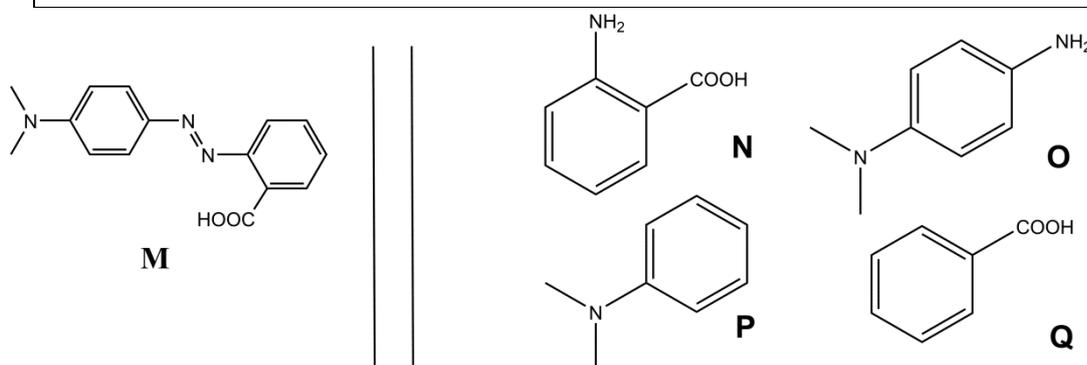
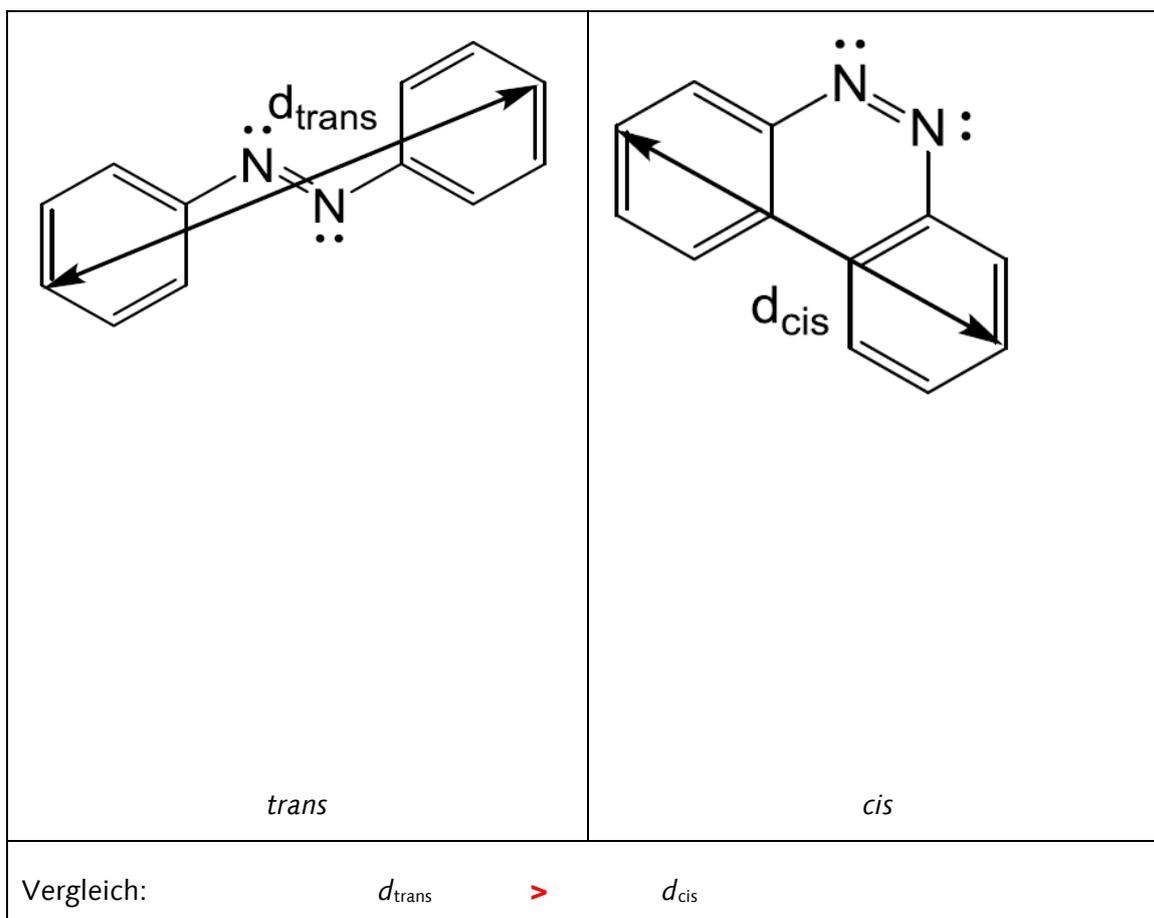


Abb. 1 – Mögliche Reaktanden für die Synthese von **M**.

2. **M** kann in zwei Schritten aus einfachen Ausgangsstoffen (Abb. 1) hergestellt werden. **Wählen** Sie aus den Vorschlägen (**N** bis **Q**) diejenigen, die **M** mit sehr hoher Regioselektivität liefern können. Natriumnitrit (NaNO_2) in kalter wässriger Salzsäurelösung wird als Reagenz für den ersten Schritt eingesetzt.

Reaktanden: **N** und **P**

Bestimmung der Assoziationskonstante K_t

β -Cyclodextrin (**C**, Abb. 2) ist ein cyclisches Heptamer aus Glucoseeinheiten, das Einschlusskomplexe mit Azoverbindungen eingehen kann. In den Fragen 3 bis 6 werden wir für die Bildung des Komplexes CM_{trans} (in Abb. 2 gezeigt) mit Hilfe der Spektroskopie die Assoziationskonstante (Bindungskonstante) K_t bestimmen.

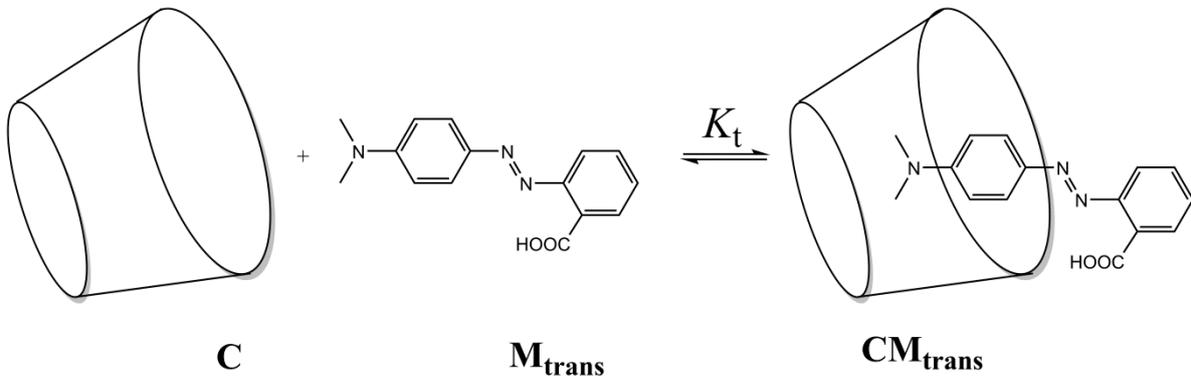


Abb. 2 – Bildung des Einschlusskomplexes CM_{trans} .

Um die Anfangskonzentrationen $[\text{C}]_0$ und $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ zu erhalten, werden mehrere Lösungen zubereitet, indem **C** und M_{trans} in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden. Während $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ in allen Lösungen gleich ist, variiert $[\text{C}]_0$. Bei konstanter Wellenlänge verfolgen wir die Veränderung der Differenz ΔA zwischen der Absorption jeder Lösung und der einer reinen M_{trans} -Lösung. Wir bezeichnen die molaren Absorptionskoeffizienten von CM_{trans} und M_{trans} , $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ bzw. $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$. L ist die optische Weglänge des Strahls durch die Probe. Die Absorption von **C** (ϵ_{C}) ist vernachlässigbar.

3. **Zeigen** Sie, dass $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ und **drücken** Sie α durch bekannte Konstanten aus.

Zeigen Sie hier:

$$\Delta A = A(\text{CM}_{\text{trans}}) + A(\text{M}_{\text{trans}}) - A(\text{reine M}_{\text{trans}} - \text{Lösungen}):$$

$$\Delta A = \epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}] + \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot [\text{M}_{\text{trans}}] - \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot [\text{M}_{\text{trans}}]_0$$

$$\text{As } [\text{M}_{\text{trans}}]_0 = [\text{CM}_{\text{trans}}] + [\text{M}_{\text{trans}}]$$

$$\Delta A = \epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}] + \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot ([\text{M}_{\text{trans}}]_0 - [\text{CM}_{\text{trans}}]) - \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} \cdot L \cdot [\text{M}_{\text{trans}}]_0$$

$$= (\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}) \cdot L \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$$

$$\alpha = L (\epsilon_{CMtrans} - \epsilon_{Mtrans})$$

4. **Zeigen** Sie, dass im Falle, dass **C** in großem Überschuss gegenüber **M_{trans}** vorliegt (d.h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), die Konzentration von **C** als konstant gelten kann: $[C] \approx [C]_0$.

Zeigen Sie hier:

$$[C] = [C]_0 - [CM_{trans}]$$

$$[CM_{trans}] < [M_{trans}]_0, \ll [C]_0, \text{ deshalb } [C] \approx [C]_0$$

5. **Zeigen** Sie, dass im Falle, dass **C** in großem Überschuss gegenüber **M_{trans}** vorliegt (d.h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ gilt. **Drücken** Sie β durch Konstanten und Anfangskonzentrationen aus.

Zeigen Sie hier:

$$K_t = [CM_{trans}] / [M_{trans}] \cdot [C] \quad (\text{Oder } K_t = [CM_{trans}] \cdot c^\circ / [M_{trans}] \cdot [C])$$

$$[M_{trans}]_0 = [CM_{trans}] + [M_{trans}]$$

$$\text{Deshalb } [M_{trans}]_0 = [M_{trans}] \left(1 + \frac{1}{K_t [C]}\right)$$

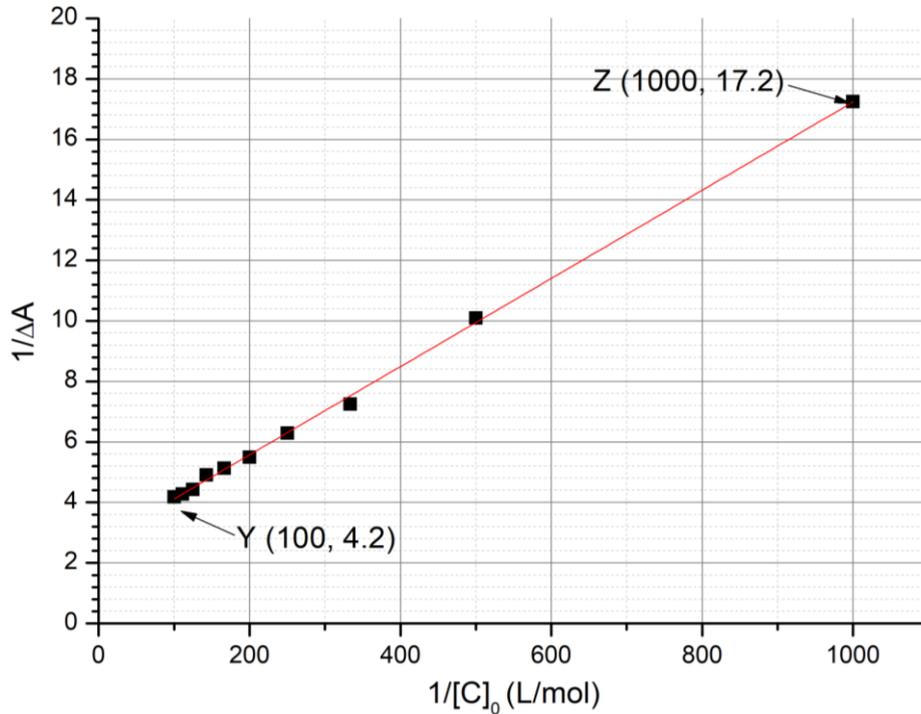
$$\text{Deshalb } [CM_{trans}] = [M_{trans}]_0 \frac{K_t [C]}{1 + K_t [C]}$$

$$\text{Wie } [C] \approx [C]_0, [CM_{trans}] = \frac{[M_{trans}]_0 K_t [C]_0}{1 + K_t [C]_0}$$

$$\Delta A = \alpha [M_{trans}]_0 \frac{K_t [C]_0}{1 + K_t [C]_0}$$

$$\beta = K_t [M_{trans}]_0$$

6. **Bestimmen** Sie K_t mit Hilfe der folgenden experimentell erhaltenen Kurve (Abb. 3).

Abb. 3 $-1/\Delta A$ als Funktion von $1/[C]_0$.

Berechnungen:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{a\beta} \left(\frac{1}{[C]_0} + K_t \right)$$

$$K_t = \frac{y - \text{Achsenabschnitt}}{\text{Steigung}}$$

Durch Nutzung des Graphen oder linearer Regression im Taschenrechner, ermitteln wir die Gleichung:

$$\frac{1}{\Delta A} = 0,0144 \left(\frac{1}{[C]_0} \right) + 2,76$$

(innerhalb von ± 10 für Steigung und Achsenabschnitt, keine Einheit erforderlich)

$$\text{Steigung} = \frac{yZ - yY}{zZ - xY}; \quad \text{Achsenabschnitt} = \frac{xZ \cdot yZ - xZ \cdot yY}{xZ - xY}$$

$$\text{Deshalb } \frac{\text{Achsenabschnitt}}{\text{Steigung}} = \frac{xZ \cdot yY - xY \cdot yZ}{yZ - yY}$$

$$K_t = \frac{1000 \times 4,2 - 100 \times 17,2}{17,2 - 4,2}$$

$$K_t = 191$$

Bestimmung der Assoziationskonstante K_c

In den Fragen 7 bis 9 werden wir mit Hilfe kinetischer Untersuchungen die Assoziationskonstante K_c bestimmen, die zur Bildung des Einschlusskomplexes mit M_{cis} , CM_{cis} gehört.

Eine Probe, welche nur M_{trans} enthält, wird bestrahlt, wodurch eine bekannte Menge M_{cis} , $[M_{cis}]_0$ entsteht. M_{cis} (frei oder im Einschlusskomplex) isomerisiert dann thermisch induziert zu M_{trans} . In Abwesenheit von C folgt diese Isomerisierung einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_1 . Alle Komplexbildungsgleichgewichte stellen sich schneller ein als der Isomerisierungsprozess abläuft. Das Schema für die Reaktionen in diesem Experiment ist in Abb. 4 dargestellt.

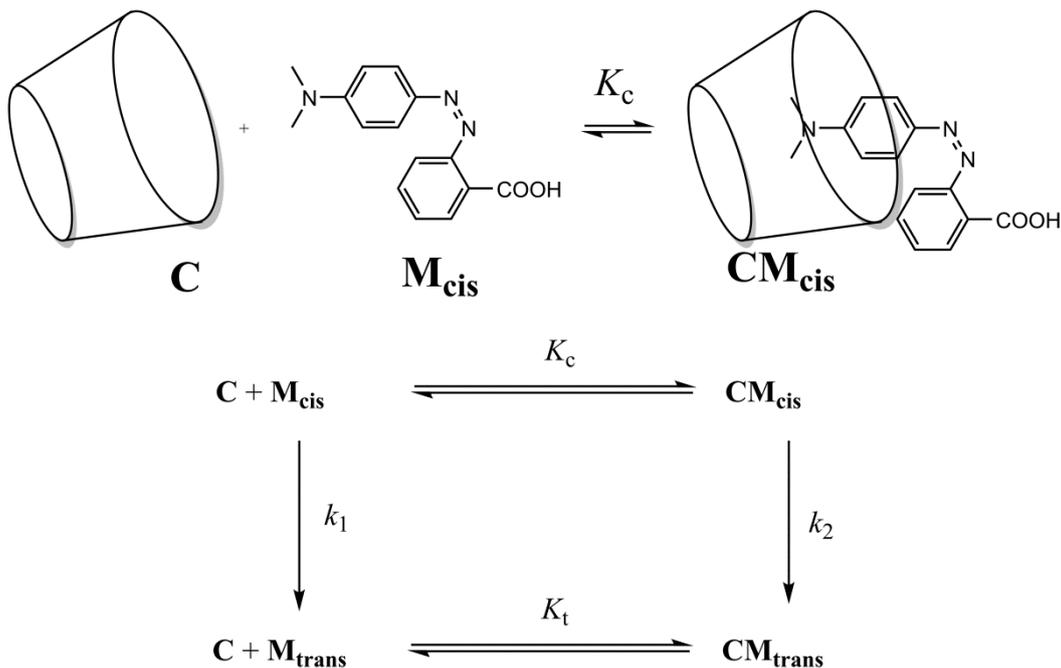


Abb. 4 – Schema für die Isomerisierung von M_{cis} in Gegenwart von C .

Die Geschwindigkeit (engl. *rate*) r , mit der M_{cis} (frei und komplexiert) verschwindet, ist gegeben durch

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimentell findet man für r ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer apparenten Geschwindigkeitskonstante k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Zeigen** Sie, dass $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ und **drücken** Sie γ und δ durch bekannte Konstanten aus.

Zeigen Sie hier:

$$k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}]) = k_1[M_{cis}] + k_2 [CM_{cis}]$$

$$\text{und } K_c = \frac{[CM_{cis}]}{[M_{cis}][C]}$$

$$\text{deshalb } [CM_{cis}] = K_c [C] [M_{cis}]$$

$$\text{deshalb } k_{obs}([M_{cis}] + K_c [C] [M_{cis}]) = k_1[M_{cis}] + k_2 K_c [C] [M_{cis}],$$

was wie folgt geschrieben werden kann:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + K_c \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$$

$$\gamma = k_1 \quad \text{und} \quad \delta = K_c$$

8. **Kreuzen** Sie an, unter welcher/welchen Bedingung/en die Halbwertszeit $t_{1/2}$, die zu k_{obs} gehört, ausgedrückt werden kann als $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$, wobei $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Begründen** Sie Ihre Antwort mathematisch.

Sehr langsame Isomerisierung von M_{cis} im Cyclodextrin

- Sehr langsame Isomerisierung von freiem M_{cis}
- CM_{cis} ist sehr stabil
- CM_{trans} ist sehr stabil

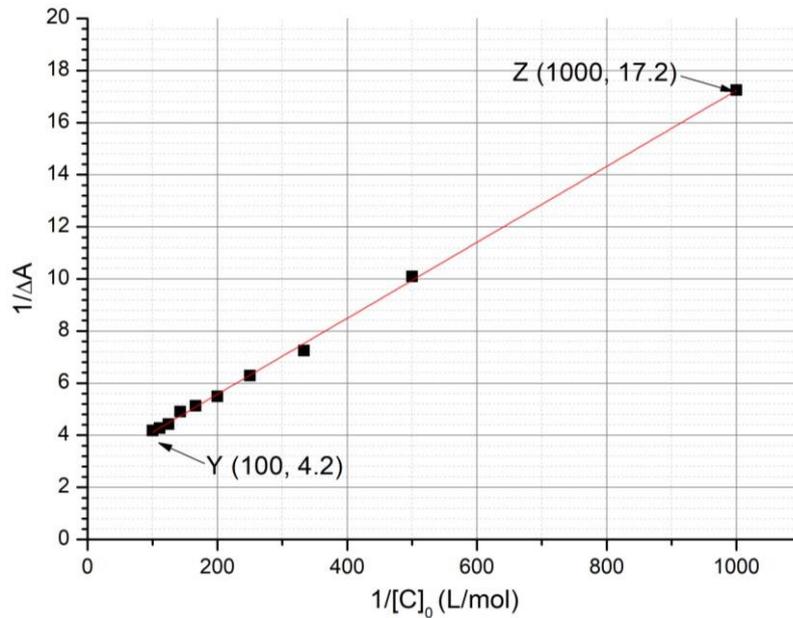
Begründung:

Wir brauchen $k_{\text{obs}} \approx \frac{\gamma}{1 + K_c [\text{C}]}$, deshalb $\gamma \gg k_2 [\text{C}]_0$, deshalb $k_2 \approx 0$:

langsame Isomerisierung

9. **Bestimmen** Sie -- unter der Annahme, dass die Bedingung(en) aus Frage 8 erfüllt sind -- K_c durch lineare Regression. Verwenden Sie die Daten, die unten gegeben sind. Sie können den Taschenrechner verwenden oder einen Graph zeichnen.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Gleichung für die lineare Regression:

Durch Anfertigung eines Diagramms oder Berechnung der linearen Regression im Taschenrechner, kann festgestellt werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0) = 3,1 + 936 [C]_0$$

$$K_c = \frac{\text{Steigung}}{\text{Achsenabschnitt}}$$

$$K_c = 302$$

Bildung von Nanomaschinen

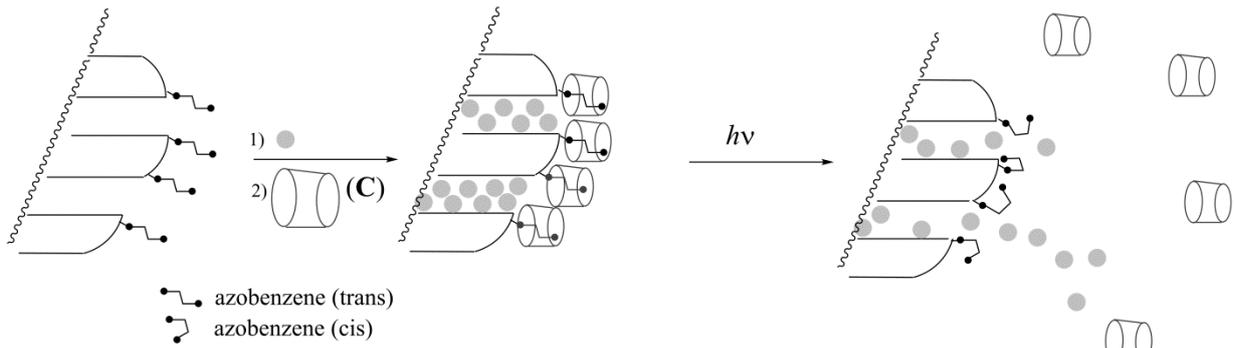


Abb. 5 – Die Dissoziation eines Azobenzene-Cyclodextrin-Einschlusskomplexes wird durch photoinduzierte Isomerisierung eingeleitet und erlaubt Substanzfreisetzung (graue Kugeln).

Eine andere Azobenzeneverbindung (für die $K_c \ll K_t$), wird – zunächst in der *trans*-Form - kovalent an Kieselgel (engl. *silica*) gebunden (Abb. 5). Die Poren des Gels sind mit einem Farbstoff (Rhodamin B, graue Kugeln in Abb. 5) gefüllt. Nach Zusatz von **C** wird ein Einschlusskomplex gebildet, der die Poren verschließt und den Austritt des Farbstoffs verhindert.

10. **Wählen** Sie diejenige (nur eine) Bedingung aus, die sich am besten eignet, die Poren anfänglich mit **C** zu verschließen und den Farbstoff nach Bestrahlung freizusetzen.

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ und $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ und $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$ |

Das mit dem Farbstoff beladene Azobenzene-Kieselgel wird in der Ecke einer Küvette platziert (Abb. 6), sodass sich es nicht in der Lösung ausbreiten kann. Es wird dann mit einer Wellenlänge λ_1 bestrahlt, um die Freisetzung des Farbstoffs aus den Poren auszulösen (Abb. 5). Um diese Freisetzung mit Absorptionsspektroskopie zu verfolgen, messen wir die Absorbanz der Lösung bei einer Wellenlänge λ_2 .

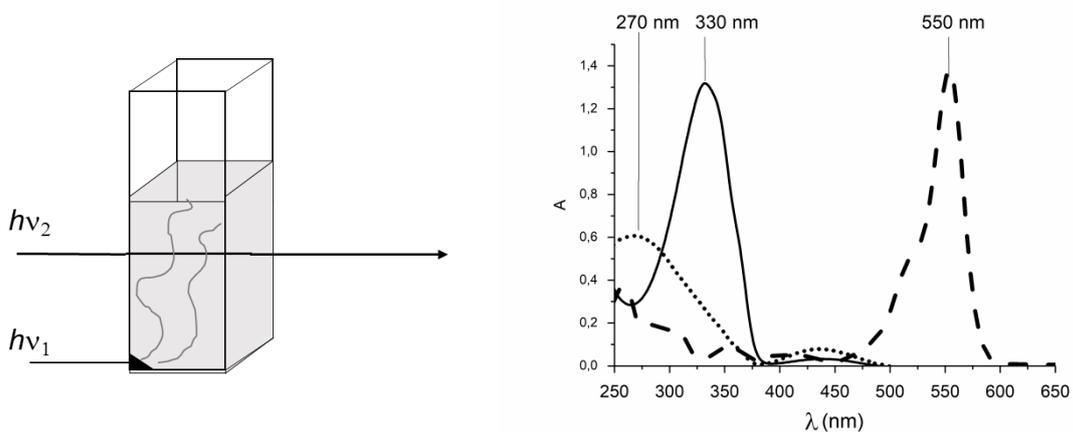


Abb. 6 – links: experimenteller Aufbau um die Farbstofffreisetzung zu verfolgen. – rechts: Absorptionsspektren von *trans*-Azobenzene (durchgezogene Linie), *cis*-Azobenzene (gepunktete Linie) und Rhodamin B (gestrichelte Linie).

11. **Geben** Sie λ_1 an.

$\lambda_1 = 330$ nm Das *trans*-Azobenzol wird mit Licht bestrahlt und bildet die *cis*-Komponente, die zerfällt.

12. **Geben** Sie λ_2 an.

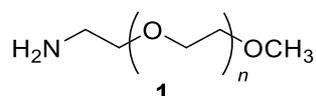
$\lambda_2 = 550$ nm Die Freisetzung des Farbstoffes in die Lösung wird aufgezeichnet.

Aufgabe T6 8% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gesamt
	Max. Punkte	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Punkte										

Aufgabe T6: Charakterisierung eines Block-Copolymers

Block-Copolymere, welche man durch Verknüpfung verschiedener Polymerblöcke erhält, haben einzigartige Eigenschaften, wie zum Beispiel die Fähigkeit zur Selbstorganisation (self-assembly). In dieser Aufgabe wird die Synthese und Charakterisierung von solch einem Makromolekül untersucht.

Untersuchung des ersten Polymerblocks.



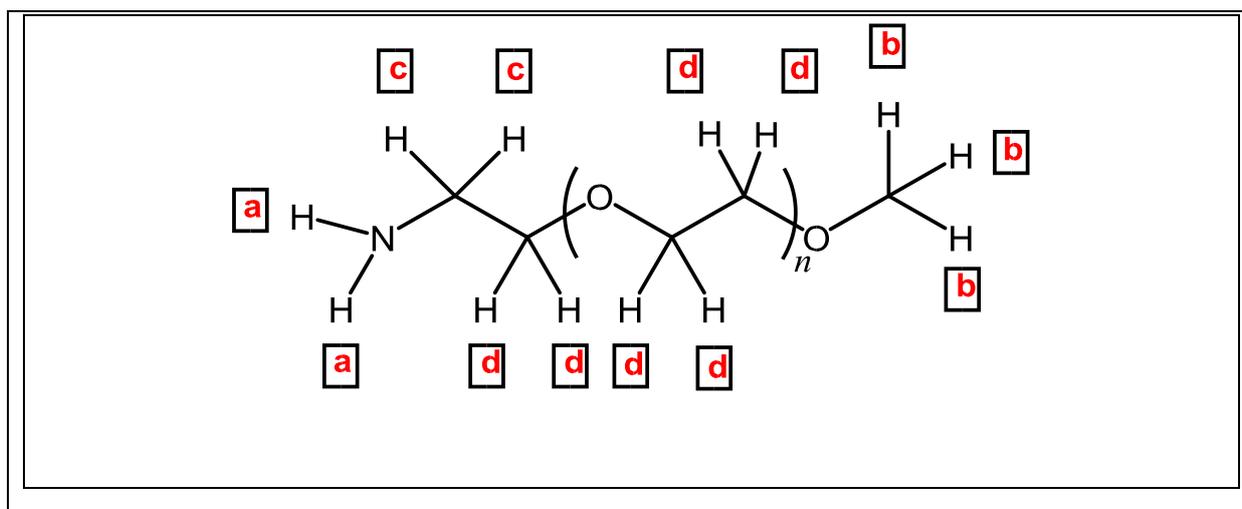
In diesem ersten Teil werden wir uns mit dem wasserlöslichen Homopolymer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethylenglykol) beschäftigen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** ($\text{DMSO-}d_6$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz) beinhaltet die folgenden Signale:

Index	δ (ppm)	Integral
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabelle 1. *In der Anwesenheit von D_2O , verschwindet das Signal bei 2,7 ppm.

1. **Ordnen** Sie die $^1\text{H-NMR}$ -Signale (a, b, c, d) aus Tabelle 1 jedem der Protonen zu.



2. **Drücken** Sie den durchschnittlichen Polymerisationsgrad n als Funktion des Integrals $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ des NMR Signals der monomeren Einheit (repeating unit) und des Integrals A_{OCH_3} der Methylendgruppe aus. **Berechnen** Sie n .

$$n = A_{\text{OC}_2\text{H}_4} / 4 / (A_{\text{OCH}_3} / 3)$$

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4} = A_d - 0,6$$

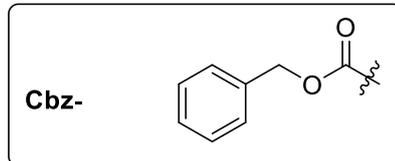
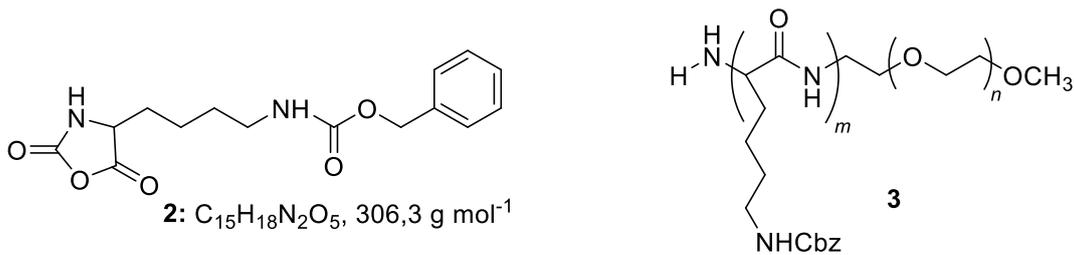
$$n = \frac{133,13}{0,9 \times 4} = 111$$

$$n = 111$$

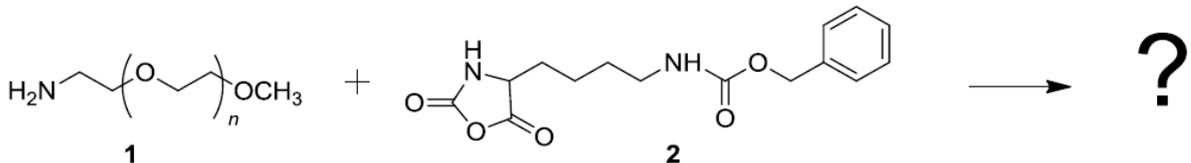
Falls sie n nicht berechnen konnten, nehmen Sie den Wert $n = 100$ für den Rest der Aufgabe an.

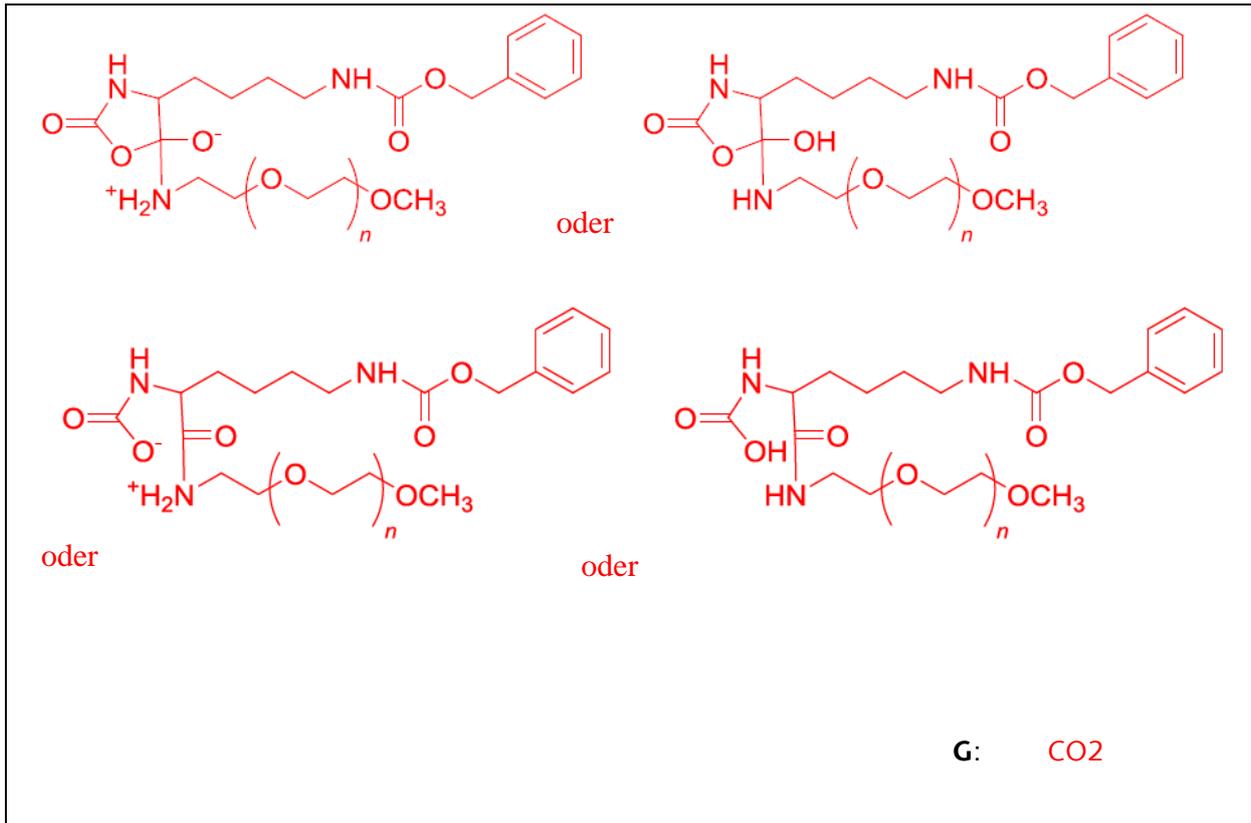
Untersuchung eines Diblock-Copolymers.

Die Synthese des zweiten Polymerblocks im Copolymer wird durch die Reaktion von **1** mit **2** (ϵ -(Benzyloxycarbonyl)-Lysin *N*-Carboxyanhydrid) durchgeführt. Dies führt zum Block-Copolymer **3**.

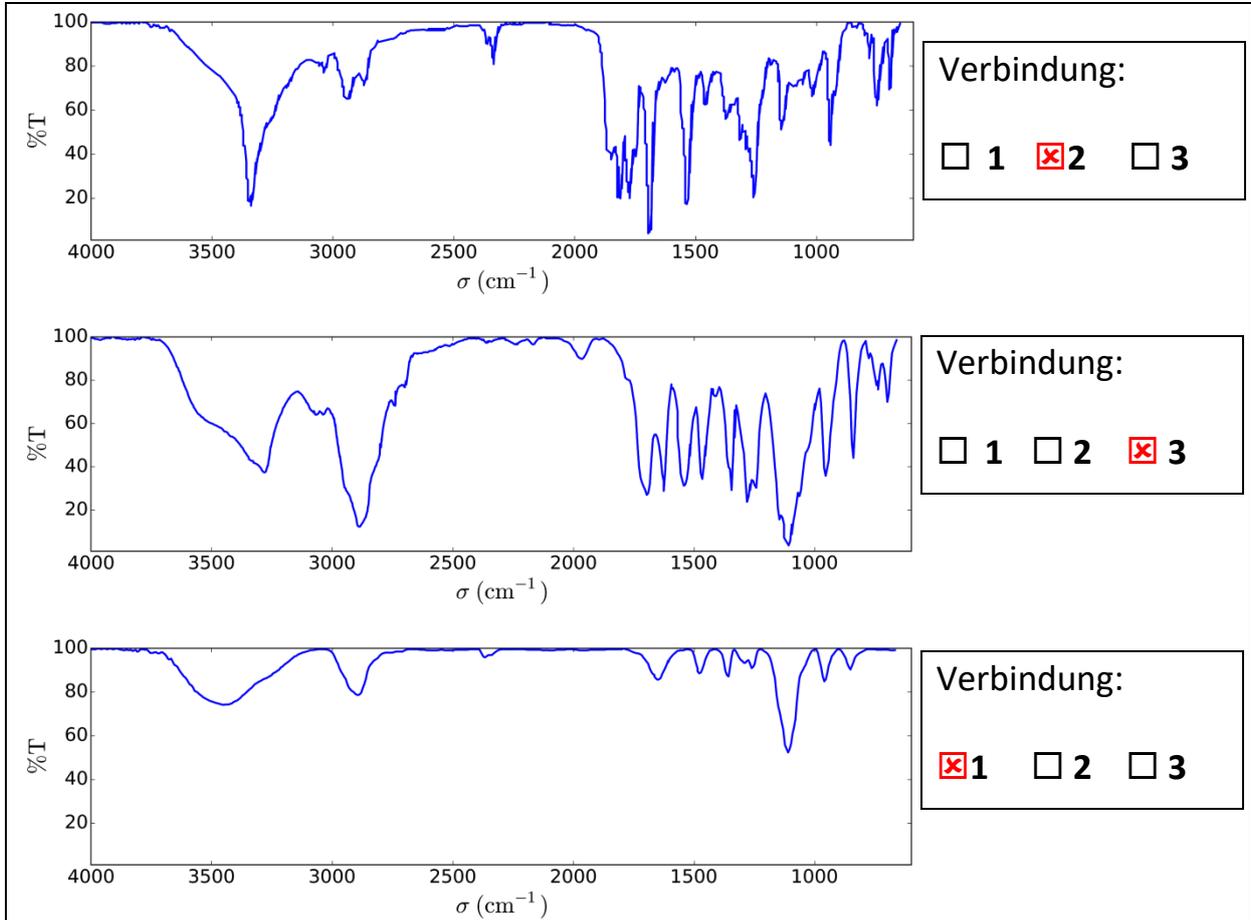


3. **Zeichnen** Sie die Struktur der Zwischenstufe die im ersten Schritt der Addition von **1** zu **2** gebildet wird. Der zweite Schritt des Reaktionsmechanismus führt zu der Bildung eines Gases **G**. **Zeichnen** Sie seine Struktur.





4. Infrarotspektroskopische Messungen (IR) wurden durchgeführt um die Verbindungen zu charakterisieren. **Ordnen** Sie den drei IR-Spektren die Verbindungen 1, 2 und 3 zu.



5. Das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers **3** (in $\text{DMSO-}d_6$, bei $60\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz) ist in Abbildung 1 dargestellt. **Berechnen** Sie das Zahlenmittel der Molmasse M_n mit Hilfe von n aus Aufgabe 2 sowie den Integralen einiger oder aller NMR Signale (siehe Tabelle 2). **Zeichnen** Sie einen Kreis um die Gruppe(n) der Atome die Sie in Ihre Berechnungen einbezogen haben und **schreiben** Sie die entsprechenden Symbole (α , β ...) dazu.

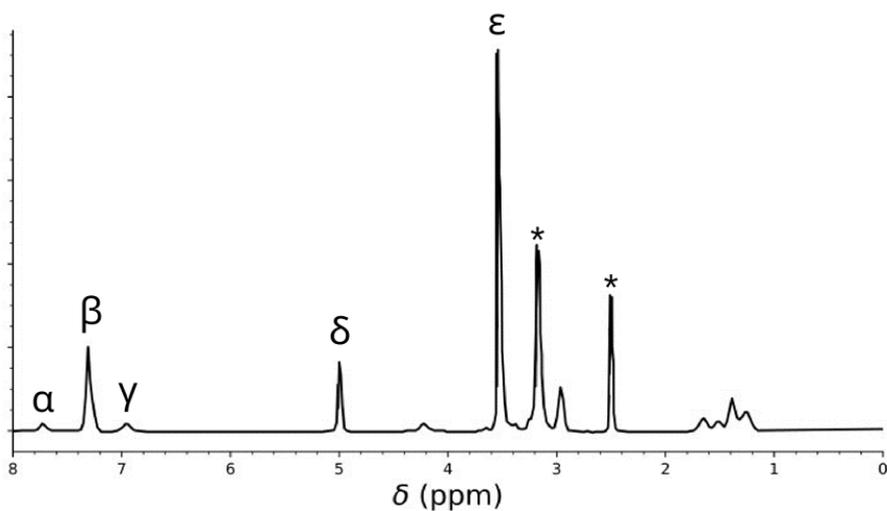


Abb. 1 – Signale markiert mit * entsprechen dem Lösungsmittel und Wasser.

Tabelle 2

Signal	Integral
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Berechnung für n :

Es ist das gleiche n aus Frage 2. Dies erlaubt die Berechnung des Umwandlungsfaktors χ zwischen der relativen Anzahl Protonen und dem Molekül und des NMR- Ausschlags (der Ausschlag hat die gleiche chemische Form, wie das Signal d in Frage 1).

$n=111, A_\epsilon = 622, \rightarrow \chi = 622/(4 \times 111) = 1,4$ ($\chi = 1,6$ für $n = 100$)

Berechnung von m :

Zum Beispiel:

$M_n = 9,41$ kg mol⁻¹

Geben Sie ihre Antwort auf zwei Dezimalstellen genau an.

Diese Reaktion von **1** mit **2** führte zu den Copolymeren **3a** nach 20 h, **3b** nach 25 h und **3c** nach 30 h Reaktionszeit bei 40 °C. Die Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie (size-exclusion chromatography, SEC) sind in Abb. 2 dargestellt.

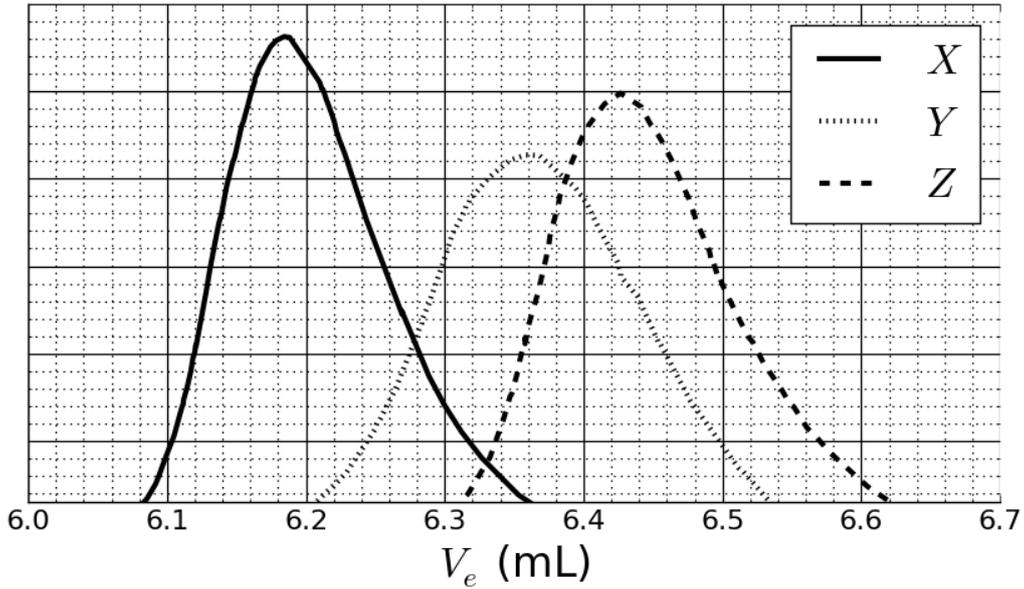


Abb. 2 – SEC Chromatogramme von **3a**, **3b** und **3c** als Funktion des Elutionsvolumens V_e .

6. **Ordnen** Sie die Signale in Abb. 2 den Copolymeren **3a**, **3b** und **3c** zu.

3a:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input checked="" type="checkbox"/> Z
3b:	<input type="checkbox"/> X	<input checked="" type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3c:	<input checked="" type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

Für die Kalibrierung wurde eine Mischung von Standardpolymeren mit bekannten Massen (3, 30, 130, 700 und 7000 kg mol⁻¹) verwendet (Abb. 3).

Der logarithmische Wert der Molaren Masse ist eine lineare Funktion des Elutionsvolumens V_e .

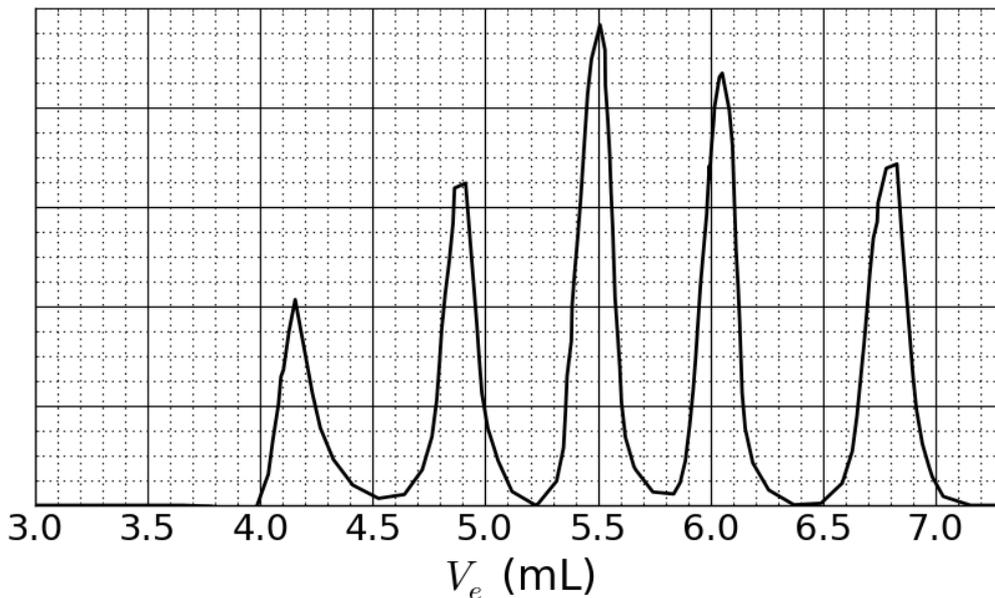


Abb. 3 – SEC Chromatogramm der Mischung der Standardpolymere.

7. **Bestimmen** Sie V_e des Signals von Polymer X basierend auf den SEC Chromatogrammen (siehe Abb. 2 und 3) und benutzen Sie es, um den Polymerisationsgrad m des zweiten Blocks

abzuschätzen. Geben Sie Ihre Berechnungen genau an; Sie dürfen einen Taschenrechner benutzen oder den Wert zeichnerisch ermitteln.

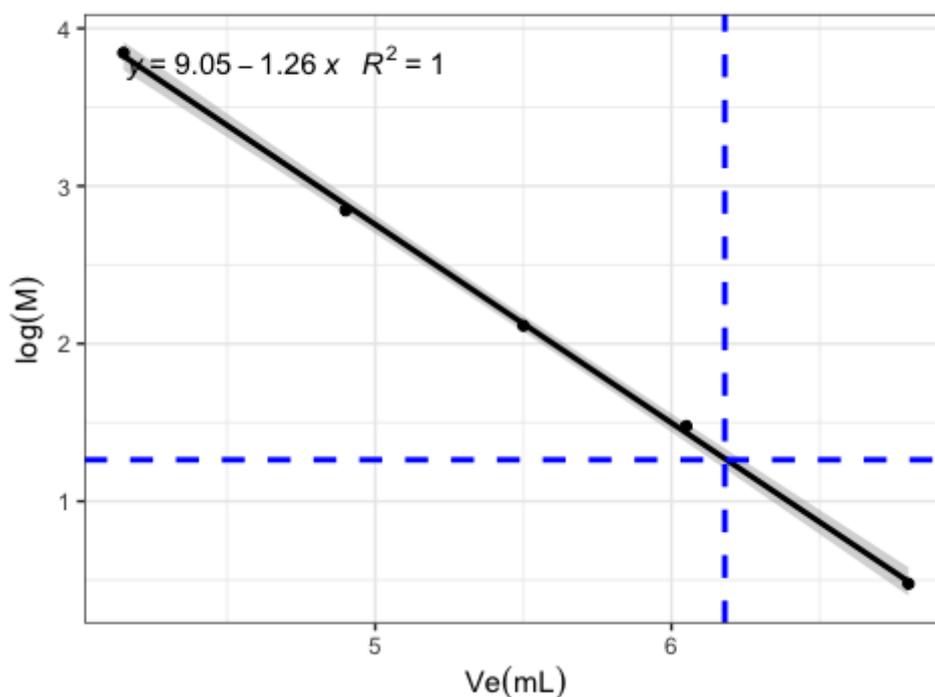
$$V_e = 6,18 \quad \text{mL}$$

Die Elutionsvolumen $V_e(X)$ hat den Höchstwert bei 6,18 mL

Die molare Masse kann entweder graphisch oder numerisch nach

$$\log M \text{ oder } \ln M = a \times V_e \text{ (mL)} + b$$

bestimmt werden.



$$\log(M) = 9,05 - 1,26 \times V_e \text{ (mL) or } \ln(M) = 9,05 - 1,26 \times V_e \text{ (mL)}$$

Berechnung der molaren Masse:

Durch die Kalibrierung kann $M_n(X)$ bestimmt werden.

$$\log M_n(X) = -1,26 \times 6,18 + 9,05 \text{ daraus folgt: } M_n = 18,3 \text{ kg mol}^{-1}$$

Berechnung von m der molaren Masse:

$$m = (M_n(X) - M(1))/262 = (M_n(X) - 44n - 75)/262 \text{ (75 g mol}^{-1} \text{ für die Endgruppen)}$$

oder zum Beispiel:

$$m = [18330 - 100 \times 44 - 75]/262 = 52 \text{ (for } n = 100)$$

$$m = [18330 - 111 \times 44 - 75]/262 = 51 \text{ (for } n = 111)$$

$$m = 51$$

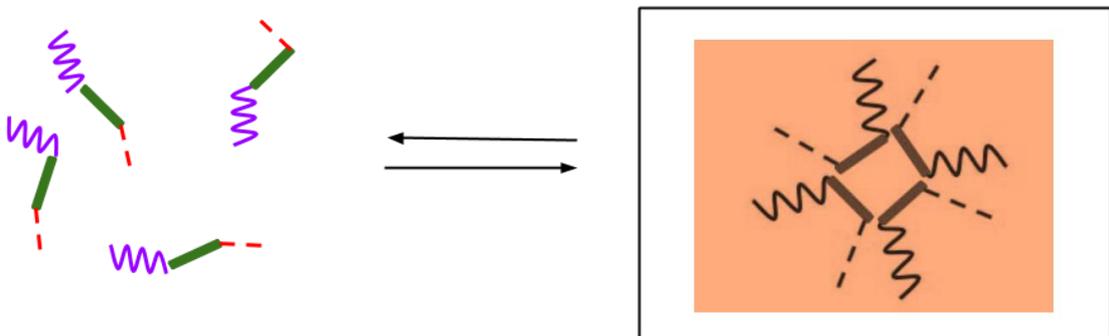
9. Amphiphile Block-Copolymere, wie **9: A-B-C**, können für medizinische Anwendungen genutzt werden, da sie in Wasser (pH = 7) Mizellen bilden, welche als Wirkstoffträger (drug carrier) benutzt werden können. **Ordnen** Sie jedem Block des Block-Copolymers eine Eigenschaft zu. **Zeichnen** Sie eine Skizze solch einer Mizelle bestehend aus 4 Polymerketten.

A:	<input type="checkbox"/> hydrophob	<input checked="" type="checkbox"/> hydrophil
B:	<input checked="" type="checkbox"/> hydrophob	<input type="checkbox"/> hydrophil
C:	<input type="checkbox"/> hydrophob	<input checked="" type="checkbox"/> hydrophil

A 

B 

C 



Aufgabe T7: Ringrotation in einem [2]Catenan

Aufgabe T7 6% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Gesamt
	Max. Punkte	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Punkte												

Der Nobelpreis für Chemie 2016 wurde J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart und B. L. Feringa "for the design and synthesis of molecular machines" verliehen. Ein Beispiel für solch ein System ist ein [2]Catenan, ein Molekül welches aus zwei mechanisch verknüpften (interlocked) Ringen besteht. In dieser Aufgabe betrachten wir solch ein System in dem einer der Macrocyklen (macrocycle) nur einen zweizähligen Phenanthrolin-Liganden besitzt. Der zweite Macrocyclus beinhaltet zwei Liganden: einen Phenanthrolin- sowie einen Terpyridin-Liganden (dreizählige). Ein Ligand von jedem Macrocyclus koordiniert zu einem zentralen Kupfer-Ion. Abhängig vom Oxidationszustand des Kupfer-Ions (+I oder +II) werden zwei unterschiedliche Konfigurationen gebildet (Abb. 1).

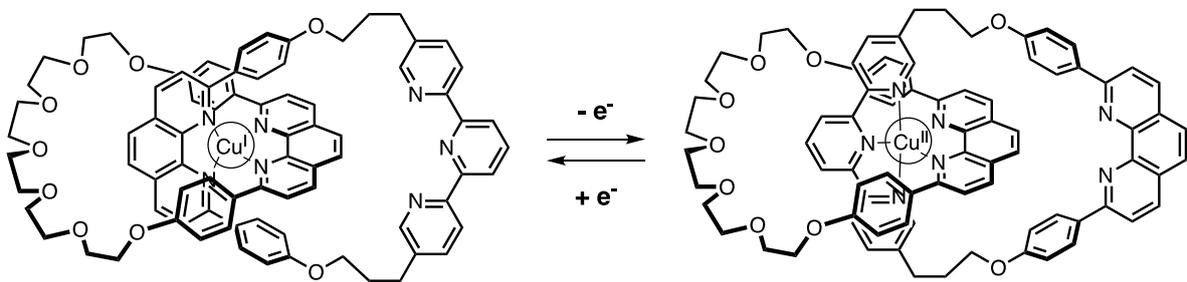
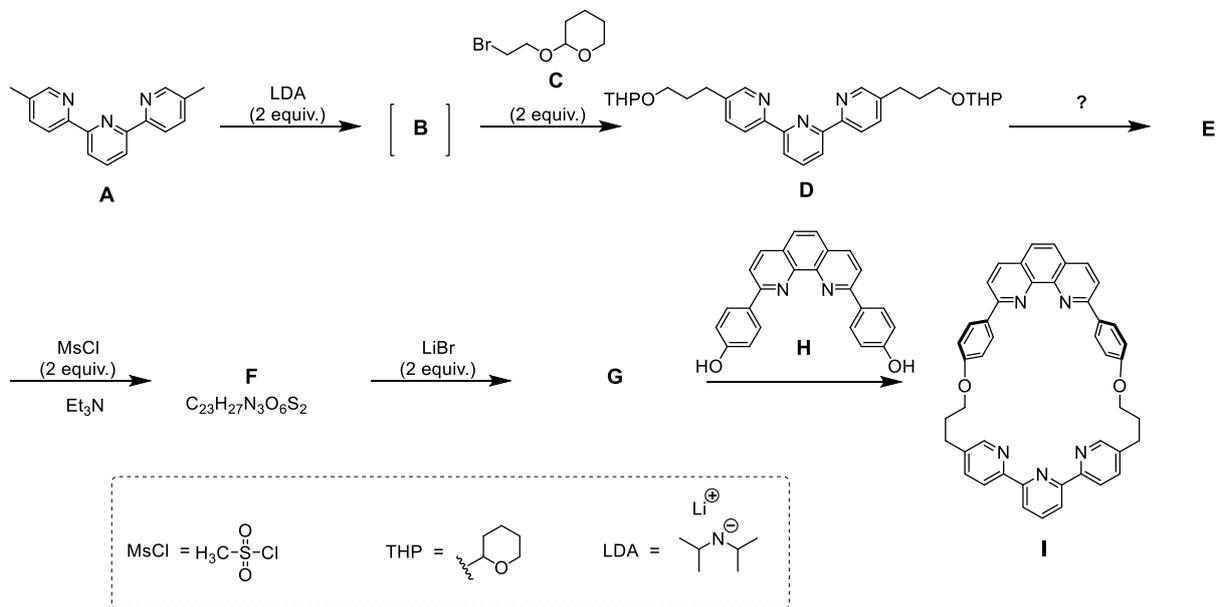
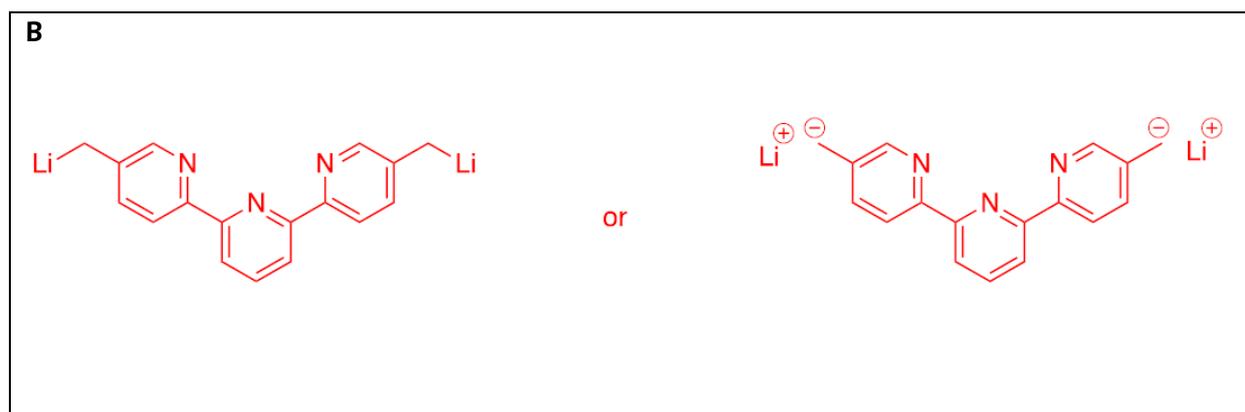


Abb. 1 – Ringkonfigurationen in einem [2]Catenan.

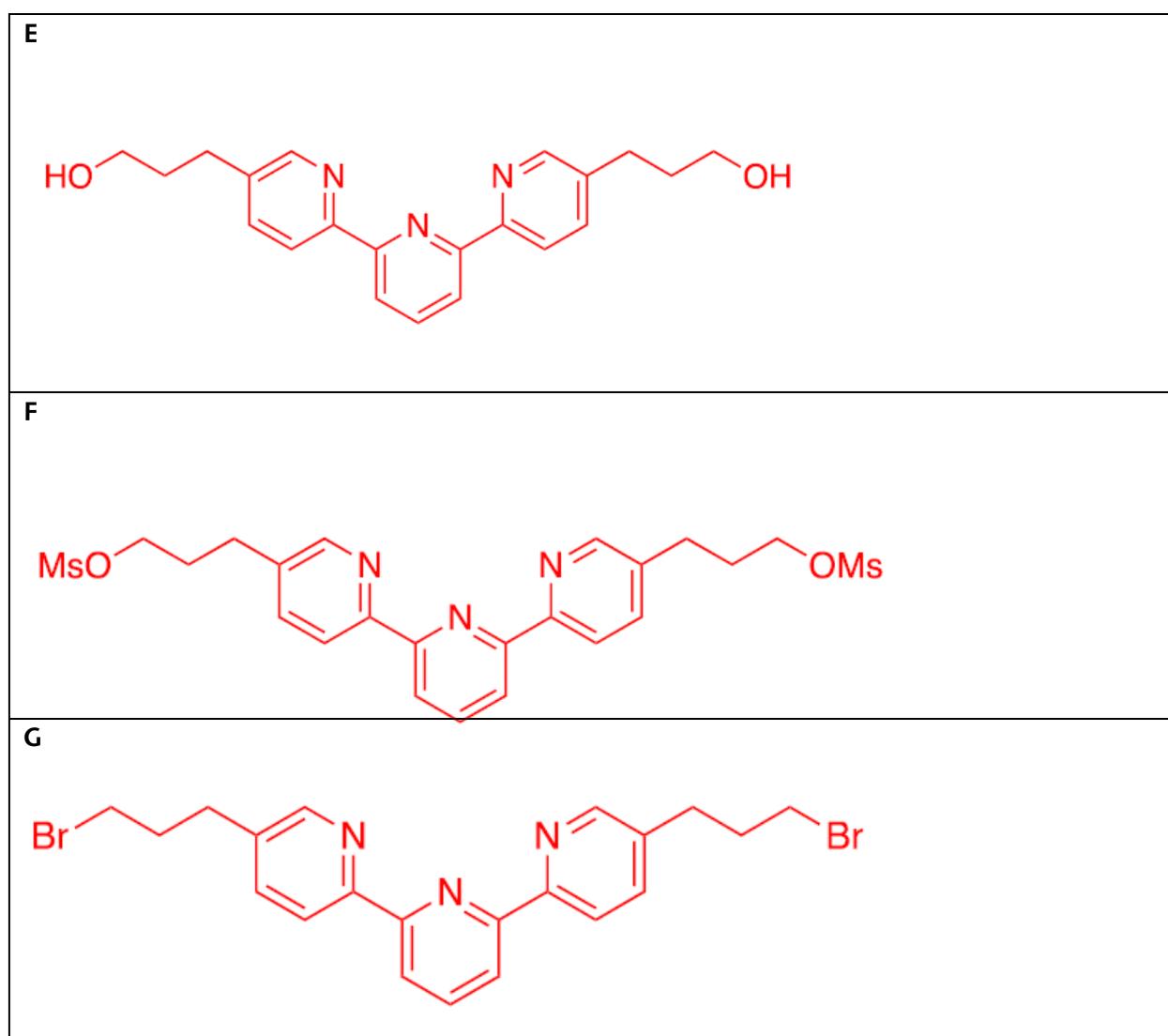
Der Macrocyclus wird wie folgt synthetisiert:



1. **Zeichnen** Sie die Struktur von **B**.



2. **Zeichnen** Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G**.



3. **Wählen** Sie aus der folgenden Liste die Reaktionsbedingung(en) zu der Bildung von **E** aus **D** aus.

- H^+ , H_2O
 OH^- , H_2O
 NaBH_4 , CH_3OH
 H_2 , Pd/C , THF

4. In der Synthese führt der Einsatz von MsCl zur Bildung von:

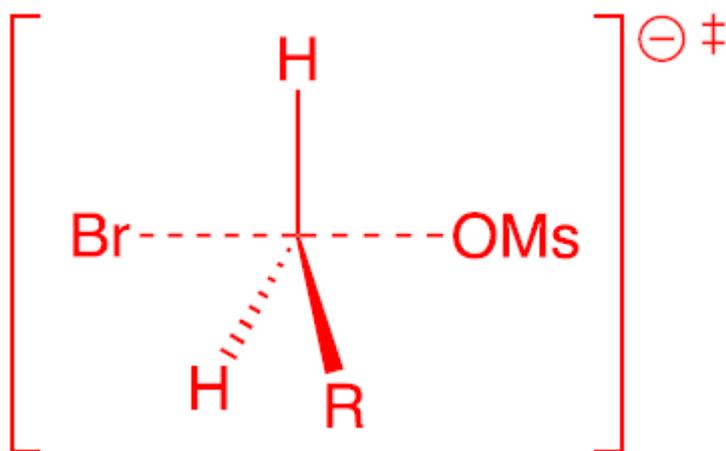
- einer Abgangsgruppe
 einer Schutzgruppe
 einer deaktivierenden Gruppe
 einer dirigierenden Gruppe

5. **G** wird in der Reaktion zwischen **F** und LiBr in Aceton gebildet. Diese Reaktion ist eine:

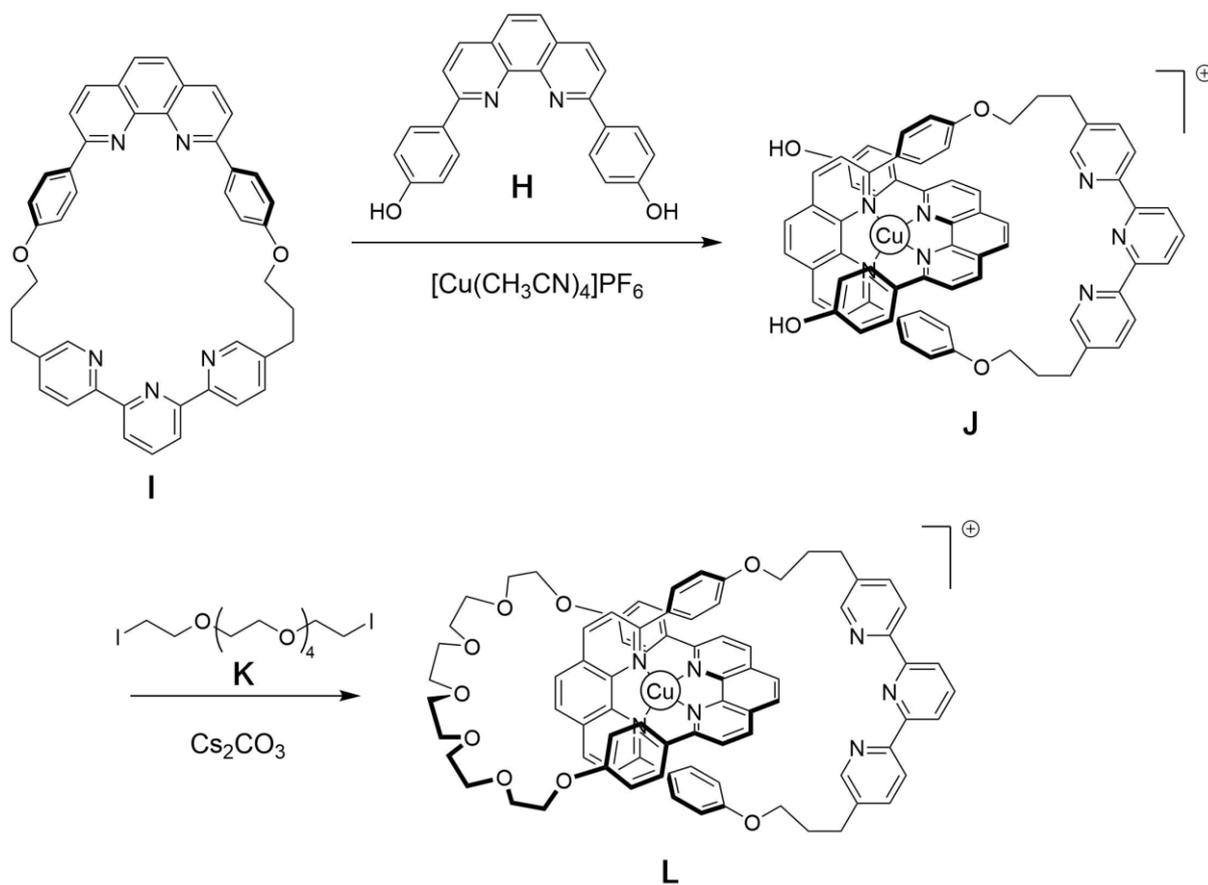
- elektrophile aromatische Substitution
 nucleophile aromatische Substitution
 $\text{S}_{\text{N}}1$
 $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Zeichnen** Sie den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion von **F** \rightarrow **G** (Keilstrich-Formel). Betrachten Sie nur ein Reaktionszentrum. Die Hauptkohlenstoffkette kann mit **R** abgekürzt werden.

Übergangszustand:



Die Synthese des [2]Catenans **L** beruht auf dem Templat-Effekt (template effect) eines Kupferkomplexes.



7. **Schreiben** Sie die vollständige Elektronenkonfiguration von Cu(0) im Grundzustand auf. Geben Sie die Oxidationszahl von Cu im Komplex **J** an und schreiben Sie die Elektronenkonfiguration vom freien Kupferion (aus **J**) auf.

Elektronenkonfiguration von Cu(0):



Oxidationszahl von Cu in **J**:

$+1$ or $+I$

Cu^+ Notation wird auch akzeptiert

Elektronenkonfiguration von Cu in **J**:

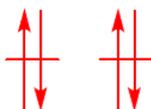


8. **Wählen** Sie die Geometrie um das Kupferion in **L** aus. **Zeichnen** Sie die Energieniveaus des Kupferzentrums im Kristallfeld unter Annahme einer idealen Geometrie der Liganden. **Befüllen** Sie das Orbitaldiagramm. **Geben** Sie den Maximalwert des Spins (S) dieses Komplexes an.

Die Geometrie um Cu in **L** ist:

- oktaedrisch
 tetraedrisch
 quadratisch planar
 trigonal bipyramidal

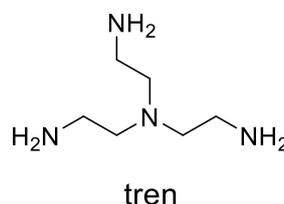
Aufspaltung und Füllung der d-Orbitale:



$$S = 0$$

9. **Wählen** Sie aus der folgenden Liste (eine) Verbindung(en) aus, welche das Kupferion in **L** entfernen kann/können um das freie [2]Catenan zu erhalten:

- CH_3CN
 NH_4PF_6
 KCN
 tren



Im [2]Catenan **L** kann das Kupferion in zwei verschiedenen Oxidationszuständen (+I oder +II) vorliegen, wobei jeweils eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie vorliegt (jeweils vier- oder fünf-koordiniert für +I oder +II).

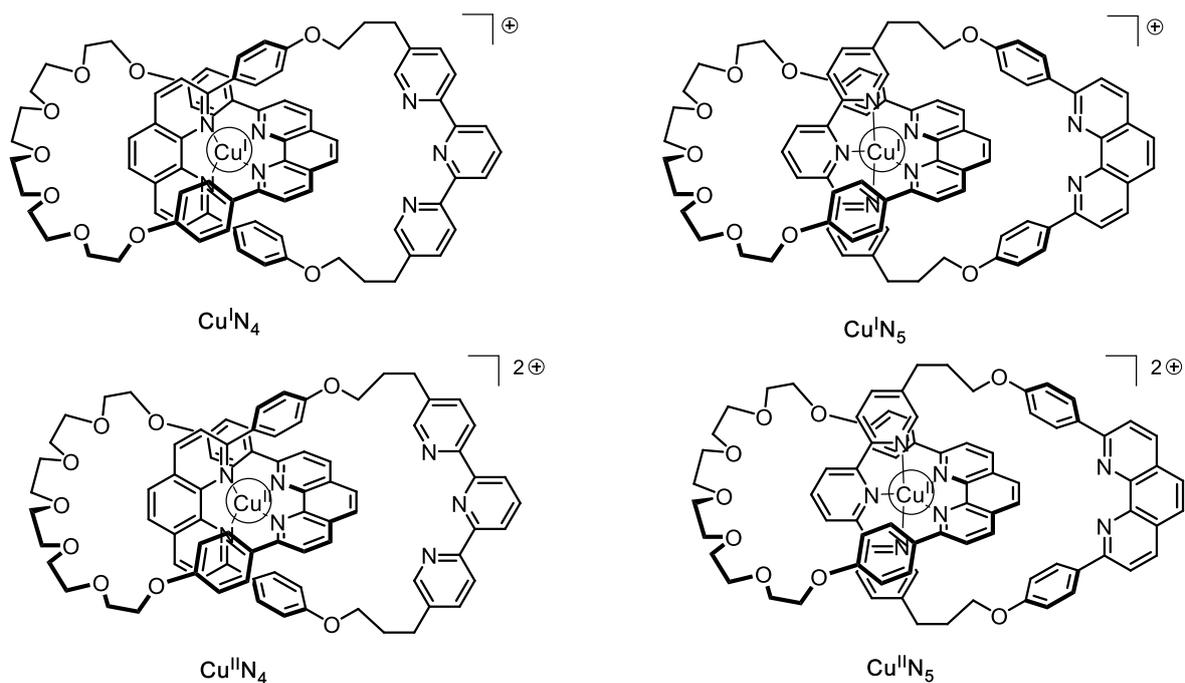


Abb. 2 – Verschiedene Konfigurationen des [2]Catenans *L*.

Die Stabilität von Cu(I)-Komplexen kann durch Vergleich ihrer Elektronenkonfiguration mit denen eines Edelgases abgeleitet werden.

10. **Füllen** Sie die Lücken mit Zahlen sowie ein Kästchen mit einem Kreuz:

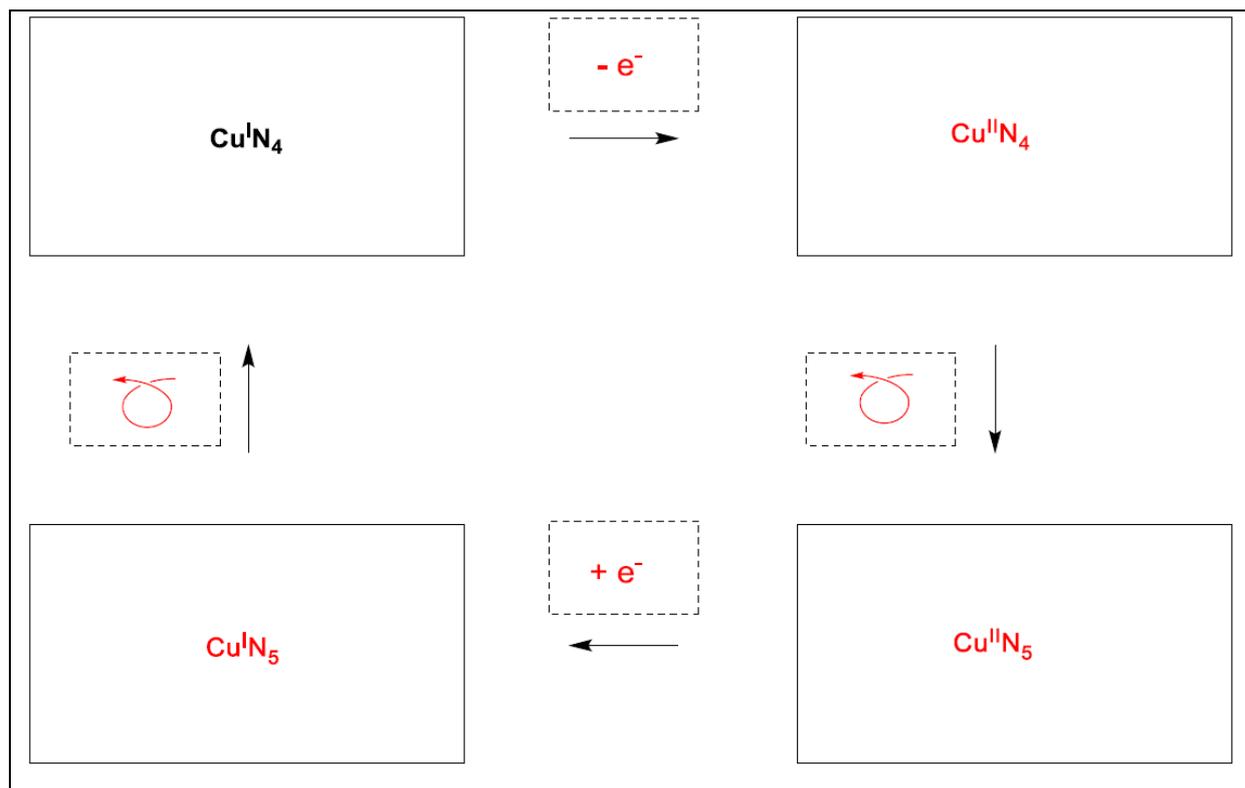
Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ Komplex hat **18** Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ Komplex hat **20** Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ Komplex ist mehr / weniger stabil als der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ Komplex.

11. **Schreiben** Sie in die großen Kästen die Abkürzungen der relevanten Komplexe (siehe Abb. 2) und vervollständigen Sie die Sequenz, indem Sie die gestrichelten Kästen mit den folgenden Symbolen **ausfüllen**:

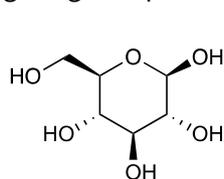
gestrichelte Kästen:  (Rotation); + e⁻ ; - e⁻.



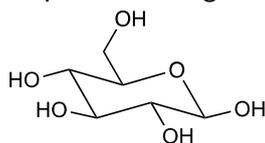
Aufgabe T8 6% der Gesamtpunktzahl	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Gesamt
	max. Pkt.	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Punkte																

Aufgabe T8: Identifikation und Synthese von Inositolen

Für diese Aufgabe werden „Keilstrichformel“ und „Sesselkonformation“ wie folgt definiert, hier gezeigt für β -Glucose entsprechend folgender Abbildung:



3D structure

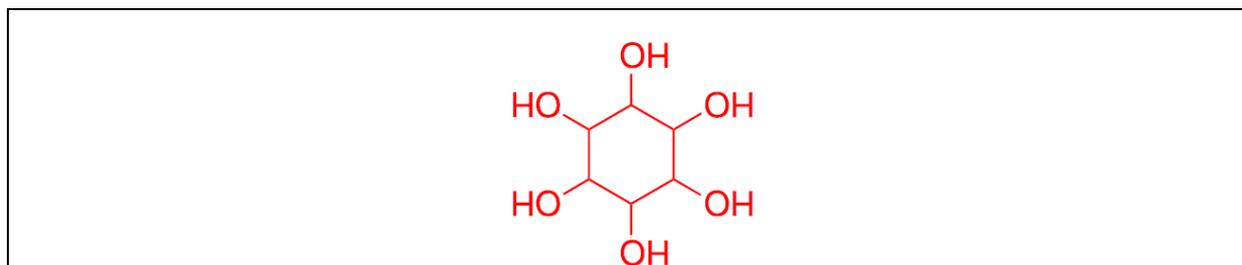


Keilstrichformel und Sesselkonformation

Inositole sind Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexaole. Einige dieser 6-gliedrigen Carbocyclen, insbesondere das *myo*-Inositol, sind in viele biologische Prozesse involviert.

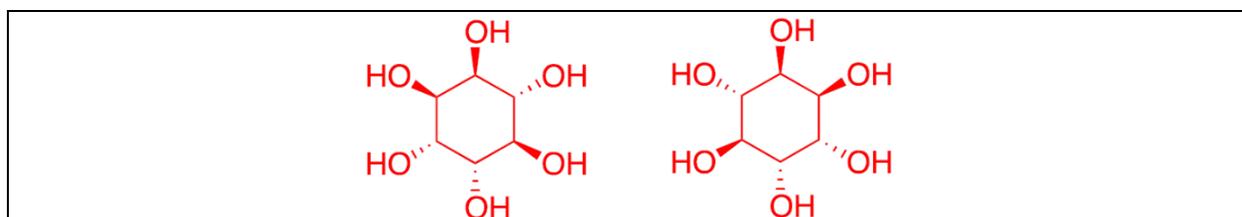
Struktur von *myo*-Inositol

1. **Zeichnen** Sie die Strukturformel von Inositol, ohne Berücksichtigung der Stereochemie.

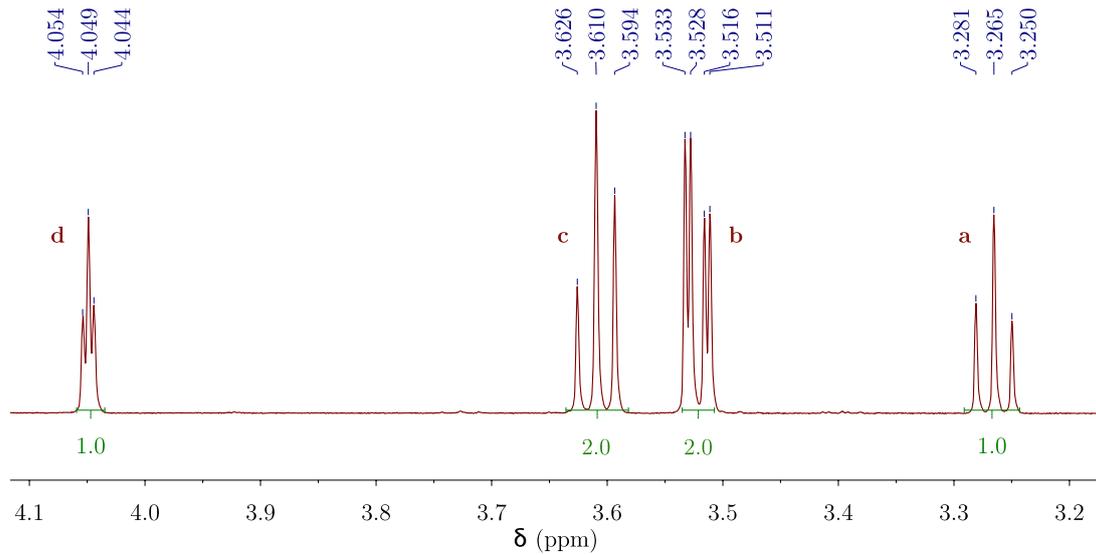


Die Inositol-Familie beinhaltet 9 unterschiedliche Stereoisomere, darunter auch Enantiomere.

2. **Zeichnen** Sie alle Keilstrichformeln der optisch aktiven Stereoisomere.



Im Folgenden wird die Struktur des so genannten *myo*-Inositols untersucht. Nur ein Sesselkonformer tritt hauptsächlich auf. Dessen Struktur kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie abgeleitet werden. Das nachfolgende Spektrum wurde bei 600 MHz in D_2O gemessen. Außerhalb des gezeigten Bereichs wurden keine weiteren Signale gefunden. Die Integrale sind unterhalb des Spektrums angegeben.



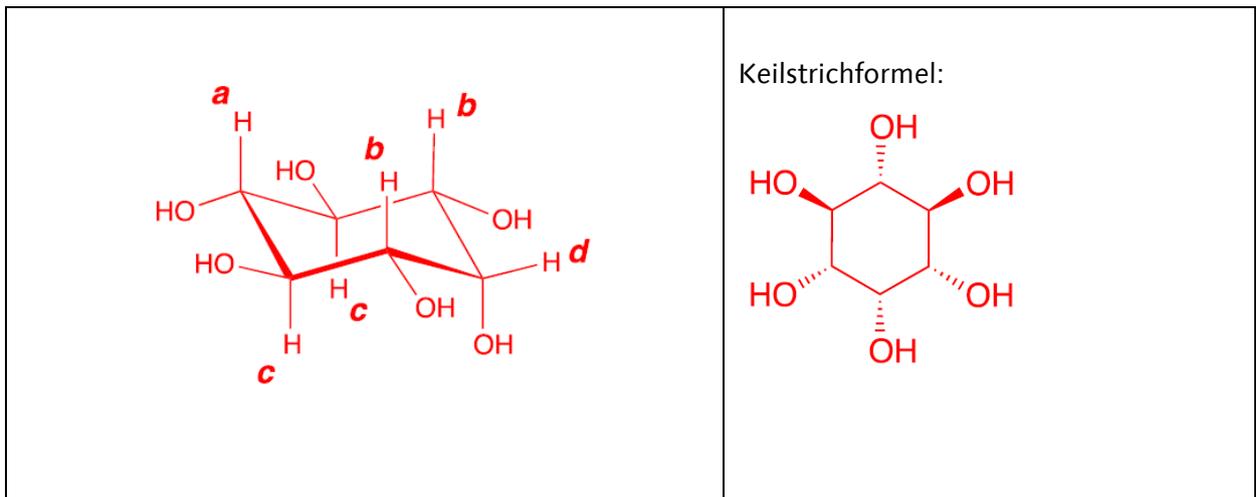
3. Geben Sie die Summenformel der Hauptverbindung (abgeleitet von myo-Inositol) der Probe an, welche mit der Anzahl der gemessenen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum übereinstimmt.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{D}_6$

4. Geben Sie die Anzahl der Symmetrieebenen des Moleküls an, basierend auf der Anzahl und den Integralen der Protonensignale.

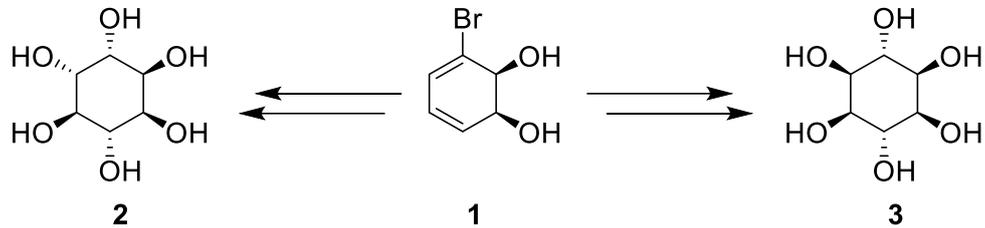
1

5. **Vervollständigen** Sie die folgende Sesselkonformation der stabilsten Konformation des myo-Inositols. **Kennzeichnen** Sie anschließend jedes Proton mit dem zugehörigen Buchstaben (**a**, **b**, **c** oder **d**) in Übereinstimmung mit dem gegebenen NMR-Spektrum. Proton **a** muss am Kohlenstoff-Atom **a** in folgenden Darstellung repräsentiert sein. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel.



Synthese von Inositolen

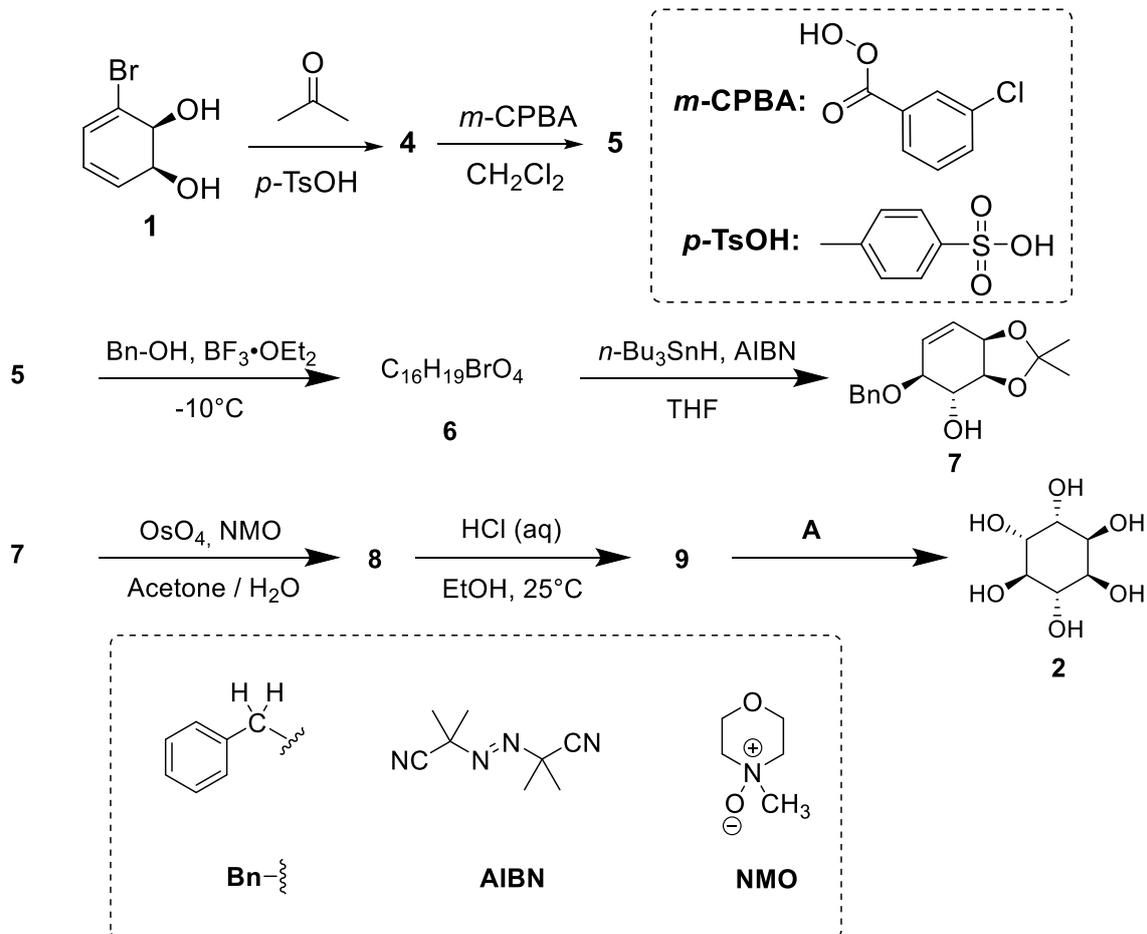
Für medizinische Anwendungen ist es erforderlich, einige Inositol-Phosphate in größerer Menge zu synthetisieren. Wir untersuchen die Synthese von Inositol **2** ausgehend von Brom-diol **1**.



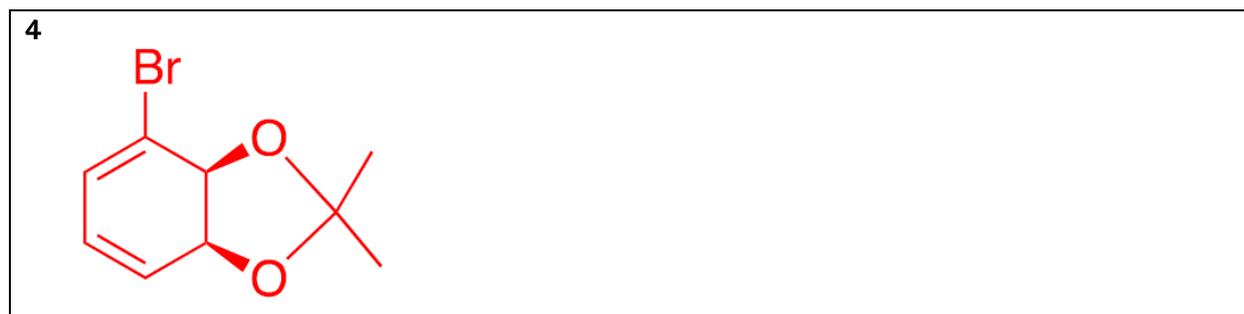
6. **Wählen** Sie die korrekte(n) stereochemische(n) Beziehung(en) zwischen Verbindung **2** und **3** aus.

- Enantiomere
 Epimere
 Diastereomere
 Atropisomere

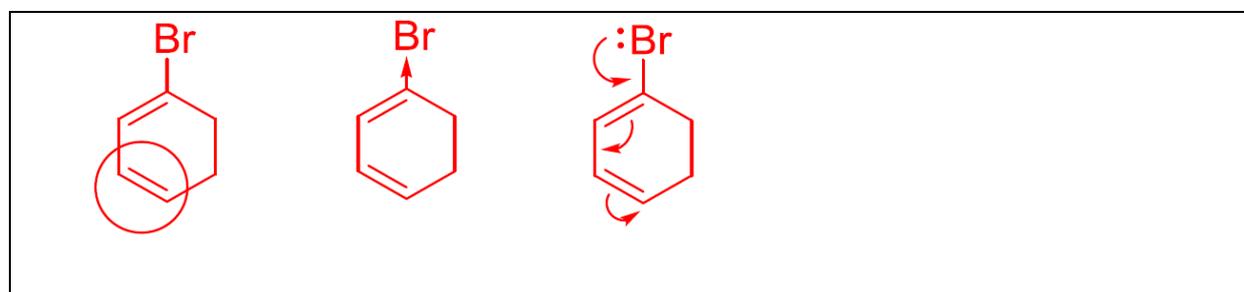
Inositol **2** kann in 7 Schritten aus Verbindung **1** hergestellt werden.



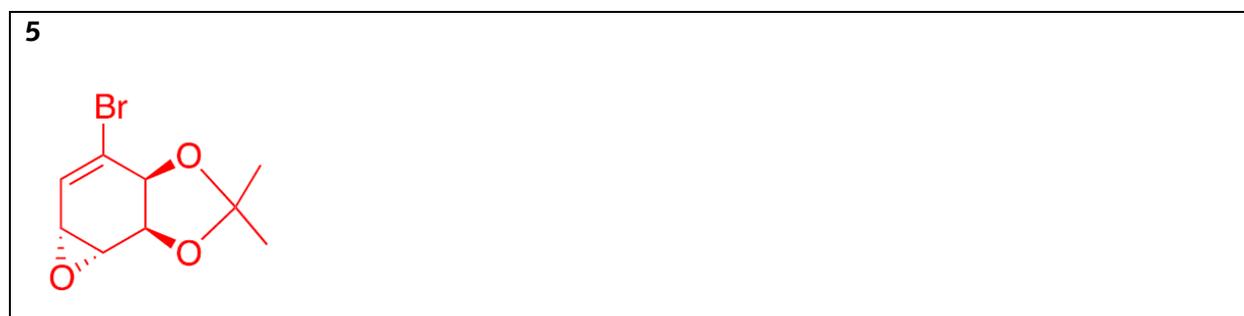
7. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel von Verbindung **4**.



8. Die Reaktion, die zu Verbindung **5** führt, findet an der Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte statt. Betrachten Sie die unten angegebene Struktur von 1-Bromcyclohexa-1,3-dien, die eine Teilstruktur von Verbindung **4** ist. **Kreisen** Sie jene Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte ein. **Stellen** Sie alle durch Brom verursachten elektronischen Effekte in eigenen Strukturen dar.



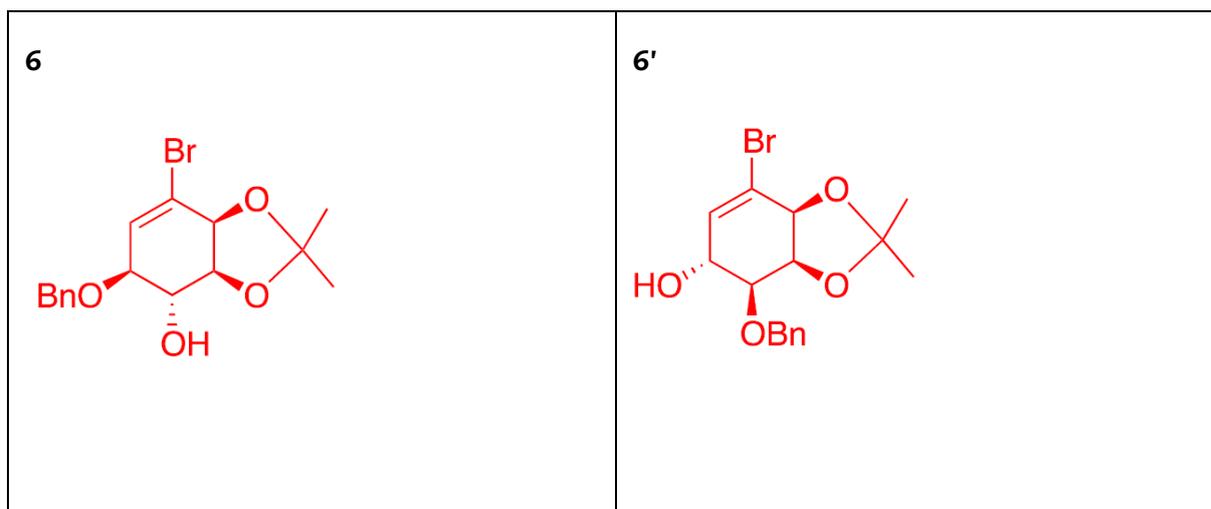
9. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel des hauptsächlich gebildeten Diastereomers **5**.



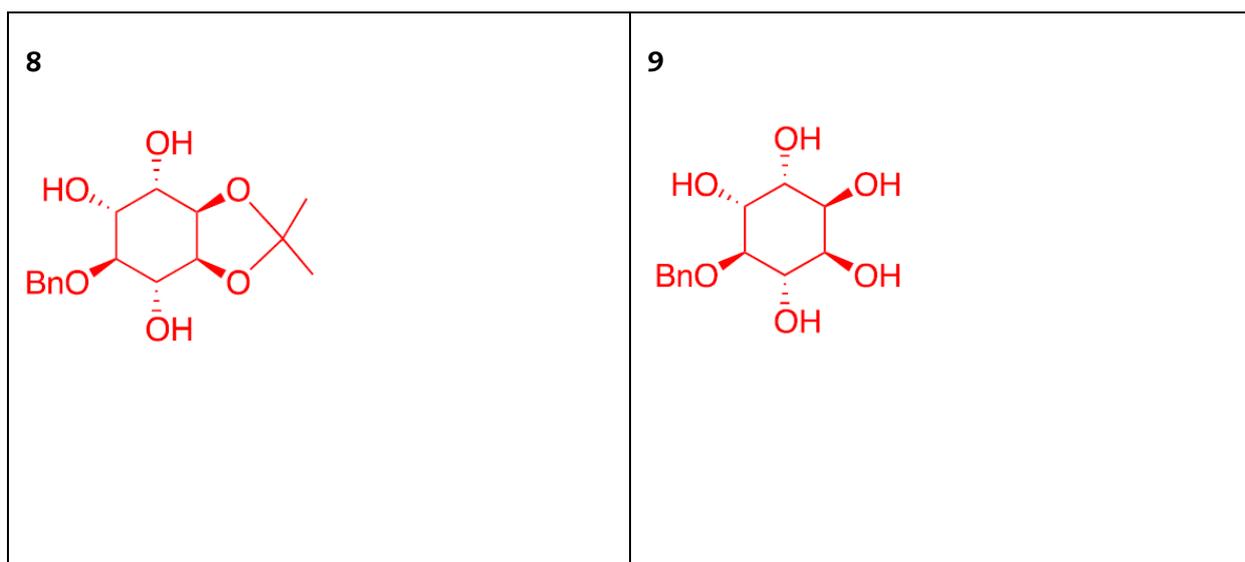
10. **Geben** Sie die Gesamtzahl an Stereoisomeren von **5** an, die aus enantiomerenreinem **1** durch diese Synthese zugänglich sind.

2

11. Für den Schritt **5** → **6**, kann ein weiteres Produkt (**6'**) mit gleicher Summenformel gebildet werden. Zeichnen Sie die Keilstrichformeln von **6** und **6'**.



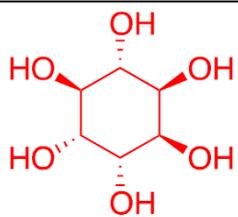
12. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformeln der hauptsächlich gebildeten Diastereomere **8** und **9**.



13. **Wählen** Sie die richtigen Bedingungen für Schritt **A** aus, um Verbindung **2** zu erhalten.

- H₂, Pd/C
 K₂CO₃, HF
 HCOOH, H₂O
 BF₃·OEt₂

14. Wenn Verbindung **1** kein Brom enthält, führt die Synthese zu einem Stereoisomer von **2**. Zeichnen Sie die Keilstrichformel dieses Stereoisomers unter der Voraussetzung einer unveränderten Stereoselektivität aller Reaktionen und der Bildung nach dem gezeigten Syntheschema für Verbindung **2**. Geben Sie die stereochemische Beziehung von **1** und **2** an.



- Enantiomere
 Epimere
 Diastereoisomere
 Atropisomere

15. **Wählen** Sie jene(n) Schritt(e) aus bei der/denen während der Synthese von **2** aus **1** Schutzgruppen oder dirigierende Gruppen entfernt werden.

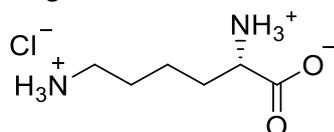
- 1 → 4
 4 → 5
 5 → 6
 6 → 7
 7 → 8
 8 → 9
 9 → 2

Aufgabe T9 7% der Gesamtpunkte	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Gesamt	
	max. Pkt.	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	2	44
	Punkte															

Aufgabe T9: Synthese von Levobupivacain

Teil I.

Das Lokalanästhetikum Bupivacain (Handelsname Marcaine) wird von der Weltgesundheitsorganisation als unentbehrliches Medikament geführt. Obwohl bewiesen ist, dass ein Enantiomer, das Levobupivacain, weniger kardiotoxisch und damit sicherer als das Racemat ist, wird das Medikament aktuell als Racemat eingesetzt. Levobupivacain kann ausgehend von der natürlichen Aminosäure *L*-Lysin hergestellt werden.



L-Lysinhydrochlorid

1. **Bestimmen** Sie die absolute Konfiguration des Stereozentrums von *L*-Lysinhydrochlorid und **begründen** Sie Ihre Antwort, indem Sie die Substituenten nach ihrer Priorität ordnen.

Konfiguration: <input type="checkbox"/> <i>R</i> <input checked="" type="checkbox"/> <i>S</i>	Priorität 1 > 2 > 3 > 4:
---	------------------------------

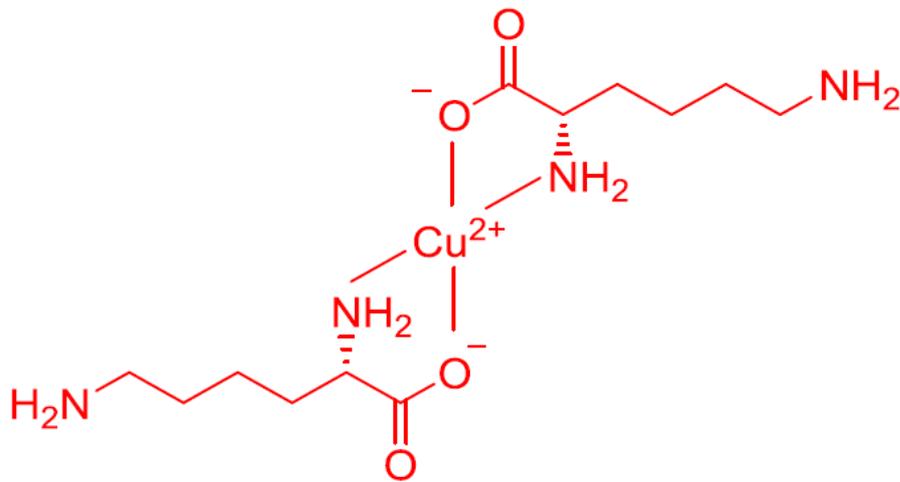
2. Der Stereodeskriptor in *L*-Lysin-Hydrochlorid bezieht sich auf die relative Konfiguration. **Wählen** Sie alle korrekten Aussagen aus:

<input type="checkbox"/> Alle natürlichen <i>L</i> -Aminosäuren sind linksdrehend <input checked="" type="checkbox"/> Natürliche <i>L</i> -Aminosäuren können linksdrehend oder rechtsdrehend sein. <input type="checkbox"/> Alle natürlichen <i>L</i> -Aminosäuren sind (<i>S</i>). <input type="checkbox"/> Alle natürlichen <i>L</i> -Aminosäuren sind (<i>R</i>).
--

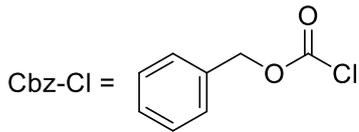
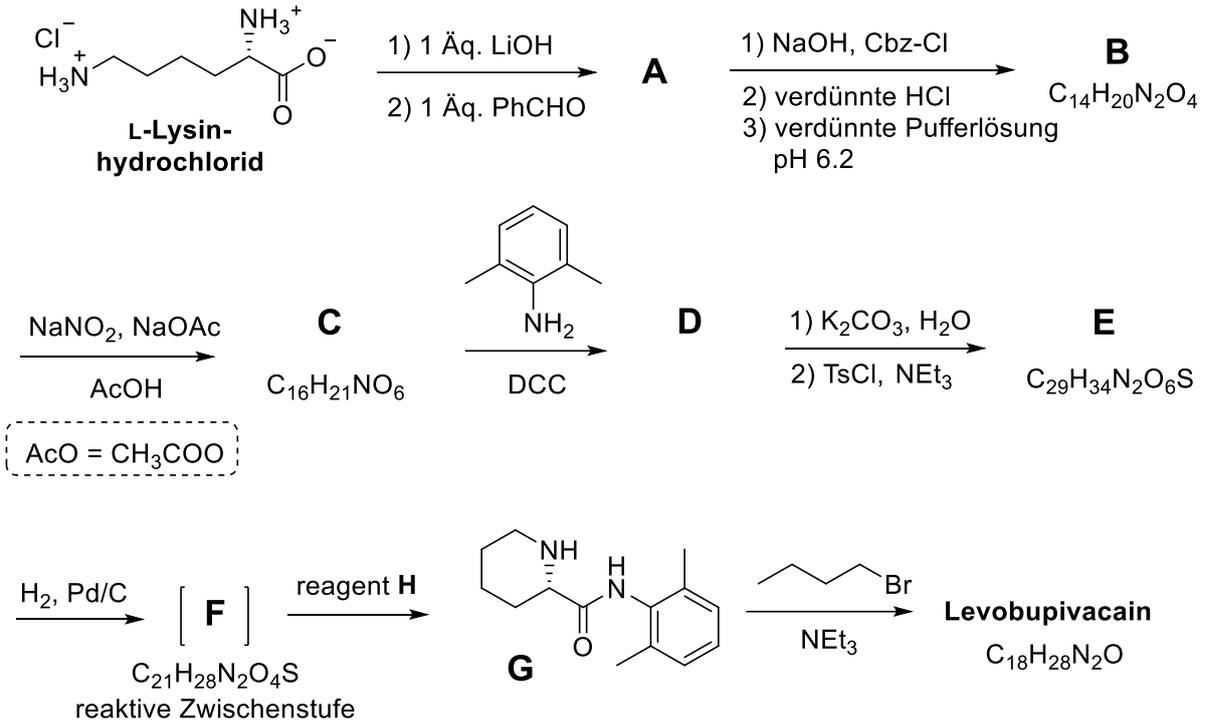
Häufig soll nur eine Aminogruppe des *L*-Lysins reagieren. Ein Cu^{2+} -Salz wird im wässrigen Überschuss mit Hydroxid-Ionen versetzt, um selektiv die Reaktivität einer Aminogruppe zu maskieren. Nachdem der Komplex gebildet wurde, steht nur die nicht komplexierte NH_2 -Gruppe zur Reaktion zur Verfügung.

3. **Zeichnen** Sie die Struktur des Kupfer-Komplexes unter der Annahme, dass *L*-Lysin als zweizähniger Ligand agiert, und 2 Moleküle von *L*-Lysin ein Cu^{2+} -Ion in der Anwesenheit von Hydroxid-Ionen komplexiert.

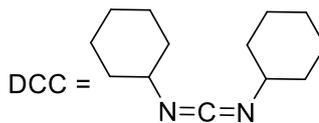
Komplex



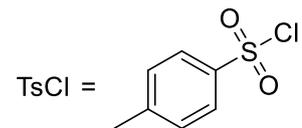
In der Synthese von Levobupivacain reagiert dieselbe Aminogruppe, auch ohne Verwendung des Cu^{2+} -Salzes.



(Benzyloxycarbonylchlorid)



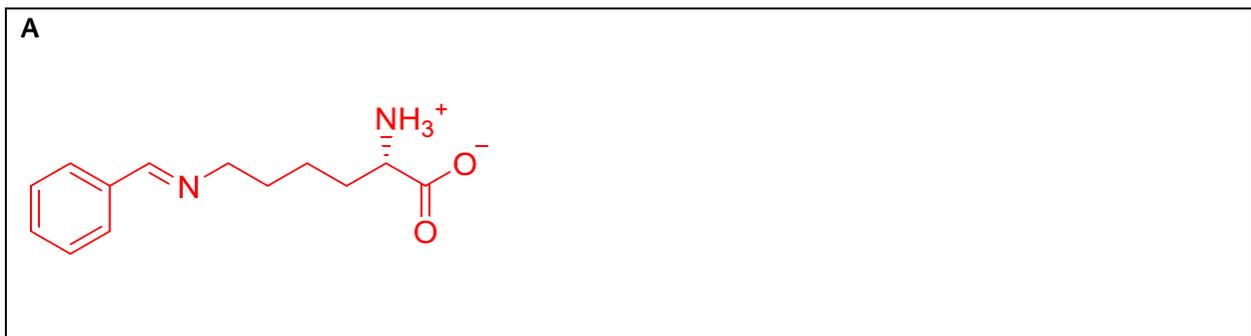
(*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid)



(*p*-Toluolsulfonsäurechlorid)

Ab hier können Sie die vorgeschlagenen Abkürzungen vom obigen Schema verwenden.

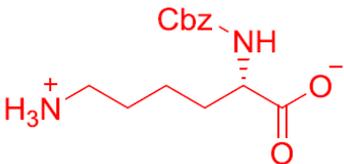
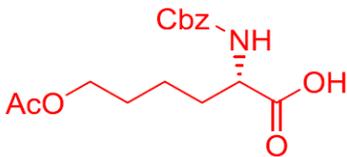
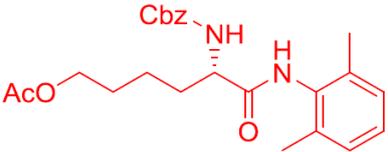
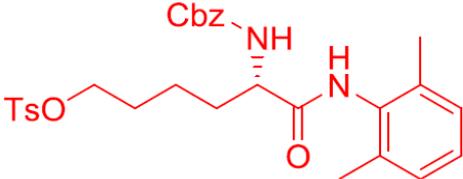
4. **Zeichnen** Sie die Strukturformel der Verbindung **A** unter Berücksichtigung der Stereochemie.



5. Wählen Sie die richtige(n) Antwort(en) aus: Die Umsetzung von *L*-Lysin zu Verbindung **A** ist...

- eine enantioselektive Reaktion.
 eine enantiospezifische Reaktion.
 eine regioselektive Reaktion.

6. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B-F** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

<p>B $C_{14}H_{20}N_2O_4$</p> 	<p>C $C_{16}H_{21}NO_6$</p> 
<p>D</p> 	<p>E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$</p> 
<p>F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$</p> 	

7. Was ist die Rolle von DCC in der Reaktion **C** → **D**?

- Schutzgruppe des Amins.
- Schutzgruppe des Alkohols.
- Aktivierungsreagenz für Bildung des Amids.

8. TsCl ermöglicht in der Synthese eine ...

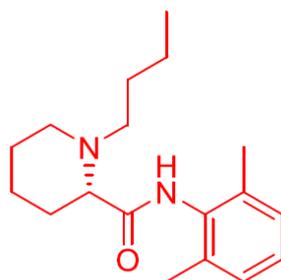
- nukleophile Substitution einer Aminogruppe.
- elektrophile Substitution einer Aminogruppe.
- nukleophile Substitution einer Alkoholgruppe.
- elektrophile Substitution einer Alkoholgruppe.

9. **Kreuzen** Sie alle möglichen Reagenzien an, die als Reagenz **H** verwendet werden können.

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> verd. HCl | <input type="checkbox"/> Zn/HCl |
| <input checked="" type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ | <input type="checkbox"/> H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> verd. KMnO ₄ | <input checked="" type="checkbox"/> verd. NaOH |
| <input type="checkbox"/> SOCl ₂ | <input type="checkbox"/> PCl ₅ |

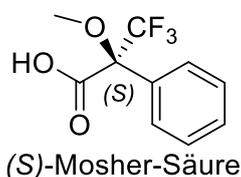
10. **Zeichnen** Sie die Struktur von Levobupivacain unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

Levobupivacain C₁₈H₂₈N₂O

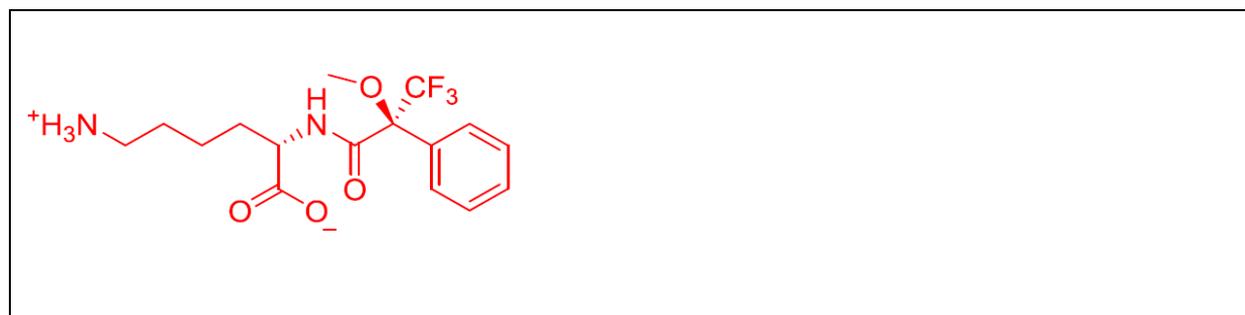


Teil II.

Die Synthese von Levobupivacain erfordert den Einsatz von enantiomerenreinem *L*-Lysin. Eine gängige Methode zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit von Aminosäuren ist die Umsetzung zu Amiden mit Mosher-Säure (siehe Struktur unten).



11. **Zeichnen** Sie die Struktur des gebildeten Amids, das bei der Reaktion der α -Aminogruppe von *L*-Lysin mit (*S*)-Mosher'säure, entsteht. Zeigen Sie dabei die Stereochemie der chiralen Zentren eindeutig.



12. **Wie viele** Produkte werden bei der Umsetzung von racemischem Lysin und (*S*)-Mosher-Säure erwartet Nehmen Sie an, dass nur die α -Amino-Gruppe des Lysins derivatisiert wird.

- zwei Diastereomere
 vier Diastereomere
 eine racemische Mischung aus zwei Enantiomeren
 vier Verbindungen: zwei Enantiomere und zwei Diastereomere

13. **Wählen** Sie die Methode(n), die zur quantitativen Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Lysin nach der Derivatisierung mit Moscher-Säure verwendet werden kann/können.

- NMR-Spektroskopie
 Flüssigkeitschromatographie
 Massenspektrometrie
 UV-Vis-Spektroskopie

PRAKTISCHE PRÜFUNG



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-24



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

Allgemeine Hinweise

- Die praktische Prüfung umfasst 32 Seiten.
- Vor dem Start der Prüfung wird die Anweisung „**Read**“ gegeben. Sie haben 15 Minuten Zeit, das Prüfungsheft zu lesen. Sie dürfen in dieser Zeit nur **lesen – schreiben Sie nichts und benutzen Sie nicht den Taschenrechner**.
- Sie können mit der Arbeit beginnen, sobald das **Start**-Zeichen gegeben wird. Sie haben dann **5 Stunden** Zeit für die Prüfung
- Sie dürfen die Aufgaben in beliebiger Reihenfolge bearbeiten. Es wird jedoch **empfohlen, mit Aufgabe 1 zu beginnen**.
- Schreiben Sie alle Resultate und Antworten leserlich **mit Kugelschreiber in die dafür vorgesehenen Antwortkästchen**. Antworten außerhalb der Antwortkästchen werden nicht bewertet.
- Wenn Sie Konzeptpapier benötigen, verwenden Sie die Rückseiten der Aufgabenblätter. Bedenken Sie, dass **nichts außerhalb der Antwortkästchen bewertet** werden wird.
- **Die offizielle englische Version** der Prüfung kann – allein zur Klärung von Unklarheiten - angefragt werden.
- Falls Sie während der Prüfung das Labor verlassen müssen (um etwas zu essen oder zu trinken bzw. die Toilette aufzusuchen), halten Sie die entsprechende Karte hoch. Eine Laboraufsicht wird Sie dann begleiten.
- Abstellflächen oberhalb der Arbeitsfläche dürfen im Sinne der Gleichheit während der Prüfung nicht verwendet werden.
- **Befolgen Sie die Sicherheitsanweisungen** der IChO Richtlinien. Bei einem Verstoß werden Sie nur einmal verwarnt. Bei weiteren Verstößen werden sie disqualifiziert und Ihre praktische Prüfung wird mit 0 Punkten bewertet.
- Falls nicht anders angegeben, werden Ihnen Chemikalien und Labormaterialien bei Bedarf ersetzt. Der erste Austausch wird nicht bestraft. Jeder weitere Vorfall führt zum Abzug von 1 Punkt von Ihren 40 praktischen Prüfungspunkten.
- Die Laboraufsicht wird 30 Minuten vor dem **Stopp**-Zeichen eine Warnung geben.
- Unmittelbar nach dem **Stopp**-Signal müssen Sie Ihre Arbeit beenden, spätestens aber nach einer Minute, ansonsten wird Ihre praktische Prüfung mit 0 Punkten bewertet.
- Nach dem **Stopp**-Zeichen wird die Laboraufsicht zu Ihnen kommen, um Ihre Antwortblätter zu unterschreiben.
- Nachdem sowohl Sie als auch die Laboraufsicht unterschrieben haben, geben Sie dieses Aufgabenheft in den Umschlag und geben Sie diesen zusammen mit Ihrem Produkt und den DC-Platten ab.

Labor- und Sicherheitsregeln

- Tragen Sie jederzeit den Laborkittel und lassen Sie diesen zugeknöpft. Tragen Sie geschlossene Schuhe.
- Tragen Sie jederzeit die Schutzbrille oder Ihre persönliche Brille. Benutzen Sie keine Kontaktlinsen.
- Essen, Trinken oder Kaugummi kauen sind im Labor verboten.
- Arbeiten Sie nur in dem für Sie vorgesehenen Bereich. Halten Sie Ihren Arbeitsplatz und die gemeinsam genutzten Flächen sauber.
- Die Durchführung unautorisierter oder abgeänderter Experimente ist nicht erlaubt.
- Benutzen Sie immer den Peleusball. Pipettieren Sie nicht mit dem Mund.
- Entfernen Sie Spritzer und Glassplitter sofort vom Labortisch und dem Fußboden.
- Alle Abfälle müssen ordnungsgemäß entsorgt werden, um Verletzungen und Kontaminationen zu verhindern. Wässrige Lösungen werden im Ausguss, organische Abfälle im entsprechend gekennzeichneten, verschließbaren Behälter entsorgt.

Physikalische Konstanten und Gleichungen

In diesen Aufgaben wird angenommen, dass die Aktivitäten aller Spezies in wässriger Lösung gut durch ihre jeweilige Konzentration in mol L⁻¹ angenähert werden können. Zur weiteren Vereinfachung von Formeln wird die Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ weggelassen.

Avogadrokonstante:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante:	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Standarddruck:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosphärendruck:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Nullpunkt der Celsius-Skala:	273,15 K
Faradaykonstante:	$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
Kilowattstunde:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Vakuumlichtgeschwindigkeit:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Elementarladung:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektrische Leistung:	$P = \Delta E \cdot I$
Wirkungsgrad:	$\eta = P_{\text{erhalten}} / P_{\text{eingesetzt}}$
Planck-Beziehung:	$E = hc / \lambda$
Idealgasgleichung:	$pV = nRT$
Gibbs Energie:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{Zelle}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaktionsquotient Q einer Reaktion $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} \rightleftharpoons c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson - Hasselbalch Gleichung:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst - Gleichung:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
wobei Q der Reaktionsquotient der Reduktionshalbgleichung ist	bei $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \epsilon l c$
Integrale Geschwindigkeitsgesetze	
- Nullte Ordnung:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- Erste Ordnung:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Zweite Ordnung:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Halbwertszeit bei erster Ordnung:	$t_{1/2} = \ln 2 / k$
Zahlenmittel der Molmasse M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Gewichtsmittel der Molmasse M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersitätsindex I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Anmerkung

Die Einheit der Stoffmengenkonzentration wird geschrieben „M“ oder „mol L⁻¹“

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Periodensystem der Elemente

1 H 1,008																	18 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc -	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm -	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
89 Ac -	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



GHS Sätze

Die GHS Gefahrensätze (hazard statements, H-Sätze), die für die benutzten Stoffe relevant sind, sind bei den jeweiligen Aufgaben angegeben. Ihre Bedeutung:

Physikalische Gefahren

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

Gesundheitsgefahren

- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H333 Kann gesundheitsschädlich sein bei Einatmen
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
- H371 Kann die Organe schädigen.
- H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H402 Schädlich für Wasserorganismen
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Chemikalien**Für alle Aufgaben**

Chemikalien	Beschriftung	H-Sätze
Entionisiertes Wasser in: - Spritzflasche (Arbeitsplatz) - Plastikflasche (Arbeitsplatz) - Plastikkanister (Abzug)	Deionized Water	Nicht gefährlich
Ethanol in Spritzflasche	Ethanol	H225, H319
Weißweinprobe, 300 mL in brauner Plastikflasche	Wine sample	H225, H319

Für Aufgabe P1

Chemikalien	Beschriftung	H-Sätze
4-Nitrobenzaldehyd, 1,51 g in Braunglasgefäß	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
Laufmittel A, 20 mL in Glasgefäß	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Laufmittel B, 20 mL in Glasgefäß	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone® (Kaliumperoxomonosulfat Salz), 7,87 g in Plastikflasche	Oxone®	H314
Probe von 4-Nitrobenzaldehyd für die DC	TLC standard	H317, H319

Für Aufgabe P2

Chemikalien	Beschriftung	H-Sätze
1 M Kaliumthiocyanatlösung, 20 mL in Plastikflasche	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
0,00200 M Kaliumthiocyanat- lösung, 60 mL in Plastikflasche	KSCN 0,00200 M	Nicht gefährlich
1 M Perchlorsäurelösung, 10 mL in Plastikflasche	HClO₄	H290, H315, H319
0,00200 M Eisen(III)-Lösung, 80 mL in Plastikflasche	Fe(III) 0,00200 M	Nicht gefährlich
0,000200 M Eisen(III)-Lösung, 80 mL in Plastikflasche	Fe(III) 0,000200 M	Nicht gefährlich
0,3% Wasserstoffperoxidlösung, 3 mL in Braunglasflasche	H₂O₂	Nicht gefährlich

For problem P3

Chemikalien	Beschriftung	H-Sätze
0,01 M Iodlösung, 200 mL in Braunglasflasche	I₂	H372
0,03 M Natriumthiosulfatlösung, 200 mL in Plastikflasche	Na₂S₂O₃	Nicht gefährlich
1 M NaOH-Lösung, 55 mL in Plastikflasche	NaOH	H290, H314
2,5 M Schwefelsäurelösung, 80 mL in Plastikflasche	H₂SO₄	H290, H315, H319
0,5 M Kaliumiodidlösung, 25 mL in Plastikflasche	KI	H372
Kaliumiodat, ca. 100 mg (exakte Masse am Etikett), in Glasgefäß	KIO₃	H272, H315, H319, H335
Stärkelösung, 25 mL in Plastikflasche	Starch	Nicht gefährlich

Materialien und Laborgeräte**Für alle Aufgaben**

Persönliche Utensilien	Menge
Peleusball	1
Schutzbrillen	1
1 L Plastikbehälter für organischen Abfall „Organic waste“	1
Papiertücher	15 Stück
Präzisionswischtücher	30 Blatt
Spatel (groß)	1
Spatel (klein)	1
Stoppuhr	1
Bleistift	1
Radiergummi	1
Schwarzer Kugelschreiber	1
Filzschreiber für Glasgefäße	1
Lineal	1

Gemeinsam verwendet	Menge
UV Lampe für DC	2 pro Labor
Photometer (Colorimeter)	5 pro Labor
Laborhandschuhe	Alle Größen (S, M, L, XL) auf Anfrage erhältlich
Kübel mit Eis	1 pro Labor

Für Aufgabe P1

Persönliche Utensilien	Menge
Stativ mit:	1
- Muffe und Klemme klein	2
- Muffe und Klemme groß	1
Erlenmeyerkolben mit Schliff, 100 mL	1
Erlenmeyerkolben mit Schliff, 50 mL	1
Rückflusskühler	1
Magnetrührer heizbar	1

Kristallisierschale	1
Magnetrührstäbchen (Rührfischli)	1
Saugflasche	1
Büchnertrichter mit Gummikonus	1
Plastikbeutel mit 3 Stück Filterpapier	1
Petrischale	1
DC-Kammer beschriftet „ TLC elution chamber “	1
Plastikbeutel mit 3 DC-Platten (mit Fluoreszenz-indikator), beschriftet mit dem Student Code	1
DC-Kapillaren (in der Petrischale)	4
Plastikpinzette	1
Glasstab	1
Messzylinder, 25 mL	1
Becherglas, 150 mL	2
Pulvertrichter, Kunststoff	1
Plastikpipette	2
Braunglasgefäß für DC-Probe, 1,5 mL, mit Verschluss, beschriftet C und R	2
vor-gewogenes Braunglasgefäß, 10 mL, mit Verschluss, beschriftet mit dem Student Code	1
Rührfischangel (Magnetstab)	1

Für Aufgabe P2

Persönliche Utensilien	Menge
Vollpipette, 10 mL	1
Messpipette, 10 mL	3
Messpipette, 5 mL	3
Reagenzglasständer	1
Reagenzglas	15
Gummistopfen für Reagenzglas	7
Photometerküvette, opt. Weglänge 1,0 cm	2
Becherglas, 100 mL	2
Plastikpipette	15

Für Aufgabe P3

Persönliche Utensilien	Menge
Stativ mit Bürettenklammer	1
Bürette, 25 mL	1
Glastrichter	1
Erlenmeyerkolben, 100 mL	3
Erlenmeyerkolben, 250 mL	3
Becherglas, 150 mL	1
Becherglas, 100 mL	2
Messkolben, 100 mL, mit Stopfen	1
Vollpipette, 50 mL	1
Vollpipette, 25 mL	1
Vollpipette, 20 mL	1
Messzylinder, 25 mL	1
Messzylinder, 10 mL	1
Messzylinder, 5 mL	1
Plastikpipette	3
Parafilm	20 Blatt

Aufgabe P1	Frage	Ausbeute	Reinheit	DC	P1.1	P1.2	Gesamt
13% der Gesamtpunkte	max. Pkt.	12	12	8	2	3	37
	Punkte						

Aufgabe P1. Umweltschonende Oxidation von Nitrobenzaldehyd

In den letzten Jahrzehnten haben Chemiker/-innen versucht problematische Reagenzien in Oxidationsreaktionen zu ersetzen, um die Entsorgung zu erleichtern. Für diese Aufgabe wurde Kaliumperoxomonosulfat als Oxidationsmittel ausgewählt, da es ausschließlich ungiftige, umweltverträgliche Sulfate bildet. Es wird hier als Oxone[®] eingesetzt. Darüber hinaus wird die Reaktion selbst in den umweltverträglichen Lösungsmitteln Wasser und Ethanol durchgeführt, weshalb diese Aufgabe der „green-chemistry“ zuzuordnen ist.

Ihre Aufgabe besteht aus der Durchführung der Oxidation von 4-Nitrobenzaldehyd, dem Umkristallisieren des Rohproduktes, dem Vergleich verschiedener DC-Laufmittel und der Reinheitskontrolle des Produktes mittels DC.

Hinweis: Ethanol- und Laufmittel-Abfälle müssen im Gefäß „Organic waste“ gesammelt werden.

Arbeitsvorschrift

I. Oxidation von 4-Nitrobenzaldehyd

14. **Mischen** Sie 20 mL Wasser und 5 mL Ethanol.
15. **Geben** Sie das Magnetrührstäbchen in den 100 mL Erlenmeyerkolben mit **Schliff**.
16. **Transferieren Sie die voreingewogenen 1,51 g des** 4-Nitrobenzaldehyds in den Erlenmeyerkolben. **Geben** Sie die gesamte davor zubereitete Wasser/Ethanol-Mischung hinzu. **Befestigen** Sie den Erlenmeyerkolben mit der Klammer am Stativ. **Beginnen** Sie mit dem Rühren der Mischung und **fügen** Sie dann die voreingewogenen 7,87 g Oxone[®] hinzu.
17. **Schließen Sie den Rückflusskühler an, indem Sie die große Klammer lockern und eine Schliffverbindung herstellen (siehe Abb. 1). Halten Sie Ihre HELP-Karte in die Höhe. Die Laboraufsicht wird Ihnen dann die Wasserkühlung und die Heizplatte einschalten.**
18. **Erhitzen Sie die Reaktionsmischung unter leichtem Rückfluss (ca. 1 Tropfen Rückfluss pro Sekunde) für 45 Minuten. Die Markierung am Heizgerät zeigt die notwendige Leistung für den erforderlichen Rückfluss.**

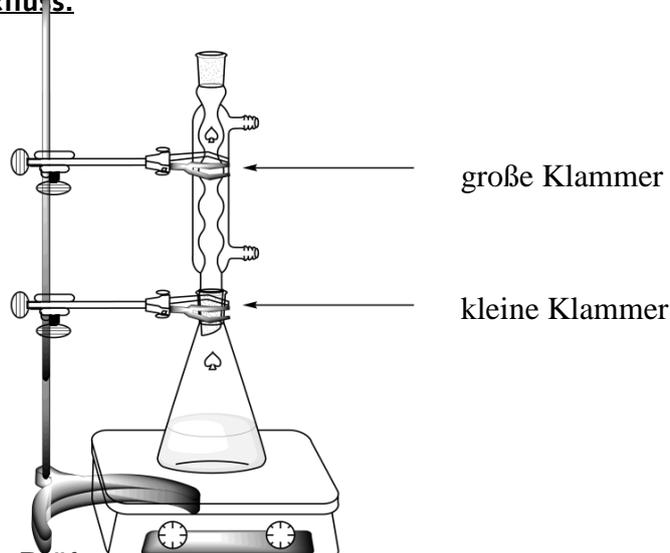


Abb. 1. Apparatur zum Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückflusskühlung

19. **Schalten** Sie dann die Heizplatte aus. **Entfernen** Sie die Heizplatte und **lassen** Sie die Reaktionsmischung für 10 Minuten abkühlen. **Platzieren** Sie den Kolben anschließend in der Kristallisierschale, welche mit einer Eis-Wasser-Mischung gefüllt ist. **Lassen** Sie ihn für weitere 10 Minuten darin.

20. **Bauen** Sie eine Vakuumfiltrations-Apparatur (siehe Abb. 2) mit Büchner-Trichter, Filterpapier und Saugflasche auf. Die Saugflasche wird mit einer kleinen Klammer am Stativ befestigt. **Halten** Sie Ihre HELP-Karte in die Höhe. Die Laboraufsicht wird Ihnen zeigen wie man die Saugflasche mit dem Vakuumschlauch verbindet.

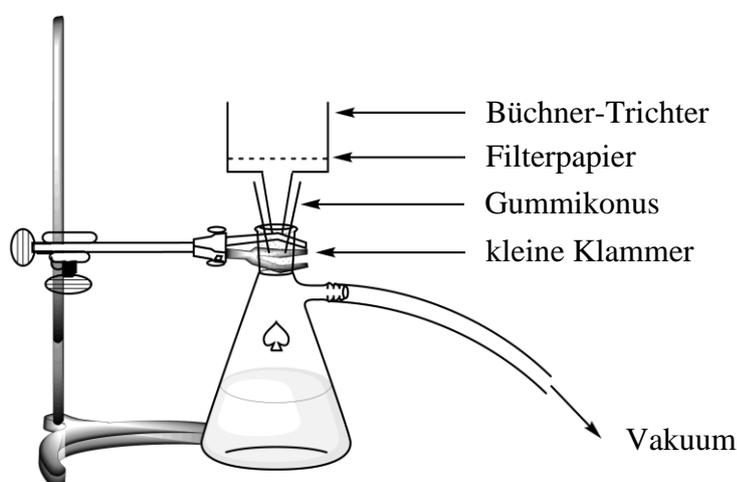


Abb. 2. Apparatur für Vakuumfiltration

21. **Befeuchten Sie das Filterpapier mit Wasser und stellen Sie sicher, dass alle Löcher des Büchner-Trichters bedeckt sind.**

22. **Schütten Sie die Suspension des Rohproduktes in den Büchner-Trichter und schalten Sie das Vakuum an. Waschen Sie den Feststoff gründlich mit deionisiertem Wasser (mindestens 4x 20 mL).**

23. **Saugen Sie 5 Minuten Luft durch den Feststoff, um ihn vorzutrocknen. Unterbrechen Sie die Vakuum-Verbindung. Verwenden Sie den kleinen Spatel, um eine Spatelspitze des Rohproduktes in das 1,5 mL Braunglasgefäß, beschriftet mit C, zu überführen. Verschließen Sie das Gefäß und bewahren Sie es für Teil III auf.**

24. **Transferieren Sie den restlichen Feststoff in den 50 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff.**

25. **Entsorgen Sie das Filtrat im Gefäß „Organic waste“ und waschen Sie die Saugflasche und den Büchner-Trichter mit Ethanol und Wasser. Verwenden das Gefäß „Organic waste“ zur Ethanol-Entsorgung.**

II. Umkristallisation des Rohproduktes

26. Mischen Sie 9 mL Wasser und 21 mL Ethanol.
27. Führen Sie die Umkristallisation des Rohproduktes im 50 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff mit der notwendigen Menge dieser Wasser/Ethanol-Mischung durch. Verwenden Sie den gleichen apparativen Aufbau wie für das Rückflusskochen (siehe Abb. 1). Halten Sie Ihre HELP-Karte in die Höhe. Die Laboraufsicht wird Ihnen dann die Wasserkühlung und die Heizplatte einschalten. Geben Sie bei Bedarf das Lösungsmittel über die obere Kühleröffnung zu.
28. Verwenden Sie nach der Kristallisation des Produktes die gleiche Arbeitsvorschrift wie zuvor (I.7 bis I.10), um den Feststoff zu isolieren. Verwenden Sie den kleinen Spatel, um eine Spatelspitze des Rohproduktes in das 1,5 mL Braunglasgefäß, beschriftet mit R, zu überführen. Verschließen Sie das Gefäß und bewahren Sie es für Teil III auf.
29. Überführen Sie den gereinigten Feststoff in vorgewogene Glasgefäß, beschriftet mit Ihrem Studentcode. Verschließen Sie das Gefäß.
30. Entsorgen Sie das Filtrat im Gefäß „Organic waste“ und halten Sie Ihre HELP-Karte in die Höhe. Die Laboraufsicht wird Ihnen dann die Wasserkühlung abdrehen.

III. DC-Analyse

31. Bereiten Sie die DC-Kammer vor. Befüllen Sie die Kammer ca. 0,5 cm hoch mit dem Laufmittel A. Bedecken Sie die Kammer mit einer Petrischale. Warten Sie bis sich die Atmosphäre der DC-Kammer mit Laufmittel gesättigt hat.
32. Bereiten Sie Ihre DC-Proben vor. Sie haben eine Probe von 4-Nitrobenzaldehyd in einem Braunglasgefäß beschriftet mit TLC standard (für die DC-Platte S genannt) erhalten. Zusätzlich haben Sie auch eine kleine Menge des Rohproduktes (Gefäß C) und des Reinproduktes (Gefäß R) in zwei anderen Braunglasflaschen aufbewahrt. Geben Sie jeweils ca. 1 mL Ethanol in die Gefäße, um die Proben zu lösen.
33. Bereiten Sie Ihre DC-Platte vor. Zeichnen Sie mit Ihrem Bleistift eine Startlinie (1 cm oberhalb des unteren Plattenrandes) und markieren Sie die 3 Positionen für den Probenauftrag. Beschriften Sie diese mit S (Startmaterial), C (Rohprodukt, *crude*) und R (umkristallisiertes Produkt, *recrystallized*), wie in Abb. 3 dargestellt. Schreiben Sie Ihren Studentcode auf das linke, obere Ende der Platte. Schreiben Sie das verwendete Laufmittel (zuerst Laufmittel A, dann Laufmittel B) auf das rechte obere Ende der Platte. Tragen Sie die Proben mit den Kapillaren auf die Platten auf.

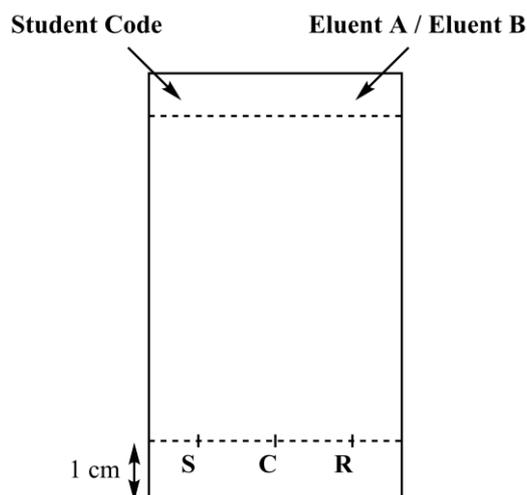


Abb. 3. DC-Plattenvorbereitung

34. **Führen Sie die DC-Analyse durch. Geben Sie die DC-Platte mit einer Pinzette in die DC-Kammer und bedecken Sie diese mit der Petrischale. Lassen Sie das Laufmittel bis ca. 1 cm unter den oberen Plattenrand laufen. Entfernen Sie die DC-Platte mit der Pinzette, markieren Sie die Laufmittelfront mit dem Bleistift und lassen die Platte an der Luft trocknen.**
35. **Auswertung der DC-Platte. Legen Sie die DC-Platte unter die UV-Lampe am allgemeinen Arbeitsbereich. Kreisen Sie alle sichtbaren Punkte mit dem Bleistift ein.**
36. **Entsorgen Sie das Laufmittel im Gefäß „Organic waste“.**
37. **Wiederholen Sie die Schritte 1, 3, 4, 5, und 6 mit Laufmittel B.**
38. **Geben Sie Ihre Platten in den verschließbaren Plastikbeutel, welcher mit Ihrem Studentcode beschriftet ist.**

DC-Ergebnisse: Diese DC-Bilder könnten Ihnen bei der Beantwortung der folgenden Fragen helfen. **Vervollständigen** Sie bei Bedarf die DC-Bilder mit Ihren DC-Resultaten. Das Vervollständigen der beiden Bilder wird nicht beurteilt.

Eluent A	Eluent B
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> S C R </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> S C R </div>

Am Ende des Wettbewerbs wird die Laboraufsicht folgendes entgegennehmen:

- Braunglasgefäß (enthält Ihr Reinprodukt) beschriftet mit Ihrem **Studentcode**.
- DC-Platten A und B im Plastikbeutel beschriftet mit Ihrem **Studentcode**.

Submitted items		
Recrystallized product	<input type="checkbox"/>	
TLC plate A	<input type="checkbox"/>	
TLC plate B	<input type="checkbox"/>	
Signatures		
_____	_____	_____
Supervisor	Student	Lab

Fragen

39. **Zeichnen** Sie die Strukturformel des Oxidationsproduktes von 4-Nitrobenzaldehyd mit Oxone®.

40. **Beantworten** Sie basierend auf Ihren DC-Resultaten folgende Fragen.

- Mit welchem Laufmittel lässt sich der Reaktionsfortschritt besser verfolgen?

A **B**

- Das Rohprodukt (C) enthält Spuren von 4-Nitrobenzaldehyd.

True **False**

- Das umkristallisierte Reinprodukt (R) enthält Spuren von 4-Nitrobenzaldehyd.

True **False**

Aufgabe P2 14% der Gesamtpunkte	Frage	Kalibration	Eisenbestimmung	P2.1	P2.2	P2.3	Bestimmung der Stöchiometrie	P2.4	P2.5	Total
max. Pkt		10	6	3	4	3	9	3	2	40
Punkte										

Aufgabe P2. Das eiserne Zeitalter des Weins

Eisen ist ein Element, welches im Wein natürlich vorkommt. Wenn die Eisenkonzentration höher als 10 bis 15 mg pro Liter ist, kann die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch die Bildung von Niederschlägen zu einem Qualitätsverlust führen. Es ist deshalb wichtig, dass der Eisengehalt des Weines während der Produktion bestimmt wird.

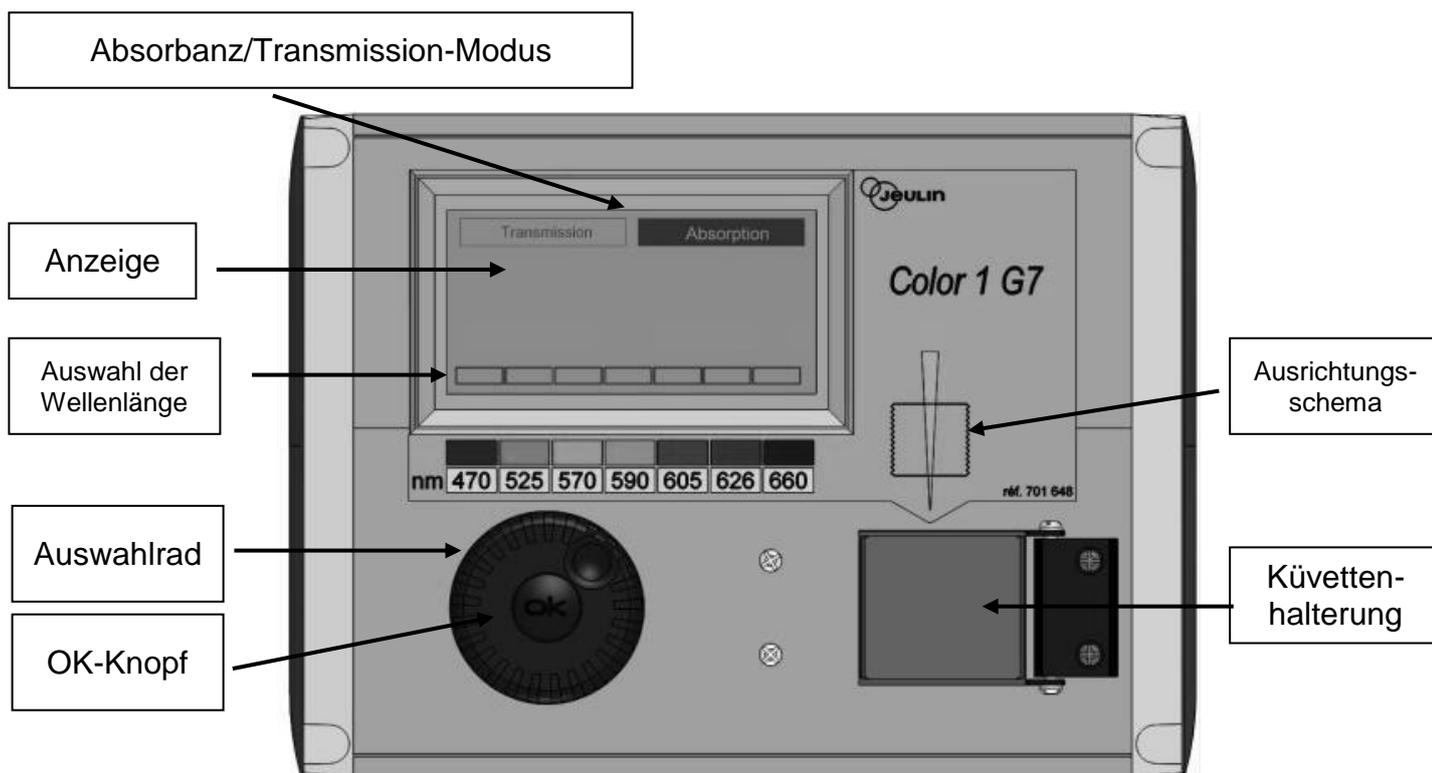
Da die Eisenverbindungen nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegen, wird ein farbiger Komplex zwischen Eisen(III) und Thiocyanat SCN^- als Ligand benutzt, um den Eisengehalt mittels Photometrischen Messungen zu bestimmen.

Ihre Aufgabe ist es, die Gesamteisenkonzentration der bereitgestellten Weissweinprobe mittels Photometrie zu bestimmen sowie die Stöchiometrie des Eisen(III)-Thiocyanat-Komplexes zu ermitteln.

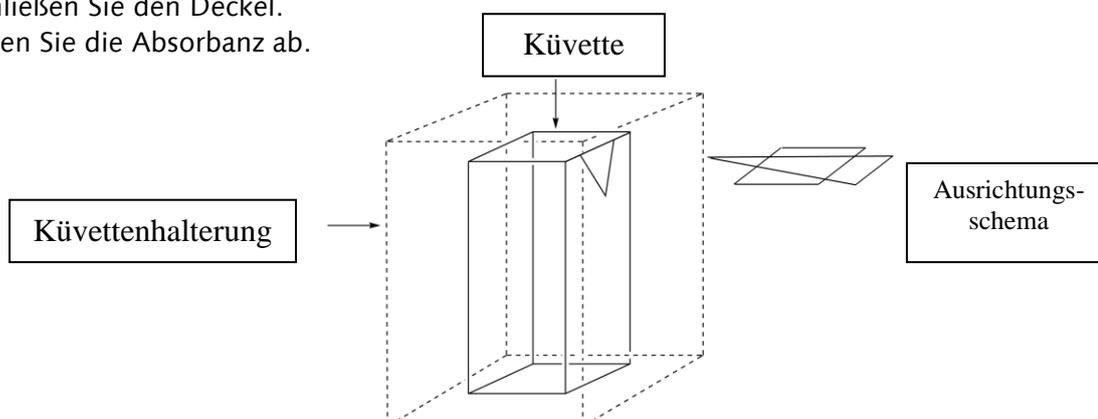
ACHTUNG

- In dieser Aufgabe, werden Ihnen zwei Eisen(III)-Lösungen sowie zwei Kaliumthiocyanat-Lösungen mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen zur Verfügung gestellt. Seien Sie vorsichtig, dass keine Verwechslungen der Lösungen auftreten.
- Sobald Sie die Lösungen für die photometrischen Messungen zubereitet haben, sollten Sie innerhalb einer Stunde nach Zugabe von Thiocyanat deren Absorption messen.
- Sobald Sie ein Photometer benötigen, halten Sie ihre HELP-Karte hoch. Eine Laboraufsicht wird Ihnen ein nummeriertes Photometer bringen. Sie können dieses für bis zu 15 Minuten ungestört benutzen. Sobald Sie fertig sind oder 15 Minuten vorbei sind, wird die Laboraufsicht das Photometer zurücknehmen. Falls zu einem konkreten Zeitpunkt kein Photometer verfügbar ist, werden Sie auf einer Warteliste registriert.
- Eine Gebrauchsanweisung für das Photometer ist auf der nächsten Seite bereitgestellt.
- Sie können für dieses Problem bis zu drei Mal nach einem Photometer fragen.

Gebrauchsanweisung des Photometers



- Schalten Sie das Photometer ein.
- Stellen Sie sicher, dass der Absorptionsmodus ("Absorbance") ausgewählt ist. Falls dem nicht so ist, drehen Sie das Auswahlrad bis eine gestrichelte Linie um das Feld "Absorbance" erscheint und bestätigen Sie dies durch Drücken des OK-Knopfs.
- Drehen Sie das Auswahlrad bis eine gestrichelte Linie um die gewünschte Wellenlänge (470nm) erscheint. Bestätigen Sie Ihre Auswahl durch Drücken des OK-Knopfs.
- Stellen Sie die ca. 3 cm hoch gefüllte Küvette mit Ihrer Blindprobe ("Blank") in die Küvettenhalterung. Achten Sie auf die richtige Ausrichtung der Küvette (siehe Zeichnung unten) und dass sich die Küvette ganz in der Halterung befindet. Schließen Sie den Deckel.
- Drehen Sie das Auswahlrad bis eine gestrichelte Linie um den Absorptionsmodus ("Absorbance") erscheint und bestätigen Sie Ihre Auswahl durch Drücken des OK-Knopfs. Wählen Sie mit dem Steuerungsrad den Kalibrierungsmodus ("Calibration") aus und bestätigen Sie Ihre Auswahl durch das Drücken des OK-Knopfs.
- Warten Sie bis 0.00 (oder -0.00) angezeigt wird.
- Stellen Sie die ca. 3 cm hoch gefüllte Küvette mit Ihrer Analytprobe in die Küvettenhalterung. Schließen Sie den Deckel.
- Lesen Sie die Absorbanz ab.



I. Bestimmung des Eisengehalts in Wein

In dieser Teilaufgabe benötigen Sie die Eisen(III)-Lösung ($0,000200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sowie die Kaliumthiocyanatlösung ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Arbeitsvorschrift

41. **Bereiten** Sie 6 Reagenzgläser vor, indem Sie die benötigten Volumina der bereitgestellten Lösungen anhand der folgenden Tabelle mischen.

Reagenzglas #	1	2	3	4	5	6
0,000200 M Eisen(III)-Lösung	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
1 M Perchlorsäurelösung	1,0 mL	1,0 mL				
Weinprobe					10,0 mL	10,0 mL
Wasserstoffperoxidlösung					0,5 mL	0,5 mL
Deionisiertes Wasser	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

42. **Verschließen** Sie die Reagenzgläser mit einem Stopfen und **homogenisieren** Sie die Proben.

43. **Fügen** Sie 1,0 mL der 1 M Kaliumthiocyanatlösungen den Reagenzgläser **1, 2, 3, 4** und **5** hinzu. Geben Sie **kein** Thiocyanat zu Reagenzglas **6**. **Verschließen** Sie die Reagenzgläser mit einem Stopfen und **homogenisieren** Sie die Proben.

44. Sobald Sie alle Proben vorbereitet haben, **heben** Sie Ihre HELP-Karte, um ein Photometer von einer Laboraufsicht entgegenzunehmen.

45. **Nehmen Sie das Photometer gemäss der Gebrauchsanweisung in Betrieb (siehe Seite 245)**. **Stellen** Sie die Wellenlänge auf 470 nm ein. **Verwenden** Sie deionisiertes Wasser für Ihre Blindprobe ("Blank").

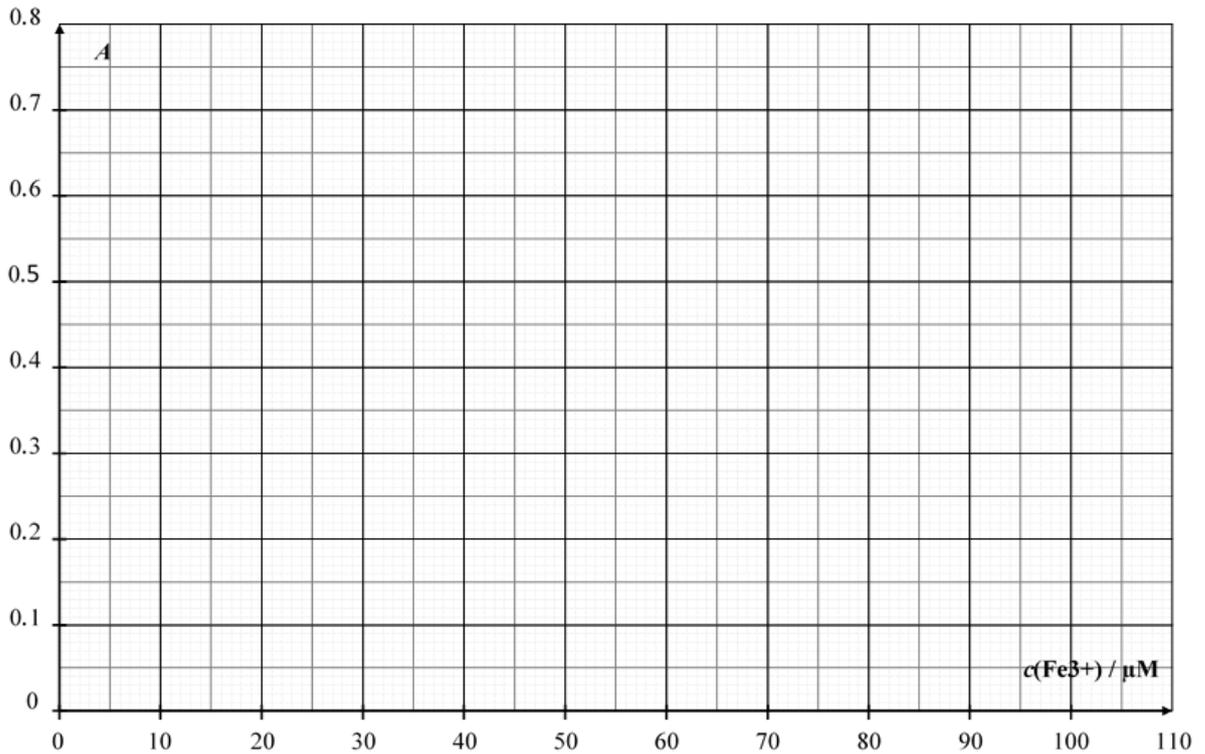
46. **Messen** Sie die Absorbanz von jedem Reagenzglas (**1** bis **6**) bei der eingestellten Wellenlänge. **Tragen** Sie Ihre Ergebnisse in der folgenden Tabelle ein. **Halten** Sie Ihre HELP-Karte hoch, um das Photometer zurückzugeben.

Reagenzglas #	1	2	3	4	5	6
Absorbanz (bei 470 nm)						
Analytkonzentration von Fe^{3+} im Reagenzglas $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		

Photometernummer ("Colorimeter code")						
--	--	--	--	--	--	--

Fragen

47. **Tragen** Sie die Absorbanz A der Reagenzgläser **1** bis **4** als Funktion der Eisenkonzentration (Fe^{3+}) in den Reagenzgläsern auf.



- **Kreuzen** Sie in der folgenden Tabelle die gemessenen Werte an, welche Sie für Ihre Kalibrationskurve berücksichtigen möchten.

Reagenzglas #	1	2	3	4
Gemessene Absorbanz wird für Kalibration berücksichtigt				

48. **Zeichnen** Sie anhand der Datenpunkte, welche Sie ausgewählt haben, eine Gerade als Kalibrationskurve in das vorherige Diagramm. **Bestimmen** Sie damit die Eisenkonzentration (Fe^{3+}) in $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Reagenzglas **5**.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{Reagenzglas 5}} = \text{_____} \mu\text{mol L}^{-1}$$

Falls Sie den Wert von $c(\text{Fe}^{3+})$ nicht berechnen können, verwenden Sie für nachfolgende Aufgaben $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

49. **Berechnen** Sie die Massenkonzentration an Eisen in der untersuchten Weinprobe in mg pro Liter.

$$c_{\text{m}}(\text{Eisen}) = \text{_____} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

II. Bestimmung der Stöchiometrie des Komplexes

In dieser Teilaufgabe benötigen Sie die Eisen(III)-Lösung ($0,00200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sowie die Kaliumthiocyanatlösung ($0,00200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Arbeitsvorschrift

In Teilaufgabe I verwendeten Sie die Färbung des Eisen(III)-thiocyanat-Komplexes, um die Eisenkonzentration in der Weinprobe zu bestimmen. Ziel der Teilaufgabe II ist es, die Stöchiometrie des $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ -Komplexes zu bestimmen. Die Koordination von Wasser wird nicht berücksichtigt. a and b sind ganze Zahlen und nicht grösser als 3.

Ihnen stehen die folgenden wässrigen Lösungen für diese Teilaufgabe zur Verfügung:

- Eisen(III)-Lösung ($0,00200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bereits angesäuert) (80 mL)
- Kaliumthiocyanatlösung ($0,00200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 80 mL)

Verwenden Sie nach Ihrem Ermessen Reagenzgläser (mit Stopfen, welche Sie reinigen und trocknen können), Messpipetten, Küvetten, Photometer (auf Nachfrage) sowie jegliche weitere Glasgefäße an Ihrem Arbeitsplatz.

50. **Füllen** Sie die ersten drei Reihen der folgenden Tabelle mit Volumina, welche Ihnen erlauben, die Stöchiometrie des Komplexes mittels Photometrie zu bestimmen. *Sie müssen nicht alle Spalten ausfüllen.* **Berechnen** Sie den Molenbruch von Eisen(III) in jedem Reagenzglas mit der folgenden Formel:

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

Reagenzglas #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volumen der ($0,000200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) Eisen(III)-Lösung $V_{\text{Fe(III)}}$ / mL									
Volumen der $0,00200 \text{ M}$ Kaliumthiocyanatlösung V_{SCN^-} / mL									
Molenbruch von Eisen(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbanz (bei 470 nm)									
Photometernummer ("Colorimeter code")									

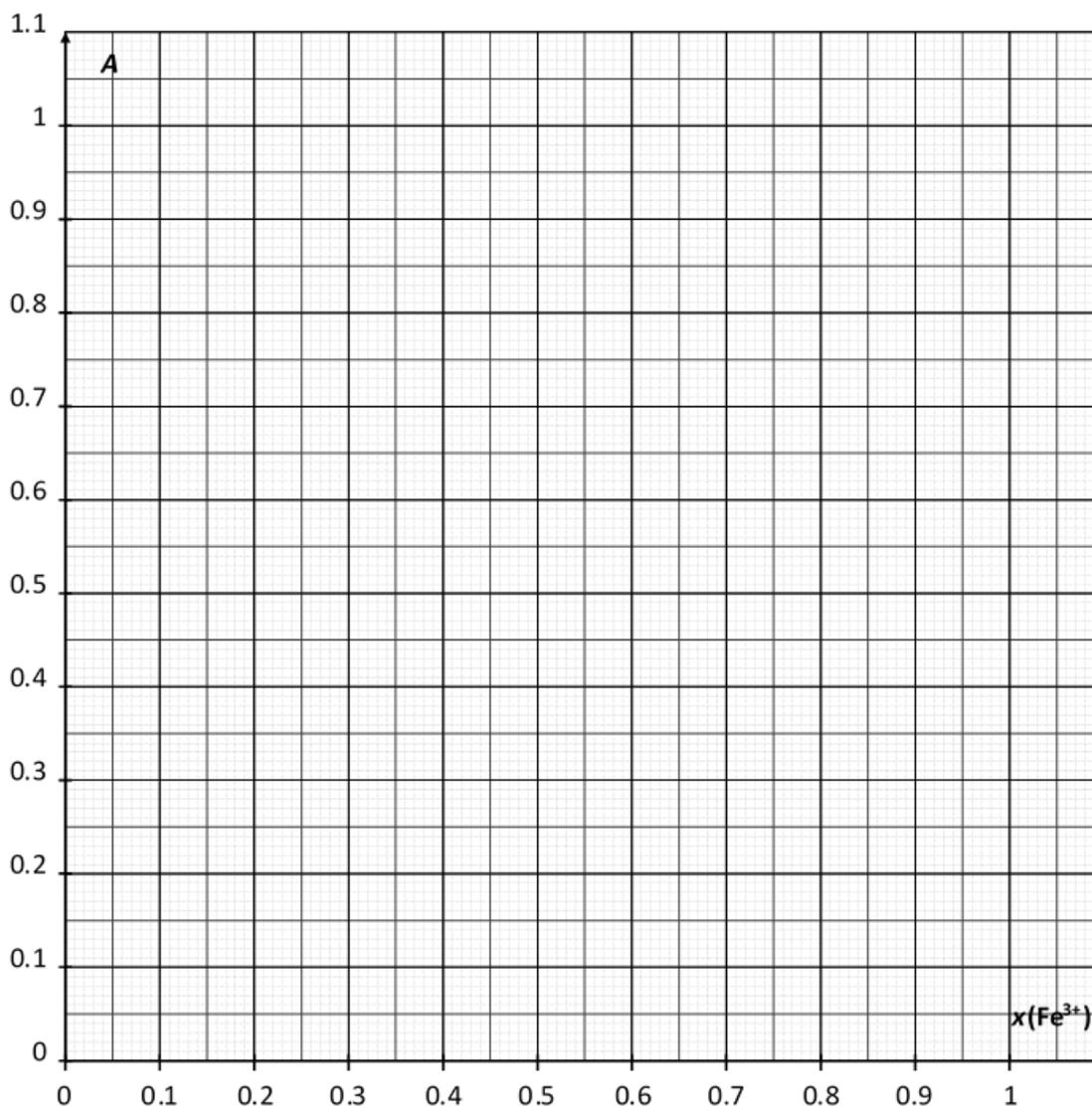
51. **Bereiten** Sie die Proben in den Reagenzgläsern vor. Sobald Sie alle Proben vorbereitet haben, **halten** Sie Ihre HELP-Karte hoch, um ein Photometer von einer Laboraufsicht entgegenzunehmen.

52. **Nehmen Sie das Photometer gemäss der Gebrauchsanweisung in Betrieb (siehe Seite 245). Stellen** Sie die Wellenlänge auf 470 nm ein. **Verwenden** Sie deionisiertes Wasser für Ihre Blindprobe ("Blank").

53. **Messen** Sie die Absorbanz von jedem Reagenzglas bei dieser Wellenlänge. **Tragen** Sie Ihre Ergebnisse in der vorherigen Tabelle ein.

Fragen

4. **Tragen** Sie die Absorbanz A der Reagenzgläser als Funktion des Eisen(III)-Molenbruchs $x(\text{Fe}^{3+})$ auf.



5. **Bestimmen** Sie ausgehend von den Resultaten der Versuche, welche Sie durchgeführt haben, die Stöchiometrie des Komplexes $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

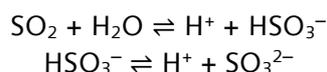
$a =$ _____

$b =$ _____

Aufgabe P3	Frage	Titration I	Titration II	Titration III	P3. 1	P3. 2	P3. 3	P3. 4	P3. 5	Gesamt
13% der Gesamtpunkte	max.Pkt	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Punkte									

Aufgabe 3. Wein für die Ewigkeit

Schwefeldioxid, SO_2 , wird zur Konservierung von Wein eingesetzt. Wird Schwefeldioxid dem Wein zugesetzt, kann es mit Wasser zum Hydrogensulfit, HSO_3^- , reagieren. Durch eine zweite Deprotonierung kann Hydrogensulfit zum Sulfit SO_3^{2-} weiterreagieren.



Diese drei unterschiedlichen Formen von Schwefeldioxid in Wasser können im Wein mit anderen Weinbestandteilen wie beispielsweise Acetaldehyd, Pigmenten, Zuckern zu Produkten P reagieren. Die Gesamtkonzentration von Schwefeldioxid ist die Summe der Konzentrationen der freien Spezies (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) und P.

Die Konservierungsmittelkonzentration wird reguliert, da Schwefeldioxid und Sulfit salze möglicherweise gesundheitsschädlich sind. In der EU ist eine Maximalkonzentration von Schwefeldioxid von $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ für Rotwein und $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ für Weißwein oder Rosé festgesetzt.

Ihre Aufgabe ist die Bestimmung der Gesamtkonzentration an Schwefeldioxid in der gegebenen Weißweinprobe mittels iodometrischer Titration.

Arbeitsvorschrift

I. Titerbestimmung der Natriumthiosulfatlösung

6. Sie haben eine Probe von etwa 100 mg reinen Kaliumiodats KIO_3 erhalten. Die tatsächlich eingewogene Masse der Probe steht auf dem Etikett. **Tragen** Sie diese Masse in untenstehende Tabelle ein.

7. **Stellen Sie 100 mL einer Kaliumiodatlösung in entionisiertem Wasser im 100 mL Messkolben her. Benutzen Sie dazu das gesamte Kaliumiodat. Diese Lösung wird als S bezeichnet.**

8. **Überführen** Sie in einen 100 mL Erlenmeyerkolben:

- 20 mL der Lösung **S** mit einer Vollpipette;
- 5 mL der Kaliumiodidlösung ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mittels 5 mL Messzylinder;
- 10 mL der Schwefelsäurelösung ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mittels 10 mL Messzylinder.

9. **Schwenken** Sie den Erlenmeyerkolben, **verschließen** Sie ihn mit Parafilm und **stellen** Sie ihn für mindestens fünf Minuten in den Schrank.

10. **Füllen** Sie die Bürette mit der zur Verfügung gestellten Thiosulfatlösung unter Verwendung eines Becherglases. **Titrieren** Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens unter

konstantem Schwenken. Sobald die Lösung hellgelb ist, **fügen** Sie zehn Tropfen der Stärkelösung hinzu und **titrieren** Sie bis zur Farblosigkeit. Notieren Sie das Titrationsvolumen V_1 .

11. **Wiederholen** Sie die Schritte 3 bis 5 so oft wie nötig.

Masse des Kaliumiodats (Tragen Sie den Wert vom Etikett ein)	
Versuchsnummer	V_1 / mL
1	
2	
3	
Gewähltes Volumen V_1 / mL	

II. Titerbestimmung der Iodlösung

12. **Überführen** Sie mit einer Vollpipette 25 mL der Iodlösung mit der Beschriftung I_2 in einen 100 mL Erlenmeyerkolben.

13. **Titrieren** Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens mit der Natriumthiosulfatlösung. Sobald die Lösung hellgelb ist, **fügen** Sie zehn Tropfen der Stärkelösung hinzu und **titrieren** Sie bis zur Farblosigkeit. Notieren Sie das verbrauchte Volumen V_2 .

14. **Wiederholen** Sie die Schritte 1 und 2 so oft wie nötig.

Versuchsnummer	V_2 / mL
1	
2	
3	

Gewähltes Volumen V_2 / mL	
--	--

III. Bestimmung der Gesamtkonzentration an Schwefeldioxid

15. **Überführen** Sie 50 mL Wein mit einer Vollpipette in einen 250 mL Erlenmeyerkolben.
16. **Fügen** Sie 12 mL NaOH-Lösung ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mittels eines 25 mL Messzylinders hinzu. **Verschließen** Sie den Erlenmeyerkolben mit Parafilm, **schwenken** Sie ihn und lassen Sie ihn mindestens 20 Minuten stehen.
17. **Fügen** Sie mit Plastikpipetten 5 mL der Schwefelsäurelösung ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und *etwa* 2 mL Stärkelösung hinzu.
18. **Titrieren** Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens mit der Iodlösung in der Bürette, bis eine dunkle Färbung auftritt, die mindestens 15 Sekunden bestehen bleibt. **Notieren** Sie das verbrauchte Volumen V_3 .
19. **Wiederholen** Sie die Schritte 1 bis 4 so oft wie nötig.

Versuchsnummer	V_3 / mL
1	
2	
3	
Gewähltes Volumen V_3 / mL	

Fragen

20. **Notieren** Sie die abgestimmten Reaktionsgleichungen aller auftretenden Reaktionen bei der Titerbestimmung der Natriumthiosulfatlösung.

21. **Berechnen** Sie die molare Konzentration der Natriumthiosulfatlösung. Die molare Masse von Kaliumiodat beträgt $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Falls Sie $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ nicht bestimmt haben, nehmen Sie für die weiteren Aufgabenteile $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ an.

22. **Berechnen** Sie die molare Konzentration der Iodlösung.

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Falls Sie $c(\text{I}_2)$ nicht bestimmt haben, nehmen Sie für die weiteren Aufgabenteile $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol L}^{-1}$ an.

23. **Notieren** Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von Iod (I_2) mit Schwefeldioxid (SO_2) unter der Annahme, dass Schwefeldioxid zu Sulfat (SO_4^{2-}) oxidiert wird.

24. **Berechnen** Sie die Massenkonzentration in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ des Gesamtgehalts an Schwefeldioxid im Wein. Die molare Masse von Schwefeldioxid beträgt $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$c_m(\text{SO}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

PENALTIES

Incident #	Student signature	Lab supervisor signature
1 (no penalty)		
2		
3		
4		
5		

Teil 4:

Anhang

Die deutsche Mannschaft in Paris

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Sebastian Witte	Bismarck Gynmasium	12	Sachsen- Anhalt
Arina Schober	Gynmasium Donauwörth	10	Bayern
Maximilian Mittl	Carl-Orff-Gymn. Unterschleißheim	11	Bayern
Julius Domack	Gynmasium Nieder-Olm	13	Rheinland-Pfalz
Paul Beurich	Werner-Heisenberg-Gynmasium	12	Sachsen
Mercina Albrecht	Max-Steenbeck-Gynmasium	11	Brandenburg
Lukas Hamm	Anne-Frank-Gymnasium	11	Baden-Württemberg
Frederik Laurin	Werner-von-Siemens-Gynmasium	11	Sachsen-Anhalt
Tom Erik Steinkopf	Georg-Cantor-Gynmasium	11	Sachsen-Anhalt
Shenzhi Jia	Johannes-Keppler-Gynmasium	12	Sachsen
Max Herrmann	Werner-von-Siemens-Gynmasium	12	Sachsen-Anhalt
Leon Wallner	Michaeli-Gynmasium	12	Bayern
Jannis Hering	Shadow-Gynmasium	12	Berlin
Felix Künzer	Kurfürst-Friedrich-Gynmasium	11	Baden-Württemberg
Timo Hülße	Freiherr-vom-Stein-Gynmasium	12	Nordrhein-Westfalen
Tobias Messer	Martin-Anderson-Nexö-Gymn.	11	Sachsen

An der **51. Internationalen Chemie-Olympiade 2019 in Paris** nahmen 80 Länder mit insgesamt 578 Schülerinnen und Schülern teil.

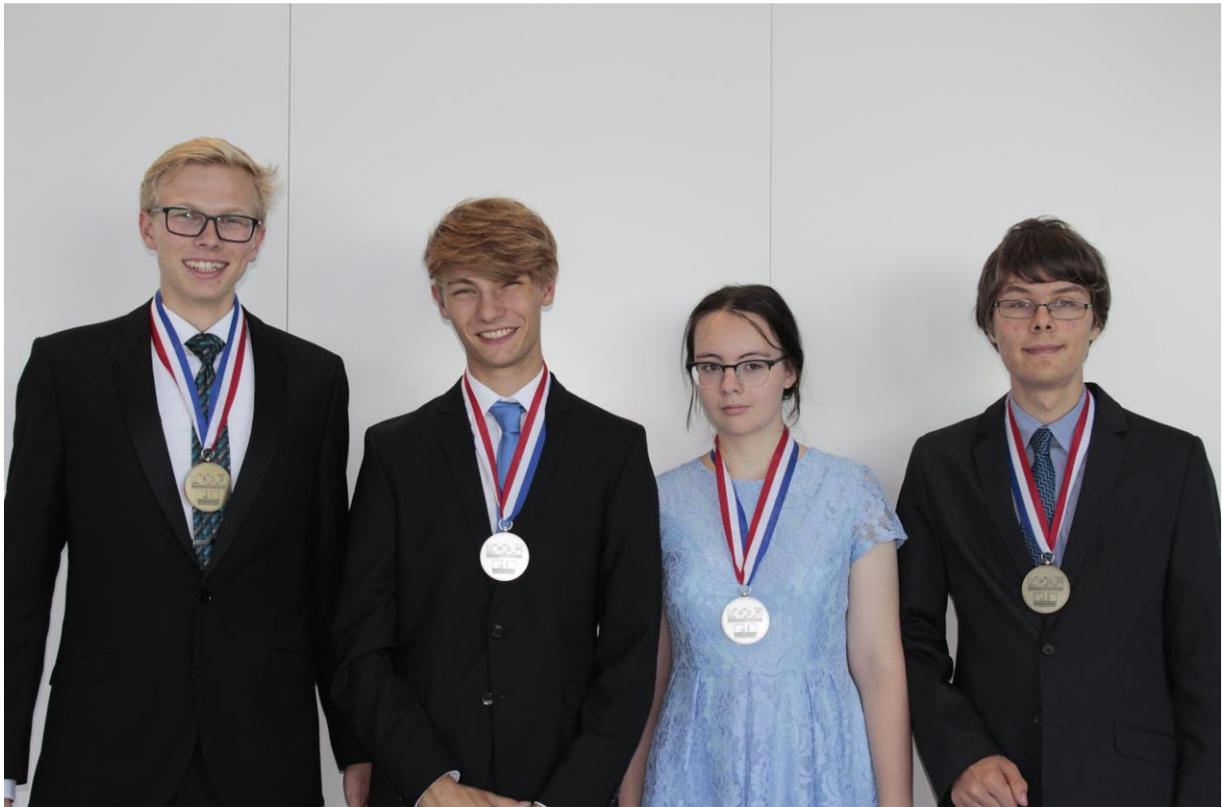
In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 28.

Sebastian Witte	(Rang 57) Silbermedaille
Arina Schober	(Rang 75) Silbermedaille
Julius Domack	(Rang 150) Bronzemedaille
Paul Beurich	(Rang 162) Bronzemedaille

Betreuer: Sonja Hanebaum, Robert Hein, Uta Purgahn

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Die deutsche Mannschaft bei der IChO



Julius Domack,

Sebastian Witte, Arina Schober, Paul Beurich

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-Gymn., Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymn., Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler

Zur Geschichte der IChO

1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugendd.-Christopherussch., Braunschw. Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönningheim Fürstenberg-Gymn., Donaueschingen
1992	Arno Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönningheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin

Zur Geschichte der IChO

1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymn. Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymn. St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rau	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purmann-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-Purmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

Zur Geschichte der IChO

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
2014	Georg Berger Maximilian Keitel Anne Omlor Morian Sonnet	(Bronze, Rang 109) (Silber, Rang 29) (Bronze, Rang 145) (Gold, Rang 19)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Gymnasium am Krebsberg, Neunkir. Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
2015	Georg Berger Christoph Kirsch Felix Mende Robert Rauschen	(Gold, Rang 15) (Bronze, Rang 134) (Hon.Mention, Rang 198) (Bronze, Rang 121)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Georg-Cantor-Gymnasium, Halle C.-F.-Gauß-Gymn., Frankfurt/O. A.-v.-Droste-Hülshoff-Schule, Münster
2016	Leo Gitin Simon Lichtinger Paul Rathke Johnny A. Jimenez Siegert	(Bronze, Rang 133) (Silber, Rang 81) (Bronze, Rang 137) (Bronze, Rang 107)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig Gymnasium Dingolfing Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2017	Johannes Günzl Xincheng Miao Franz Seckel Alexei Torgashov	(Bronze, Rang 175) (Bronze, Rang 129) (Bronze, Rang 166) (Bronze, Rang 127)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt E.T.A. Hoffmann Gymnasium, Bamberg Ulf-Merbold-Gymnasium, Greiz Humboldtschule, Bad Homburg

Zur Geschichte der IChO

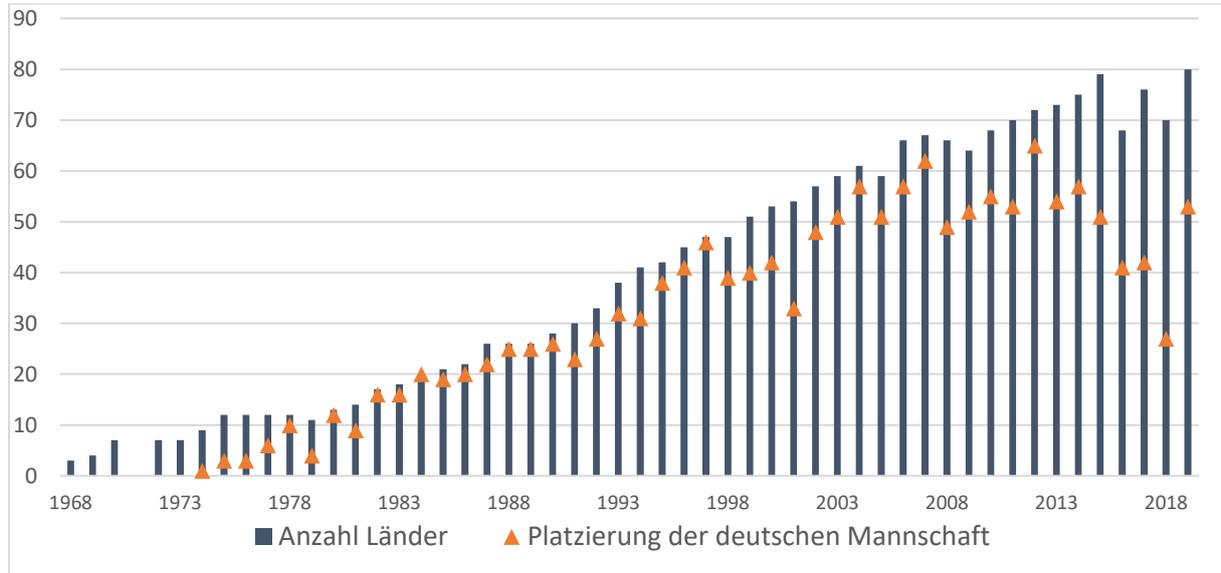
2018	Roman Behrends Thomas Froitzheim Lukas Lettmann Sebastian Witte	(Bronze, Rang 186) (Bronze, Rang 164) (Rang 234) (Bronze, Rang 101)	Werner-von-Siemens-Gymn., Magdeburg Otto-Hahn-Gymn., Bergisch Gladbach Städt. Gymn. Nepomucenum, Coesfeld Bismarck-Gymnasium, Genthin
2019	Paul Beurich Julius Domack Arina Schober Sebastian Witte	(Bronze, Rang 162) (Bronze, Rang 150) (Silber, Rang 75) (Silber, Rang 57)	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Riesa Gymnasium Nieder-Olm, Nieder-Olm Gymnasium Donauwörth, Donauwörth Bismarck-Gymnasium, Genthin

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

Platzierungen der deutschen Mannschaften



Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, eine inoffizielle Rangfolge ab Seite 277.

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

• = Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	
Argentina																											+	+	+	+		
Armenia																																
Australia																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Austria							+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Azerbaijan																														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															+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GDR		o	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+											
Egypt																																
El Salvador																																
Estonia																											+	+	+	+	+	+
Finland									o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
France											o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
fYROM (Macedonia)																																
Georgia																																
Germany						o	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Greece																+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hungary	+	+	•	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Iceland																																
India																														o	o	+
Indonesia																													o	+	+	+
Iran																									+	+	+	+	+	+	+	+

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte einer Mannschaft bis max. Rang 50 aufgestellt)

IChO in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15			* hors	concourse					DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

Die deutsche Mannschaft bei 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	N	IRL	SLO	CH	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	I
.									YV	GR	IRL	YV
.									C	B	B	BR
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 letzter Seite)

Die deutsche Mannschaft bei 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	I	<u>ROK</u>	ROK
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK	RUS	RUS
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J	RI	IND
5	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE	USA	RC
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H	T	SGP
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ	SGP	J
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H	SGP	CDN	D
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA	H	H
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR	IR	UA
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS	TR	RI
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR	IND	USA
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN	PL	D	LT	CZ	BY
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB	IR	IND	D	F	VN
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY	IND	PL	PL	J	RO
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB	TPE	LIT
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND	D	CZ
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI	SK	KZ
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO	KZ	RA
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A	AUS	PL
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN	VN	SK
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A	EST	TR	SK	RO	IR
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN	GB	A
.	UA	F	YV	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST	BY	GB
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS	PL	AUS
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA	A	IL
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F	LT	HR
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA	EST	BR
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ	RA	CDN
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY	UA	NZ
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ	FIN	TR
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR	SLO	EST
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL	I	LV
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR	BR	F
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO	HR	ARM
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN	NZ	I
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK	TM	NL
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL	LV	TM
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E	S	DK
40	CH	YV	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I	NL	TJ
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV	PE	YVA
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG	PK	BG
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR	TJ	SLO
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH	E	CH
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL	MEX	FIN
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX	CH	MEX
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL	MGL	MGL
.	YV	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL	IL	T
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N	CY	PK
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S	BG	AZ

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

IChO in	2013 RUS	2014 VN	2015 AZ	2016 GE	2017 T	2018 SK/C Z	2019 F	2020 TR	2021 J	2022 RC	2023 CH	2024 KSA
1	RC	SGP	RC	RC	TPE	RC	ROK					
.	ROK	UA	ROK	RUS	RC	USA	RUS					
.	TPE	RUS	TPE	TPE	USA	ROK	RC					
.	USA	VN	SGP	RO	IR	SGP	USA					
5	H	TPE	RO	ROK	VN	RUS	SGP					
.	SGP	RC	RUS	IR	RUS	CZ	J					
.	RUS	USA	J	IND	ROK	GB	VN					
.	PL	TR	IND	T	SGP	IND	T					
.	UA	RO	USA	SGP	J	TPE	RO					
10	IND	T	PL	J	T	VN	IND					
.	VN	IR	TR	PL	IND	UA	SLO					
.	T	PL	UA	H	RO	RO	TPE					
.	BY	ROK	T	USA	RI	T	CZ					
.	J	RI	KZ	BY	H	PL	GB					
15	KZ	J	IR	VN	GB	IR	UA					
.	IR	BY	CS	KZ	PL	BR	WAN					
.	SK	GB	VN	BR	BY	H	IR					
.	CZ	D	BY	UA	CZ	AUS	I					
.	RI	LT	SK	CZ	BR	J	LV					
20	D	IND	GB	SK	UA	RI	RA					
.	RO	SK	SRB	LT	LT	F	PL					
.	A	CZ	A	RI	KSA	TR	H					
.	LIT	H	LT	AZ	I	A	AUS					
.	AUS	AUS	H	SRB	TR	BG	BR					
25	GB	UZ	EST	KSA	A	LV	BY					
.	TR	CDN	CDN	AUS	NZ	HR	UZ					
.	NZ	SRB	RI	D	AUS	SK	CR					
.	HR	RA	D	I	BG	KSA	D					
.	F	MEX	LV	UZ	KZ	I	BG					
30	DK	A	I	EST	SRB	BY	IL					
.	MD	NZ	RA	GB	SLO	RA	DK					
.	CDN	EST	AUS	BG	HR	AZ	EST					
.	LV	KZ	BR	SLO	F	SLO	RI					
.	SLO	MAL	BG	HR	D	KZ	F					
35	RA	KSA	MRL	NZ	EST	EST	C					
.	SRB	HR	PE	LV	RA	GE	TR					
.	BR	DK	DK	TM		PE	YV					
.	EST	BR	KSA	SYR		CDN	HR					
.	UZ	NL	CH	MEX		MEX	A					
40	AZ	PK	MD	TJ		NL	KZ					
.	I	F	F	IL		LT	LT					
.	E	I	NZ	RA		MAL	KSA					
.	IL	BG	IL	MD		D	SRB					
.	CY	E	UZ	F		MD	CDN					
45	N	SLO	SLO	GE		SRB	NZ					
.	ARM	TM	PK	PE		DK	TM					
.	PK	LV	FIN	MAL		MGL	PHIL					
.	CH	CH	AZ	FIN		NZ	SLO					
.	BG	PE	KS	MGL		GR	E					
50	TJ	N	NL	NL		IL	AZ					

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)
- für 2017 konnten aufgrund fehlender Daten nur Nationen mit vier Auszeichnungen (Medaille/Ehrenurkunde) berücksichtigt werden

Liste der Abkürzungen

A	Austria	LV	Latvia
ARM	Armenia	LT	Lithuania
AUS	Australia	MAL	Malaysia
AZ	Azerbaijan	MD	Moldova
B	Belgium	MEX	Mexico
BG	Bulgaria	MGL	Mongolia
BR	Brazil	N	Norway
BY	Belarus	NL	Netherlands
C	Cuba	NZ	New Zealand
CDN	Canada	P	Portugal
CH	Switzerland	PE	Peru
CR	Costa Rica	PK	Pakistan
CS	Czechoslovakia	PL	Poland
CY	Cyprus Republic	RA	Argentina
CZ	Czech Republic	RI	Indonesia
D	Germany	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
GDR	German Democratic Republic	SRB	Serbia
GE	Georgien	SU	Soviet Union
GR	Greece	SYR	Syria
GUS	Commonwealth of Independent States	T	Thailand
H	Hungary	TJ	Tadzhikistan
HR	Croatia	TM	Turkmenistan
I	Italy	TPE	Chinese Taipei
IL	Israel	TR	Turkey
IND	India	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	United States of America
IRL	Ireland	UZ	Uzbekistan
IS	Iceland	VN	Vietnam
J	Japan	WAN	Nigeria
KS	Kyrgyzstan	YU	Yugoslavia
KSA	Saudi Arabia	YV	Venezuela
KWT	Kuwait		
KZ	Kazakhstan		