

## Vorbereitungsaufgaben 2022

### Inhalt

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| AC-Aufgaben: Redoxreaktionen .....                     | 2  |
| 2008 Aufgabe 3-7 Elektrochemie.....                    | 2  |
| Lösung Aufgabe 3-7.....                                | 3  |
| 2018 Aufgabe 3-12 Anorganik .....                      | 4  |
| Lösung Aufgabe 3-12.....                               | 5  |
| 2012 Aufgabe 3-02 „Es war einmal ...“ .....            | 6  |
| Lösung Aufgabe 3-02.....                               | 7  |
| 2020 Aufgabe 3-6 Redoxchemie! Ist das der NERNST?..... | 8  |
| Lösung Aufgabe 3-6.....                                | 12 |
| OC-Aufgaben: Amine .....                               | 16 |
| 2008 Aufgabe 3-20 Analyse von Peptiden.....            | 16 |
| Lösung Aufgabe 3-20.....                               | 18 |
| 2012 Aufgabe 3-20 Peptidsynthese .....                 | 19 |
| Lösung Aufgabe 3-20.....                               | 20 |
| 2017 Aufgabe 3-17 Kriminalistik II .....               | 22 |
| Lösung Aufgabe 3-17.....                               | 23 |
| 2020 3-17 Aminosäurekatabolismus.....                  | 24 |
| Lösung Aufgabe 3-17.....                               | 30 |
| PC Aufgaben: Kinetik.....                              | 35 |
| 2008 Aufgabe 4-3 Viel Kinetik.....                     | 35 |
| Lösung Aufgabe 4-3.....                                | 37 |
| 2016 Aufgabe 3-05 Kinetik .....                        | 39 |
| Lösung Aufgabe 3-05.....                               | 41 |
| 2017 Aufgabe 3–13 Enzymkinetik.....                    | 42 |
| Lösung Aufgabe 3-13.....                               | 44 |
| Grundlagen-Aufgaben.....                               | 46 |
| 2012 Aufgabe 2–1 Wer bin ich?.....                     | 46 |
| Lösung Aufgabe 2-1.....                                | 47 |
| 2012 Aufgabe 3-03 Stickstoff rauf und runter .....     | 48 |
| Lösung Aufgabe 3-03.....                               | 49 |
| 2014 Aufgabe 3-16 Eisen.....                           | 50 |
| Lösung Aufgabe 3-16.....                               | 52 |

## AC-Aufgaben: Redoxreaktionen

### 2008 Aufgabe 3-7 Elektrochemie

Eine Konzentrationszelle wird dadurch hergestellt, dass Silberelektroden in Silbernitratlösungen unterschiedlicher Konzentration gestellt werden. Zwischen zwei Halbzellen, eine mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Konzentration von  $c_1 = 1 \text{ mol/dm}^3$ , die andere mit  $c_2 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , wird eine Spannung von  $U_1 = 0,065 \text{ V}$  gemessen ( $T \neq 298,15 \text{ K}$ ).

a) Bestimmen Sie die Spannung  $U_2$ , wenn  $c_1 = 1 \text{ mol/dm}^3$  und  $c_2 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  ist.

Metallcluster in Nanogrößen haben andere Eigenschaften als „normale“ kompakte Metalkristalle. Um die elektrochemischen Eigenschaften herauszufinden, werden die folgenden galvanischen Zellen betrachtet. Dabei steht die Halbzelle, in der die Reduktion stattfindet, jeweils rechts.

(I)  $\text{Ag(s)}/\text{gesättigte AgCl-Lösung} // \text{Ag}^+(\text{aq}, c = 0,010 \text{ mol/dm}^3) / \text{Ag(s)}$

$$U_3 = 0,170 \text{ V}$$

(II)  $\text{Pt}/\text{Ag}_n(\text{s}, \text{Nanocluster}), \text{Ag}^+(\text{aq}, c=0,010 \text{ mol/dm}^3) // \text{gesättigte AgCl-Lösung}/\text{Ag(s)}$

$$U_4 = 0,430 \text{ V für Ag}_{10} \quad - \text{ Nanocluster}$$

$$U_5 = 1,030 \text{ V für Ag}_5 \quad - \text{ Nanocluster}$$

b) Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid.

$\text{Ag}_5$ - und  $\text{Ag}_{10}$ -Nanocluster bestehen aus metallischem Silber, haben aber dennoch andere Standardpotenziale als „normales“ Silber.

c) Berechnen Sie die Standardpotenziale der  $\text{Ag}_{10}$ - und  $\text{Ag}_5$ -Nanocluster.

(Benutzen Sie hier als Löslichkeitsprodukt  $K_L(\text{AgCl}) = 1,800 \cdot 10^{-10}$ , dieser Wert stimmt nicht mit dem in b) zu berechnenden überein!)

d) Bestimmen Sie, was passiert, wenn Sie  $\text{Ag}_{10}$ -Cluster - und in einem zweiten Experiment  $\text{Ag}_5$ -Cluster - in eine wässrige Lösung mit  $\text{pH} = 5$  geben?  
Entscheiden Sie auf Grund der Potenziale.

$$E^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+) = 0,800 \text{ V} \quad \text{für b), c) und d):} \quad T = 298,15 \text{ K}$$

### Lösung Aufgabe 3-7

$$\begin{aligned} \text{a) } U_1 &= 0,8 \text{ V} - (0,8 \text{ V} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln 0,1) = - \frac{RT}{nF} \cdot \ln 0,1 = 0,065 \text{ V} \\ U_2 &= - \frac{RT}{nF} \cdot \ln 0,01 = - \frac{RT}{nF} \cdot \ln (0,1)^2 = 2 \cdot (- \frac{RT}{nF} \cdot \ln 0,1) = 2 \cdot 0,065 \text{ V} = 0,130 \text{ V} \end{aligned}$$

b) Das Potenzial der Halbzellen wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$$U = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \quad E = E^0 + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln [c(\text{Ag}^+) / (1 \text{ mol/dm}^3)]$$

$$U_1 = 0,800 \text{ V} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln 0,01 - 0,800 \text{ V} - R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln x$$

$$U_1 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{0,01}{x} \quad 0,170 \text{ V} = \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{0,01}{x}$$

$$x = 1,337 \cdot 10^{-5} \quad c(\text{Ag}^+ \text{ in ges. Lösung}) = 1,337 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ mit}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$$

$$K_L = (1,337 \cdot 10^{-5})^2$$

$$K_L = 1,788 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{c) Für die rechte Zelle (II) gilt} \quad E(\text{AgCl}) = 0,8 \text{ V} + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln \sqrt{1,800 \cdot 10^{-10}}$$

$$E(\text{AgCl}) = 0,512 \text{ V}$$

Es ist  $U = E(\text{AgCl}) - E(\text{Ag}_n, \text{Ag}^+)$  und

$$E(\text{Ag}_n / \text{Ag}^+) = E^0(\text{Ag}_n / \text{Ag}^+) + R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln (0,01)$$

$$\underline{\text{Ag}_{10}}: \quad E(\text{Ag}_{10} / \text{Ag}^+) = 0,512 \text{ V} - 0,430 \text{ V} = 0,082 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Ag}_{10} / \text{Ag}^+) = 0,082 \text{ V} - R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln 0,01 \quad E^0(\text{Ag}_{10} / \text{Ag}^+) = 0,200 \text{ V}$$

$$\underline{\text{Ag}_5}: \quad E(\text{Ag}_5 / \text{Ag}^+) = 0,512 \text{ V} - 1,030 \text{ V} = -0,518 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Ag}_5 / \text{Ag}^+) = -0,518 \text{ V} - R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln 0,01 \quad E^0(\text{Ag}_5 / \text{Ag}^+) = -0,400 \text{ V}$$

$$\text{d) } E(\text{H}_2 / 2\text{H}^+) = R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln (10^{-5}) \quad E(\text{H}_2 / 2\text{H}^+) = -0,296 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Ag}_{10} / \text{Ag}^+) = 0,200 \text{ V} > E(\text{H}_2 / 2\text{H}^+) = -0,296 \text{ V} > E^0(\text{Ag}_5 / \text{Ag}^+) = -0,400 \text{ V}$$

⇒ Keine Reaktion bei den  $\text{Ag}_{10}$ -Clustern,

Bei den  $\text{Ag}_5$ -Clustern werden Hydroniumionen zu Wasserstoff reduziert, während die  $\text{Ag}_5$ -Cluster (metallisches Silber) in Silberionen umgewandelt werden, die Cluster lösen sich auf.

Nach einiger Zeit können auch in der Lösung vorhandene Silberionen zu „normalem“ metallischen Silber reduziert werden. Unter diesen Bedingungen wird diese Reduktion bevorzugt stattfinden, da das entsprechende Potenzial noch höher als das der Hydroniumionen ist.

2018 Aufgabe 3-12 Anorganik

a) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die unten beschriebenen Reaktionen.

Alle Reaktionen finden in wässrigen Lösungen statt:

- A) Ein Stück Calcium wird in Wasser gegeben.
- B) Eine Lösung von Bleiacetat und verd. Schwefelsäure werden gemischt.
- C) Konzentrierte Salzsäure wird zu Mangan(IV)-oxid gegeben und die Mischung leicht erwärmt.
- D) Natriumcyanid wird in Wasser gegeben.
- E) Ein Stück Silber wird in verdünnte Salpetersäure gegeben.
- F) Ein Überschuss einer Natriumhydroxidlösung wird zu einer Lösung von Aluminiumnitrat gegeben.

b) Es wurde die Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen mit den folgenden Ergebnissen geprüft:

| Lösung                                    | (Konzentration)             | relative Leitfähigkeit |
|-------------------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| $\text{CoCl}_2$ (aq)                      | (0,10 mol/dm <sup>3</sup> ) | hoch                   |
| $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (aq) | (0,10 mol/dm <sup>3</sup> ) | hoch                   |
| $\text{H}_2\text{S}$ (aq)                 | (0,10 mol/dm <sup>3</sup> ) | niedrig                |

(i) Begründen Sie die Ergebnisse

Es wurden zwei weitere Tests mit Mischungen der Lösungen durchgeführt:

| Lösung<br>(Konzentration)                                                                               | relative Leitfähigkeit |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 1. $\text{CoCl}_2$ (aq) + $\text{H}_2\text{S}$ (aq) (je 0,10 mol/dm <sup>3</sup> )                      | ?                      |
| 2. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (aq) + $\text{H}_2\text{S}$ (aq) (je 0,10 mol/dm <sup>3</sup> ) | ?                      |

Beantworten Sie für jede Mischung:

- (ii) Geben Sie eine Ionengleichung für die beim Mischen ablaufenden Reaktionen mit den Symbolen für die Zustände jeder Spezies (aq, s, l, g) an.
- (iii) Geben Sie jede erwartete Änderung im Erscheinungsbild der Lösung beim Mischen an.
- (iv) Geben Sie die relative Leitfähigkeit der nach dem Mischen entstandenen Lösung an und begründen Sie Ihre Entscheidung.

## Lösung Aufgabe 3-12

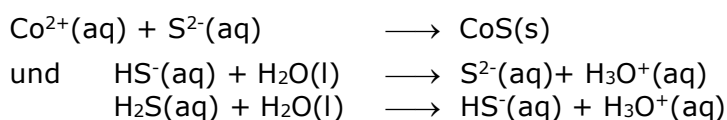
- a) A)  $\text{Ca(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$   
 B)  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$   
 C)  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$   
 D)  $\text{NaCN(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$   
 E)  $3 \text{Ag(s)} + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{NO(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$   
 F)  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O(l)}$

b) (i)  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  sind in wässriger Lösung fast vollständig in Ionen zerfallen.  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cl}^{-}$  reagieren nicht weiter,  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  reagiert zu einem ganz geringen Teil ( $\approx 7,6 \cdot 10^{-3} \%$ ) weiter zu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , wobei  $\text{OH}^{-}$  - Ionen entstehen.

$\Rightarrow$  hohe Leitfähigkeit.

$\text{H}_2\text{S}$  liegt in wässriger Lösung hauptsächlich als nicht protolysiertes Molekül vor, das keine Leitfähigkeit verursacht.

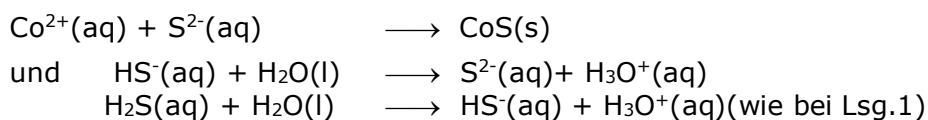
(ii)-(iv) 1. Lösung:



Farbänderung von schwach rosa  $[\text{Co}^{2+}(\text{aq})]$  nach schwarz  $[\text{CoS(s)}]$

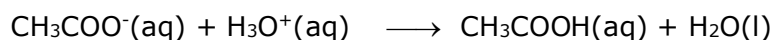
Für jedes ausgefällte  $\text{Co}^{2+}$ -Ion entstehen 2  $\text{H}_3\text{O}^{+}$ -Ionen, so dass die Leitfähigkeit reaktiv hoch sein wird.

2. Lösung:



Farbänderung von schwach rosa  $[\text{Co}^{2+}(\text{aq})]$  nach schwarz  $[\text{CoS(s)}]$

Für jedes ausgefällte  $\text{Co}^{2+}$ -Ion entstehen 2  $\text{H}_3\text{O}^{+}$ -Ionen. Diese reagieren jedoch mit den  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ -Ionen, wobei ungeladene Moleküle entstehen:



Deshalb wird die rel. Leitfähigkeit klein sein.

2012 Aufgabe 3-02 „Es war einmal ...“

1968 begann die 1. Internationale Chemieolympiade mit 3 Teilnehmerländern in Prag. Es waren Polen, die Tschechoslowakei und Ungarn. Die erste und die zweite Aufgabe von damals sind hier leicht verändert zu einer Aufgabe zusammengefasst:

Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor wird in einem geschlossenen Gefäß bei konstanter Temperatur mit Streulicht bestrahlt.

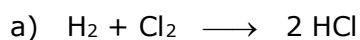
Nach einer bestimmten Zeit zeigte die gesamte Mischung die Zusammensetzung 60% Chlor, 10% Wasserstoff und 30% Chlorwasserstoff (Angaben in Volumenprozent). Dabei hatte sich der Chlorgehalt um 20% seines Anfangsgehalts vermindert.

- a) *Bestimmen Sie die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches.*
- b) *Geben Sie an, welche der gemachten Angaben überflüssig ist/sind.*

Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die folgenden Reaktionen an.

- c) *Oxidation von Chrom(III)-chlorid mit Brom in alkalischer Lösung (KOH).*
- d) *Oxidation von Kaliumnitrit mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ( $H_2SO_4$ ).*
- e) *Reaktion von Chlor mit Kalkmilch (Suspension von Calciumhydroxid in Wasser) bei 0 °C.*

### Lösung Aufgabe 3-02



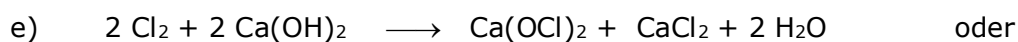
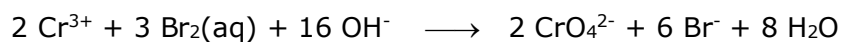
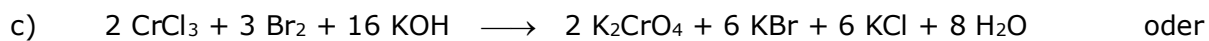
30 Volumenteile HCl werden aus je 15 Volumenteilen  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  gebildet,

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

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

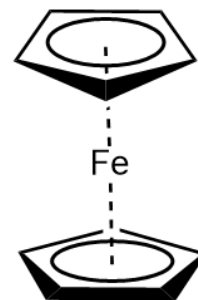
b) Eine der beiden folgenden Aussagen:

"Verringerung des Chlorgehalts um 20%" oder "30% Chlorwasserstoff im resultierenden Gemisch".



## 2020 Aufgabe 3-6 Redoxchemie! Ist das dei nERNST?

Ferrocen ist eine interessante, vielseitig einsetzbare Chemikalie. Es handelt sich bei Ferrocen um eine rote, kristalline Verbindung, die in den 50er-Jahren „versehentlich“ bei einem organischen Syntheseversuch entstand. Neben Ferrocen existieren weitere sogenannte Metallocene wie Nickelocen, Cobaltocen, Zirconocen usw., deren chemische Stabilitäten sich je nach Metall unterscheiden. So ist Ferrocen beispielsweise an Luft stabil, während Cobaltocen an Luft spontan mit Sauerstoff reagiert. Die folgende Aufgabe beschäftigt sich mit einigen Vertretern dieser interessanten Verbindungsklasse.



**Abb.1: Struktur von Ferrocen (gestaffelte Konformation)**

Während des Chemiestudiums muss ein Student unterschiedliche Metallocene herstellen. Als erstes steht das oben erwähnte Ferrocen auf dem Plan. Dazu sucht er sich eine Synthesevorschrift heraus, welche von Magnesium und 5-Brom-1,3-cyclopentadien (**A**) ausgeht.

- a) Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion von Magnesium mit **A** unter Bildung von **B** auf. Geben sie alle relevanten Oxidationszahlen der beteiligten Atome an. Benennen Sie den

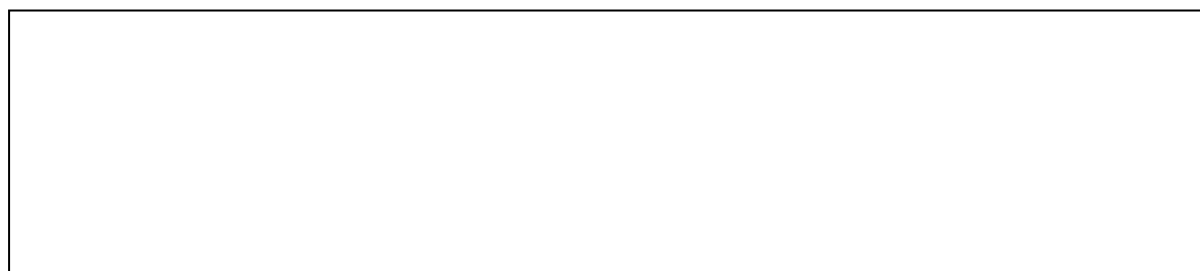


Reaktionstyp.



- b) Erläutern Sie, ob die Reaktion in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden kann.  
c) Geben Sie an, welche Klasse an Lösungsmitteln häufig für diesen Reaktionstyp verwendet wird und begründen Sie kurz, warum.

Als nächstes wird die Verbindung **B** mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Dabei kommt es zur Bildung von drei Verbindungen: Ferrocen **F**, einem Magnesiumsalz, sowie der organischen Verbindung **Z**.



Hinweise: In Verbindung **Z** liegen C- und H-Atome im Verhältnis 1:1 vor. Es sind keine weiteren Atome außer Wasserstoff und Kohlenstoff vorhanden. Bei der Verbrennung von 1 mol der Verbindung **Z** entstehen bei Raumtemperatur etwa 367 L eines Gasgemisches aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid.

d) Stellen Sie den Reaktionsweg zur Bildung von **Z** auf. (Er muss nicht stöchiometrisch ausgeglichen

sein.)

Diese Vorschrift ist relativ ineffizient. Ein anderer Chemiker hat Eisen(III)-chlorid und Eisenpulver in Tetrahydrofuran gemischt und die Mischung über Nacht gerührt. Dabei entstand ein Salz **E**.

e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie die Art der Redoxreaktion.

Anschließend wurde das gebildete Salz **E** mit Cyclopentadien und Diethylamin umgesetzt.

f) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die ablaufende Reaktion an. Verwenden Sie dabei Strukturformeln für beteiligte organische und metallorganische Verbindungen.

g) Bestimmen Sie die Oxidationszahl des koordinierten Zentralatoms von Ferrocen.

*h) Geben Sie die Zahl der Valenzelektronen an. Erklären Sie daran auch kurz, warum Ferrocen die gegebene Stabilität aufweist.*

*i) Geben Sie die Elektronenkonfiguration des bei Ferrocen als Zentralatom auftretenden Metallions an.*

*j) Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen in den ebenfalls neutralen Verbindungen Cobaltocen und Nickelocen.*

Die Metallocene Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen lassen sich unterschiedlich leicht zu den Metallocenium-Kationen oxidieren.

*k) Sortieren Sie die Standardpotentiale  $E^0(MCp_2/MCp_2^+)$  mit  $M = Fe, Co, Ni$  nach ihrer Größe! Begründen Sie ihre Entscheidung!*

Ferrocen wird als Standardelektrode in nichtwässrigen Systemen verwendet, da sich das Potential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaars gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kaum ändert. Im Folgenden soll eine galvanische Zelle mit Ferrocen berechnet werden.

In einer Kammer eines galvanischen Elements liegt eine unbekannte Menge an Iod in 50,0 mL Acetonitril vor. In einer zweiten Kammer befindet sich eine Lösung von Ferrocen in 70,0 mL Acetonitril. Die beiden Kammern werden zum Zeitpunkt  $t_0$  mit einer Ionenbrücke verbunden.

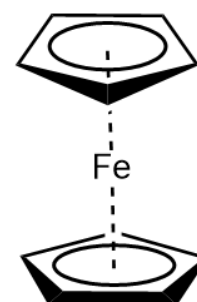
Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird die Ionenbrücke entfernt und der Iodgehalt der einen Kammer per Titration mit Natriumthiosulfatlösung der Konzentration  $0,320 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  bestimmt. Es werden 25,0 mL verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt  $t_1$  beträgt die Zellspannung des Vollelements 0,227 V. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  ab.

- l) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen auf. Formulieren Sie hierfür auch die Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion). Sie dürfen dabei die Abkürzungen Fc für Ferrocen und  $\text{Fc}^+$  entsprechend für das Ferrocenium-Kation verwenden.

- m) Bestimmen Sie die Masse an Ferrocen die dem anderen Halbelement zugesetzt wurde zum Zeitpunkt  $t_0$ , unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt  $t_1$   $c(\text{Fc}) = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  und  $c(\text{I}^-) = 0,240 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ist. Angaben:  $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0,400 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,638 \text{ V}$

### Lösung Aufgabe 3-6

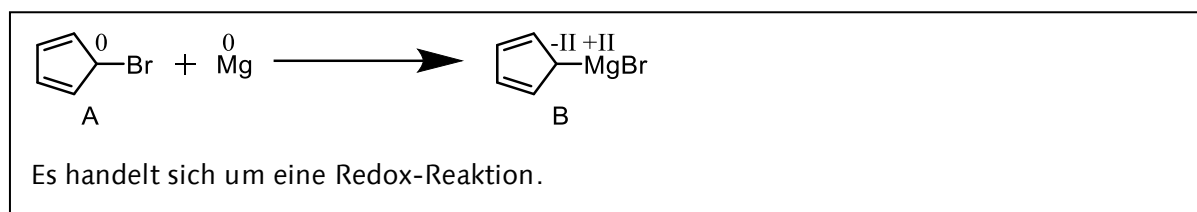
Ferrocen ist eine interessante, vielseitig einsetzbare Chemikalie. Es handelt sich bei Ferrocen um eine rote, kristalline Verbindung, die in den 50er-Jahren „versehentlich“ bei einem organischen Syntheserversuch entstand. Neben Ferrocen existieren weitere sogenannte Metallocene wie Nickelocen, Cobaltocen, Zirconocen usw., deren chemische Stabilitäten sich je nach Metall unterscheiden. So ist Ferrocen beispielsweise an Luft stabil, während Cobaltocen an Luft spontan mit Sauerstoff reagiert. Die folgende Aufgabe beschäftigt sich mit einigen Vertretern dieser interessanten Verbindungsklasse.



**Abb.1: Struktur von Ferrocen (gestaffelte**

Während des Chemiestudiums muss ein Student unterschiedliche Metallocene herstellen. Als erstes steht das oben erwähnte Ferrocen auf dem Plan. Dazu sucht er sich eine Synthesevorschrift heraus, welche von Magnesium und 5-Brom-1,3-cyclopentadien (**A**) ausgeht.

- a) Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion von Magnesium mit **A** unter Bildung von **B** auf. Geben sie alle relevanten Oxidationszahlen der beteiligten Atome an. Benennen Sie den



*Reaktionstyp.*

- b) Erläutern Sie, ob die Reaktion in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden kann.  
c) Geben Sie an, welche Klasse an Lösungsmitteln häufig für diesen Reaktionstyp verwendet wird und begründen Sie kurz, warum.

Als nächstes wird die Verbindung **B** mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Dabei kommt es zur Bildung von drei Verbindungen: Ferrocen **F**, einem Magnesiumsalz, sowie der organischen Verbindung **Z**.

Hinweise: In Verbindung **Z** liegen C- und H-Atome im Verhältnis 1:1 vor. Es sind keine weiteren

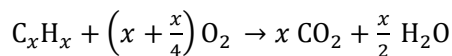
Die Reaktion muss unter Wasserausschluss durchgeführt werden, da sonst die Grignard-Verbindung direkt zum korrespondierenden Alkan protoniert/hydrolysiert würde, was eine weitere Reaktion zum Ferrocen verhindern würde

Alternativ: Die Grignardverbindung würde sehr wahrscheinlich gar nicht erst gebildet).

Atome außer Wasserstoff und Kohlenstoff vorhanden. Bei der Verbrennung von 1 mol der Verbindung **Z** entstehen bei Raumtemperatur etwa 367 L eines Gasgemisches aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid.

d) Stellen Sie den Reaktionsweg zur Bildung von **Z** auf. (Er muss nicht stöchiometrisch ausgeglichen

Strukturaufklärung über Stöchiometrie



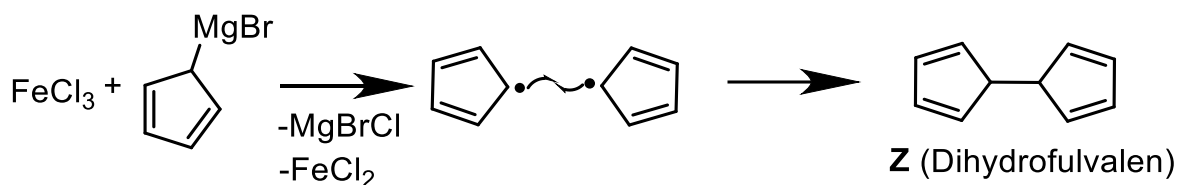
Außerdem:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101,325 \text{ kPa} \cdot 367 \text{ L}}{8,3145 \frac{\text{L} \cdot \text{kPa}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} = 15,0 \text{ mol} \Rightarrow 15 = x + \frac{x}{2} \Rightarrow x = \frac{2}{3} \cdot 15 = 10$$

Es entstehen 15 mol Gas. Das führt bei einer 1:1 Verteilung von C und H im Molekül und unter Entstehung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu einem Formelindex von 10. Die ablaufende Reaktion sieht schematisch wie nachfolgend angegeben aus.

(Die Rechnung muss nicht ausgeführt werden, um die volle Punktzahl zu erreichen, sofern das Reaktionsschema inklusive Produkt **Z** korrekt dargestellt worden ist. Eine korrekte Rechnung gibt aber dennoch Teilpunkte, auch wenn das Reaktionsschema nicht korrekt ist.)

Reaktionsschema



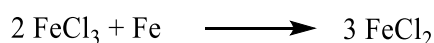
(Mechanistische Pfeile werden nicht erwartet. Die Darstellung von nur einem Cyclopentadienyl-Radikal wird auch als korrekt gewertet, sofern das Produkt stimmt.)

sein.)

Diese Vorschrift ist relativ ineffizient. Ein anderer Chemiker hat Eisen(III)-chlorid und Eisenpulver in Tetrahydrofuran gemischt und die Mischung über Nacht gerührt. Dabei entstand ein Salz **E**.

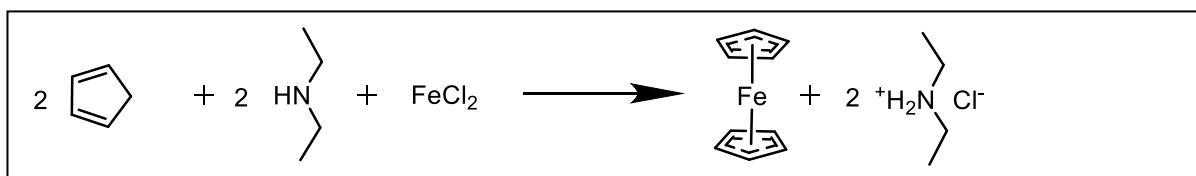
e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie die Art der Redoxreaktion.

Komproportionierung / Synproportionierung



Anschließend wurde das gebildete Salz **E** mit Cyclopentadien und Diethylamin umgesetzt.

f) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die ablaufende Reaktion an. Verwenden Sie dabei Strukturformeln für beteiligte organische und metallorganische Verbindungen.



g) Bestimmen Sie die Oxidationszahl des koordinierten Zentralatoms von Ferrocen.

+II oder +2 gelten als korrekt

h) Geben Sie die Zahl der Valenzelektronen an. Erklären Sie daran auch kurz, warum Ferrocen die gegebene Stabilität aufweist.

$$N_e(\text{Fe}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\text{Cp}) = 6 + 2 \cdot 6 = 18$$

Die Stabilität des Ferrocens liegt darin begründet, dass die 18-Elektronenregel erfüllt ist.

i) Geben Sie die Elektronenkonfiguration des bei Ferrocen als Zentralatom auftretenden Metallions



an.

j) Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen in den ebenfalls neutralen Verbindungen Cobaltocen und Nickelocen.

Die Metallocene Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen lassen sich unterschiedlich leicht zu den

$$N_e(\text{Co}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\text{Cp}) = 7 + 2 \cdot 6 = 19 \text{ (sehr instabil an Luft)}$$

$$N_e(\text{Ni}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\text{Cp}) = 8 + 2 \cdot 6 = 20 \text{ (instabil an Luft)}$$

Metallocenium-Kationen oxidieren.

k) Sortieren Sie die Standardpotentiale  $E^0(\text{MCp}_2^+/\text{MCp}_2)$  mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  nach ihrer Größe! Begründen Sie ihre Entscheidung!

$$E^0(\text{CoCp}_2^+/\text{CoCp}_2) < E^0(\text{NiCp}_2^+/\text{NiCp}_2) < E^0(\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2)$$

Ferrocen erfüllt die 18-Elektronen-Regel. Cobaltocen hat 19 Valenzelektronen (VE) und kann somit durch Oxidation (Abgabe eines Elektrons) sehr leicht zu 18 VE kommen. Nickelocen hat 20 VE. Durch die Bildung eines Elektronenpaares ist dieser Zustand energetisch günstiger als das ungepaarte Elektron beim Cobaltocen. Daher wird Cobaltocen am leichtesten oxidiert/hat das niedrigste Reduktionspotential, dann Nickelocen und dann

Ferrocen wird als Standardelektrode in nichtwässrigen Systemen verwendet, da sich das Potential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaars gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kaum ändert. Im Folgenden soll eine galvanische Zelle mit Ferrocen berechnet werden.

In einer Kammer eines galvanischen Elements liegt eine unbekannte Menge an Iod in 50,0 mL Acetonitril vor. In einer zweiten Kammer befindet sich eine Lösung von Ferrocen in 70,0 mL Acetonitril. Die beiden Kammern werden zum Zeitpunkt  $t_0$  mit einer Ionenbrücke verbunden.

Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird die Ionenbrücke entfernt und der Iodgehalt der einen Kammer per Titration mit Natriumthiosulfatlösung der Konzentration  $0,320 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  bestimmt. Es werden 25,0 mL verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt  $t_1$  beträgt die Zellspannung des Vollelements 0,227 V. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  ab.

- l) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen auf. Formulieren Sie hierfür auch die Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion). Sie dürfen dabei die Abkürzungen Fc für Ferrocen und  $\text{Fc}^+$  entsprechend für das Ferrocenium-Kation verwenden.

Oxidation:  $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+ + \text{e}^- \quad | \cdot 2$

Reduktion:  $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$

$$c(\text{Fc}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}; c(\text{I}_2) = V_{\text{titriert}} \cdot \frac{c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2 \cdot V_{\text{I}_2\text{-Kammer}}} = 0,08 \frac{\text{mol}}{\text{L}}; c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,320 \frac{\text{mol}}{\text{L}};$$

$$V_{\text{I}_2\text{-Kammer}} = 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}; V_{\text{titriert}} = 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_{\text{Fc-Kammer}} = 70,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}; c(\text{I}^-) = 0,24 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Delta E = 0,227 \text{ V}; \Delta E^\circ = 0,638 \text{ V} - 0,400 \text{ V} = 0,238 \text{ V}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left( \frac{c(\text{I}^-)^2 \cdot c(\text{Fc}^+)^2}{c(\text{Fc})^2 \cdot c(\text{I}_2)} \right) \Rightarrow \frac{c(\text{Fc})}{c(\text{I}^-)} \sqrt{e^{\frac{(\Delta E - \Delta E^\circ)zF}{-RT}} \cdot \frac{c(\text{I}_2)}{c^0}} = [\text{Fc}^+] \approx 1,81 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{Fc})_{\text{ges}} = (c(\text{Fc}^+) + c(\text{Fc})) \cdot V_{\text{Fc-Kammer}} \approx 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M(\text{Fc}) = 186,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m(\text{Fc})_{\text{ges}} = n(\text{Fc})_{\text{ges}} \cdot M(\text{Fc}) = \mathbf{366 \text{ mg}}$$

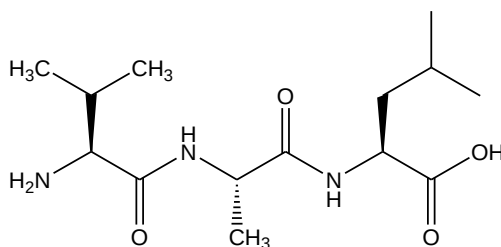
- m) Bestimmen Sie die Masse an Ferrocen die dem anderen Halbelement zugesetzt wurde zum Zeitpunkt  $t_0$ , unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt  $t_1$   $c(\text{Fc}) = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  und  $c(\text{I}^-) = 0,240 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ist. Angaben:  $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0,400 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,638 \text{ V}$

## OC-Aufgaben: Amine

### 2008 Aufgabe 3-20 Analyse von Peptiden

Peptide sind Polymere aus Aminosäuren. Durch eine vollständige Hydrolyse mit Säuren kann man die einzelnen Aminosäuren erhalten.

Gegeben ist nachfolgendes Peptid:

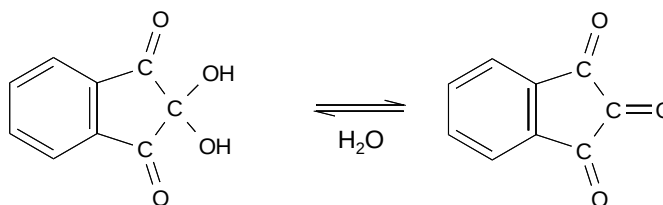


- a) Welche Aminosäuren erhält man bei vollständiger Hydrolyse des obigen Peptids? Geben Sie die vollständigen IUPAC-Namen (mit *R*, *S*-Nomenklatur) der Aminosäuren wieder!
- b) Zeichnen Sie die räumliche Konfiguration einer dieser Aminosäuren.

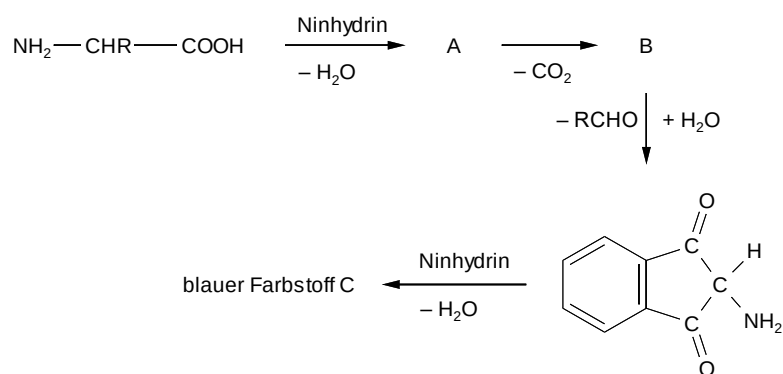
Zur Bestimmung der einzelnen Aminosäuren sind automatische „Aminosäure-Analysatoren“ üblich. In diesem Analysator werden nach der Hydrolyse die Aminosäuren über Säulen getrennt. Die jeweils getrennt eluierten Aminosäuren werden mit Ninhydrin analysiert.

Ninhydrin bildet in wässriger Lösung einen blauen Farbstoff mit allen Aminosäuren. Der Farbstoff wird mit einem Spektralphotometer gemessen.

Ninhydrin liegt im wässrigen Medium in folgendem Gleichgewicht vor:



- c) Vervollständigen Sie das untere Reaktionsschema der Umsetzung einer Aminosäure mit Ninhydrin zur Bildung eines blauen Farbstoffes.



- d) Machen Sie einen Vorschlag, wie ein Verfahren zur Bestimmung einzelner Aminosäuren qualitativ und quantitativ im Aminosäure-Analysator durchgeführt werden könnte.

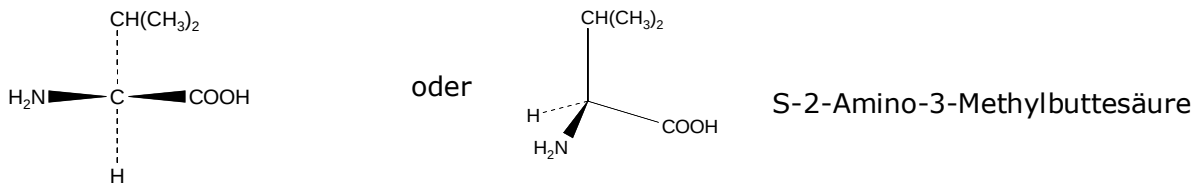
### Lösung Aufgabe 3-20

a) S-2-Amino-3-methylbuttersäure (L-Valin)

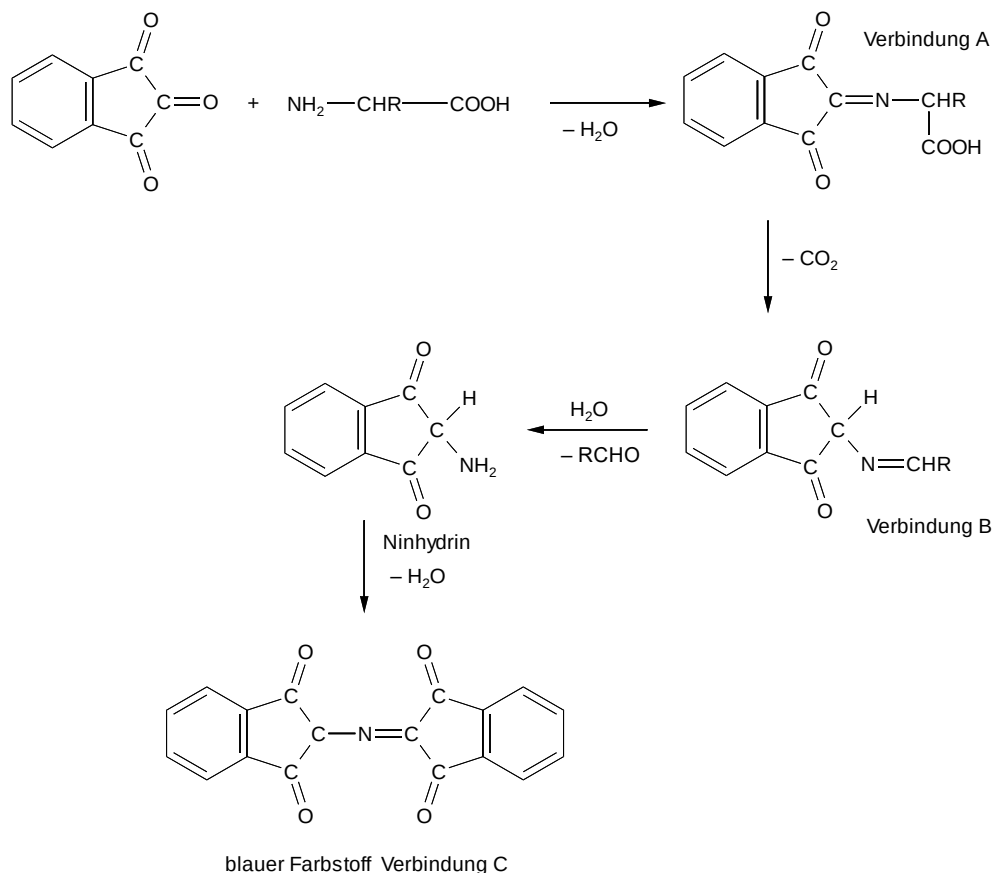
S-2-Aminopropionsäure (L-Alanin)

S-2-Amino-4-methylvaleriansäure (L-Leucin)

b) Konfiguration einer Aminosäure



c)



d) 1. Qualitative Bestimmung

Die Aminosäuren werden wie oben beschrieben durch eine Säule aufgetrennt. Durch Pufferlösung werden die Aminosäuren von der Säule eluiert und reagieren mit Ninhydrin. Die Lage des jeweiligen Absorptionsmaximums eines Aminosäurefarbstoffes ist direkt proportional zum Volumen an Pufferlösung, um diese Aminosäure von der Säure zu eluieren. Durch Vergleichsexperimente kennt man das Volumen der Pufferlösung um einen bestimmten Farbkomplex zu erhalten.

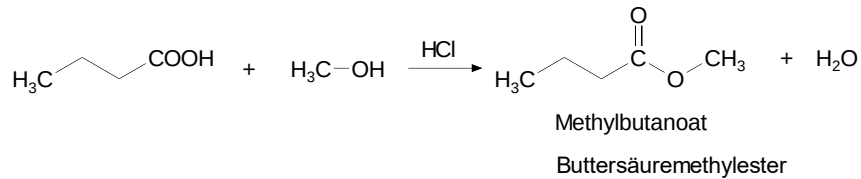
2. Quantitative Bestimmung

Der Flächeninhalt unter den jeweiligen Absorptionsmaximums eines Farbkomplexes zeigt die Menge an diesem Komplex und damit an der Aminosäure an. Auch hier muss eine Kalibrierung mit definierten Vergleichslösungen stattfinden.



Lösung Aufgabe 3-20

a)

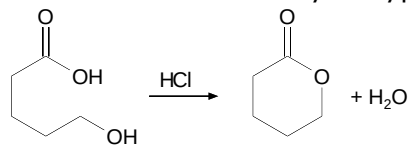


b) nucleophiler Angriff des Alkohols:

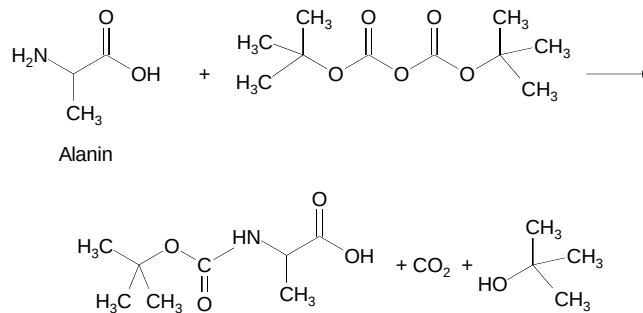
Zwischenprodukt:



c) Bevorzugt: Intramolekulare Reaktion der 5-Hydroxypentansäure



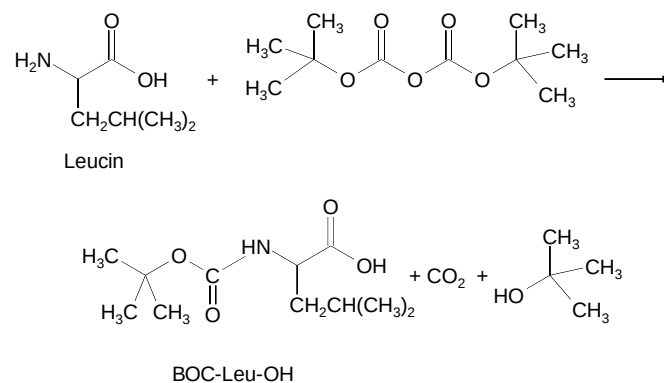
d)

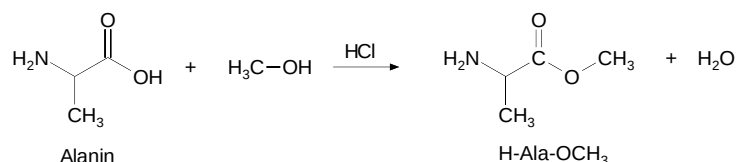


e) Arbeitsplan für die Synthese von H-Leu-Ala-OH

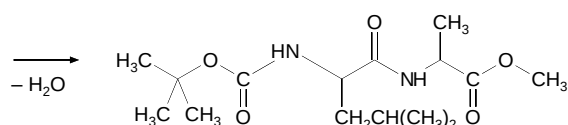
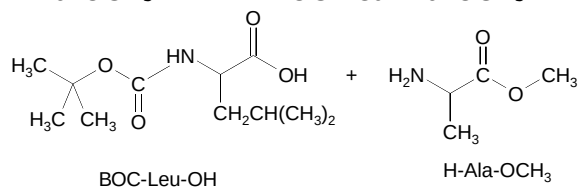
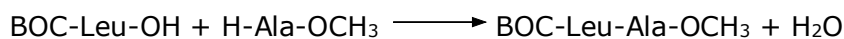
1. Schutzgruppen für Leucin (NH<sub>2</sub>-Gruppe) und Alanin (COOH-Gruppe) einführen
2. Kopplung der beiden geschützten Aminosäuren Leucin und Alanin
3. Entfernen der Schutzgruppen im entstandenen Peptid

f) 1. Einführung der Schutzgruppen



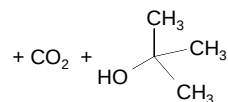
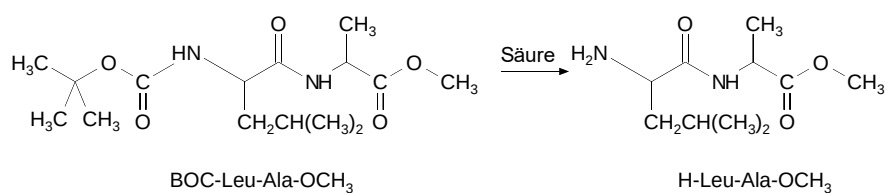


## 2. Kopplung der beiden geschützten Aminosäuren

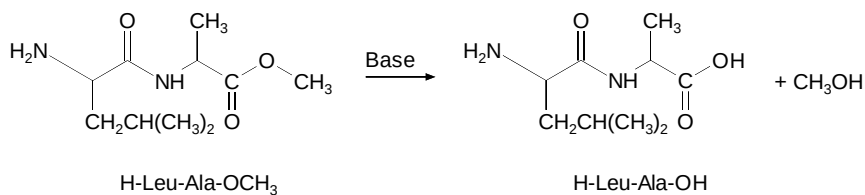


## 3. Entfernen der Schutzgruppen im entstandenen Peptid

Säure-Hydrolyse:



Basen-Hydrolyse:



### 2017 Aufgabe 3-17 Kriminalistik II

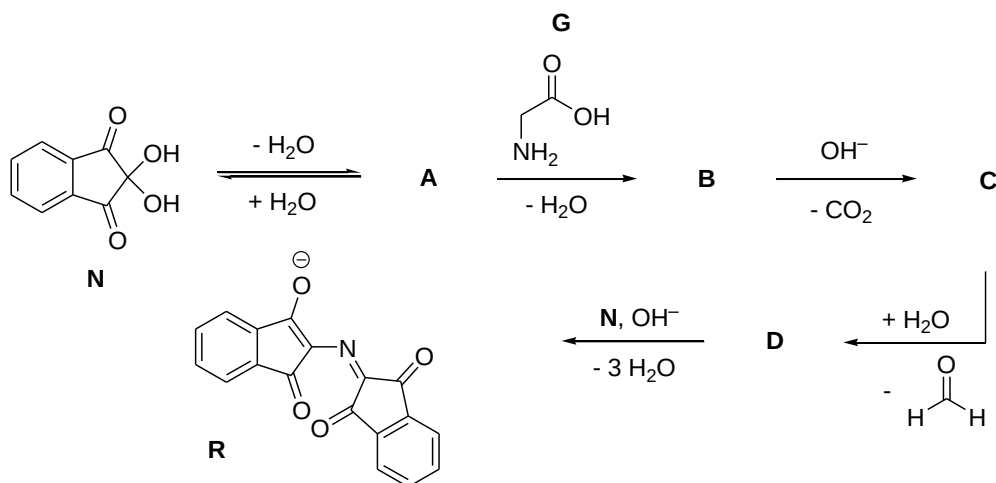
Bei Ninhydrin (Verbindung **N**) handelt es sich um ein Nachweisreagenz für primäre Amine, welches in der Kriminalistik zur Sicherung von Fingerabdrücken genutzt wird.

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

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

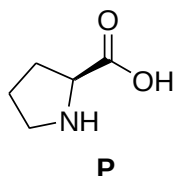
- Nennen Sie mindestens einen Grund, warum die Erlenmeyer-Regel für die meisten Hydrate gültig ist.
- Erläutern Sie kurz und prägnant, warum Ninhydrin entgegen der Erlenmeyer-Regel stabil ist.

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



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

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



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

Lösung Aufgabe 3-17

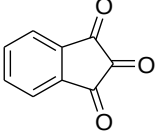
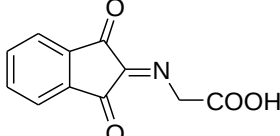
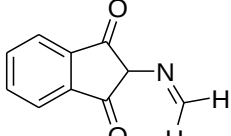
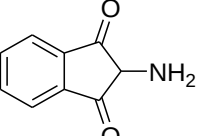
- a) - eine (geringfügig) höhere Bindungsenergie einer C=O-Doppelbindung gegenüber zwei C–O-Einfachbindungen  
- elektrostatische Dipol-Dipol-Abstoßung der beiden Hydroxy-Gruppen  
- sterische Abstoßung zwischen Hydroxy-Gruppen und anderen Teilen im Molekül

Anmerkung: Es sind andere sinnvolle Antworten denkbar.

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

Anmerkung: Es sind andere sinnvolle Antworten denkbar.

c)

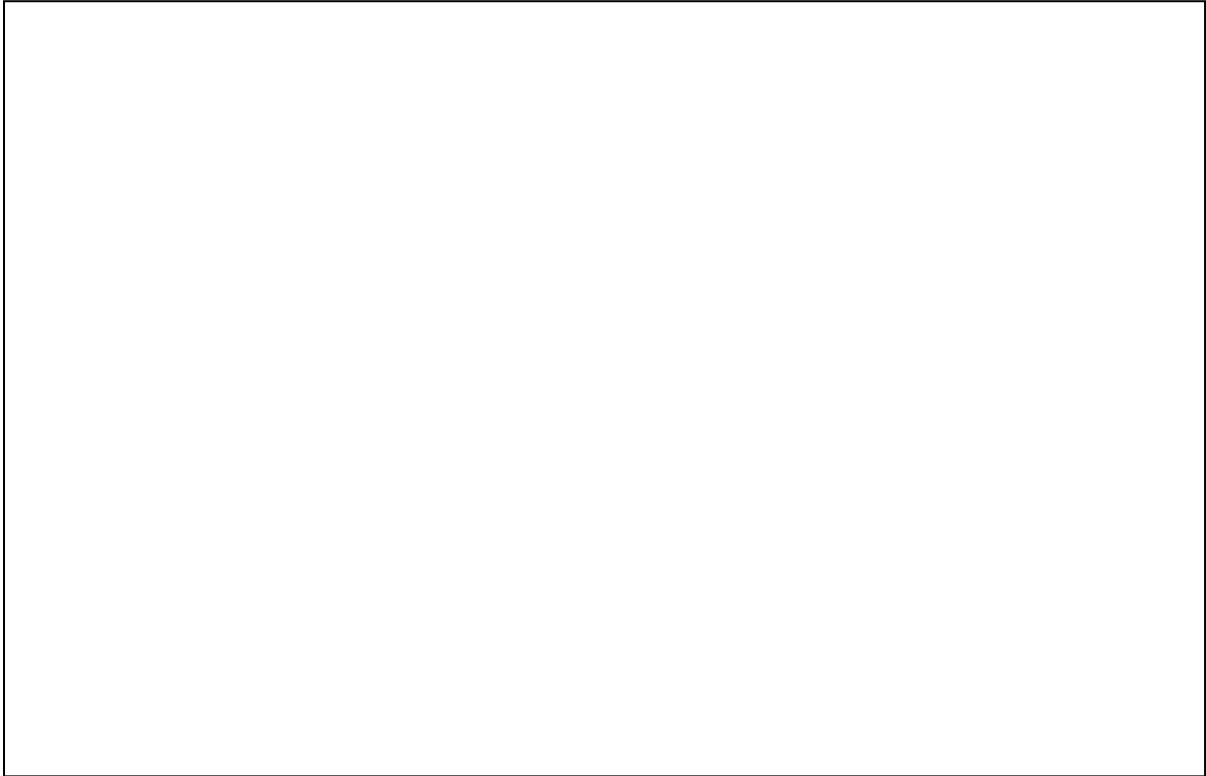
| A                                                                                 | B                                                                                 | C                                                                                 | D                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |

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

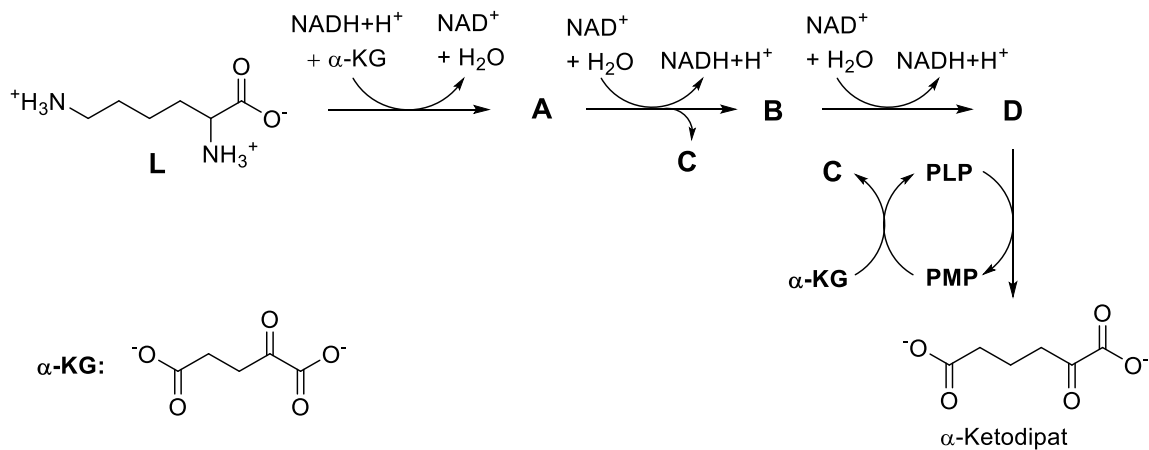
## 2020 3-17 Aminosäurekatabolismus

Proteine werden bei der Verdauung zunächst in die einzelnen Aminosäuren (AS) gespalten. Dies geschieht zum größten Teil im Magen bei einem pH-Wert von 1–2.

- a) Zeichnen Sie den Mechanismus der Spaltung einer Peptidbindung anhand eines Dipeptids Ihrer Wahl.



Eine wichtige Reaktion für den weiteren Abbau der AS ist die Transaminierung. Bei dieser wird die Aminogruppe von einer AS auf Pyridoxalphosphat, einem Coenzym der Transaminase übertragen und die AS zu ihrer korrespondierenden  $\alpha$ -Ketosäure ( $\alpha$ -KS) umgewandelt. Dabei handelt es sich um eine Transaminierung, da das Pyridoxalphosphat zur erneuten Aktivierung mit einer  $\alpha$ -KS reagieren muss und diese in die AS umsetzt. Die AS **L** (Lysin) besitzt zwei Aminogruppen. Für den Abbau findet hier allerdings in den ersten beiden Schritten eine Desaminierung durch  $\alpha$ -Ketoglutarat ( $\alpha$ -KG) an der Aminogruppe der Seitenkette statt.



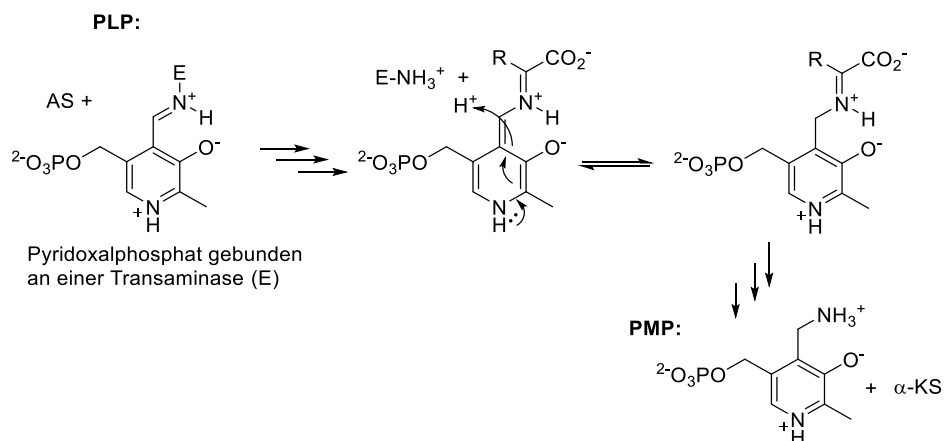
b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D** an.

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

c) Benennen Sie die Aminosäuren **C** und **L** nach der IUPAC-Nomenklatur.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>C</b> | <b>L</b> |
|----------|----------|

Die Transaminierung erfolgt in Anwesenheit des Coenzyms Pyridoxalphosphat (**PLP**), das als Schiff'sche Base gebunden ist. Durch die Reaktion wird diese Bindung allerdings gebrochen und das Pyridoxalphosphat zu Pyridoxaminphosphat (**PMP**) umgesetzt. Ein Teil des Mechanismus für die Umsetzung ist nachfolgend gegeben. Ein zentraler Schritt ist die dargestellte Tautomerisierung. Nach dieser beginnt die zweite Hälfte des Mechanismus mit dem nukleophilen Angriff eines  $\text{OH}^-$ .

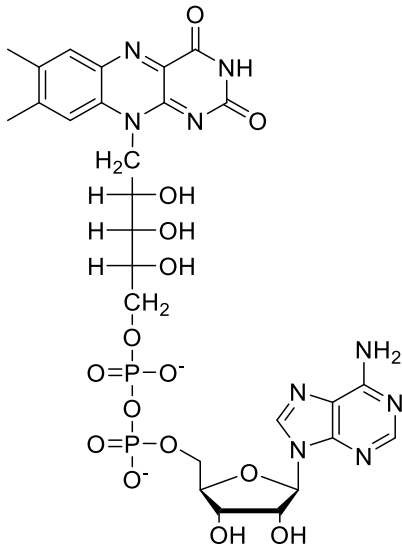


*d) Definieren Sie den Begriff Cosubstrat.*

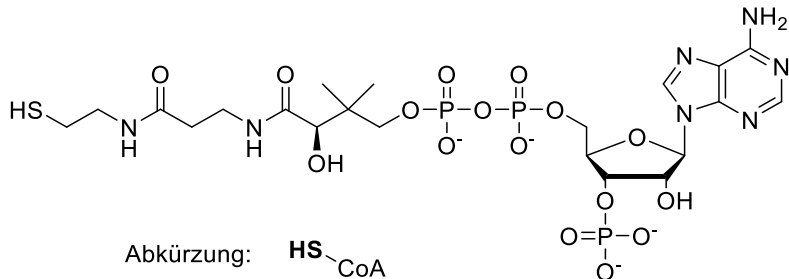
e) Zeichnen Sie den Mechanismus der Umsetzung von **D** zu  $\alpha$ -Ketodipat.

Das Stoffwechselprodukt  $\alpha$ -Ketodipat zeigt die enge Verbindung der verschiedenen Stoffwechselwege:  $\alpha$ -Ketodipat entsteht durch den Abbau einer AS, wird dann aber weiter durch den Fettstoffwechsel abgebaut. Hierfür wird das  $\alpha$ -Ketodipat in die Mitochondrien transportiert und dort mithilfe der  $\beta$ -Oxidation abgebaut. Hierbei treten die Coenzyme FAD und Coenzym A, im Folgenden als HS-CoA abgekürzt, auf:

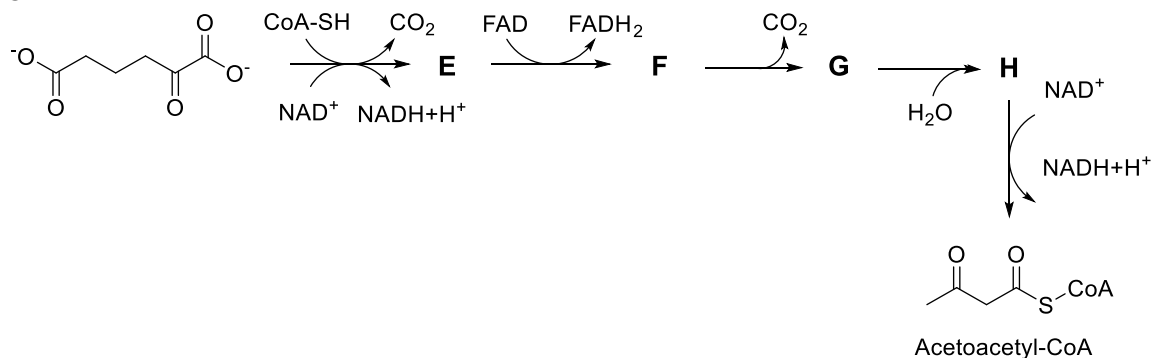
FAD:



HS-CoA:



Der Abbau von  $\alpha$ -Ketodipat verläuft über die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung **F** nach folgendem Schema:



f) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **E** bis **H** an.

| E | F |
|---|---|
|   |   |

|          |          |
|----------|----------|
| <b>G</b> | <b>H</b> |
|----------|----------|

Acetoacetyl-CoA zerfällt dann mit einem weiteren HS-CoA in zwei Moleküle Acetyl-CoA und ist damit für den Citratzyklus verfügbar.

In Aufgabenteil *b* ist die AS **L** ohne Spezifizierung, um welches Stereoisomer es sich handelt, dargestellt. In der Natur wird von allen AS allerdings nur jeweils ein Enantiomer vorgefunden.

*g) Zeichnen Sie die Enantiomere der AS **L** mit markiertem Stereozentrum in der Keilstrichdarstellung. Bestimmen Sie die Konfiguration (R/S).*

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

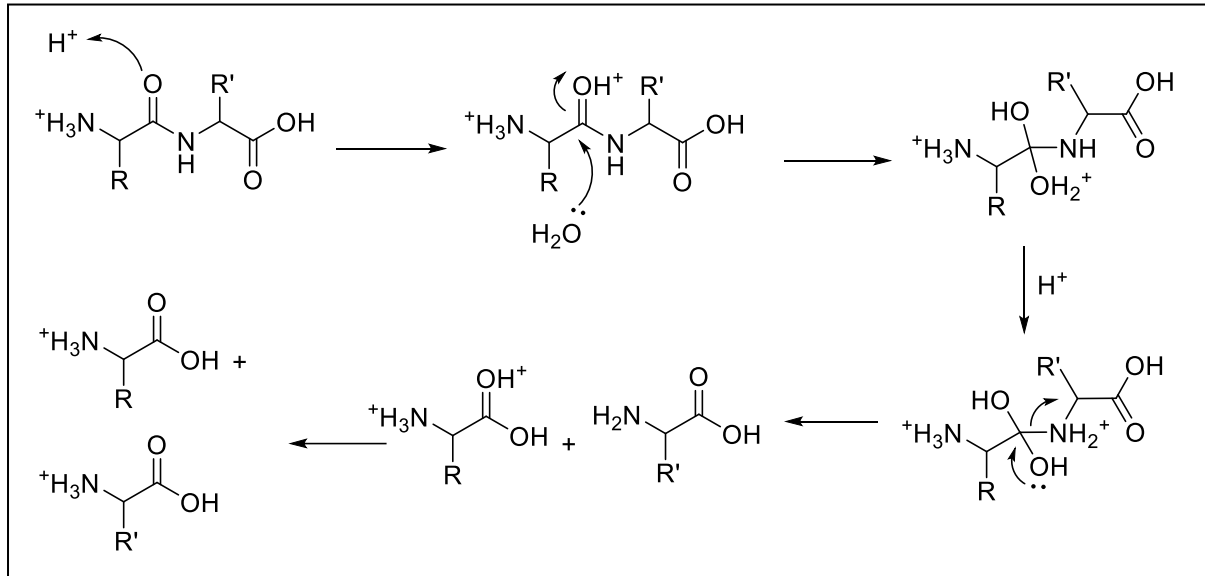
*h) Geben Sie an, welche Konfiguration in der Natur üblich ist.*

|  |
|--|
|  |
|--|

### Lösung Aufgabe 3-17

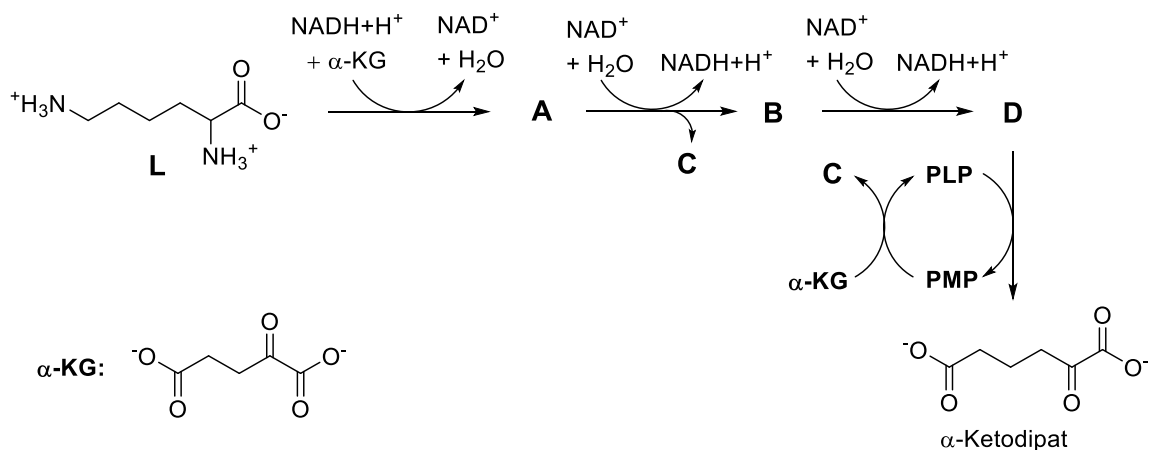
Proteine werden bei der Verdauung zunächst in die einzelnen Aminosäuren (AS) gespalten. Dies geschieht zum größten Teil im Magen bei einem pH-Wert von 1–2.

a) Zeichnen Sie den Mechanismus der Spaltung einer Peptidbindung anhand eines Dipeptids Ihrer

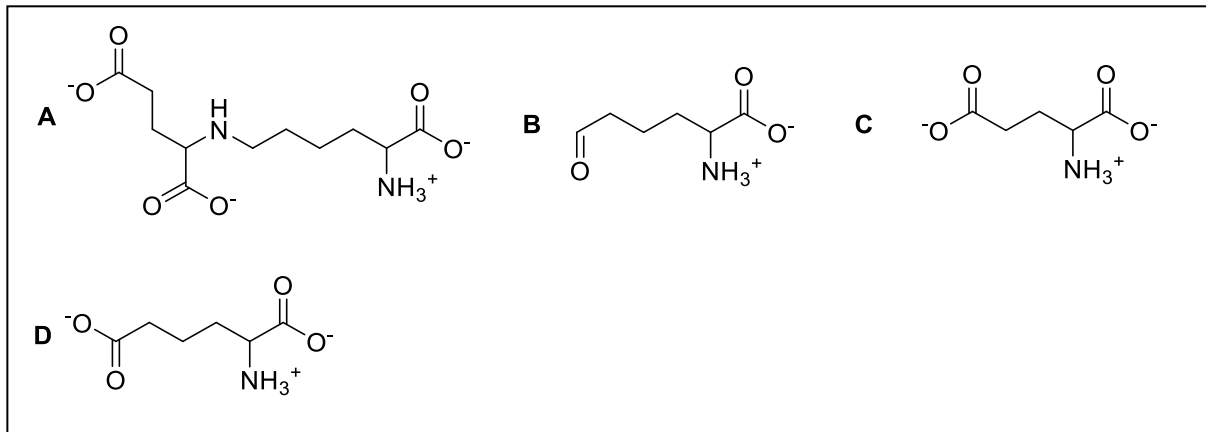


Wahl.

Eine wichtige Reaktion für den weiteren Abbau der AS ist die Transaminierung. Bei dieser wird die Aminogruppe von einer AS auf Pyridoxalphosphat, einem Coenzym der Transaminase übertragen und die AS zu ihrer korrespondierenden  $\alpha$ -Ketosäure ( $\alpha$ -KS) umgewandelt. Dabei handelt es sich um eine Transaminierung, da das Pyridoxalphosphat zur erneuten Aktivierung mit einer  $\alpha$ -KS reagieren muss und diese in die AS umsetzt. Die AS **L** (Lysin) besitzt zwei Aminogruppen. Für den Abbau findet hier allerdings in den ersten beiden Schritten eine Desaminierung durch  $\alpha$ -Ketoglutarat ( $\alpha$ -KG) an der Aminogruppe der Seitenkette statt.



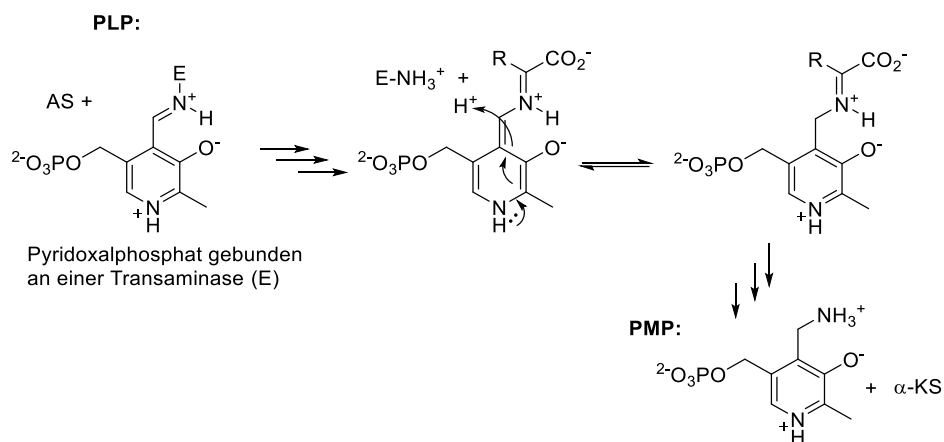
b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D** an.



c) Benennen Sie die Aminosäuren **C** und **L** nach der IUPAC-Nomenklatur.

| <b>C</b>             | <b>L</b>              |
|----------------------|-----------------------|
| 2-Aminopentandisäure | 2,6-Diaminohexansäure |

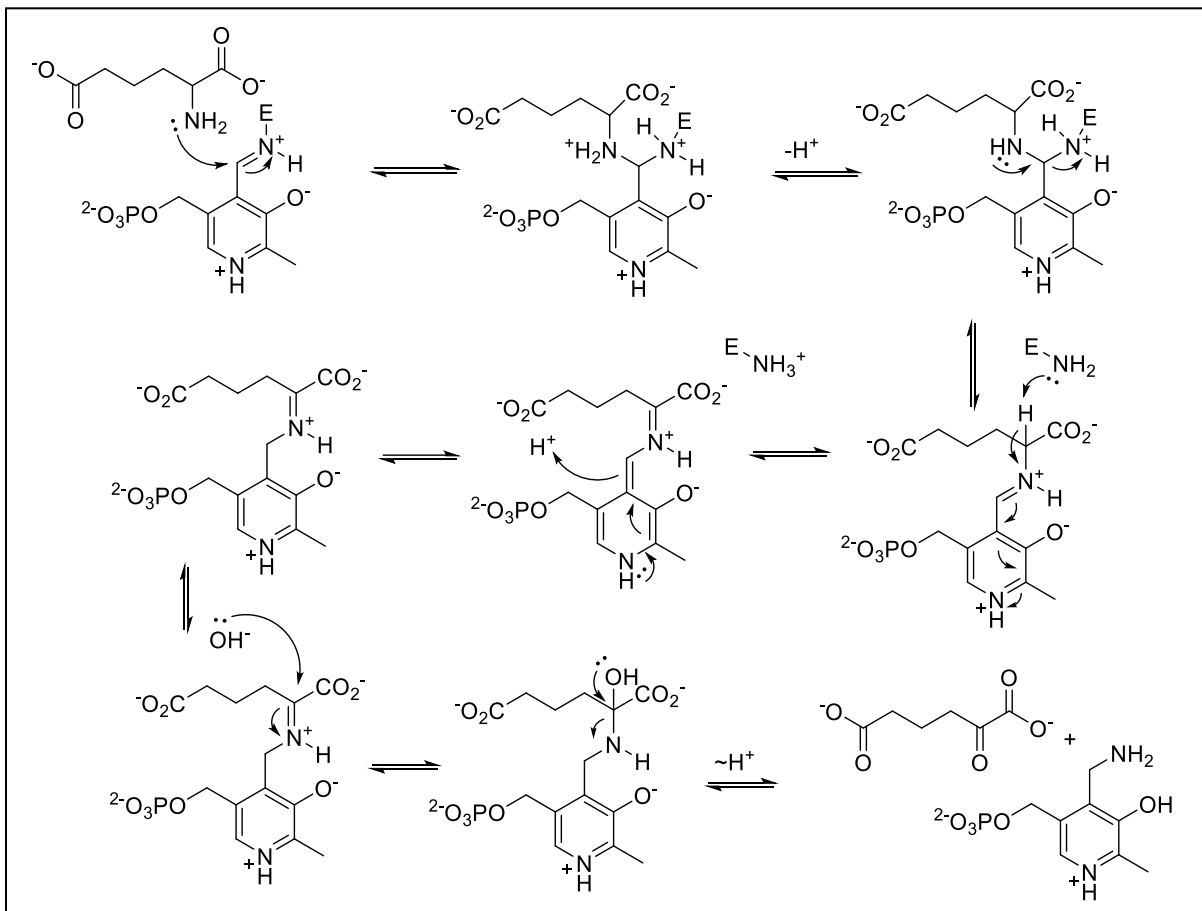
Die Transaminierung erfolgt in Anwesenheit des Coenzym Pyridoxalphosphat (**PLP**), das als Schiff'sche Base gebunden ist. Durch die Reaktion wird diese Bindung allerdings gebrochen und das Pyridoxalphosphat zu Pyridoxaminphosphat (**PMP**) umgesetzt. Ein Teil des Mechanismus für die Umsetzung ist nachfolgend gegeben. Ein zentraler Schritt ist die dargestellte Tautomerisierung. Nach dieser beginnt die zweite Hälfte des Mechanismus mit dem nukleophilen Angriff eines  $\text{OH}^-$ .



d) Definieren Sie den Begriff Cosubstrat.

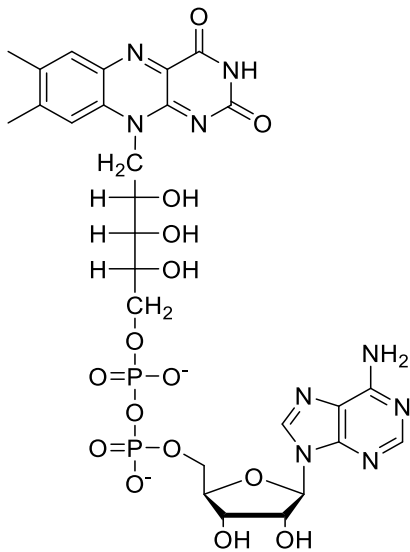
Cosubstrate sind niedermolekulare Moleküle, die nicht kovalent an das jeweilige Enzym gebunden werden und die in der Enzymreaktion verbraucht werden.

e) Zeichnen Sie den Mechanismus der Umsetzung von **D** zu  $\alpha$ -Ketodipat.

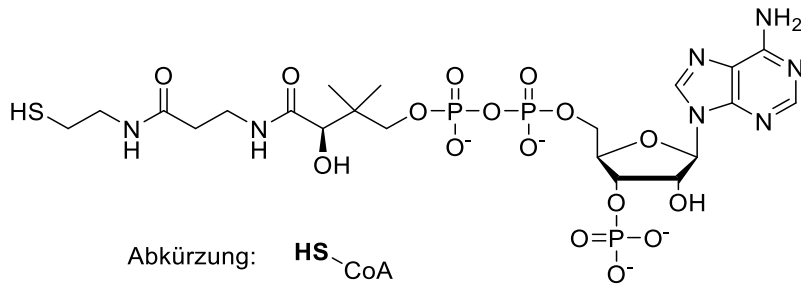


Das Stoffwechselprodukt  $\alpha$ -Ketodipat zeigt die enge Verbindung der verschiedenen Stoffwechselwege:  $\alpha$ -Ketodipat entsteht durch den Abbau einer AS, wird dann aber weiter durch den Fettstoffwechsel abgebaut. Hierfür wird das  $\alpha$ -Ketodipat in die Mitochondrien transportiert und dort mithilfe der  $\beta$ -Oxidation abgebaut. Hierbei treten die Coenzyme FAD und Coenzym A, im Folgenden als HS-CoA abgekürzt, auf:

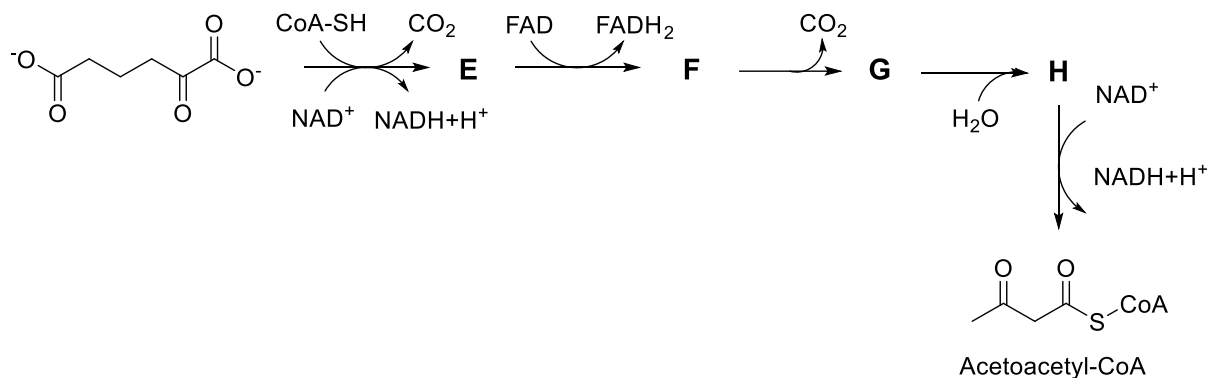
FAD:



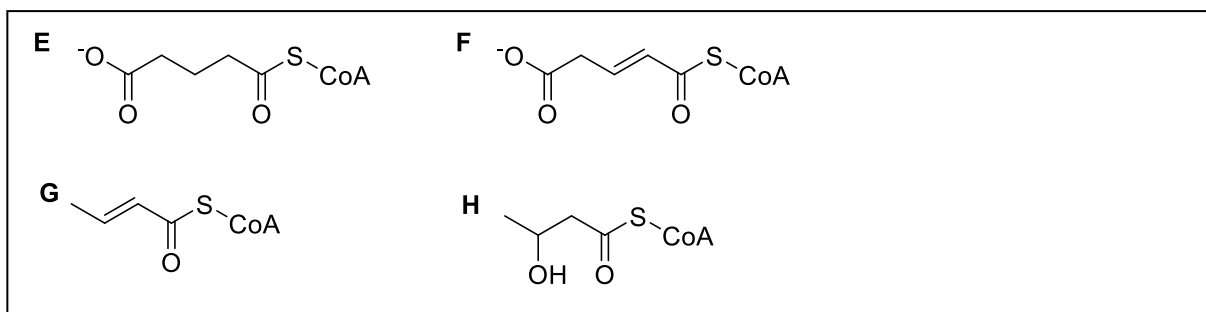
HS-CoA:



Der Abbau von  $\alpha$ -Ketodipat verläuft über die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung **F** nach folgendem Schema:



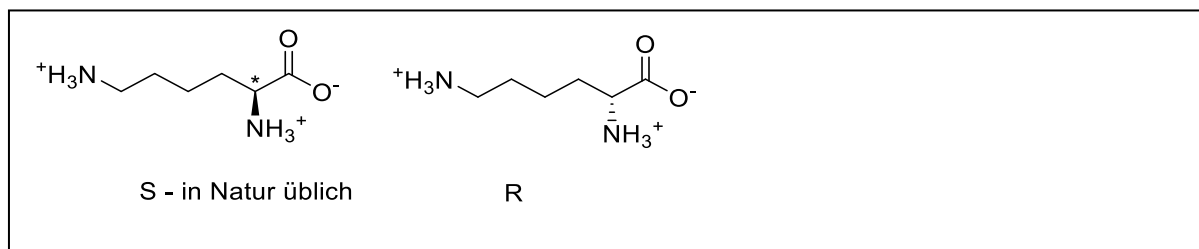
f) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **E** bis **H** an.



Acetoacetyl-CoA zerfällt dann mit einem weiteren HS-CoA in zwei Moleküle Acetyl-CoA und ist damit für den Citratzyklus verfügbar.

In Aufgabenteil b ist die AS **L** ohne Spezifizierung, um welches Stereoisomer es sich handelt, dargestellt. In der Natur wird von allen AS allerdings nur jeweils ein Enantiomer vorgefunden.

g) Zeichnen Sie die Enantiomere der AS **L** mit markiertem Stereozentrum in der Keilstrichdarstellung. Bestimmen Sie die Konfiguration (R/S).



h) Geben Sie an, welche Konfiguration in der Natur üblich ist.

natürliche AS haben S-Konfiguration

## PC-Aufgaben: Kinetik

### 2008 Aufgabe 4-3 Viel Kinetik

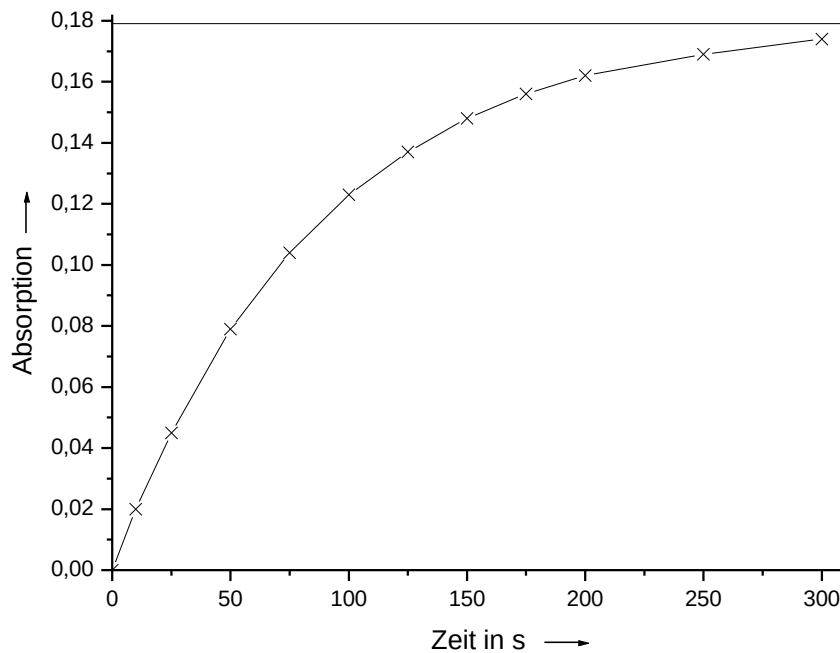
#### A

Der Zerfall erster Ordnung  $E \longrightarrow P + Q$  wurde spektrometrisch verfolgt.

In eine Küvette (Länge 0,95 cm) wurde eine Lösung von E ( $c(E) = 0,020 \text{ mol/L}$ ) gefüllt.

Die Absorption wurde bei einer Wellenlänge gemessen, bei der nur Verbindung P absorbiert. Die Grafik zeigt die gefundenen Werte.

(Der Grenzwert der Absorption ist als Gerade eingezeichnet.)



- Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten.
- Schätzen Sie die Anfangsgeschwindigkeit des Zerfalls ab und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- Bestimmen Sie näherungsweise die Halbwertszeit des Zerfalls.
- Prüfen Sie, ob die näherungsweise bestimmte Halbwertszeit und der Graph zusammenpassen.
- Berechnen Sie, nach wie vielen Sekunden 95% von E zerfallen sind.

Die Anfangsgeschwindigkeit bleibt die gleiche, wenn man die Temperatur von 300°C auf 450°C erhöht und die Anfangskonzentration von E bei 450°C nur 1/3 von der bei 300°C beträgt.

- Berechnen Sie die Aktivierungsenergie.

## B

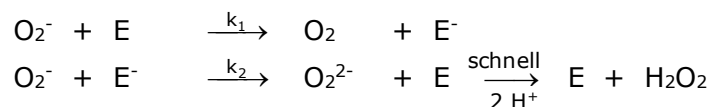
Für die Reaktion  $2 \text{O}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{E} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{E}$

wurde experimentell die Reaktionsgeschwindigkeit

$v = k \cdot c(\text{O}_2^-)$  mit  $k = 501 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

Dabei ist E ein Enzym, Superoxiddismutase, das hier eingesetzt wurde. Die Anfangskonzentration betrug  $c_0(\text{E}) = 0,400 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

Der folgende Mechanismus wurde für die Reaktion vorgeschlagen:



Dabei wird angenommen, dass  $k_2 > k_1$  ist.  $\text{E}^-$  ist nicht sehr stabil und daher ist  $c(\text{E}^-)$  nach einer kurzen Anlaufphase konstant.

g) Stellen Sie für diesen Mechanismus das Geschwindigkeitsgesetz auf. Überprüfen Sie, ob dieses Gesetz mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt.

Nehmen Sie an, dass  $k_2$  doppelt so groß ist wie  $k_1$ .

h) Berechnen Sie mit Hilfe einer „steady state“ Annahme für  $\text{E}^-$  die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ .

Lösung Aufgabe 4-3

**A**

a)  $A_{\infty}(P) = 0,179$        $\varepsilon = A/(c \cdot d)$        $c = 0,020 \text{ mol/L}$        $d = 0,95 \text{ cm}$   
 $\varepsilon = 0,179/(0,020 \text{ mol/L} \cdot 0,95 \text{ cm})$        $\varepsilon = 9,421 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

b)  $v = \frac{c_0(E) - c_t(E)}{t} = \frac{c_t(P)}{t}$       z.B.  $t = 50 \text{ s}$  mit  $A = 0,079$

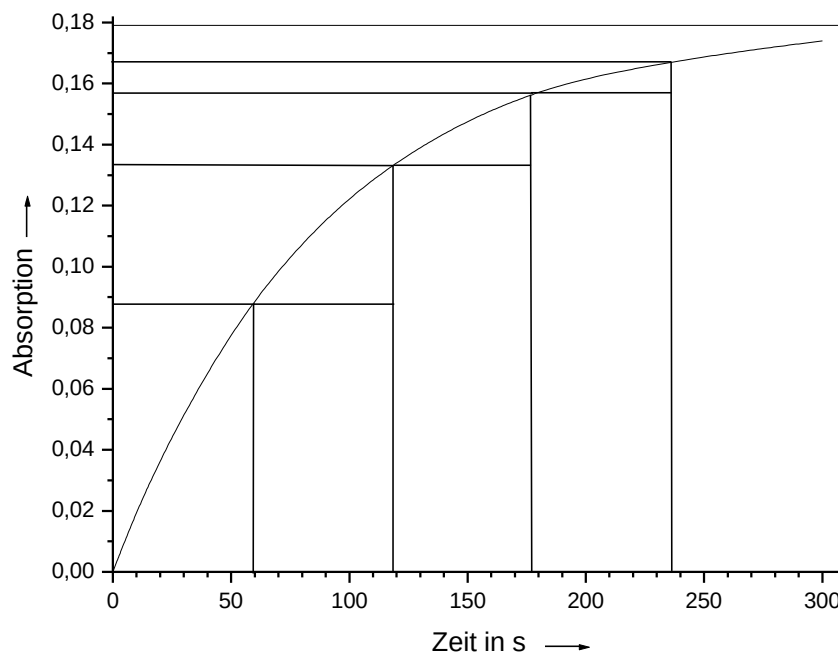
$c_t(P) = A/\varepsilon \cdot d$  ;  $c_{50}(P) = 0,079/(9,421 \cdot 0,95 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$  ;       $c_{50}(P) = 8,827 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$   
 $v = 8,827 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 50 \text{ s}$        $v = 1,765 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$c_t(E) = c_0(E) \cdot e^{-k \cdot t}$        $k = -\frac{1}{50 \text{ s}} \cdot \ln \frac{c_{50}(E)}{c_0(E)}$        $c_{50}(E) = c_0(E) - c_{50}(P)$

$c_{50}(E) = 0,01117 \text{ mol/L}$        $k = 0,0117 \text{ s}^{-1}$

c)  $t_{1/2} = \ln 2 / k$        $t_{1/2} = 59 \text{ s}$

- d) Bei 59 s ist  $c(E) = c(P) = 0,010 \text{ mol/L}$  entsprechend  $A = 0,090$ .  
 Bei 118 s müsste dann  $A = 0,090 + 0,045 = 0,135$  sein,  
 bei jedem folgenden Zeitintervall von 59 s müsste der Zuwachs die Hälfte des  
 vorherigen Zuwachses sein.  
 Das ist auch ungefähr der Fall:



e)  $t_{95\%} = -k^{-1} \cdot \ln(1-0,95)$        $t_{95\%} = 256 \text{ s}$

f)  $v_{573} = k_{573} \cdot c_{573}(E)$   $v_{723} = k_{723} \cdot c_{723}(E)$   
 $v_{573} = v_{723}$  und  $c_{723}(E) = 1/3 \cdot c_{573}(E)$   $\Rightarrow$   
 $k_{723}/k_{573} = 3/1$   
 $k = e^{-(E_a/R \cdot T)}$   
 $\ln \frac{k_{723}}{k_{573}} = -\frac{E_a}{R} \cdot (723^{-1} - 573^{-1})$   $E_a = -8,314 \cdot \ln 3 \cdot (723^{-1} - 573^{-1})$

<sup>1)</sup> J/mol

$$E_a = 25,2 \text{ kJ/mol}$$

## B

- g) Der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend:  $v = k_1 \cdot c(\text{O}_2^-) \cdot c(E)$ .  
 $c(E_0)$  ist konstant,  $c(E^-)$  nach der kurzen Anlaufphase ebenfalls und damit auch  $c(E)$   
 $= c_0(E) - c(E^-)$ :  $v = k \cdot c(\text{O}_2^-)$  mit  $k = k_1 \cdot c(E)$ .  
 Das stimmt mit dem experimentell gefundenen Gesetz überein.

h) Steady state für  $E^-$ :  $0 = k_1 \cdot c(\text{O}_2^-) \cdot c(E) - k_2 \cdot c(\text{O}_2^-) \cdot c(E^-)$   $\Rightarrow$   $k_1 \cdot c(E) =$   
 $k_2 \cdot c(E^-)$

$$c(E) = c_0(E) - c(E^-) \quad \Rightarrow \quad k_1 \cdot (c_0(E) - c(E^-)) = k_2 \cdot c(E^-)$$

$$\Rightarrow c(E^-) = \frac{k_1 \cdot c(E_0)}{k_1 + k_2}$$

$$\text{mit } k_2 = 2 \cdot k_1 \quad c(E^-) = \frac{c(E_0)}{3} \quad \Rightarrow \quad c(E) = \frac{2 \cdot c(E_0)}{3}$$

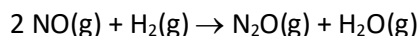
$$\text{Nach g) ist } k = k_1 \cdot c(E) \quad k = k_1 \cdot \frac{2 \cdot c(E_0)}{3}$$

gegeben sind  $k = 501 \text{ s}^{-1}$  und  $c_0(E) = 0,400 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ :

$$k_1 = \frac{3 \cdot 501 \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}} \quad k_1 = 1,88 \cdot 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \text{s}^{-1} \quad k_2 = 3,76 \cdot 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \text{s}^{-1}$$

### 2016 Aufgabe 3-05 Kinetik

Stickstoffoxid, NO, und Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>, sind Luftverschmutzer. Sie werden hauptsächlich durch Gewitter und Verbrennungsmotoren erzeugt. NO reagiert bei hohen Temperaturen mit H<sub>2</sub> zu Distickstoffoxid, N<sub>2</sub>O, einem Treibhausgas.



Um die Kinetik dieser Reaktion bei 820 °C zu untersuchen, werden die Anfangsgeschwindigkeiten der N<sub>2</sub>O-Bildung bei unterschiedlichen Anfangsdrücken von NO und H<sub>2</sub> gemessen.

| Experiment<br>Nr. | Anfangsdruck in kPa |                            | Anfangsgeschwindigkeit der N <sub>2</sub> O-<br>Bildung in Pa·s <sup>-1</sup> |
|-------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|                   | p <sub>NO</sub>     | p <sub>H<sub>2</sub></sub> |                                                                               |
| 1                 | 16,0                | 8,0                        | 11,53                                                                         |
| 2                 | 8,0                 | 8,0                        | 2,88                                                                          |
| 3                 | 8,0                 | 24,0                       | 8,65                                                                          |

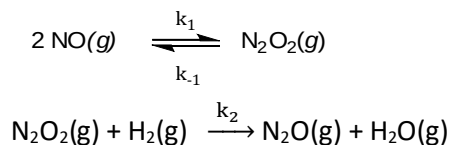
**Verwenden Sie in der gesamten Aufgabe 3-05 keine Konzentrationen!**

- a) Bestimmen Sie das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit der Abnahme von NO, wenn in einem Gemisch am Anfang die Drücke von NO mit 26,7 kPa und H<sub>2</sub> mit 13,3 kPa bei 820 °C gegeben sind. (Wenn Sie in a) keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie 5,5·10<sup>-12</sup> mit den passenden Einheiten.)

In einem Gemisch liegen zu Beginn NO mit einem Druck von 106,6 kPa und H<sub>2</sub> mit einem Druck von 0,133 kPa vor.

- c) Berechnen Sie die Zeit, die nötig ist, um den Partialdruck von H<sub>2</sub> auf die Hälfte des Anfangswertes zu reduzieren. Vereinfachen Sie dazu das Geschwindigkeitsgesetz (mit kurzer Begründung). (Wenn Sie in a) keinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden haben, so verwenden Sie 5,5·10<sup>-12</sup> mit den passenden Einheiten.)

Für die Reaktion von NO mit H<sub>2</sub> wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



d) i. Leiten Sie für den vorgeschlagenen Mechanismus ein Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von  $N_2O$  her. Verwenden Sie dazu die Theorie des quasi-stationären Zustands (steady state approximation) für das Zwischenprodukt.

ii. Unter welchen Bedingungen geht dieses hergeleitete Gesetz in das experimentell bestimmte Gesetz aus Teil a) über? Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen an.

☐ wenn  $k_{-1} \ll k_2 P_{H_2}$

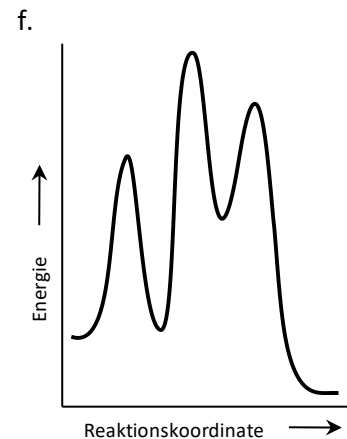
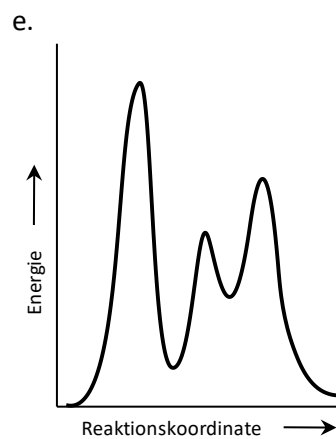
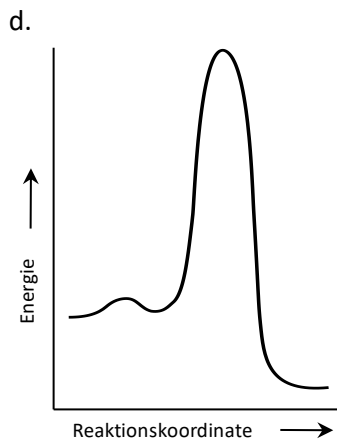
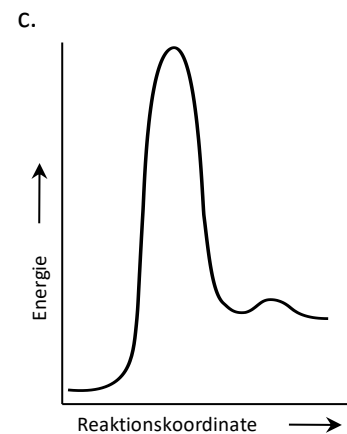
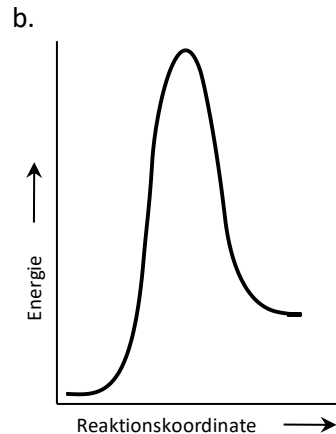
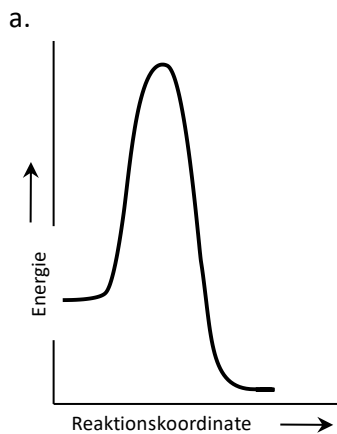
☐ wenn  $k_{-1} \gg k_2 P_{H_2}$

☐ wenn  $k_{-1} > k_2$

☐ wenn  $k_1 > k_{-1}$

iii. Drücken Sie die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit den Größen  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$  aus.

e) Wählen Sie das schematische Energiediagramm aus, das dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz entspricht. Kreuzen Sie im Kästchen an.



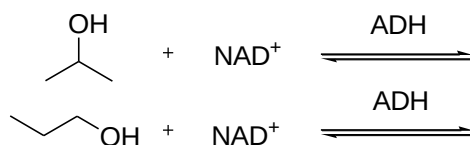
### Lösung Aufgabe 3-05

- a) Geschwindigkeit  $v = k \cdot p(\text{NO})^a \cdot p(\text{H}_2)^b$   $a = 2$   $b = 1$
- Experiment 1):  $k_1 = \frac{11,53 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(16000 \text{ Pa})^2 \cdot 8000 \text{ Pa}}$   $k_1 = 5,630 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Experiment 2):  $k_2 = \frac{2,88 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(8000 \text{ Pa})^3}$   $k_2 = 5,625 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Experiment 3):  $k_3 = \frac{8,65 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{(8000 \text{ Pa})^2 \cdot 24000 \text{ Pa}}$   $k_3 = 5,632 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- $\Rightarrow k = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- b)  $v = \frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (26700 \text{ Pa})^2 \cdot 13300 \text{ Pa}$
- $v = 53,38 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$   $-\frac{\Delta p(\text{NO})}{\Delta t} = 106,76 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$
- (Mit  $k = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ergibt sich:  $v = 52,14 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- c)  $p(\text{NO}) \gg p(\text{H}_2) \Rightarrow v = k' \cdot p(\text{H}_2)$  mit  $k' = k \cdot p(\text{NO})^2$
- $k' = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (106600 \text{ Pa})^2 = 0,064 \text{ s}^{-1}$
- Durch die Vereinfachung handelt es sich um ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, für das gilt:
- $t_{1/2} = \ln 2 / k'$   $t_{1/2} = 10,8 \text{ s}$
- (Mit  $k = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ergeben sich:  $k' = 0,0625 \text{ s}^{-1}$  und  $t_{1/2} = 11,1 \text{ s}$ )
- d) i.  $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2)$
- steady state für  $\text{N}_2\text{O}_2$ :  $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = k_1 \cdot p(\text{NO})^2 - k_{-1} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2) = 0$
- $\Rightarrow p(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)}$   $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_2 \cdot p(\text{H}_2) \cdot \frac{k_1 \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)}$
- Geschwindigkeitsgesetz:  $\frac{\Delta p(\text{N}_2\text{O})}{\Delta t} = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{NO})^2}{k_{-1} + k_2 \cdot p(\text{H}_2)}$
- ii.  $k_{-1} \gg k_2 \cdot p(\text{H}_2)$
- iii.  $k = (k_1 \cdot k_2) / k_{-1}$
- e) Diagramm d

### 2017 Aufgabe 3–13 Enzymkinetik

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

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



a) Vervollständigen Sie die obigen Reaktionsgleichungen.

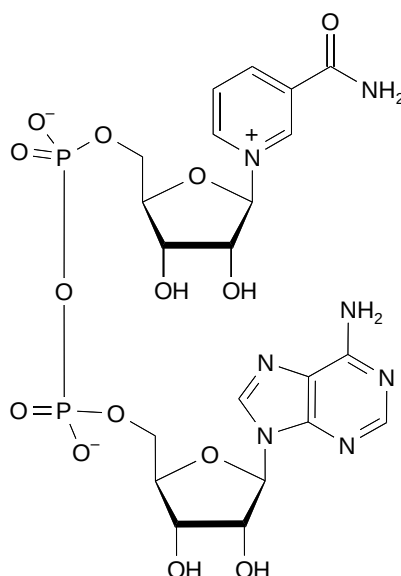


Abbildung 1: Strukturformel von  $\text{NAD}^+$

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

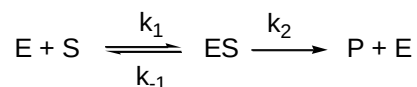
**Tab. 1:** Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ethanolkonzentration bei der Umsetzung von Ethanol mit ADH und  $\text{NAD}^+$ .

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

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

Zur Auswertung der bei Versuchen zur Enzymkinetik aufgenommenen Messdaten wird meist die sogenannte Michaelis-Menten-Theorie zugrunde gelegt. Dabei wird angenommen, dass sich aus dem

Enzym (E) und dem Substrat (S) ein Enzym-Substrat-Komplex (ES) bildet, welcher so schnell zum Produkt (P) und dem Enzym weiterreagiert, dass ein Fließgleichgewicht (steady-state-Prinzip) angenommen werden kann.



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

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

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

- c) *Leiten Sie aus der Michaelis-Menten-Gleichung die Lineweaver-Burk-Gleichung her.*  
 d) *Bestimmen Sie grafisch  $K_M$  und  $v_{\max}$ . Geben Sie  $K_M$  als ganze Zahl an!*

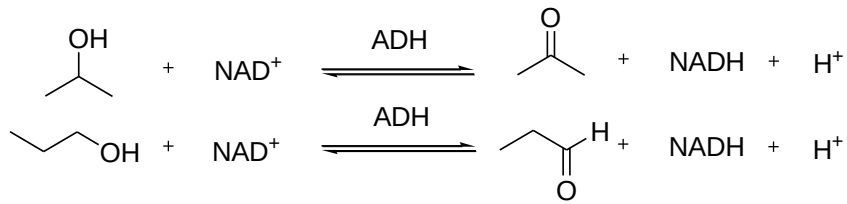
Zwei weitere für die Beschreibung der Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen wichtige Parameter sind die Wechselzahl  $k_{\text{cat}}$  sowie die katalytische Effizienz  $k_{\text{eff}}$ . Die Wechselzahl beschreibt das Maximum des Enzymumsatzes, welcher durch weitere Substratzugabe nicht mehr gesteigert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

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

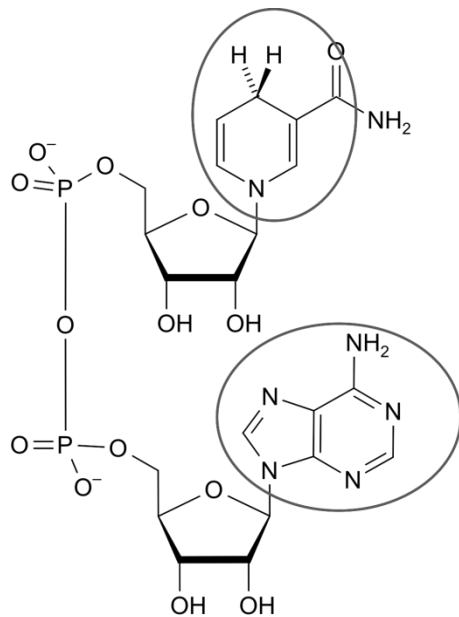
- e) *Bestimmen Sie die Werte für  $k_{\text{cat}}$  und  $k_{\text{eff}}$ . (Verwenden Sie für  $v_{\max} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{s})$  und für  $K_M = 48 \text{ mmol}/\text{L}$ !)*

Lösung Aufgabe 3-13

a)



b)



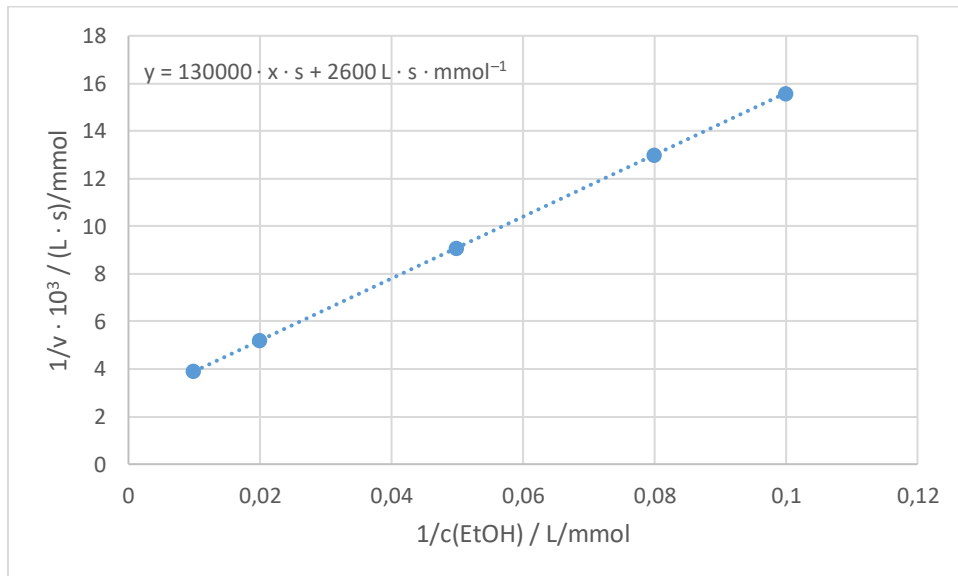
Die identische Absorptionsbande bei 260 nm wird durch das Adenin aus dem Nukleotid hervorgerufen, welches beide Verbindungen als gemeinsames Strukturelement aufweisen. Die Absorptionsbande bei 340 nm entstammt dem durch die Reduktion des Nicotinamidrings gebildeten 2,5-ungesättigten chinoiden Systems.

c)

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

d)

|                                                   |                   |                   |                  |                  |                  |
|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| $1/c(\text{EtOH}) / \text{L}/\text{mmol}$         | 0,1               | 0,08              | 0,05             | 0,02             | 0,01             |
| $1/v_0 / (\text{L} \cdot \text{s}) / \text{mmol}$ | $15,6 \cdot 10^3$ | $13,0 \cdot 10^3$ | $9,1 \cdot 10^3$ | $5,2 \cdot 10^3$ | $3,9 \cdot 10^3$ |



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

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

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

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

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

## Grundlagen-Aufgaben

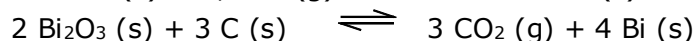
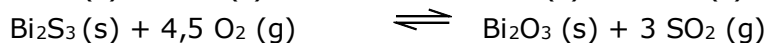
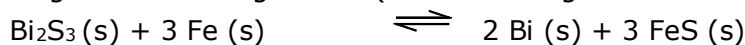
### 2012 Aufgabe 2–1 Wer bin ich?

- i) Das gesuchte Element wird aus seinen Oxiden oder Sulfiden gewonnen.
  - ii) An der Luft verbrennt es zum Oxid.
  - iii) In verdünnten, nicht oxidierenden Säuren ist es unlöslich. Beim Erstarren dehnt sich das Element aus.
  - iv) Wird eine Lösung seiner Ionen mit einer wässrigen Iodid-Lösung versetzt, bildet sich ein Niederschlag, der sich im Überschuss wieder löst.
  - v) Wird eine klare, salz- oder salpetersaure Lösung seiner Ionen mit Wasser behandelt, trübt sich die Lösung.
  - vi) Wird eine binäre Verbindung, in der der prozentuale Massenanteil des gesuchten Elementes 85,15% beträgt, mit Salzsäure versetzt, entsteht eine gasförmige Verbindung, die bei thermischer Zersetzung und anschließendem Kühlen einen schwarzen Niederschlag erzeugt.
  - vii) Ein Eisennagel färbt sich schwarz, wenn er in eine wässrige Lösung von Ionen des Elements gelegt wird.
- a) *Welches ist das gesuchte Element?*
  - b) *Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Gewinnung des Elementes (zu i).*
  - c) *Welche Farbe hat das unter ii) gebildete Oxid? Kann eine Farbigkeit dieser Verbindung durch d-d-Übergänge zustande kommen? Geben Sie eine kurze Begründung!*
  - d) *Nennen Sie drei Beispiele für Substanzen, die sich ebenfalls beim Erstarren ausdehnen.*
  - e) *Formulieren Sie die Gleichungen zu iv). Welche Struktur ist für die im Überschuss gebildete Komponente nach dem VSEPR-Konzept zu erwarten? Begründen Sie anhand einer Lewisformel!*
  - f) *Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die v) verdeutlicht.*
  - g) *Um welche binäre Verbindung handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der unter vi) beschriebenen Reaktionen!*
  - h) *Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung zu vii).*

## Lösung Aufgabe 2-1

a) Das gesuchte Element ist Bismut!

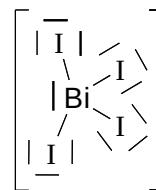
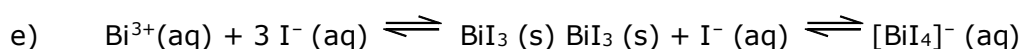
b) Mögliche Gleichungen sind (für die Lösung ist eine einzige erforderlich):



c) Das Oxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist (hell)gelb gefärbt. Die Farbe kann nicht durch einen d-d-Übergang zustande kommen, da das  $\text{Bi}^{3+}$ -Kation keine (energetisch in Frage kommenden) unbesetzten d-Orbitale besitzt.

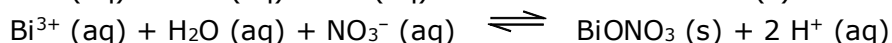
d) mögliche Substanzen:

Wasser, Antimon, Silicium, Germanium, Gallium

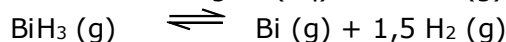
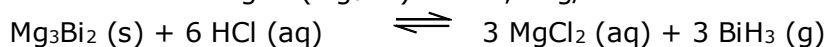


vier Bindungen, ein freies Elektronenpaar: erwartete Struktur verzerrter Tetraeder (abgeleitet von der trigonalen Bipyramide)

f) Als Lösung genügt eine beider Gleichungen



g) binäre Verbindung:  $M(\text{Mg}_3\text{Bi}_2) = 490,88 \text{ g/mol}$



Das gasförmige Bi wird sich augenblicklich an kühler Fläche abscheiden.



2012 Aufgabe 3-03 Stickstoff rauf und runter

Stickstoff kann alle Oxidationsstufen von  $-III$  bis zu  $+V$  annehmen.

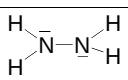
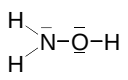
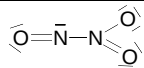
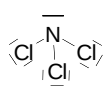
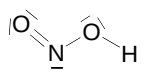
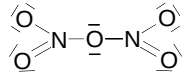
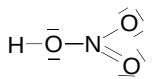
a) *Nennen Sie zu jeder Oxidationsstufe ein Beispiel. Benennen Sie die Verbindung. Zeichnen Sie die Lewisformel (bei mesomeren Grenzstrukturen reicht die Angabe einer Grenzstruktur).*

Stickstoff kann auch nicht ganzzahlige Oxidationsstufen aufweisen.

b) *Nennen Sie eine Verbindung/ein Teilchen wo dies der Fall ist!*

## Lösung Aufgabe 3-03

a)

| Oxidationsstufe | Summen-formel                 | Name                  | Lewisformel                                                                                         |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -III            | NH <sub>3</sub>               | Ammoniak              |                   |
|                 | Li <sub>3</sub> N             | Lithiumnitrid         | [ $\text{N}^-$ ] <sup>3-</sup>                                                                      |
|                 | HCN                           | Cyanwasserstoff       | H-C≡N <sup>·</sup>                                                                                  |
| -II             | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Hydrazin              |                   |
| -I              | N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | Diimin                | H-N=N-H                                                                                             |
|                 | H <sub>3</sub> NO             | Hydroxylamin          |                   |
| 0               | N <sub>2</sub>                | Stickstoff            | $\text{N} \equiv \text{N}$                                                                          |
| +I              | N <sub>2</sub> O              | Distickstoffoxid      | $\text{N} \equiv \text{N} - \text{O} \leftrightarrow \text{N} \equiv \text{N} - \text{O}^-$         |
|                 | HNO                           | Nitrosowasserstoff    | H-N=O                                                                                               |
| +II             | NO                            | Stickstoffmonooxid    | $\cdot \text{N} = \text{O} \leftrightarrow \text{N} = \dot{\text{O}}$                               |
| +III            | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Distickstofftrioxid   |                 |
|                 | NCl <sub>3</sub>              | Stickstofftrichlorid  |                 |
|                 | HNO <sub>2</sub>              | salpetrige Säure      |                 |
| +IV             | NO <sub>2</sub>               | Stickstoffdioxid      | $\text{O} = \text{N} - \dot{\text{O}} \cdot \leftrightarrow \text{O} = \dot{\text{N}} - \text{O}^-$ |
| +V              | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Distickstoffpentaoxid |                 |
|                 | HNO <sub>3</sub>              | Salpetersäure         |                 |

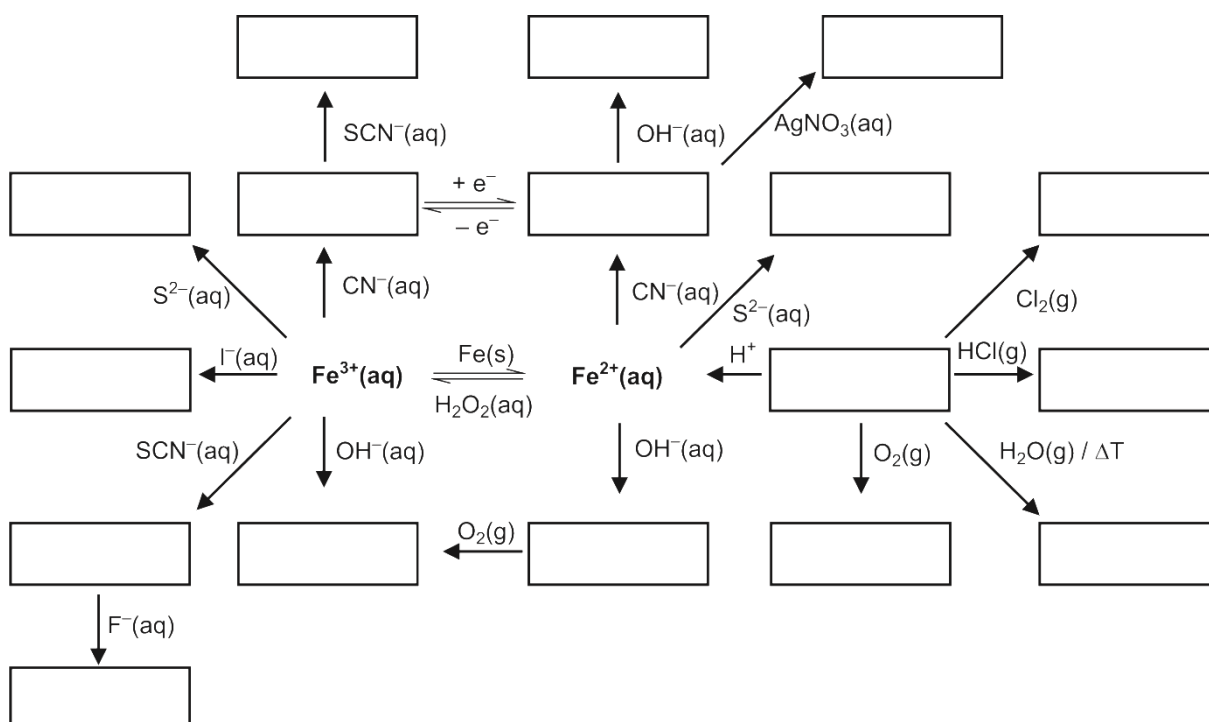
 b) Z.B. HN<sub>3</sub> Stickstoffwasserstoffsäure, N<sub>3</sub><sup>-</sup> Azide, Oxidationsstufe von N: -1/3

2014 Aufgabe 3-16 Eisen

Gegeben ist das Reaktionsschema auf der nächsten Seite.

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

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



Schema abgeändert nach "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2004 Elsevier GmbH München.

Bekannte Eisenverbindungen sind die Kaliumhexacyanidoferrate(II,III), in denen Eisen jeweils eine oktaedrische Koordination aufweist. Mit Trivialnamen werden sie auch als gelbes und rotes Blutlaugensalz bezeichnet.

- b) *Welches Blutlaugensalz sollte aufgrund der Elektronenkonfiguration stabiler sein? Welches sollte stärker oxidierend wirken? Begründen Sie Ihre Aussagen!*

Das Foto zeigt zwei Gleisarbeiter beim Schweißen von Eisenbahnschienen mit Hilfe des Thermitverfahrens.



Bildquelle: <http://www.vol.at/gleisbaustelle-feldkirch-schaan-am-samstag-fertig/3620704>

- c) *Was versteht man unter einer Thermit-Mischung? Welche Reaktionsprodukte liefert das Thermit-Verfahren? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.*

Wird Eisen(III)-chlorid in Wasser gelöst, reagiert die Lösung sauer.

- d) *Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, die diesen Sachverhalt erklären können!*

Chemisch reines Eisen kommt in drei thermisch ineinander umwandelbaren Modifikationen vor, die unterschiedliche Festkörperstrukturen aufweisen. Das  $\alpha$ -Eisen kristallisiert kubisch raumzentriert (kubisch innenzentriert) und  $\gamma$ -Eisen hat eine kubisch dichteste Kugelpackung.

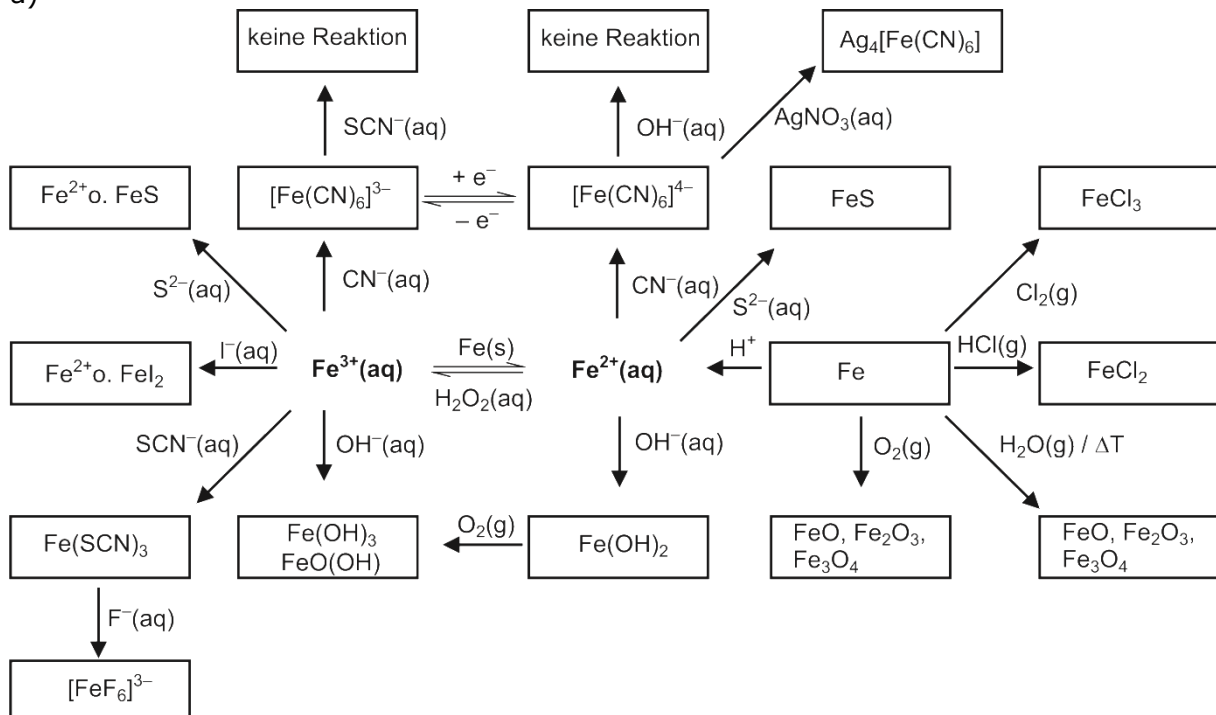
- e) *Skizzieren Sie die Elementarzellen der beiden Kugelpackungen und bestimmen Sie in beiden Zellen die Anzahl  $Z$  der Atome. Nutzen Sie für die Zeichnungen die vorgegebenen Raster in Ihrem Antwortblatt.*

Aufgrund der unterschiedlichen Packungen sollten sich die Dichten von Eisen in der  $\alpha$ -Modifikation und in der  $\gamma$ -Modifikation unterscheiden.

- f) *Berechnen Sie die Dichten von  $\alpha$ -Eisen und von  $\gamma$ -Eisen! Verwenden Sie  $r(\text{Fe}) = 126 \text{ pm}$  als durchschnittlichen Atomradius von Eisen in beiden Modifikationen.*

Lösung Aufgabe 3-16

a)



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

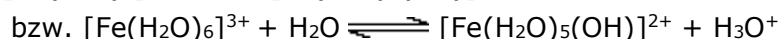
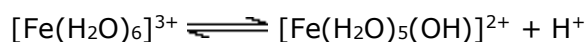
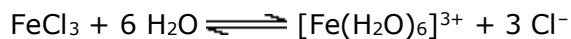
b) Im gelben Blutlaugensalz  $K_4[Fe(CN)_6]$  liegt das Eisen in der Oxidationsstufe II vor. Dies entspricht einer Elektronenzahl von 24 Elektronen bzw. 6 Valenzelektronen. Durch die Cyanid-Liganden kommen  $6 \times 2 = 12$  Elektronen hinzu, es wird eine Edelgaskonfiguration erzielt (36 bzw. 18 Elektronen). Im roten Blutlaugensalz fehlt dagegen ein Elektron für die stabile Edelgaskonfiguration. Dieses ist daher instabiler und wirkt stärker oxidierend.

c) Eine Thermitmischung bezeichnet eine Mischung von Eisen(II)-oxid und elementarem Aluminium, die nach folgender Gleichung reagieren:

$$Fe_2O_3 + 2 Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2 Fe.$$

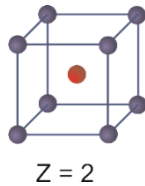
Anmerkung: Im Thermitverfahren wird eine Temperatur von ungefähr  $2400^\circ C$  erreicht, so dass das Eisen flüssig anfällt.

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

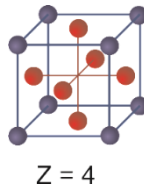


e)

kubisch raumzentriert



kubisch flächenzentriert



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

**$\alpha$ -Eisen:**

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

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

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

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

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

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

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

**$\gamma$ -Eisen:**

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

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

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

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

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

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

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